

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

LA PRÉPARATION DE MEMBRANES MICROPOREUSES À PARTIR DE
MÉLANGES DE POLYMÈRES IMMISCIBLES À MORPHOLOGIE COCONTINUE

DANUT RISCANU

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)
DÉCEMBRE 2003



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-48935-2

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-48935-2

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

LA PRÉPARATION DE MEMBRANES MICROPOREUSES À PARTIR DE
MÉLANGES DE POLYMÈRES IMMISCIBLES À MORPHOLOGIE COCONTINUE

présenté par: RISCANU Danut

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. DUBOIS Charles, Ph.D., président

M. FAVIS D. Basil, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. BERTRAND François, Ph.D., membre

À ma femme,

à mes parents.

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de recherche Basil Favis, pour sa patience et son amabilité de m'avoir accepté et guidé sur ce chemin tout à fait nouveau et complexe de la recherche académique. Ce n'est que grâce à son encouragement et ses conseils que je suis parvenu à accomplir mon projet. Son esprit scientifique et son dévouement à la cause étudiante m'ont infiniment motivé.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à Carol et Gino pour leur promptitude et assistance, ainsi qu'à Jaques Beausoleil pour son support technique. Mes sincères remerciements vont aussi à Moustafa, de la chaire de génie physique pour avoir mis à ma disposition l'équipement du département, sans lequel je n'aurais pu conclure ma recherche.

Merci au professeur Takeshi Matsuura et son assistant Chaoyang Feng de l'Université d'Ottawa pour leurs conseils et aide inestimables.

Enfin et surtout je profite de cette occasion pour remercier mes collègues Jianming, mon mentor, Zen Hua, Pierre, Kiril, Prashant, Nick, Xavier, Pei Lian, Joël, Jiang Hong ; et bonne chance à Mihaela.

RÉSUMÉ

Les membranes polymères restent à ce jour les membranes les plus utilisées dans l'industrie de séparation. Ce mémoire présente deux approches concernant la préparation des membranes microporeuses à partir des mélanges de polymères immiscibles à morphologie cocontinue.

La première approche est basée sur la possibilité de contrôler la morphologie cocontinue en variant différents paramètres afin d'obtenir des matériaux à porosité élevée et bien contrôlée. La technique consiste à préparer un film de mélange par mixage dans un mélangeur interne suivi du moulage par compression et à extraire une des deux phases avec un solvant sélectif. Cette méthode permet d'obtenir une membrane asymétrique caractérisée par une couche filtrante moins poreuse supportée par une base plus épaisse à porosité élevée. Le mélange étudié dans la région de la cocontinuité est le système compatibilisé polyéthylène haute densité / polystyrène / styrène-éthylène-butadiène-styrène (PEHD/PS/SEBS). La membrane de PEHD est produite par l'extraction du PS et du SEBS. Dans ce cas, la taille des pores est définie par la taille de l'une des phases du mélange et, par la suite, la composition, la tension interfaciale, le rapport de viscosité et d'autres paramètres influençant la morphologie peuvent être utilisés pour contrôler la porosité. De plus, nous étudions l'effet du temps d'extraction sur la morphologie, la distribution de la taille de pores et la performance de membranes. Les membranes de PEHD obtenues par extraction sélective peuvent supporter des

pressions appliquées élevées (1020 kPa) sans que les propriétés changent, elles ont une stabilité chimique excellente et un faible coût. La capacité de séparation de telles membranes, en fonction du temps d'extraction, sur une solution de poly(éthylène oxyde) (PEO) d'un poids moléculaire de 4000K est de 16,44 à 88,23%. Ces résultats montrent le potentiel important de ces membranes en microfiltration : le traitement de l'eau, la microfiltration du sang, l'industrie du lait ou des boissons et d'autres applications de l'industrie pharmaceutique.

La deuxième approche également est basée sur la capacité de mélanges de polymères immiscibles à développer une morphologie cocontinue. Cette technique est une alternative sans solvant de la première, tout à fait indiquée pour la protection de l'environnement. La méthode consiste à préparer un film de mélange à morphologie cocontinue par extrusion-calendrage et à l'étirer à différents taux d'étirement. Le mélange visé est le système à haute tension interfaciale polyéthylène haute densité / polycarbonate (PEHD/PC), étudié dans la région de la cocontinuité. Dans ce cas, la faible interface de la morphologie co-continue agit comme un modèle pour la porosité développée et guide les microfibrillations induites par l'étirement d'un côté à l'autre de la membrane. La structure poreuse développée est caractérisée par un volume de pores plus bas que dans la première approche. Après le mixage par voie fondue suivi du refroidissement, le système 50 PEHD / 50 PC développe *in situ* un réseau de microvides interconnectés, mais la surface du film est caractérisée par une morphologie de type « pores fermés ». L'ajout de l'agent interfacial améliore les propriétés mécaniques du

film permettant l'étirement biaxial. Par étirement, la surface est « ouverte » et le film exhibe les qualités d'une membrane perméable. La taille des pores est contrôlée par la quantité de SEBS ajoutée, ainsi que par le niveau d'étirement post-extrusion. Cette technique a été appliquée dans le but de produire des matériaux perméables à l'oxygène, mais ayant des propriétés barrières aux liquides dans des conditions atmosphériques.

ABSTRACT

Polymeric membranes are today the most used membranes in the separation industry. This thesis presents two approaches concerning the preparation of the porous membranes starting from co-continuous immiscible polymer blends.

The first approach is based on the ability to control co-continuous morphology by varying different parameters in order to obtain materials with high and well-controlled porosity. The technique consists in preparing a blend film by mixing in an internal mixer followed by compression molding and in extracting one of the two phases with a selective solvent. This method allows for the formation of an asymmetrical membrane characterized by a less porous surface layer that performs the separation, supported by a thicker base with high volume porosity. The blend studied in the co-continuity region is the compatibilized system high-density polyethylene / polystyrene / styrene-ethylene-butadiene-styrene (HDPE/PS/SEBS). The HDPE membrane is produced by the extraction of PS/SEBS. In this case, the pore size is defined by the phase size of one of the phases in the blend and hence composition, interfacial tension, viscosity ratio and other parameters influencing phase morphology can be used to control the porosity. The effects of the extraction time on the morphology, pore size distribution and performance are presented. The HDPE membranes produced by selective extraction are able to withstand a high-applied pressure of 1020 kPa with no change in their properties, have excellent chemical stability and low cost. The separation capacity of such membranes, as

a function of the time of extraction, to a solution of poly(ethylene oxide) (PEO) with a molecular weight of 4000K ranges from 16,44 to 88,23% rejection rate. These results indicate a potential of these membranes in microfiltration: water treatment, blood microfiltration, dairy industry, beverage processing and the pharmaceutical industry.

The second approach is also based on the capacity of immiscible polymer blends to develop a co-continuous morphology. The technique is a solventless alternative of the former approach and follows the current trends of environmental protection. The method consists in preparing a film of a co-continuous mixture by extrusion and roller casting and stretching the film at various draw ratios. The mixture concerned is the system with high interfacial tension high-density polyethylene / polycarbonate (HDPE/PC), studied in the area of co-continuity. In this case, the weak interface of the co-continuous morphology acts as a template for the developed porosity and guides the microfibrillation induced by the stretching throughout the membrane. This porous structure is characterized by a low void volume. Following the melting process and cooling steps, the 50PEHD/50PC system develops an *in situ* inter-connected microvoids network, but the film surface is characterized by "closed cell" morphology. The addition of the interfacial agent improves the mechanical properties of the film allowing the biaxial stretching. By stretching, the surface is "open" and the film shows qualities of a porous membrane. Both the quantity of added SEBS and the level of post-extrusion stretching carry out the control of the pore size. The technique was applied with an aim of producing breathable barrier type materials working in atmospheric conditions.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iv
REMERCIEMENTS	v
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT	ix
TABLE DES MATIÈRES.....	xi
LISTE DES TABLEAUX.....	xv
LISTE DES FIGURES	xvi
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xx
 INTRODUCTION	 1
 CHAPITRE 1: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	 5
1.1 Les mélanges de polymères immiscibles.....	5
1.1.1 Thermodynamique.....	5
1.1.2 Morphologie.....	7
1.1.3 Le mécanisme de déformation- désintégration.....	7
1.1.4 Coalescence	15
1.1.5 Influence du procédé de mise en forme de mélanges sur la taille des particules.....	18

1.1.6	La percolation.....	19
1.1.7	L'inversion de phase	22
1.1.8	La cocontinuité.....	26
1.1.9	L'influence de différents paramètres sur l'inversion de phase et sur la cocontinuité.....	31
1.1.9.1	Le rapport de viscosité et la composition.....	31
1.1.9.2	L'élasticité.....	35
1.1.9.3	La tension interfaciale et l'agent interfacial.....	37
1.2	Les membranes.....	39
1.2.1	Classification.....	40
1.2.2	Choix des matériaux.....	44
1.2.3	Morphologie.....	45
1.2.4	Méthodes de préparation des membranes microporeuses symétriques.....	47
1.2.4.1	L'inversion de phase	48
1.2.4.2	L'irradiation	49
1.2.4.3	L'étirement.....	51
1.2.5	Méthodes de préparation des membranes microporeuses asymétriques.....	54
1.2.5.1	Séparation de phases induite par évaporation à l'air.....	55
1.2.5.2	Séparation de phases induite par immersion dans un non solvant (la technique Loeb-Sourirajan).....	56
1.2.5.3	Séparation de phases induite thermiquement (SPIT).....	58
1.2.6	Méthodes de caractérisation des membranes	61

1.2.6.1	Microscopie électronique	61
1.2.6.2	Point de bulle et transport de gaz	62
1.2.6.3	La méthode utilisant du mercure (Mulder, 1991)	62
1.2.6.4	Le test de perméabilité	64
1.2.6.5	Adsorption-désorption de gaz (Mulder, 1991).....	65

CHAPITRE 2: THIN-FILM MEMBRANES DERIVED FROM CO-		
CONTINUOUS POLYMER BLENDS: PREPARATION AND		
PERFORMANCE		68
2.1	Abstract	70
2.2	Introduction	72
2.3	Experimental	76
2.3.1	Materials.....	76
2.3.2	Rheological characterization.....	76
2.3.3	Melt processing	77
2.3.3.1	Internal mixer	77
2.3.3.2	Extrusion	78
2.3.4	Membrane preparation	79
2.3.4.1	Selective extraction for high void volume membranes.....	79
2.3.4.2	Post-extrusion cold stretching for low void volume membranes...	79
2.3.5	Membrane characterization.....	80
2.3.5.1	Morphological analysis by scanning electron microscopy	80

2.3.5.2	Bubble point and gas permeation.....	80
2.3.5.3	Water and solute permeation	82
2.3.5.4	Oxygen diffusion	83
2.4	Results and discussion	83
2.4.1	Rheology.....	83
2.4.2	High void-volume membranes obtained by selective extraction of the porogen phase from co-continuous polymer blends.....	85
2.4.2.1	Symmetric membranes	86
2.4.2.2	Asymmetric membranes	88
2.4.3	Low void volume membranes generated in-situ during processing and by post-extrusion cold stretching.....	98
2.5	Conclusions.....	106
2.6	Acknowledgements.....	107
2.7	References.....	107
CHAPITRE 3: CONCLUSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATIONS.....		110
RÉFÉRENCES		114

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales pour les points d'inversion de phase (Mekhilef et Verhoogt, 1996).....	34
Tableau 1.2	La classification générale de membranes (Scott, 1999).....	41
Tableau 2.1	Characteristics of pure materials	77
Tableau 2.2	Specific surface area for the extracted samples	93
Tableau 2.3	Permeability test results.....	97
Tableau 2.4	Permeation data for pure materials and non compatibilized blends.....	105
Tableau 2.5	Permeation data for 50PE2/ 50PC/ 15 SEBS precursors and stretched films.....	105

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Représentation schématique de la déformation de la goutte en (a) écoulement en cisaillement simple et (b) en écoulement hyperbolique (d'après Taylor 1932)	8
Figure 1.2	L'effet du rapport de viscosité sur le nombre capillaire pour l'écoulement en cisaillement simple et élongationnel (Grace, 1982)....	12
Figure 1.3	Représentation schématique du mécanisme de dispersion : (a) la désintégration de la goutte par étapes à Ca_{crit} ; (b) la rupture d'un fil pendant l'extension (Jansen et Mayer, 1993)	12
Figure 1.4	Le phénomène « end pinching » pour le mélange 95%PP/5%PA-6 (Franzheim et al., 1997)	14
Figure 1.5	Illustration schématique de la percolation (Hsu et Wu, 1993)	21
Figure 1.6	La composition à la cocontinuité en fonction de $(\eta_m \dot{\gamma} / \sigma)R_0$ (selon l'équation 1.24) et en fonction de L/B (selon l'équation 1.22) (Willemse et al., 1998)	30
Figure 1.7	La continuité en fonction du rapport de couple et de la composition (Avgeropoulos et al., 1976)	32
Figure 1.8	Vue d'ensemble de la technologie de séparation membranaire (Scott, 1999).....	42

Figure 1.9	Représentation schématique d'une section transversale d'une membrane asymétrique (Matsuura, 1994)	43
Figure 1.10	Représentation schématique des types de morphologies de membranes utilisées en MF/UF (Zeman et Zydney, 1996)	46
Figure 1.11	Coupe transversale d'une membrane symétrique de cellulose ester obtenue par l'inversion de phase (le diamètre nominal de pores à 2 μm) (Mannapperuma, 1997).....	48
Figure 1.12	a) Surface d'une membrane de PC produite par irradiation et utilisée en MF (Mannapperuma, 1997). b) Surface et coupe d'une membrane de PET produite par irradiation à une dose de 990 kGy (Buczowski et al., 2001)	50
Figure 1.13	Membrane de PP (Celgard) produite par étirement (Baker et al., 1991)	52
Figure 1.14	Film microporeux de 90PP/10PS. (a) surface du film; (b) coupe (Chandavasud et al., 2001)	53
Figure 1.15	Coupe d'une membrane préparée à partir d'une solution d'EVAl à 35°C. (Young et al, 2002)	56
Figure 1.16	Représentation schématique de la machine Loeb-Sourirajan (Baker et al., 1991)	57
Figure 1.17	Coupe d'une membrane asymétrique d'acétate de cellulose (Loeb-Sourirajan) produite par l'immersion d'une solution dans un bain d'eau (Baker et al., 1991)	58

Figure 1.18	Le diagramme de phase (l'équilibre température-concentration du polymère) pour un polymère semicristallin applicable à SPIT (Zeman et Zydney, 1996)	60
Figure 1.19	Coupe d'une membrane de polypropylène isotactique. (a) $M_w = 580000$; (b) $M_w = 12000$ (Matsuyama et al., 2002)	60
Figure 1.20	Représentation schématique de la dépendance volume cumulative / pression (Mulder, 1991)	63
Figure 2.1	Complex viscosity versus frequency for: (a) PE1 and PS at 200°C ; (b) PE2 and PC at 250°C	84
Figure 2.2	SEM micrograph of the symmetric membrane: (a) core (cross section) and b) surface.....	87
Figure 2.3	Bubble point analysis for the symmetric membrane	87
Figure 2.4	Cross section of the core of the extracted membranes. Time of extraction: a) 40min; b) 2h; c) 4h; d) 3 days	90
Figure 2.5	SEM micrographs of the film surface after extraction for: a) 40min; b) 2h; c) 4h; d) 3 days extraction time.....	92
Figure 2.6	The relative effluent flux vs. pore diameter for the 4 hours extraction time membrane	94
Figure 2.7	The relative effluent flux vs. pore diameter for the 3 days extraction time membrane	95
Figure 2.8	Cross section of the non-stretched 50PE2/50PC film: a) binary blend; b) with 15% SEBS	99

- Figure 2.9** Scanning electron micrographs of the film surface for a) the non stretched film and the biaxially stretched film at draw ratio: b) 30% (M.D.) / 50% (T.D.); c) 165% (M.D.) / 70% (T.D.) 101
- Figure 2.10** SEM image showing a cross-section of the core of the biaxially stretched film at 30% (M.D.) / 50% (T.D.): (a) x 10K; (b) x 20K.....103
- Figure 2.11** SEM image showing a cross-section of the core of the biaxially stretched film at 165% (M.D.) / 70% (T.D.): (a) x 10K; (b) x 40K... 103

LISTE DES ABRÉVIATIONS

BR:	polybutadiène
EPDM:	éthylène-propylène-diène monomère
EPR:	éthylène-propylène (caoutchouc)
EVAL:	éthylène-vinyle-alcool
IP:	inversion de phases
MEB:	microscopie électronique à balayage
MET:	microscopie électronique en transmission
MF:	microfiltration
OR:	osmose inverse
PA:	polyamide
PC:	polycarbonate
PE:	polyéthylène
PEHD:	polyéthylène haute densité
PET:	poly(éthylène téréphthalate)
PHB:	poly(hydroxybutyrate)
PHO:	poly(hydroxyoctanoate)
PMMA:	poly(méthylméthacrylate)
PP:	polypropylène
PS:	polystyrène
PTFE:	poly(tétrafluoroéthylène)

SAN:	poly(styrène-co-acrylonitrile)
SBR:	Styrène-butadiène (caoutchouc)
SEBS:	Styrène-éthylène-buthylène-styrène
SPIT:	séparation de phases induite thermiquement
THF:	tétrahydrofurane
UF:	ultrafiltration

INTRODUCTION

L'histoire de polymères synthétiques est bien plus jeune et peut être considérée comme tributaire du développement de la chimie organique, dont les origines remontent à la synthèse de l'urée par Wöler (à Hamburg en 1828). Néanmoins, bien que le terme « polymère » ait été introduit quelques années plus tard (par Berzelius en 1833), il a fallu près d'un siècle pour que la nature macromoléculaire des polymères soit clairement élucidée par Staudinger en 1924. Les macromolécules sont typiquement formées de plusieurs milliers de motifs structuraux simples appelés *mères*, du grec *meros* qui signifie « partie », liés entre eux par des liaisons primaires (liaisons covalentes) (Kausch et al., 2001).

À l'heure actuelle, le développement d'une nouvelle matière plastique ne passe que rarement par la synthèse d'un nouveau polymère mais plutôt par le mélange, la copolymérisation ou le greffage de polymères existants. Le mélange de deux ou de plusieurs polymères représente la manière la plus facile d'obtenir des propriétés spécifiques en jouant sur la symbiose des propriétés des différents composants. La plupart des polymères sont mutuellement immiscibles et les mélanges donnent donc principalement des matériaux multiphasés. Prenons comme exemple le *polystyrène choc*. Quand on mélange le polystyrène avec une quantité de polybutadiène, les deux polymères ne se mélangent pas car ils sont immiscibles. Le polybutadiène se met sous forme de petites sphères qui améliorent beaucoup les propriétés mécaniques du

matériau. Le polystyrène est assez fragile. Il est raide, mais il se casse facilement. Les petites sphères de polybutadiène sont du caoutchouc et elles absorbent l'énergie quand elles sont sous contrainte. Cela augmente la résistance du matériau à la rupture. Ce mélange non miscible résiste mieux à la rupture que le polystyrène pur, il est plus tenace et plus ductile.

Les propriétés des matériaux obtenues par mélange de polymères sont essentiellement influencées par leur morphologie. La morphologie finale résulte d'un équilibre entre les phénomènes de déformation – désintégration ainsi que de la coalescence. Dans la plupart des cas, le mélange est constitué d'une phase minoritaire dispersée dans la phase matrice. Mais de nombreuses recherches portent sur la possibilité de réaliser des mélanges dont les phases sont co-continues, c'est-à-dire un mélange dans lequel il est possible de tracer un « chemin » d'une extrémité du matériau à l'autre en suivant une seule phase. La cocontinuité définit l'état morphologique pour lequel les deux composants du mélange sont entièrement continus. Ces mélanges ont généralement de meilleures propriétés mécaniques. La continuité dépend entre autres de la composition, du rapport de viscosité, de l'élasticité et de la tension interfaciale. Les mélanges de polymères à morphologie co-continue apparaissent particulièrement intéressants pour de nombreuses applications telles que les membranes, les polymères conducteurs, les systèmes de libération des médicaments et des matériaux aux propriétés mécaniques spécifiques.

Les membranes sont des films poreux (sauf les fibres microporeuses et les émulsions liquides) très minces, impliquées dans les processus de séparation tels que la séparation des gaz, la pervaporation, la dialyse, l'électrodialyse, l'osmose inverse, l'ultrafiltration, la microfiltration, la distillation membranaire,... etc. Les membranes les plus utilisées industriellement sont en polymères et les domaines d'applications sont nombreux : les industries chimique, pharmaceutique, alimentaire ou électronique. Selon le processus de séparation, la taille des pores s'échelonne de moins d'un nanomètre à une centaine de microns. L'utilisation d'une autre phase, la membrane, est la principale caractéristique qui fait la différence entre la séparation membranaire et les autres techniques de séparations. Cette phase introduit une interface entre les deux autres phases impliquées en séparation. La membrane peut être neutre ou chargée, poreuse ou non poreuse et elle agit comme une barrière permselective (Scott, 1999). Le transport à travers une membrane est déterminé par l'application d'une force motrice, telle qu'une différence de pression, de température, de concentration ou de potentiel électrique. Les membranes synthétiques peuvent être symétriques ou asymétriques et les techniques de préparation sont l'étirage, l'irradiation ou la séparation de phases.

L'objectif de ce travail est d'explorer le potentiel des mélanges de polymères immiscibles à morphologie co-continue, préparés par voie fondue, comme approche pour le développement de nouvelles membranes. Les deux approches utilisées sont basées sur les travaux antérieurs de notre groupe de recherche concernant le contrôle de la morphologie co-continue de mélanges de polymères immiscibles produits par voie

fondu à l'aide d'équipements classiques de mise en oeuvre (extrudeuse et mélangeur interne). La mesure de la continuité permet de contrôler la porosité de la membrane. La première technique proposée consiste à extraire l'une des deux phases du mélange avec un solvant sélectif. Le système étudié est le système compatibilisé PEHD/PS/SEBS, capable de développer une structure co-continue submicronique. La membrane de PEHD obtenue est caractérisée par sa morphologie, la taille des pores et leur distribution et par des essais de performance. La deuxième technique proposée consiste à étirer un film de PEHD/PC (avec et sans SEBS) à différents taux d'étirement afin de développer un réseau de microvides interconnectés à l'interface de la structure co-continue. La membrane obtenue est caractérisée par sa morphologie et par des essais de perméation à l'oxygène dans des conditions atmosphériques.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres. Le premier chapitre propose une revue bibliographique des mélanges de polymères et des membranes en considérant les aspects théoriques et pratiques. Le deuxième chapitre, présenté sous la forme d'un article soumis au journal *Polymer*, traite des applications des mélanges de polymères immiscibles à morphologie co-continue pour préparer des membranes microporeuses. Les conclusions et les recommandations seront présentées dans le dernier chapitre.

CHAPITRE 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Les mélanges de polymères immiscibles

Ces dernières années, les mélanges de polymères sont considérablement étudiés en raison de leur portée commerciale croissante. La fabrication de mélanges de polymères est une méthode intéressante et peu coûteuse d'élargir la gamme des propriétés des matériaux. En effet, la synthèse de nouvelles macromolécules est beaucoup plus coûteuse et longue à développer. La plupart des polymères sont mutuellement immiscibles et les mélanges sont donc des matériaux multiphasés. Tandis que les mélanges miscibles donnent généralement des propriétés moyennes entre les composants, les mélanges immiscibles offrent des possibilités synergiques telles qu'un haut module avec la dureté élevée, un écoulement élevé avec la résistance aux chocs élevée ou des propriétés barrières avec de bonnes propriétés mécaniques à bas prix.

1.1.1 Thermodynamique

L'énergie libre de Gibbs d'un mélange de polymères est définie comme suit :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1.1)$$

Étant donné qu'une molécule tend généralement à se combiner plutôt avec une molécule similaire qu'avec des molécules différentes, l'enthalpie de mélange (ΔH_m) est endothermique et positive. En mélangeant de petites molécules de deux liquides différents, il se produira une augmentation de l'aspect aléatoire et de l'entropie (ΔS_m) qui peut facilement surmonter l'enthalpie de mélange endothermique en favorisant une énergie libre (ΔG_m) négative et, ainsi, la miscibilité. En mélangeant de larges molécules comme les molécules de polymères, le nombre de molécules qui se trouvent dans le système est faible et les milliers d'atomes de chaque macromolécule doivent demeurer ensemble, de sorte que le processus ne peut pas être entièrement aléatoire et la contribution de l'entropie à ΔG_m est faible. Par la suite, ΔH_m est rarement surmontée, de sorte que l'énergie libre est positive et le mélange immiscible.

En fait, une séparation de phase devient favorable lorsqu'on rencontre les conditions suivantes (Kausch et *al.*, 2001):

$$\Delta G_m > 0 \quad (1.2)$$

et

$$(\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi_i^2)_{T,P} < 0 \quad (1.3)$$

où ϕ_i est la fraction volumique de composant i .

1.1.2. Morphologie

Le contrôle de la chimie de l'interface et le contrôle de la microstructure sont deux paramètres déterminants lors du développement des nouveaux mélanges de polymères multiphasés (Favis, 2000). Les propriétés de mélanges des polymères immiscibles sont considérablement affectées par la morphologie. Contrairement aux matériaux composites contenant une phase mineure rigide, la phase dispersée des mélanges de polymères est déformable. En conséquence, pendant la mise en œuvre on peut obtenir une grande variété de tailles (inférieur au micron jusqu'à une centaine de microns) et de formes de la phase dispersée, telles que : sphériques, ellipsoïdes, fibres, lamelles, co-continues ou sous inclusions. La forme et la taille de la phase dispersée d'un mélange de polymères obtenu par voie fondue sont le résultat de l'équilibre dynamique existant entre les phénomènes de déformation – désintégration d'une part et de la coalescence d'autre part (Favis, 2000).

1.1.3 Le mécanisme de déformation- désintégration

Lorsqu'une gouttelette liquide, initialement sphérique, est suspendue dans un autre liquide et soumise à des contraintes dans un écoulement en cisaillement ou élongationnel, elle se déforme et se casse alors en de plus petites gouttelettes (Utracki, 1992). Le mécanisme de déformation – désintégration a été principalement étudié jusqu'à présent pour les fluides newtoniens en écoulement simple (cisaillement simple, extension uniaxial ou biaxial) (Delamare, 1996).

Le modèle de déformation en cisaillement simple a été développé par Taylor (1932 et 1934) pour une goutte de liquide newtonien dans un autre liquide newtonien. Taylor a observé que la goutte se désintègre lorsque le rayon de la goutte devient suffisamment élevé ou lorsque le taux de l'instabilité est important. La Figure 1.1 montre que pour un écoulement en cisaillement simple ou élongationnel, pour un faible taux de déformation, la sphère se déforme en un sphéroïde.

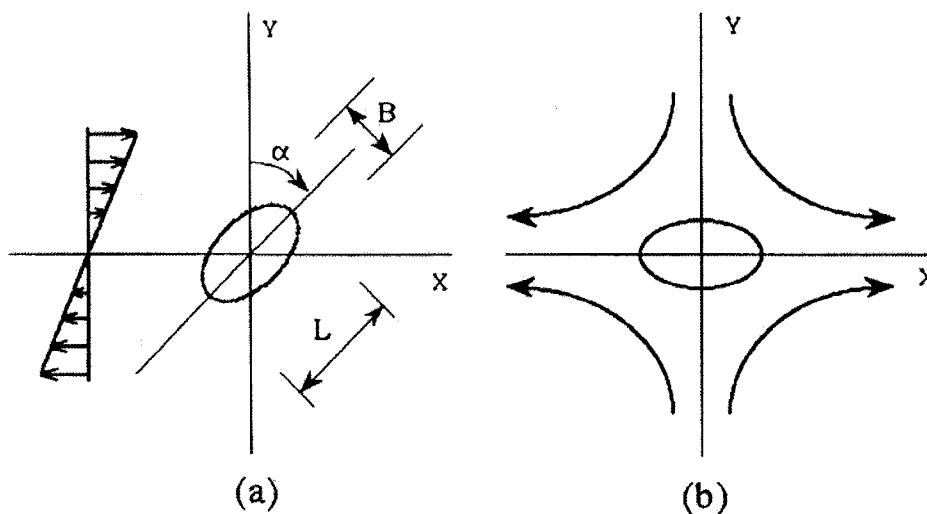


Figure 1.1 Représentation schématique de la déformation de la goutte en (a) écoulement en cisaillement simple et (b) en écoulement hyperbolique (d'après Taylor 1932).

Taylor suggéra que le degré de déformation, pour de faibles contraintes dans une écoulement en cisaillement simple, peut être exprimé par deux paramètres adimensionnels : le nombre capillaire Ca

$$Ca = \frac{\eta_m R \dot{\gamma}}{\sigma} \quad (1.4)$$

et le rapport de viscosité p

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (1.5)$$

avec η_m la viscosité de la matrice, η_d la viscosité de la phase dispersée, R , le rayon de la goutte, $\dot{\gamma}$, le taux de cisaillement, σ , la tension interfaciale. L'équation (1.4) représente le rapport entre les contraintes de déformation ($\eta_m \dot{\gamma}$) imposées par l'écoulement, qui tendent à déformer la goutte et les forces interfaciales (σ/R), qui tendent à maintenir la forme de la goutte intacte. Si le nombre capillaire est faible, cela signifie que les forces interfaciales dominent et la phase dispersée est peu déformée. Lorsque Ca dépasse une valeur critique (Ca_{crit}) à cause de forces visqueuses élevées, la goutte devient instable et se désintègre. Pour les systèmes newtoniens soumis à un écoulement en cisaillement simple, Taylor a défini le nombre adimensionnel E par :

$$E = Ca \frac{19p + 16}{16p + 16} \quad (1.6)$$

Cette relation est valable pour de faibles déformations dans les liquides newtoniens. Théoriquement, à la rupture, le nombre E a une valeur de 0.5 identique à celle de la déformation apparente D définie par :

$$D = \frac{L - B}{L + B} \quad (1.7)$$

où L représente la longueur et B la largeur de la goutte déformée.

Taylor a prédit que la rupture de la goutte n'a pas lieu si le rapport de viscosité p est supérieur à 2.5.

Les équations décrites ci-dessus indiquent que le rapport de viscosité, la contrainte de cisaillement, le diamètre de la gouttelette et la tension interfaciale sont des facteurs déterminants pour le contrôle du mécanisme de déformation – désintégration. Cependant, ces équations ne sont valables que pour les systèmes newtoniens et ne tiennent pas compte de la coalescence.

La morphologie d'un mélange contenant deux ou plusieurs phases peut également dépendre de l'histoire mécanique qu'il a subie pendant la mise en œuvre. En effet, lors de la mise en œuvre, le type de l'écoulement a un effet important sur la déformation d'une gouttelette. Taylor (1932 et 1934) et Grace (1982) ont étudié l'influence du type d'écoulement sur la déformation en cisaillement simple, en utilisant un appareil Couette,

et en écoulement élongationnel en utilisant un appareil à quatre rouleaux. La Figure 1.2 montre que :

- Les gouttelettes sont stables lorsque le nombre capillaire Ca est inférieur à une valeur critique Ca_{crit} .
- La déformation et la désintégration sont facilitées par un rapport de viscosité entre 0.25 et 1.
- L'écoulement élongationnel est plus efficace pour déformer et désintégrer que l'écoulement en cisaillement.

Pour des gouttelettes newtoniennes dans une matrice newtonienne, quelques études (Karam et Bellinger, 1968) montrent une dépendance de type-U entre le nombre capillaire et le rapport de viscosités, donnant ainsi un intervalle des valeurs de p pour lequel la rupture des gouttes peut se produire. La désintégration devient impossible pour $p > 3.8$ en cisaillement simple, mais dans le domaine d'écoulement élongationnel le Ca_{crit} est moins dépendent de p .

Rumscheidt et Mason (1961) ont rapporté deux mécanismes responsables pour la dispersion : la scission de la goutte et la désintégration d'un fil fin en de petites gouttelettes. Ce dernier phénomène, causé par les l'instabilités capillaires, est souvent observé dans des conditions transitoires de cisaillement ou après l'arrêt de l'écoulement (voir la Figure 1.3).

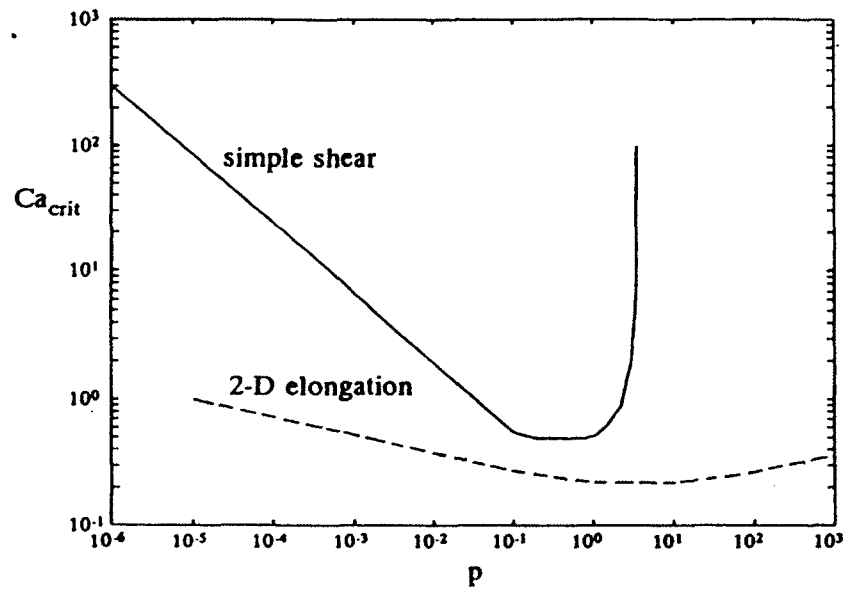


Figure 1.2 L'effet du rapport de viscosité sur le nombre capillaire pour l'écoulement en cisaillement simple et élongationnel (Grace, 1982).

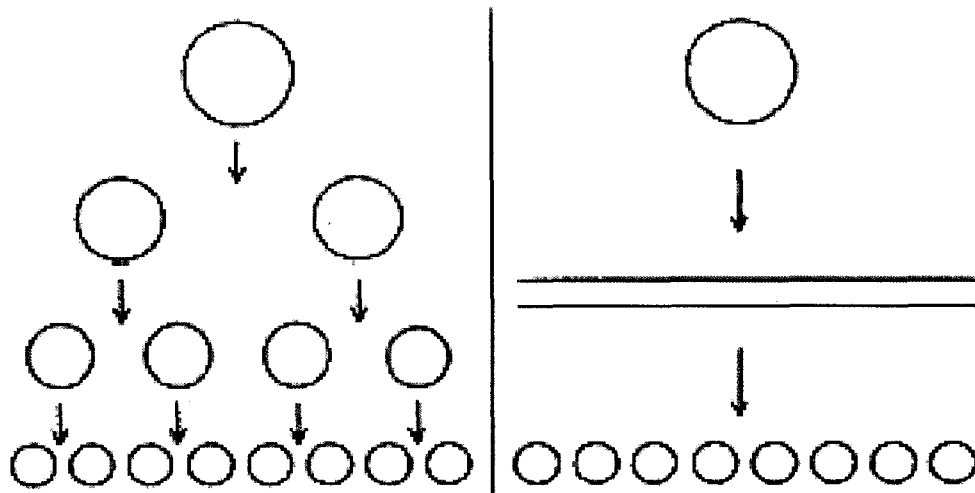


Figure 1.3 Représentation schématique du mécanisme de dispersion : (a) la désintégration de la goutte par étapes à Ca_{crit} ; (b) la rupture d'un fil pendant l'extension (Jansen et Mayer, 1993).

L'instabilité capillaire est définie comme l'instabilité d'un fil de liquide cylindrique dans un autre liquide (Favis, 2000). Lord Rayleigh (1879) a défini les instabilités capillaires d'un fil visqueux dans l'air. Cette étude a été étendue aux systèmes des fluides newtoniens par Tomotika (1935) qui a trouvé que le fil cylindrique se déforme graduellement par distorsions sinusoïdales. La distorsion à une longueur d'onde λ plus élevée que la circonférence initiale du fil augmente exponentiellement avec le temps, comme le montre l'équation suivante:

$$\alpha = \alpha_0 \exp(qt) \quad (1.8)$$

avec α , l'amplitude de distorsion au temps t , α_0 , l'amplitude initiale, q , le taux de croissance de la distorsion ayant l'expression suivante :

$$q = \sigma \Omega(\lambda, p) / 2\eta_m R_0 \quad (1.9)$$

où σ est la tension interfaciale, η_m , la viscosité de la matrice à taux de cisaillement nul, R_0 , le rayon initial du fil. La fonction Ω peut être calculée à partir de l'équation initiale de Tomotika (1935) et a une valeur bien déterminée pour le nombre réduit d'onde X , un paramètre adimensionnel défini par $X = 2\pi R_0 / \lambda$. Pour un certain rapport de viscosité (fil/matrice), il y aura une longueur d'onde dominante λ_m pour laquelle la croissance de l'amplitude est très rapide. Tomotika a estimé que la rupture du fil se produit lorsque l'amplitude $\alpha = 0.82 R_0$. Ainsi, le moment de la rupture peut être calculé par :

$$t_b = \frac{1}{q} \ln \left(\frac{0.82 R_0}{\alpha_0} \right) \quad (1.10)$$

Stone et *al.* (1986) ont observé que le mécanisme d'instabilité capillaire est en compétition avec un autre mécanisme appelé « end pinching », dépendant du rapport de viscosité et du rapport initial L/D . Le phénomène constitue un processus non uniforme de désintégration d'une fibre en débutant par ses bouts. Il est illustré à la Figure 1.4 pour un système non newtonien PP/PA-6 (Franzheim et *al.*, 1997).

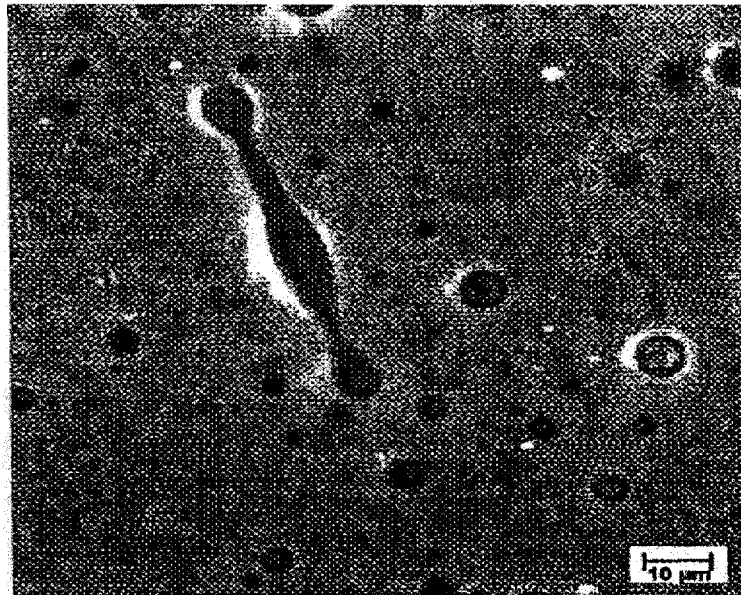


Figure 1.4 Le phénomène « end pinching » pour le mélange 95%PP/5%PA-6 (Franzheim et *al.*, 1997).

La morphologie des mélanges de polymères obtenus par voie fondue est directement liée à la déformabilité de la phase dispersée et à la stabilité de la phase dispersée déformée. Le modèle de Taylor donne la possibilité de calculer la valeur théorique du diamètre minimal pour lequel il n'y a plus de déformation possible. Rappelons que notre courte revue de la littérature présente une théorie développée pour des liquides newtoniens. Les équations ne tiennent pas compte de la coalescence, de la composition, de la nature complexe de l'écoulement pendant l'extrusion, ou de la nature viscoélastique des polymères pendant la mise en œuvre. Il n'existe pas encore une théorie capable de décrire complètement la déformation des gouttelettes viscoélastiques immergées dans un milieu viscoélastique.

1.1.4 Coalescence

Le phénomène de la coalescence peut être divisé en deux catégories : dynamique et statique. La coalescence dynamique est un processus induit par l'écoulement et gouverné par la mobilité interfaciale. La coalescence statique est un processus lent pendant lequel la structure phase dispersée/matrice devient plus grossière. En fait, ce phénomène est le résultat de la tendance du système à minimiser son énergie libre par la diminution de l'aire interfaciale entre les composants.

La cinétique de la coalescence de deux gouttelettes implique quatre étapes (Fortelny et Zivny, 1995):

- au début, l'*approche* des gouttelettes;

- la *déformation* due aux forces axiales et le drainage du film de phase continue bloquée entre les gouttelettes;
- le *déchirement* du film de phase continue et la création d'un trou dans la section la plus mince;
- la *fusion* : la formation de la goutte coalescée.

On peut supposer que les premières trois étapes sont les plus lentes et constituent le principal taux qui va influencer la cinétique du processus, alors que la fusion est très rapide et peut être négligée (Plochocki, 1990).

Les propriétés rhéologiques et le champ d'écoulement influencent le processus de coalescence. La coalescence peut être accélérée par un taux de cisaillement élevé, ainsi qu'une faible viscosité de la matrice. Elmendorp et van der Vegt (1986) ont trouvé expérimentalement une probabilité de coalescence très élevée durant la mise en œuvre à cause d'une grande mobilité de l'interface. Le taux de coalescence est augmenté par de hautes tensions interfaciales, une faible taille de la phase dispersée, l'anisotropie de la forme de la phase et par un faible taux de déformation. La coalescence est retardée par l'ajout d'agent interfacial et/ou par une isotropie de la forme de phase (White, 2001).

La coalescence dans le cas d'un écoulement en cisaillement simple peut être décrit par l'équation de Smoluchowski (d'après Favis et Willis, 1990) :

$$K_1 = \frac{4}{\pi} P \dot{\gamma} \varphi \quad (1.11)$$

où K_1 , la constante de taux de coalescence, P , la probabilité qu'une collision va résulter en coalescence, $\dot{\gamma}$, le taux de cisaillement, φ , la fraction volumique de la phase dispersée. Cette équation donne le nombre total de collisions par unité de temps en ne tenant pas compte de la possibilité de collisions simultanées de plus de deux particules.

Tokita (1977) a développé un modèle qui prend aussi en considération l'effet de la composition. Il a obtenu une expression qui peut décrire la taille de la particule dispersée en se basant sur le fait que le mixage implique des cycles continus de désintégration et de coalescence des particules dispersées. Tokita a estimé le taux de désintégration par :

$$K_2 = \frac{\eta_m \dot{\gamma}^2}{E_{DK} + 6\nu / d} \quad (1.12)$$

avec η_m , la viscosité de la matrice, E_{DK} , l'énergie de désintégration, ν , la tension interfaciale, d , le diamètre de la particule. À l'état d'équilibre, lorsque les deux phénomènes (désintégration et coalescence) sont équilibrés ($K_1 = K_2$), on peut déterminer le diamètre de la particule (à l'équilibre), avec σ_{12} , la contrainte de cisaillement ($\eta_m \dot{\gamma}$):

$$d \cong \frac{24P\phi v}{\pi\sigma_{12}} \left(1 + \frac{4P\phi E_{DK}}{\pi\sigma_{12}} \right) \quad (1.13)$$

1.1.5 Influence du procédé de mise en forme de mélanges sur la taille des particules.

Plusieurs d'études démontrent l'importance de type de malaxeur utilisé, tels que : mélangeur interne, extrudeuse simple vis, extrudeuse bi-vis co-rotatives ou contre-rotatives, mélangeur statique etc.

Un mélangeur interne ou *Banbury* comprend une chambre dans laquelle se trouvent deux bras cannelés contrarotatifs. Le degré de mélange est relié à la vitesse de rotation des vis et au temps de mixage. Ce mélangeur est caractérisé par des zones à haute contrainte de cisaillement. Favis (1990) a étudié l'influence du temps du mixage sur la taille des particules. Pour un mélange de PP/PC, il a observé que les phénomènes de déformation et désintégration atteignent un état stationnaire après les deux premières minutes de mixage. En augmentant la vitesse de vis, l'auteur a observé peu d'effet sur la taille de la phase mineure. Ces résultats ont suggérés que le type de mixage à l'état fondu peut être important pour le développement de la morphologie finale. Plus récent (Lepers et al., 1997; Liang et al., 1999), il a été montré qu'en l'absence d'effets de la coalescence, il y a une corrélation directe entre la taille de particule et la tension interfaciale pour les mélanges préparés à l'aide d'un mélangeur interne.

Les machines d'extrusion sont les équipements de mise en œuvre les plus utilisés et qui mélangent en continu (Kausch, 2001). L'extrudeuse bi-vis, soit co-rotative ou contrarotative, est un dispositif à haute intensité de mixage. Plochocki et al. (1986) ont étudié l'influence de différents procédés sur la taille de la phase mineure. Ils ont trouvé que pour le système PEBD/PS la taille diminue dans l'ordre de méthodes suivant : malaxeur statique → malaxeur distributif en masse (Banbury) → malaxeur industriel dispersif-distributif bi-vis. Favis et Therrien (1991) ont trouvé une phase dispersée plus grossière (deux fois plus large) dans le cas d'un mélangeur interne qu'avec une extrudeuse pour le système PP/PC ayant un rapport de viscosité élevé. La filière et une large concentration de phase dispersée mènent à la formation de fibres près de la paroi de la filière. Pour ce système, la dépendance taille de la phase/rapport de viscosité pour les mélanges préparés par extrusion ressemble au comportement d'un fluide newtonien en écoulement élongationnel.

1.1.6 La percolation

Le terme de percolation a tout d'abord été introduit par Hammersley (1957) pour un modèle de géométrie statistique. Hammersley a utilisé un carré à treillis et il a observé que les sites ainsi formés peuvent être occupés d'une façon aléatoire avec une probabilité p . Le concept de percolation est lié plutôt avec la valeur du seuil (point) de percolation, p_c , auquel une transition brusque est observée et les sites occupés forment un réseau continu d'un bord à l'autre du carré. Le point de percolation est donc la concentration à laquelle un tel réseau est observé.

Takayanagi (1964) proposa un modèle phénoménologique basé sur une combinaison de deux modèles simples : les connections en séries (la prédiction de Reuss) et en parallèle (la prédiction de Voight) entre les composants. Le concept de percolation a été introduit dans ce modèle par Ouali (1991) et utilisé avec succès dans le but d'étudier l'influence de la composition de la phase mineure sur la perméabilité au gaz des membranes de cellulose/PA66 et cellulose/PA6,69 (Garcia-Ramirez, 1995, 1996), chitosan/PA6 et PHB/PHO (Dufresne, 1999, 2000).

Arends (1992) a utilisé le concept de percolation afin de quantifier la continuité de chaque phase du mélange de PC/SAN. Il a développé une relation empirique pour la percolation en se basant sur des simulations de type Monte Carlo afin d'interpréter le changement des propriétés mécaniques dans la région de transition en fonction de la composition et de la forme des phases. Il a prédit que la concentration critique (le point de percolation) sera minimale pour une phase mineure présente sous forme de fibres allongées. Le phénomène de percolation est décrit schématiquement ci-dessous :

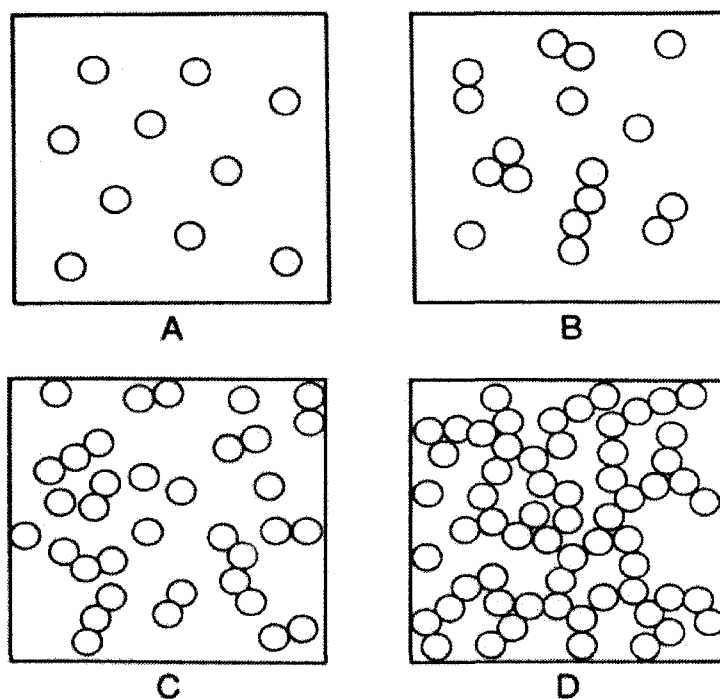


Figure 1.5 Illustration schématique de la percolation (Hsu et Wu, 1993).

Considérons un mélange non miscible de deux polymères A et B. Si nous avons beaucoup plus de polymère A que de polymère B, le polymère B va se séparer en petites sphères. Les sphères de polymères B sont séparées par une « mer » de polymère A (schéma A). Dans ce cas on appelle le polymère A *composant majeur* et le polymère B *composant mineur*. À mesure que l'on augmente la proportion de *composant mineur* B, les sphères deviennent de plus en plus grosses, jusqu'à ce qu'elles se rejoignent (schémas B et C). Ensuite (schéma D), les domaines de polymère B sont jointifs, ainsi que les domaines de polymère A. Dans ce cas on dit que les phases sont *co-continues*.

1.1.7 L'inversion de phase

L'inversion de phase est définie comme un processus dans lequel les deux phases changent de fonction: la matrice initiale devient la phase dispersée et la phase dispersée initiale devient la matrice. La morphologie co-continue est formée sur un certain intervalle de concentrations autour de la concentration de l'inversion de phase. Ainsi, la concentration à l'inversion de phase peut être défini comme étant le centre de l'intervalle de la cocontinuité (Steinmann, 2001). La cocontinuité peut exister dans un intervalle de composition, tandis que l'inversion de phase se produit à une certaine composition. Parfois, la littérature utilise les deux termes pour la même signification.

Actuellement, il existe trois modèles descriptifs pour la fraction volumique ϕ_{PI} à laquelle se produit l'inversion de phase. Le point commun de ces modèles est qu'ils ne considèrent que l'influence du rapport de viscosité.

Paul et Barlow (1980) ont proposé un modèle basé sur les observations de Avgeropoulos (1976) :

$$\phi_{1, PI} / \phi_{2, PI} = \eta_1 / \eta_2 \quad (1.14)$$

où $\phi_{i, PI}$ la fraction volumique de i au point de l'inversion de phase, η_i est la viscosité de la phase i . En notant $\lambda = \eta_1 / \eta_2$ et $\phi_{1, PI} = 1 - \phi_{2, PI}$, la concentration de l'inversion de phase devient (Pötschke et Paul, 2003) :

$$\phi_{2, PI} = 1 / (1 + \lambda) \quad (1.15)$$

De nombreux systèmes semblent cependant dévier de l'équation (1.14) (Bourry et Favis, 1998; De Roover, 1997; Favis et Chalifoux, 1988; Ho et al., 1990; Kitayama, 2000; Steinmann, 2001). Par la suite, quelques chercheurs ont modifié la relation de Paul et Barlow (1980) afin d'obtenir des résultats théoriques semblables à ceux expérimentaux (Pötschke et Paul, 2003). Par exemple, Ho et al. (1990) ont investigué les systèmes PP/EPR et PS/SBR mélangés à l'aide d'un mélangeur interne et ils ont adapté l'équation (1.14) de façon suivante:

$$\phi_{1, PI} / \phi_{2, PI} = 1,22 (\tau_1 / \tau_2)^{0,29} \quad (1.16)$$

où l'indice 1 indique le EPR ou SBR et τ le couple.

Kitayama et al.(2000), pour un système PA6/SAN, ont trouvé que leurs résultats expérimentaux étaient mieux représentés en changeant le coefficient de l'équation (1.16) :

$$\phi_{1, PI} / \phi_{2, PI} = 0,887 (\tau_1 / \tau_2)^{0,29} \quad (1.17)$$

La deuxième approche a été développée par Metelkin et Blekht (1984) en se basant sur la théorie des l'instabilité capillaire de Tomotika (1935) (voir le chapitre 1.1.2.1). Les auteurs ont supposé une égalité entre les temps de la rupture d'une phase dans l'autre phase et la composition de l'inversion de phase.

$$\varphi_{2, PI} = [1 + \lambda F(\lambda)]^{-1} \quad (1.18)$$

avec

$$F(\lambda) = \Omega_{1,2}(\ell_1, \ell_2, \lambda) \ln(k_2/\alpha_{0,2}) / \ln(k_1/\alpha_{0,1}) \quad (1.19)$$

Utracki (1989) a montré que la fonction expérimentale $F(\lambda)$ donnée par Metelkin et Blekht (1984) peut être exprimée par :

$$F(\lambda) = 1 + 2.25 \log(\lambda) + 1.81 [\log(\lambda)]^2 \quad (1.20)$$

D'autres auteurs (Steinmann, 2001) ont trouvé que le modèle de Metelkin et Blekht surestime la composition de l'inversion de phase surtout pour des rapports de viscosité $p > 1$.

Le troisième modèle a été développé par Utracki (1991) et il est basé sur la théorie des émulsions. La relation inclut la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et la fraction volumique de la matrice au point de percolation (ϕ_m).

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \left[\frac{\phi_m - \phi_{2, PI}}{\phi_m - \phi_{1, PI}} \right]^{[\eta] \phi_m} \quad (1.21)$$

Dans ce modèle, Utracki applique une correction selon laquelle la cocontinuité ne peut pas se produire lorsque la fraction volumique de la phase dispersée est en dessous de son seuil de percolation. De plus, Utracki a supposé que les viscosités des mélanges résultant de l'ajout du polymère 2 dans le polymère 1 et de celui du polymère 1 dans le polymère 2 sont égaux au point de percolation. Ce modèle correspond mieux aux données expérimentales, surtout pour un rapport de viscosité différent de 1.

Les modèles présentés ne tiennent pas compte de l'effet de l'élasticité ou de la tension interfaciale. Favis et Chalifoux (1988) ont trouvé pour le système PP/PC que la phase la plus élastique tend à encapsuler la phase moins élastique. Par conséquent, Bourry et Favis (1998) ont proposé une approche basée sur le rapport d'élasticité (rapport de G' ou de $\tan\delta$). Ils ont étudié le système PEHD/PS mis en œuvre par extrusion. L'approche basée sur le rapport d'élasticité est en concordance avec les résultats expérimentaux, contrairement au cas des modèles basés seulement sur le rapport de viscosité. Les auteurs ont également démontré que l'ajout d'un agent interfacial déplaçait le point de percolation par 10% en unités de fraction volumique sans déplacer la région de co-

continuité. Le phénomène a été expliqué par la diminution de l'élongation de particule pour le système compatibilisé.

1.1.8 La cocontinuité

Nous considérons dans cette section les mélanges des polymères et la morphologie co-continue pour des systèmes obtenus par voie fondue avec une extrudeuse ou un mélangeur interne.

En général, la littérature attribue deux définitions pour la cocontinuité (Pötschke et Paul, 2003). La première décrit cet état morphologique comme la coexistence d'au moins deux structures continues dans le même volume, ce qui veut dire une structure spatiale tridimensionnelle continue pour chaque composant du mélange. La surface de chaque phase est une reproduction topologique exacte de l'autre. La structure continue se forme sur un certain intervalle de composition qui peut être étroit ou large, mais centré autour de la composition de l'inversion de phase (ϕ_{PI}).

La deuxième définition est basée sur la théorie de percolation et tient compte que les structures formées en mélangeant les polymères à l'état fondu représentent une coexistence des types différents des structures, plutôt qu'un réseau idéal. Cette définition permet l'existence des domaines qui n'entrent pas dans la structure du réseau. La première définition peut être considérée comme un cas particulier de la deuxième. La

plupart des auteurs préfèrent la première définition, qui signifie une structure interpénétrée complète pour les deux polymères (Pötschke et Paul, 2003).

Le degré de continuité, exprimé par le pourcentage de continuité, peut être défini par le rapport massique entre la phase mineure impliquée dans la formation du réseau continu et la quantité totale de phase mineure existant dans le mélange (Favis 2000).

Les modèles présentés dans la section 1.1.2.4 peuvent parfois estimer le point d'inversion de phase mais pas la cocontinuité qui s'étend sur un intervalle de composition. Quelques modèles ont été proposés pour prédire la formation des structures co-continues.

Lyngaae-Jørgensen et Utracki (1991, 1999) ont formulé une équation en se basant sur la théorie de la percolation. Dans un mélange A/B, à mesure qu'on augmente la fraction volumique de A, on atteint une concentration critique (ϕ_{cr}) à laquelle on observe une transition de phase dispersée à une structure continue de A. Tout d'abord, Lyngaae-Jørgensen et Utracki (1991) ont défini l'indice de continuité $\phi_I = k (\phi - \phi_{cr})^{0.45}$ analogue à l'expression générale de théorie de percolation $P \sim (\phi - \phi_{cr})^x$, où P correspond aux propriétés du matériau et x , une constante universelle. Les hypothèses pour ce modèle ont été basées sur le modèle de Jordhamo et al. (1986) et sur la concentration volumique critique $\phi_{cr} = 0,156$ (en tridimensionnel). Les auteurs observent que la valeur de la composition critique connue peut être suffisante pour décrire quantitativement l'index de

la continuité ϕ_c . Jørgensen et Utracki (1999) ont supposé que ϕ_{cr} peut être calculé en tenant compte de la forme de la phase dispersée. Le modèle prend en considération les hypothèses suivantes :

- les deux polymères sont tout à fait immiscibles;
- les phases sont capables de coalescer.

Willemse et al. (1998) ont développé un modèle basé sur des caractéristiques géométriques. La phase mineure d'un mélange continu est considérée comme un faisceau de ligaments à orientation aléatoire et qui se touchent. Dans cette approche, la phase mineure dispersée deviendra tout à fait continue lorsque la forme atteint le « maximum packing density » (ϕ_{max}). La relation développée par Cross et al. (1983) (d'après Willemse et al., 1998) montre que ϕ_{max} dépend du rapport L/B , où L est la longueur et B est le diamètre de particule :

$$\frac{1}{\phi_{max}} = 1,38 + 0,0376 \left(\frac{L}{B} \right)^{1,4} \quad (1.22)$$

Pour des sphères, le rapport $L/B = 1$ et $\phi_{max} = 0,7$. Le ϕ_{max} donné par l'équation (1.22) représente la limite inférieure (le minimum) de la fraction volumique à laquelle peut exister la continuité pour un L/B donné. La limite supérieure est obtenue si la même équation est appliquée pour l'autre composant. Ces considérations permettent d'obtenir un intervalle de compositions pour lesquelles la morphologie continue existe. Le rapport

L/B dépend des propriétés du matériau ainsi que des conditions de mise en œuvre et il est possible d'introduire dans le modèle les effets de la tension interfaciale (Willemse et al. 1999), de la viscosité et le taux de cisaillement. Dans un champ d'écoulement donné, le rapport L/B varie, et la sphère de rayon R_0 se déforme en un cylindre de longueur L et de diamètre B . La conservation de volume est donnée par la relation :

$$\frac{B}{2R_0} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/3} \left(\frac{L}{B}\right)^{-1/3} \quad (1.23)$$

Combinée avec la relation (1.4) et $Ca = 1$ (critère de stabilité), on obtient une approximation pour $\phi_{l,cc}$, la fraction volumique minimale de la phase mineure à laquelle celle-ci devient entièrement continue, pour un L/B donné.

$$\frac{1}{\phi_{l,cc}} = 1,38 + 0,0213 \left(\frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\sigma} R_0 \right)^{4,2} \quad (1.24)$$

L'équation (1.24) donne la limite inférieure de $\phi_{l,cc}$ en terme de tension interfaciale σ , viscosité de la matrice η_m , le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et R_0 , le diamètre équivalent de sphère. La limite supérieure de la région de co-continuité est obtenue en appliquant la même relation à l'autre composant. La représentation graphique de l'équation (1.24) est montrée à la Figure 1.6.

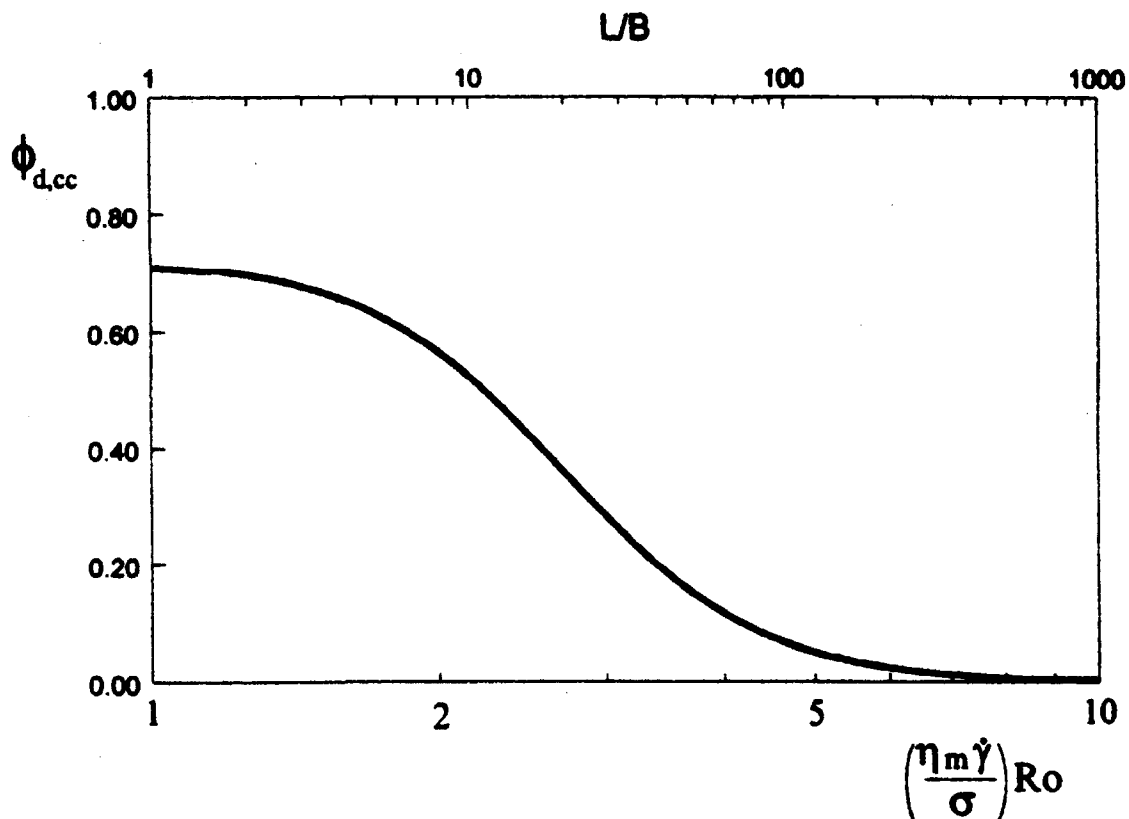


Figure 1.6 La composition à la cocontinuité en fonction de $(\eta_m \dot{\gamma} / \sigma) R_0$ (selon l'équation 1.24) et en fonction de L/B (selon l'équation 1.22) (Willemse et al., 1998).

Le modèle a été confirmé en utilisant différents mélanges, tel que PE/PS, PE/PA6, PE/PP (Willemse et al., 1998 et 1999, Willemse, 1999) pour un rayon R_0 calculé après la mise en œuvre de 0,25 à 0,7 μm . Les paramètres classiques gouvernant la formation de dispersion - le taux de cisaillement, la viscosité ou la tension interfaciale - déterminent l'intervalle de composition pour la cocontinuité et ce modèle tient compte de tous ces

paramètres. La faiblesse de ce modèle réside dans la manière de calculer le rayon R_0 après la mise en œuvre qui d'une part peut être approximative et d'autre part empêche l'utilisation du modèle d'une manière prédictive.

1.1.9 L'influence de différents paramètres sur l'inversion de phase et sur la cocontinuité

Pendant le processus de mise en œuvre des mélanges de polymères, il y a des paramètres de base qui jouent un rôle déterminant dans le contrôle de la morphologie : le rapport de viscosité, la composition, l'élasticité, la tension interfaciale et les conditions du processus.

1.1.9.1 Le rapport de viscosité et la composition

Avgeropoulos et al. (1976) ont étudié le système éthylène propylène diène / polybutadiène (EPDM / BR) préparé à l'aide d'un mélangeur interne Brabender Plasticorder. Ils ont trouvé que pour un mélange de polymères, lorsque les viscosités à l'état fondu des composants sont différentes, le composant de plus faible viscosité va encapsuler l'autre composant et ainsi devenir la phase continue. La morphologie entièrement continue (les deux phases 100% continues en même temps) a été obtenue lorsque les deux viscosités à l'état fondu étaient égales ($p = 1$). Ces résultats ont été obtenus pour une composition de 50/50 (voir la Figure 1.7).

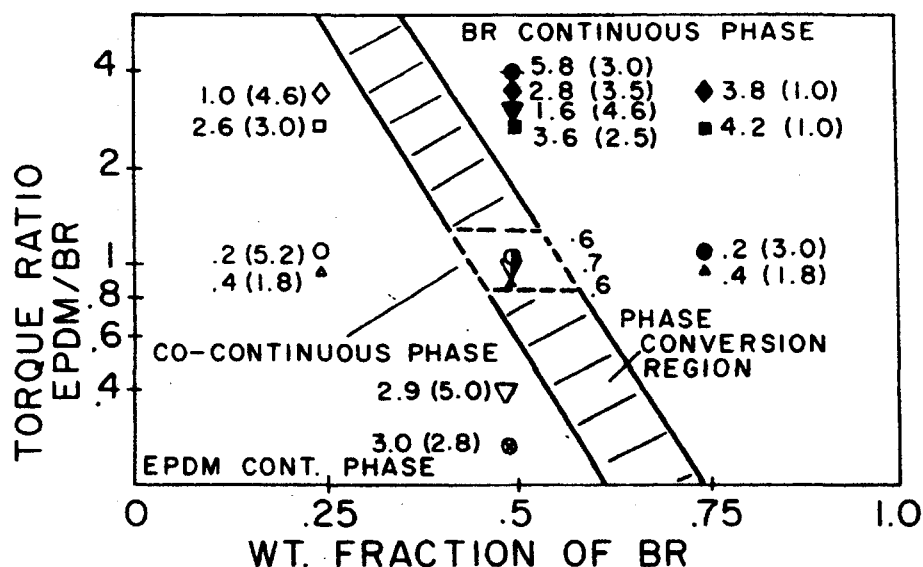


Figure 1.7 La continuité en fonction du rapport de couple et de la composition (Avgeropoulos et al., 1976)

Lorsque les viscosités à l'état fondu sont différentes et que la quantité de BR dépasse 25%, le BR devient la phase continue. Lorsque le rapport de viscosité est proche de l'unité, on observe deux phases continues dans la région de « conversion ».

Tel que mentionné précédemment, les modèles de prédiction du point d'inversion de phase tiennent compte du rapport de viscosité (Metelkin et Blekht, 1984, Paul et Barlow, 1980, Utracki, 1991). Jordhamo et al. (1986) ont trouvé que le système polybutadiène/polystyrène (PB/PS) obéit à l'équation viscosité / fraction volumique comme suit :

$$\begin{aligned}
 &\geq 1 \quad \text{la phase 2 est continue} \\
 (\eta_1/\eta_2) (\phi_2/\phi_1) &\leq 1 \quad \text{la phase 1 est continue} \\
 &= 1 \quad \text{les deux phases sont continues}
 \end{aligned}
 \tag{1.25}$$

Cependant, d'autres auteurs ont rapporté que ces modèles ne sont pas en accord avec leur résultats expérimentaux (Bouilloux et al., 1997; Bourry et Favis, 1998; De Roover, 1997; Favis et Chalifoux, 1988; Ho et al., 1990; Kitayama, 2000; Mekhlilef et Verhoogt, 1996; Steinmman, 2001; Willemse et al., 1998 et 1999; Willemse, 1999).

De Roover et al. (1997) ont étudié le système poly(m-xylylène adipamide) / polypropylène fonctionnalisé par l'anhydride maléique et ils ont trouvé que la composition d'inversion de phase est contrôlée par le rapport de viscosité seulement au début du processus de mélange.

Bouilloux et Ernst (1996) ont trouvé pour un mélange réactif de l'acrylate de méthyle éthylène / polyéthylène linéaire à basse densité que la gamme de composition pour laquelle le composant de plus faible viscosité reste sous forme de phase dispersée est plus large que celle prédite par le modèle de Paul et Barlow (1980). De plus, la morphologie co-continue s'étale sur un intervalle plus large que la prédiction.

Mekhilef et Verhoogt (1996) ont étudié les systèmes PS/PE, PMMA/PE, PS/PMMA et PC/PS. Le modèle de Avgeropoulos (1976) basé sur le rapport de couple a été trouvé

applicable seulement pour les systèmes ayant un rapport de couple proche d'unité (de 0,6 à 1,7).

Tableau 1.1 Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales pour les points d'inversion de phase (Mekhilef et Verhoogt, 1996).

	Temp. (°C)	Eq. (1)	Eq. (2)	Eq. (3)	Eq. (5)	Expt.
PS/PE	180	62.3	84.2	94.3	70.0	57-67
	200	55.4	81.9	92.6	69.0	50-60
	220	39.3	80.2	91.2	68.0	>47
PMMA/PE	200	70.9	92.7	98.3	77.0	65-70
PS/PMMA	220	33.4	41.6	35.5	61.0	40
PC/PS	240	86.4	82.6	93.6	51.0	55-60

^a Eq. (1) : Avgeropoulos (torque ratio)

Eq. (2) : Miles and Zurek at low shear rate (viscosity ratio)

Eq. (3) : Metelkin and Blekht at low shear rate (viscosity ratio)

Eq. (5) : Utracki at low shear rate (viscosity ratio)

Le modèle de Metelkin et Blekht surestime la composition d'inversion de phase, alors que le modèle d'Utracki (1991) est en accord avec les résultats expérimentaux (l'erreur est inférieure à 10%) seulement pour les systèmes ayant un rapport de viscosité plus élevé que l'unité. De plus, aucune corrélation n'a été trouvée entre le rapport de couple et le rapport de viscosité, suggérant que dans le modèle de Avgeropoulos ($\phi_1/\phi_2 = \tau_1/\tau_2$) on ne peut pas substituer le rapport de couple au rapport de viscosité. Le Tableau 1.1 illustre les points d'inversion de phase expérimentaux comparés aux valeurs prédites par les quatre modèles.

1.1.9.2 L'élasticité

Van Oene (1972) a introduit pour la première fois l'idée que la nature viscoélastique du polymère joue un rôle important dans le développement de la morphologie pendant la mise en œuvre. Il a montré que la contribution élastique à la tension interfaciale peut être reflétée par la tendance de la phase la plus élastique à encapsuler la phase moins élastique. Par la suite, il a défini une tension interfaciale effective de la façon suivante:

$$\sigma_{eff} = \sigma + \frac{d}{12} [(N_2)_d - (N_2)_m] \quad (1.26)$$

où σ_{eff} est la tension interfaciale effective sous des conditions dynamiques, σ est la tension interfaciale statique, d est le diamètre de la gouttelette, N_{2d} et N_{2m} sont les premières différences contraintes normales pour la phase dispersée et la matrice respectivement. D'après cette équation, la tension interfaciale effective d'un système sera plus faible en présence d'une matrice très élastique et d'une phase dispersée moins élastique.

Elmendorp et Maalcke (1985) ont utilisé un rhéomètre de type Couette afin d'étudier le comportement micro rhéologique des mélanges de polymères. Ils ont démontré une bonne corrélation entre les données expérimentales pour la déformation - désintégration des particules et la théorie pour les fluides newtoniens. Lorsqu'ils ont utilisé des fluides

viscoélastiques, ils ont trouvé que les forces normales exercées par la phase dispersée tendent à stabiliser cette phase, phénomène également prédit par Van Oene.

Mekhilef et Verhoogt (1996) ont avancé l'idée que l'absence de concordance observée entre les valeurs théoriques et expérimentales pour les points d'inversion de phase est due au fait que les modèles ne tiennent pas compte de l'élasticité pour la prédiction de la taille des phases et du point d'inversion de phase. Ils ont conclu que le modèle d'Avgeropoulos (1976) prédit mieux le point d'inversion de phase puisqu'il utilise le rapport de couple qui reflète mieux l'effet de l'élasticité des phases.

Levitt et Macosko (1996) ont étudié la déformation d'une goutte de polymère dans une matrice de polymère, en cisaillement simple. Pour une matrice fortement élastique, la goutte s'étire dans le sens perpendiculaire à l'écoulement. La largeur de la goutte aplatie dépend de la différence d'élasticité matrice / goutte et est directement proportionnelle à la différence entre les contraintes normales pour les deux phases.

Bourry et Favis (1998) ont étudié le niveau de continuité et de cocontinuité pour le système PEhd/PS préparé par extrusion. Ils ont introduit l'élasticité comme un paramètre important pour la compréhension de phénomène d'inversion de phase. Ils ont développé une approche basée sur le rapport d'élasticité:

$$\phi_{11}/\phi_{21} = G'_2 / G'_1 \quad (1.27)$$

où ϕ_{I_i} est la composition au point d'inversion de phase, G'_i représente l'élasticité (le module élastique). Un autre critère proposé est basé sur le rapport de $\tan \delta_i = G'' / G'$:

$$\phi_{1I} / \phi_{2I} = \tan \delta_1 (\omega) / \tan \delta_2 (\omega) \quad (1.28)$$

L'approche développée semble mieux à prédire la composition à l'inversion de phase dans les conditions d'un taux de cisaillement élevé pendant l'extrusion.

L'approche développée par Bourry et Favis (1998) a été ensuite étudiée par Steinmann et al. (2001) qui ont proposé la relation suivante :

$$\Phi_{PI} = -0,34 \log(\psi_{\text{eff}, G''}) + 0,67 \quad (1.29)$$

où ϕ_{PI} est la fraction volumique au point d'inversion de phase et $\psi_{\text{eff}, G''}$ est le rapport d'élasticité effectif.

1.1.9.3 La tension interfaciale et l'agent interfacial

L'effet principal de l'agent interfacial sur la morphologie d'un mélange immiscible de polymères est la réduction de la taille et de la distribution de taille des particules. Cette

réduction est reliée à la diminution de la tension interfaciale ainsi qu'à la diminution de la coalescence (Favis, 2000).

La tension interfaciale est la force motrice qui entraîne la transformation de la structure continue en phase dispersée. Une basse tension interfaciale basse facilitera la formation de la structure continue et réduira le taux de désintégration des particules et la coalescence. Une faible tension interfaciale retarde le processus de l'inversion de phase (Pötschke et Paul, 2003).

Mekhilef et al. (1997) ont étudié le système PE/PS dans la région de la cocontinuité. Par l'ajout d'un agent interfacial (SEBS), la morphologie est plus stable. L'extraction sélective du PS révèle que le degré de continuité du PS pour le mélange 50/50 est plus élevé pour le système non compatibilisé que pour celui compatibilisé. Par l'ajout de 20% de SEBS, la tension interfaciale diminue de 5,6 à 1,1 mN/m.

Pour le système PEhd/PS, Bourry et Favis (1998) ont trouvé que l'ajout de SEBS comme agent interfacial déplace le point de percolation vers une concentration plus élevée de PS (phase mineure) à cause d'un allongement plus faible des particules par rapport au système non compatibilisé. Par ailleurs, l'agent interfacial influence le phénomène de percolation sans déplacer la région de la cocontinuité.

Le modèle développé par Willemse et al. (1998) prend en compte la tension interfaciale (voir l'équation 1.24). L'équation indique que pour une tension interfaciale basse, la composition limite de la région de continuité est déplacée vers des valeurs plus basses et la région devient plus large. En 1999, Willemse et al. ont étudié l'effet de la tension interfaciale pour les systèmes PE/PS, PE/PA et PE/PP. Les résultats expérimentaux montrent qu'une tension interfaciale élevée conduit à un intervalle de compositions continues plus étroit, alors qu'une tension interfaciale basse élargit l'intervalle de compositions. Les auteurs ont conclu que la tension interfaciale joue deux rôles dans ce modèle :

- elle détermine la stabilité des ligaments qui font partie de la structure continue, en combinaison avec la viscosité de la matrice et le taux de cisaillement;
- elle détermine la dimension de la phase (R_0).

1.2 Les membranes

Les systèmes de séparation basés sur les technologies de membranes offrent la possibilité de réduire la consommation énergétique par rapport à d'autres procédés de séparation (la technique de séparation thermique).

Une membrane est une phase perméable ou semi-perméable, souvent un film très mince de polymère, qui introduit une interface entre les deux phases impliquées en séparation.

La membrane peut être neutre ou chargée, poreuse ou non poreuse et elle agit comme une barrière sélective (Scott, 1999).

1.2.1 Classification

Les membranes industrielles utilisées dans le processus de séparation peuvent être classifiées en quatre groupes selon la force motrice qui détermine l'écoulement à travers la membrane. La force motrice peut être (Matsuura, 1994) :

1. La différence de pression entre les deux cotés.
 - Osmose inverse
 - Ultrafiltration
 - Microfiltration
 - Les membranes pour la séparation de gaz et de vapeurs
 - Pervaporation
2. La différence de température entre les deux cotés.
 - Distillation membranaire
3. La différence de concentration entre les deux cotés.
 - Dialyse
 - Extraction membranaire
4. La différence de potentiel électrique entre les deux cotés.
 - Électrodialyse

Tableau 1.2 La classification générale de membranes (Scott, 1999).

Membrane Separation	Membrane type	Driving force	Applications
Microfiltration	Symmetric and asymmetric microporous	Hydrostatic pressure	Clarification, sterile filtration
Ultrafiltration	Asymmetric microporous	Hydrostatic pressure	Separation of macromolecular solutions
Nanofiltration	Asymmetric	Hydrostatic pressure	Separation of small organic compounds and selected salts from solutions
Reverse osmosis or hyperfiltration	Asymmetric, composite with homogenous skin	Hydrostatic pressure	Separation of micro-solutes and salts from solutions
Gas permeation	Asymmetric or composite, homogenous or porous polymer	Hydrostatic pressure, concentration gradient	Separation of gas mixtures
Dialysis	Symmetric microporous	Concentration gradient	Separation of micro-solutes and salts from macromolecular solutions
Pervaporation	Asymmetric, composite non porous	Concentration gradient vapor pressure	Separation of mixtures of volatile liquids
Vapor permeation	Composite non-porous	Concentration gradient	Separation of volatile vapors from gases and vapors
Membrane distillation	Microporous	Temperature	Separation of water from non volatile solutes
Electrodialysis	Ion exchange, homogeneous or microporous polymer	Electrical potential	Separation of ions from water and non-ionic solutes
Electrofiltration	Microporous charged membrane	Electrical potential	De-watering of solutions of suspended solids
Liquid membranes	Microporous, liquid carrier	Concentration, reaction	Separation of ions and solutes from aqueous solutions

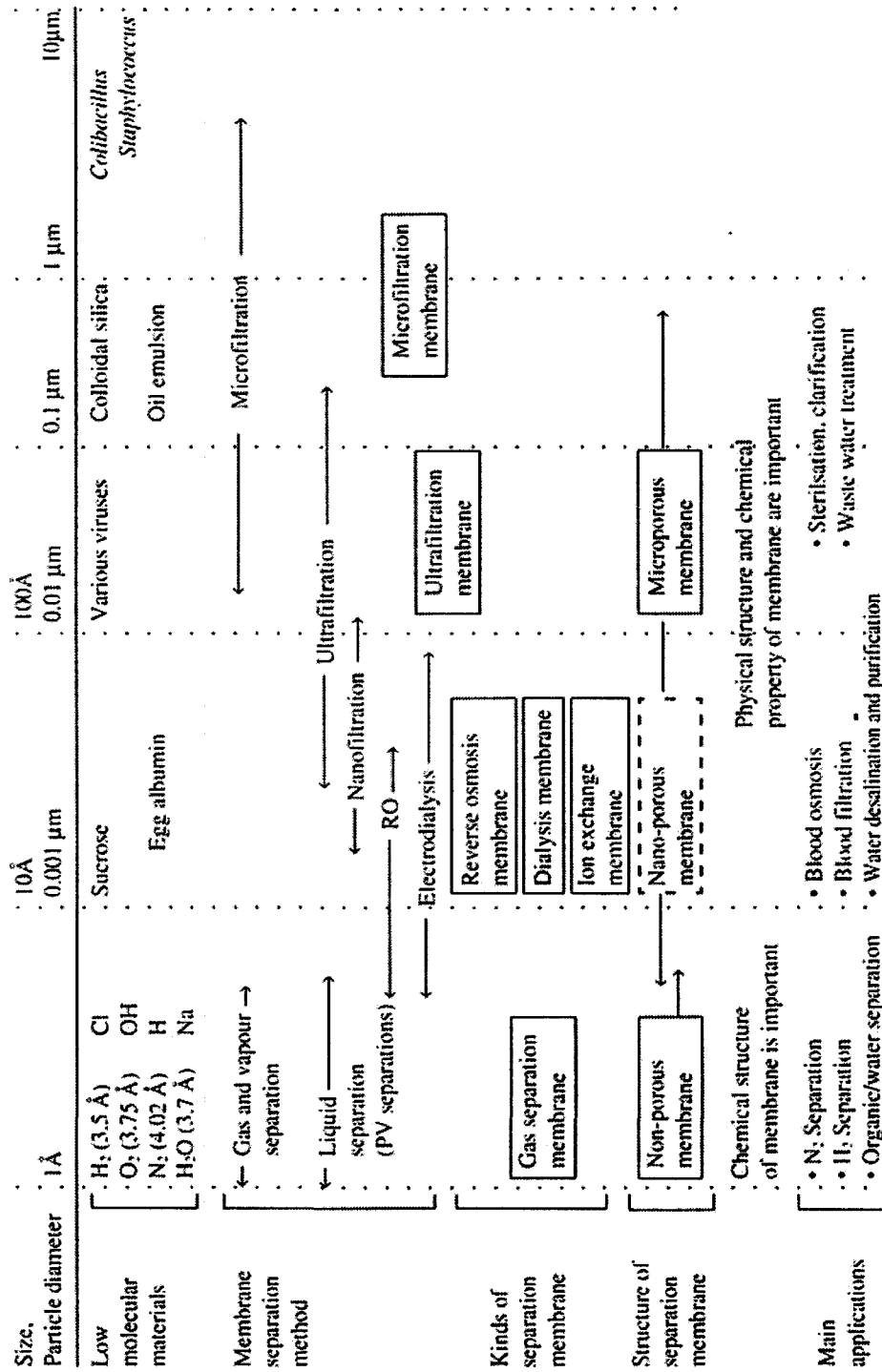


Figure 1.8. Vue d'ensemble de la technologie de séparation membranaire (Scott, 1999).

Du point de vue morphologique, les membranes faites de polymère peuvent être symétriques ou asymétriques. Une membrane symétrique présente la même morphologie de la surface au cœur. Une membrane asymétrique possède une mince couche filtrante, appelée peau (de l'ordre du micron), supportée par une base plus épaisse et plus grossière en terme de porosité (voir la Figure 1.9). La peau exécute généralement la séparation et elle est la principale barrière, alors que la couche support donne la résistance mécanique (Baker et al., 1991).

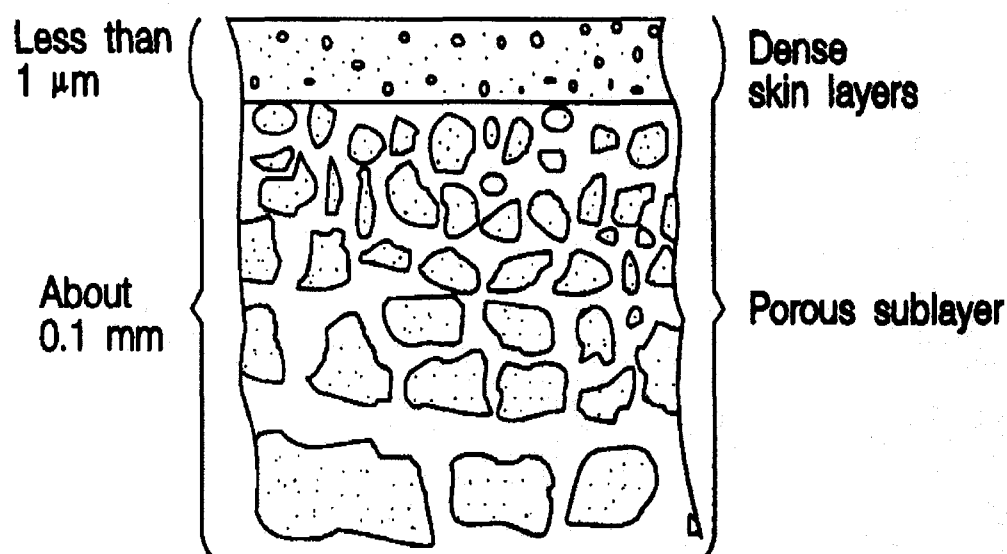


Figure 1.9 Représentation schématique d'une section transversale d'une membrane asymétrique (Matsuura, 1994).

1.2.2 Choix des matériaux

Dans le cas des polymères synthétiques, les caractéristiques physico-chimiques ont un rôle déterminant lors de leurs applications comme membranes (Scott, 1999) :

- la masse moléculaire d'unités répétition;
- le matériau est homopolymère ou copolymère;
- le copolymère peut être statistique, alterné, bloc, greffé;
- le polymère peut être linéaire, branché, réseau, échelle, spirale ;
- le stéréoisomérisme : polymère tactique (*cis* ou *trans*), isotactique, syndiotactique, atactique;
- la flexibilité de la chaîne;
- les types d'interactions entre les chaînes de polymères influençant les propriétés physiques.

Le polymère composant la membrane (ou les polymères) doit correspondre aux besoins de tenue mécanique, thermique et chimique pour l'application visée. La cristallinité et la température de transition vitreuse sont deux paramètres qui influencent directement la performance d'une membrane. Par exemple, les membranes en microfiltration (MF) sont faites de polymères cristallins à haute résistance chimique et stabilité thermique. Les membranes polymériques à haute température de transition vitreuse sont généralement recommandées en ultrafiltration (UF). Lorsqu'on choisit le polymère pour MF/UF, il faut tenir compte des aspects suivants (Zeman et Zydney, 1996) :

- Le polymère doit avoir les propriétés convenables pour l'application visée. La cellulose offre un bas attachement de protéines, requis par la biotechnologie, mais elle ne supporte pas un régime de nettoyage dur. Le polyéther sulfone est résistant à une solution de nettoyage de NaOH mais il est encrassé par les protéines et il résiste moins aux solvants forts.
- Le polymère doit être compatible à la technologie utilisée pour la formation de la membrane. Par exemple, pour la technique de précipitation par immersion ou évaporation à l'air, le polymère doit être soluble dans un solvant pratique et sans danger.
- Le polymère doit être obtenu de façon contrôlée et reproductible;
- Ses propriétés physico-chimiques doivent être compatibles au but de former une membrane.

1.2.3 Morphologie

Pendant le processus de fabrication d'une membrane, la structure des pores générée a une orientation tridimensionnelle (Zeman et Zydney, 1996). La morphologie des membranes synthétiques est complexe, diversifiée et irrégulière. Les morphologies les plus communes pour les membranes utilisées en filtration sont illustrées schématiquement dans la Figure 1.10 :

1. *Porosité fermée*. En général, ce problème apparaît lorsque la démixtion binodale est interrompue par la solidification de phase riche en polymère pendant la précipitation.

Cette morphologie n'est pas appropriée pour les processus de filtration mais elle peut être utile en séparation de gaz ou en pervaporation.

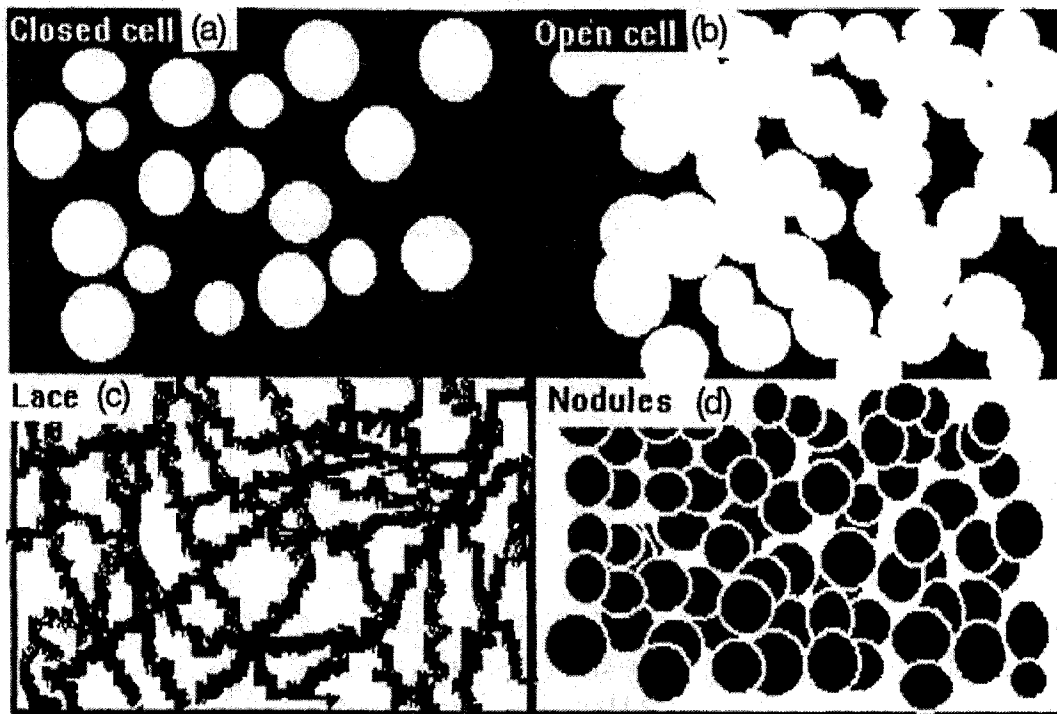


Figure 1.10 Représentation schématique des types de morphologies de membranes utilisées en MF/UF (Zeman et Zydney, 1996).

2. *Porosité ouverte*. Dans ce cas, les pores sont interconnectés et ils forment un réseau aléatoire tridimensionnel. Le réseau est caractérisé par deux dimensions principales : le rayon de pore (D) et le rayon de l'orifice de connexion (d). Cette morphologie peut être préparée par la technique de précipitation ou par extraction sélective.

3. « *En dentelle* ». La morphologie est préparée par la technique de précipitation ou par étirement biaxial. Il s'agit d'un réseau fibreux avec d'excellentes propriétés de perméabilité.

4. *Nodulaire*. La morphologie est caractérisée par des granules sphériques ou des agrégats de polymère isolés. La structure n'est pas désirable dans le processus de filtration parce que la perméabilité et la résistance mécanique sont faibles.

1.2.4 Méthodes de préparation des membranes microporeuses symétriques

Les deux sections qui suivent concernent les membranes faites de polymères et la présentation des méthodes de préparation sera organisée en fonction de la morphologie : membranes symétriques et asymétriques. La préparation des membranes à l'échelle industrielle vise deux critères : premièrement, la possibilité de produire de façon continue des membranes sans défaut et à haute perméabilité; deuxièmement, la possibilité de former des modules compacts des membranes ayant une aire de surface active élevée (Baker et al., 1991). Les techniques principales concernant la fabrication de membranes symétriques sont l'inversion de phase, l'irradiation et l'étirement.

1.2.4.1 L'inversion de phase

Les membranes symétriques formées par l'inversion de phase occupent la première place dans le marché de membranes utilisées en microfiltration. La méthode consiste à préparer une solution polymère dans un solvant approprié, étendre la solution sous forme d'un film mince et précipiter le polymère par l'ajout d'un non solvant ou par la diminution de la température. Ensuite, la structure poreuse est obtenue par l'évaporation du solvant (Figure 1.11).

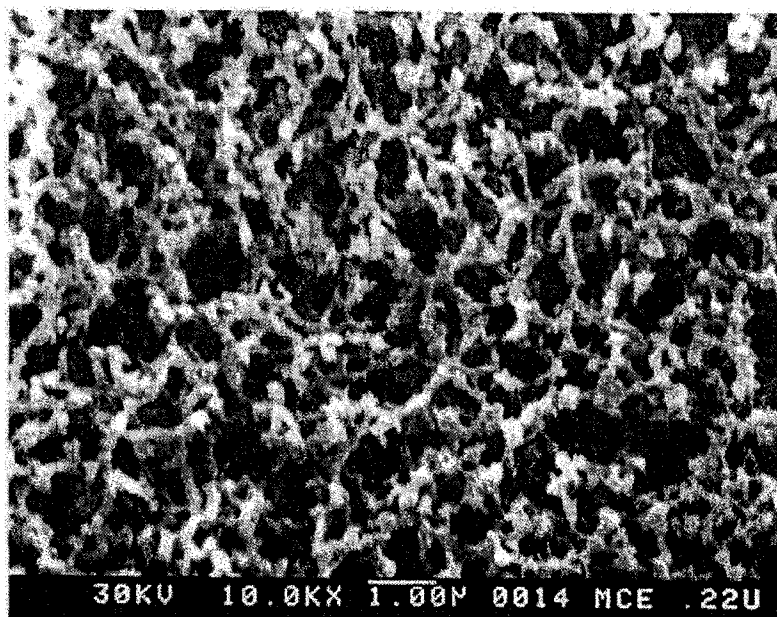
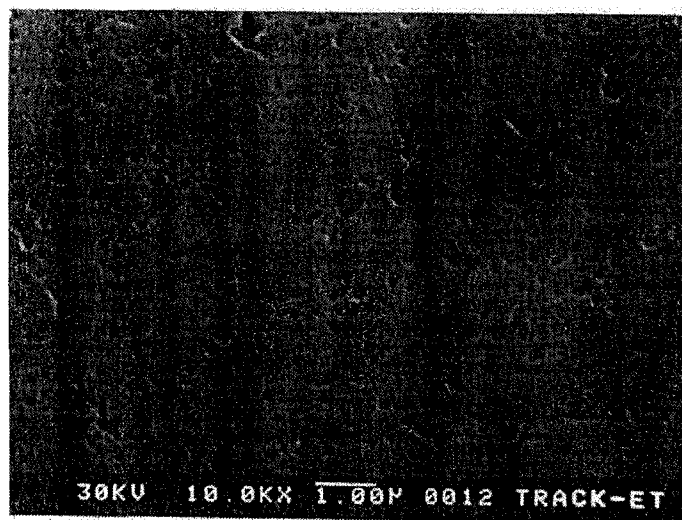


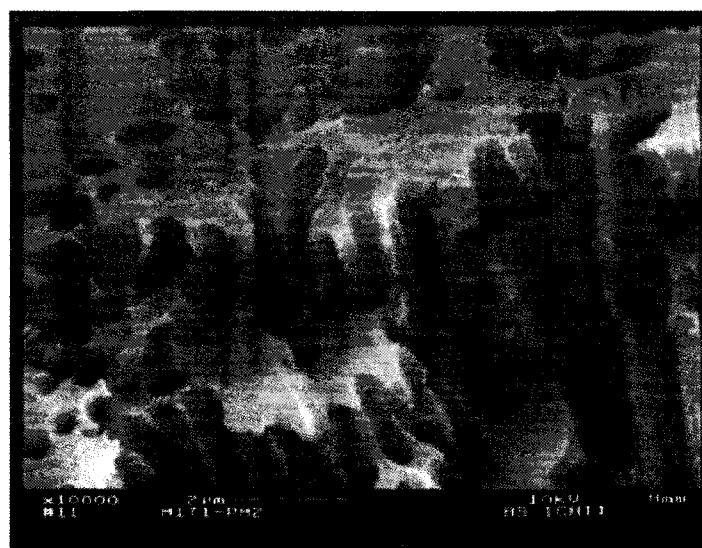
Figura 1.11 Coupe transversale d'une membrane symétrique de cellulose ester obtenue par l'inversion de phase (le diamètre nominal de pores à 2 μm) (Mannapperuma, 1997).

1.2.4.2 L'irradiation

L'irradiation est une méthode qui permet de produire des pores cylindriques et uniformes dont la distribution en taille est très étroite. La technique a été développée initialement par General Electric Co. et a été améliorée en l'appliquant pour des films de polymère en polycarbonate (PC), poly (éthylène téréphthalate) (PET) ou en polyimide (Zeman et Zydney, 1996). La technique consiste à bombarder un film (10-50 μm d'épaisseur) par un rayonnement neutronique ou d'ions lourds, afin de dégrader chimiquement les chaînes de polymère. Les canaux développés ont une orientation perpendiculaire selon le trajet du rayon. Ensuite, les canaux sont transformés en pores cylindriques par l'immersion du film dans une solution de NaOH ou H_2O_2 . Le nombre de pores est contrôlé par le temps d'irradiation et la taille de pores par la composition de la solution, la température et le temps d'extraction. Les membranes commerciales produites par cette technique ont un diamètre de pores allant de 0,05 à 20 μm . Dans ce cas, la taille des pores peut être vérifiée facilement par la microscopie électronique à balayage. Pour cette raison, les filtres produits par irradiation ont été utilisés comme normes de calibration pour la porosimétrie gaz-liquide. Ces membranes ont également été utilisées en chimie analytique, microbiologie, ainsi que pour des diagnostics médicaux, la microanalyse d'aérosols etc. Les principales désavantages de cette technique sont : une épaisseur maximale de 20 μm , la porosité obtenue de 3 à 20%, la faible perméabilité hydraulique.



(a)



(b)

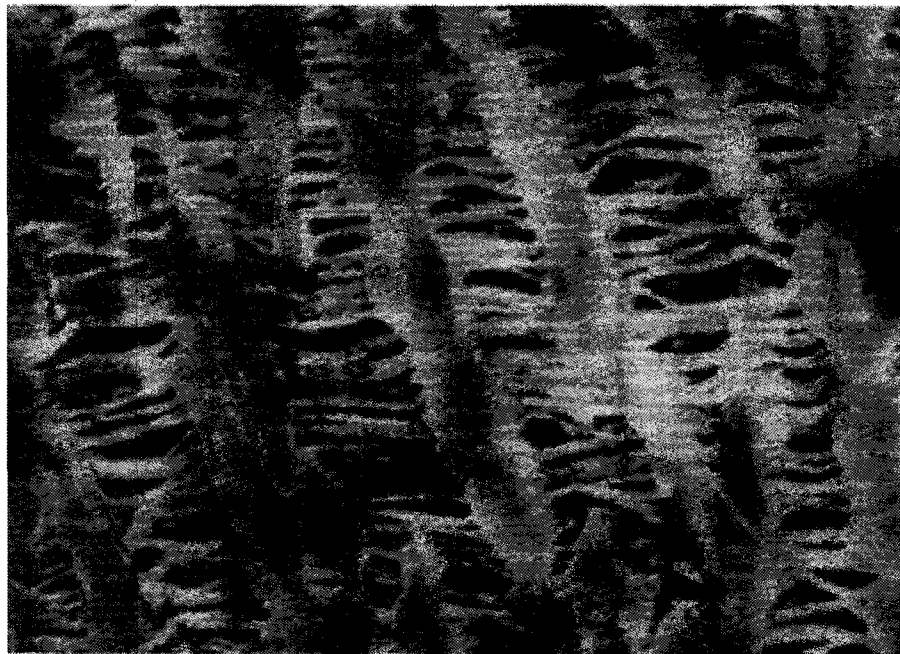
Figure 1.12 a) Surface d'une membrane de PC produite par irradiation et utilisée en MF (Mannapperuma, 1997). b) Surface et coupe d'une membrane de PET produite par irradiation à une dose de 990 kGy (Buczowski et al., 2001).

1.2.4.3 L'étirement

La méthode est basée sur l'étirement contrôlé uniaxial ou biaxial d'un film de polymère semi cristallin de PTFE (poly tétrafluoroéthylène) ou de polyoléfines (Zeman et Zydney, 1996). La première étape consiste à préparer un film cristallin à haute orientation par extrusion couplée avec un étirage à chaud, à vitesse élevée, utilisant une calandreuse. La deuxième étape consiste à étirer à froid le film obtenu, dans la direction machine et jusqu'à 300% de déformation (Baker et al., 1991) ou en direction transversale (Zeman et Zydney, 1996, Scott, 1999) ou les deux directions en même temps. Les traitements mécaniques post-extrusion produisent des fissures de l'ordre de 0,02-20 μm . La membrane de PTFE produite par W. L. Gore & Assoc. et vendue sous la marque Gore-Tex a une porosité élevée (90%), perméabilité excellente et une épaisseur de 25 à 75 μm (Gore, 1976). Une autre membrane connue vendue sous la marque Celgard, produite par Celanese Separation Products, est montrée à la Figure 1.13.

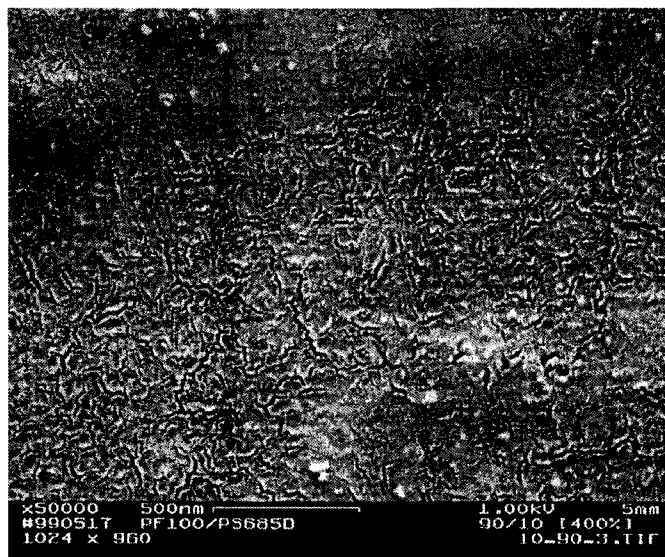
Chandavasud et al. (2001, 2003) et Xanthos et al. (2002) ont produit une membrane microporeuse à partir d'un mélange immiscible de PP/PS (avec et sans compatibilisant) par mélange à l'état fondu et étirement post-extrusion. Le film non poreux a été soumis à l'étirage uniaxial à la température d'environ 100°C et jusqu'à 500% de déformation. Les domaines de la phase mineure agissent comme centres de contraintes en augmentant la contrainte locale et facilitent ainsi la formation de micro-craquelures durant l'étirement. La taille, la distribution de la taille et la forme de la phase dispersée déterminent la

microstructure de la membrane. La porosité créée est de l'ordre de 10 nm suggérant une applicabilité en ultrafiltration (UF).



0.2 μm

Figure 1.13 Membrane de PP (Celgard) produite par étirement (Baker et al., 1991).



(a)



(b)

Figure1.14 Film microporeux de 90PP/10PS. (a) surface du film; (b) coupe (Chandavasud et al., 2001).

1.2.5 Méthodes de préparation des membranes microporeuses asymétriques

En ce qui concerne les applications industrielles, les membranes asymétriques sont beaucoup plus utilisées que les membranes symétriques en raison d'un flux plus efficace à travers la membrane. Les membranes asymétriques sont caractérisées par une couche filtrante mince ($<1\mu\text{m}$) microporeuse ou dense supportée par une base plus épaisse et plus grossière en terme de porosité. La structure asymétrique n'était pas reconnue jusqu'à ce que Loeb et Sourirajan ont préparé la première membrane asymétrique, à flux élevé, utilisée en osmose inverse (OR) (Baker et al., 1991; Matsuura, 1994). La principale technique de production de membranes asymétriques est connue sous le nom de séparation de phases. Cette technique est basée sur la précipitation d'une solution de polymère (ou mélange de polymères) en deux phases : une phase solide riche en polymère qui forme la matrice de la membrane et une phase liquide pauvre en polymère qui forme les pores. La précipitation est induite par évaporation du solvant, par immersion dans un non solvant ou thermiquement. D'autres techniques permettent de produire des membranes asymétriques : la déposition d'une couche sélective sur un support très poreuse (membranes composites); polymérisation par plasma; traitements de surface. La technique décrite dans cette section sera la séparation de phases.

1.2.5.1 Séparation de phases induite par évaporation à l'air

La précipitation par évaporation dans une atmosphère contrôlée est la technique la plus ancienne, le premier brevet datant de 1922 (Zeman et Zydney, 1996). Cette technique utilise une solution de polymère dissout dans un mélange de solvant approprié volatil (par exemple du chlorure de méthylène) et un non solvant moins volatil (de l'eau ou de l'alcool) (Baker et al., 1991). La solution est étalée sur un support en verre. Ensuite, le solvant volatil s'évapore et la solution devient riche en non solvant. Le polymère précipite, formant ainsi la structure de la membrane. La surface exposée à l'atmosphère précipite rapidement par démixtion spinodale, formant la couche (peau) de membrane asymétrique. Quelques facteurs influencent la porosité et la taille de pores :

- l'augmentation de la quantité du non solvant ou la diminution de la concentration du polymère augmente la porosité;
- si le non solvant est partiellement miscible avec le polymère, l'évaporation de solvant est empêchée, et le film obtenu semble plutôt dense que microporeux.

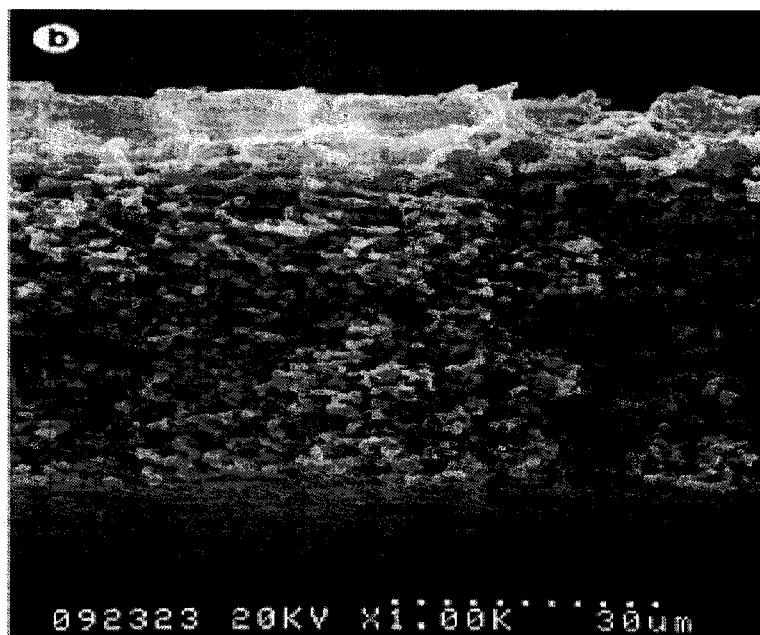


Figure 1.15 Coupe d'une membrane préparée à partir d'une solution d'EVAL à 35⁰C.
(Young et al, 2002)

1.2.5.2 Séparation de phases induite par immersion dans un non solvant (la technique Loeb-Sourirajan)

Cette méthode est la plus répandue et elle a été mise au point pour la première fois par Loeb et Sourirajan. La membrane est formée d'acétate de cellulose et la machine utilisée est illustrée schématiquement à la Figure 1.16.

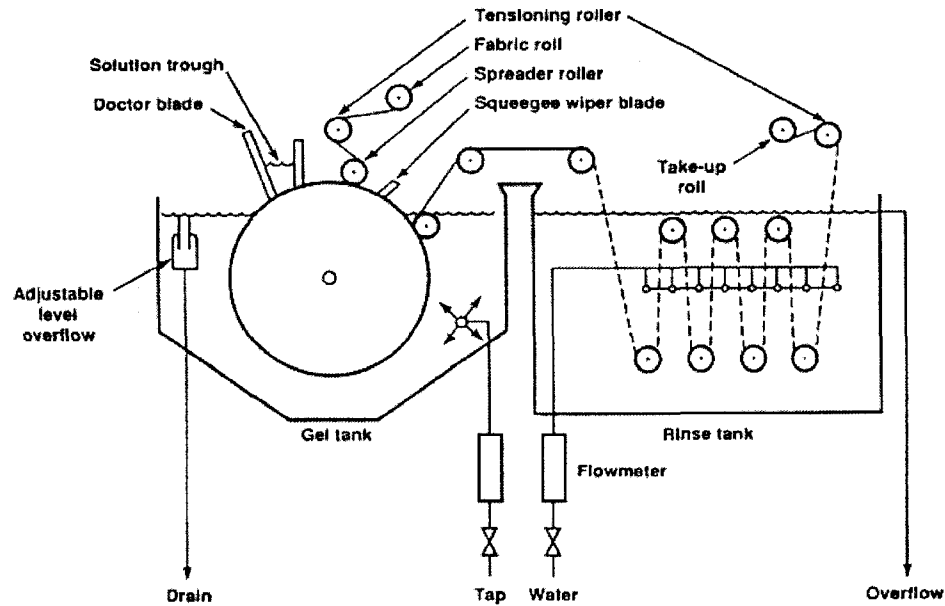


Figure 1.16 Représentation schématique de la machine Loeb-Sourirajan (Baker et al., 1991).

Loeb et Sourirajan ont préparé une solution polymère ayant la composition suivante (pourcentage massique) (Matsuura, 1994) : 22,2 % d'acétate de cellulose, 66,7 % d'acétone, 10% d'eau, 1,1% de perchlorate de magnésium. Le film est étalé sur un rouleau dans un bain d'eau froide (de 0 à -10°C). La surface du film est précipitée rapidement par l'eau en formant une peau permselective très mince (de 0,1 à 1 μm). La peau réduit l'entrée de l'eau dans la couche inférieure et ainsi la vitesse de précipitation est diminuée, formant un support plus poreux. La membrane a été préparée initialement dans le but de dessaler l'eau de mer par osmose inverse. Plus tard, d'autres chercheurs

ont adapté cette technique de production de membranes pour d'autres applications, telles que l'ultrafiltration et la séparation de gaz.

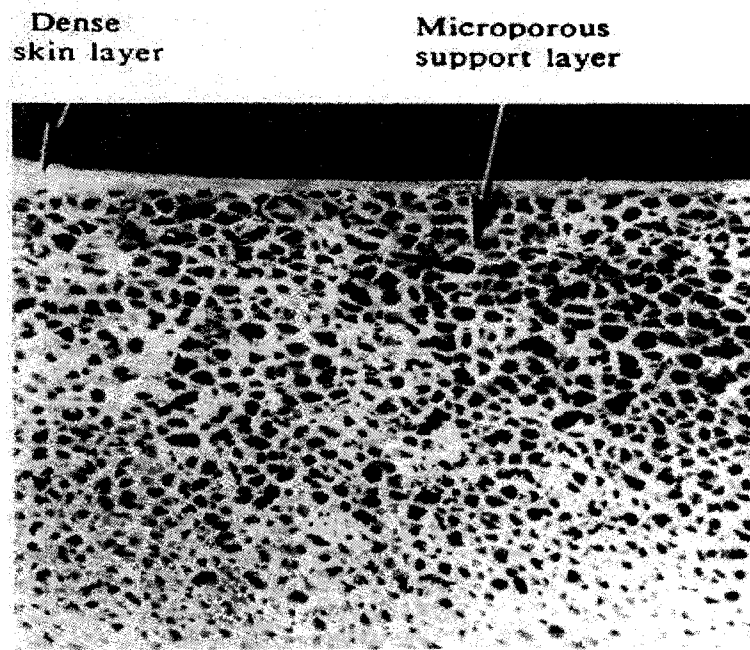


Figure 1.17 Coupe d'une membrane asymétrique d'acétate de cellulose (Loeb-Sourirajan) produite par l'immersion d'une solution dans un bain d'eau (Baker et al., 1991).

1.2.5.3 Séparation de phases induite thermiquement (SPIT)

Le processus de séparation de phases induite thermiquement (SPIT) est souvent utilisé en industrie afin de produire des membranes microporeuses de polymères (Matsuyama et al., 2002). Le SPIT consiste en cinq étapes principales (Ramaswamy et al., 2002) :

1. Mélanger un polymère à l'état fondu avec un diluant (généralement de l'huile) à haut point d'ébullition et à basse masse moléculaire. La température du processus est proche du point de fusion du polymère;
2. Étaler la solution dans la forme désirée;
3. Séparation de phases induite par refroidissement;
4. Extraction du diluant par échange de solvant;
5. Séchage de la membrane jusqu'à un poids constant.

La séparation de phases pendant le processus de SPIT peut avoir lieu via la démixtion liquide-liquide ou solide-liquide dépendant de la composition initiale de la solution polymère (Figure 1.18). La démixtion liquide-liquide peut progresser via nucléation et croissance entre les limites binodale-spinodale, créant une structure cellulaire, tandis que la démixtion spinodale peut avoir lieu par un refroidissement rapide dans la région en dessous de la limite de spinodale, donnant une structure « en dentelle » (réseau fibrillaire) (Ramaswamy et al., 2002). Les mêmes types de morphologie ont été observés également par Matsuyama et al. (2002), qui ont étudié l'effet de la masse moléculaire du polypropylène sur la formation d'une membrane poreuse via SPIT (voir la Figure 1.19).

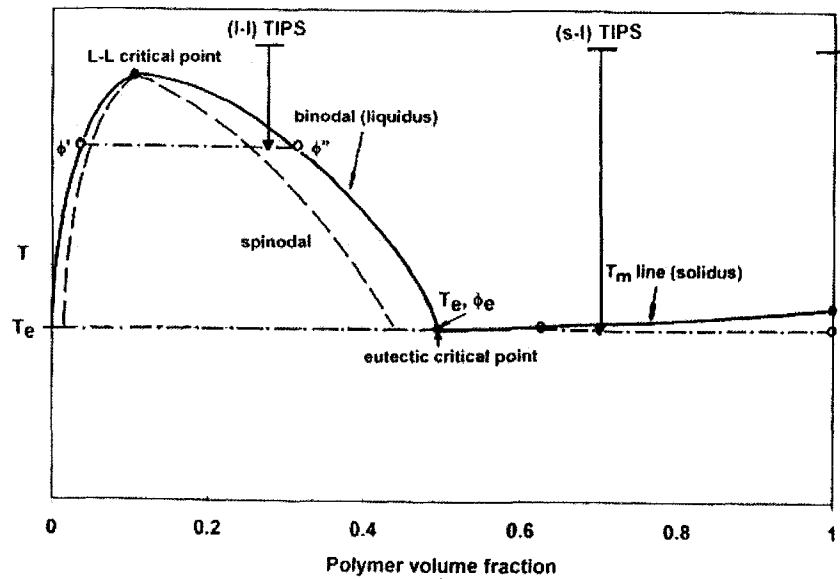


Figure 1.18 Le diagramme de phase (l'équilibre température-concentration du polymère) pour un polymère semicristallin applicable à SPIT (Zeman et Zydney, 1996).

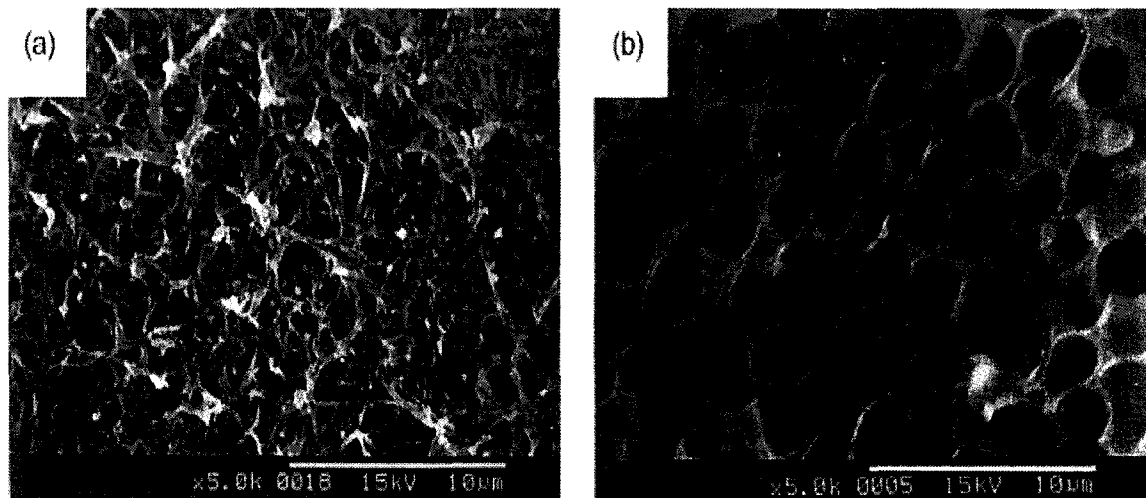


Figure 1.19 Coupe d'une membrane de polypropylène isotactique. (a) $M_w = 580000$; (b) $M_w = 12000$ (Matsuyama et al., 2002).

1.2.6 Méthodes de caractérisation des membranes

Les processus industriels peuvent couvrir un éventail de problèmes de séparation, une membrane spécifique étant exigée pour chaque problème. Les membranes peuvent être très différentes en structure et beaucoup d'essais ont été faits afin de trouver une corrélation entre la structure d'une membrane et le phénomène de transport. La compréhension des problèmes de séparation donne la possibilité de prédire quelle sorte de structure est convenable pour une certaine séparation (Mulder, 1991). La caractérisation d'une membrane est un moyen de relier les propriétés structurales à une certaine classe de membranes pour envisager une application particulière. Généralement, une membrane est caractérisée en fonction de la taille des pores, « molecular weight cut-off », la porosité, l'épaisseur, la symétrie, la cristallinité etc. (Scott, 1999). Quelques méthodes de caractérisation sont décrites brièvement ci-dessous.

1.2.6.1 Microscopie électronique

Deux techniques peuvent être distinguées : microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique en transmission (MET). Habituellement, la microscopie est utilisée pour caractériser les membranes en microfiltration. La technique de MEB permet d'observer la morphologie de la surface ainsi que la morphologie de la coupe d'une membrane. Ainsi, en utilisant les images de MEB, on peut estimer la porosité et la distribution de la taille de pores. Le MET a une résolution plus haute que le MEB (0,2

nm) mais la préparation des échantillons est très difficile dans le cas des membranes (Scott, 1999).

1.2.6.2 Point de bulle et transport de gaz

Le point de bulle est la méthode la plus utilisée pour caractériser une certaine membrane ainsi que l'intégrité de celle-ci. La méthode permet de mesurer la taille maximale des pores. Le test est basé sur le fait que la pression requise pour forcer une bulle d'air à travers un trou est inversement proportionnelle à la taille du pore (trou) (Scott, 1999). La relation théorique entre la pression du point de bulle et la taille du pore est donnée par la loi de Poiseuille (ou l'équation de Laplace) pour les tubes capillaires. La méthode est généralement utilisée pour les membranes en microfiltration et elle est décrite dans la section *Experimental* du chapitre 2.

1.2.6.3 La méthode utilisant du mercure (Mulder, 1991)

Cette méthode est une variante de la méthode du point de bulle. Le mercure est forcé de traverser une membrane sèche et le volume de mercure qui passe est calculé à chaque pression. L'angle de contact du mercure est plus grand que 90^0 , donc $\cos\theta$ prend des valeurs négatives et l'équation de Laplace (l'équation 2.2) devient :

$$r_p = - 2\gamma \cos\theta / P \quad (1.30)$$

Généralement, l'angle de contact du mercure avec les polymères est $141,3^\circ$ et la tension de surface mercure/air est de $0,48 \text{ N/m}$. Ainsi, l'équation 1.30 devient :

$$r_p = 4792 / P \quad (1.31)$$

où r_p est exprimé en [nm] est P en [bar].

À des pressions basses, ce sont les pores de plus grand diamètre qui seront remplis par le mercure. À mesure qu'on augmente la pression, les pores plus petits seront remplis par le mercure selon l'équation 1.31. Lorsque tous les pores sont remplis, on atteint une valeur maximale d'intrusion. La figure 1.20 illustre la dépendance volume-pression. Étant donné que chaque pression est reliée à un certain diamètre de pore (en fait, le diamètre de l'entrée du pore), il est possible de déduire la distribution de la taille de pores en utilisant la courbe montrée à la Figure 1.20.

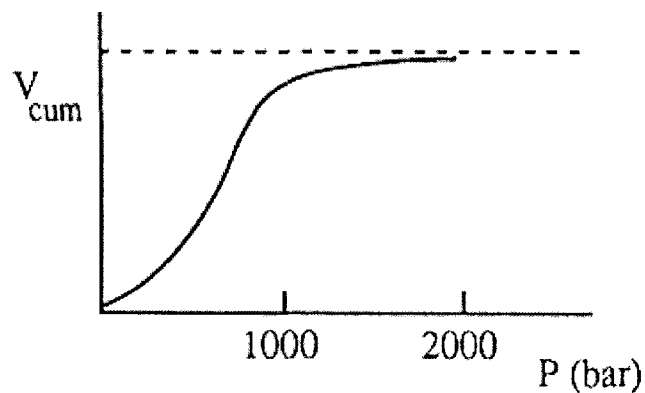


Figure 1.20 Représentation schématique de la dépendance volume cumulative/pression (Mulder, 1991).

Comme les équations supposent une morphologie seulement formée de pores capillaires, les relations ont besoin d'une constante de morphologie. Un désavantage de cette technique est dû au fait que le remplissage des petits pores requière de hautes pressions. Celles-ci peuvent favoriser la création de nouveaux pores pendant l'essai, et les résultats ainsi obtenus ne sont pas toujours exacts. D'autre part, la méthode mesure autant les pores actifs que non actifs, c'est à dire les pores qui ne participent pas au processus de filtration.

1.2.6.4 Le test de perméabilité

La taille des pores peut être déterminée en utilisant une forme de l'équation de Hagen-Poiseuille (Mulder, 1991) :

$$J = \frac{\varepsilon r^2}{8\eta\tau} \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (1.32)$$

où J est le flux de liquide à travers la membrane, ΔP , la différence de pression, Δx , l'épaisseur de la membrane, r est le rayon du pore, ε est la porosité de la membrane ($\varepsilon = n\pi r^2$), η , la viscosité du liquide, τ est le facteur de tortuosité.

Pour un pore cylindrique idéal, lorsque la membrane devient mouillée à une pression minimale, le flux et la différence de pression ont une interdépendance linéaire. Cette linéarité va donner la taille des pores (ou la taille moyenne des pores) (Scott, 1999). Pour

une membrane réelle ayant une distribution non uniforme, au-delà de la pression minimale (pour laquelle les pores plus grands deviennent perméables) les pores de plus en plus petits deviennent perméables. Finalement, on obtient une variation non linéaire du flux avec la pression, jusqu'à une pression maximale où tous les pores sont perméables. Cette partie de la courbe est caractéristique de la distribution de la taille des pores.

1.2.6.5 Adsorption-désorption de gaz (Mulder, 1991)

La méthode est utilisée pour les membranes en ultrafiltration. L'isotherme d'adsorption et de désorption d'un gaz inerte est déterminée en fonction de la pression relative $p_{rel} = p/p_0$ (le rapport entre la pression appliquée et la pression de saturation). Le gaz d'adsorption le plus souvent utilisé est l'azote et les expériences sont effectuées à la température d'ébullition de l'azote liquide et à une pression d'un bar. Lors de l'adsorption, à une certaine pression minimale, les pores les plus petits seront remplis avec l'azote liquide. À mesure qu'on augmente la pression, les pores de plus en plus grands seront remplis. À une pression proche de la pression de saturation, tous les pores sont remplis et le volume total des pores est alors déterminé par la quantité de gaz adsorbé. La désorption survient lors de la diminution de la pression à partir de la pression de saturation. La courbe de désorption n'est généralement pas identique à celle d'adsorption et un effet d'hystérésis peut être observé. L'explication est que la condensation capillaire (et l'évaporation) a lieu différemment pendant l'adsorption et la

désorption. Puisque le liquide dans les pores prend la forme de ménisque concave, l'azote s'évapore à des pressions relatives basses, dues au fait que la pression de vapeur du liquide est réduite. La diminution de la pression de vapeur pour un capillaire de rayon r est donnée par l'équation de Kelvin :

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma\mathcal{V}}{rkRT} \cos \theta \quad (1.33)$$

et $\cos \theta = 1$.

Cette équation peut être simplifiée pour le processus d'adsorption-désorption comme suit:

$$r_k = -\frac{4,1}{\log \frac{p}{p_0}} \quad (1.34)$$

et le rayon du pore est calculé par :

$$r_p = r_k + t \quad (1.35)$$

avec t qui représente l'épaisseur de la couche de vapeurs adsorbées dans les pores, r_k le rayon du Kelvin et r_p le rayon du pore. L'épaisseur t peut être estimée en utilisant la courbe de calibration.

CHAPITRE 2

THIN-FILM MEMBRANES DERIVED FROM CO-CONTINUOUS POLYMERS BLENDS: PREPARATION AND PERFORMANCE

Depuis quelques années, les mélanges de polymères immiscibles sont de plus en plus étudiés en vue de leur applicabilité à la préparation de membranes microporeuses. Les efforts sont concentrés surtout sur les techniques de séparation de phases qui concernent les solutions polymères / solvant ou les systèmes polymères / huiles. La porosité créée par cette technique est constituée de chemins continus développés lors de l'évaporation/extraction du solvant/huile. Dans ce cas, le concept de continuité est utilisé seulement du point de vue de la composition : les propriétés de transport dans le processus de séparation membranaire peuvent être contrôlées par l'ajustement du rapport de composition des composants polymères.

La section suivante est rédigée en anglais sous la forme d'un article intégré. Les travaux présentés portent sur la possibilité de trouver une alternative plus simple que la technique de séparation de phases et qui offre la possibilité de contrôler la porosité par le contrôle de la morphologie co-continue développée pendant la mise en œuvre de mélanges de polymères immiscibles par voie fondue. Des équipements classiques de mise en œuvre sont utilisés, tels que le mélangeur interne et l'extrudeuse bi-vis. Les systèmes étudiés sont PEHD/PS et PEHD/PC. L'article présenté s'articule autour de l'étude de la préparation de membranes microporeuses par deux approches. Dans le

premier cas, le développement de la porosité est réalisé en extrayant l'une des phases du mélange PEHD/PS avec un solvant sélectif. La deuxième approche est une variante sans solvant de la première : dans ce cas, la membrane microporeuse est produite par étirement uniaxial ou biaxial d'un film de PEHD/PC. Il est démontré que les membranes obtenues par ces deux techniques font preuve d'un potentiel important pour des applications de séparation.

Thin-Film Membranes Derived from Co-Continuous Polymer Blends: Preparation and Performance

Danut Riscanu and Basil D. Favis¹

Centre de Recherche Appliqué Sur les Polymères (CRASP). Département de Génie Chimique, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079 Station Centre-Ville Montréal, QC, Canada, H3C 3A7

Chaoyang Feng and Takeshi Matsuura

Industrial Membranes Research Institute, Department of Chemical Engineering, University of Ottawa

2.1 Abstract

Two approaches for preparing thin-film membranes from immiscible cocontinuous polymer blends are presented. The first technique results in a microporous membrane material of high void volume and involves the melt blending of co-continuous polymer blends followed by the selective extraction of one of the phases. In that case, the pore size is defined by the phase size of one of the phases in the blend and hence composition, interfacial tension, viscosity ratio and other parameters influencing phase morphology can be used to control porosity. The blend system studied is high density polyethylene/polystyrene compatibilized with SEBS (styrene-ethylene-butylene-styrene) triblock copolymer. Both symmetric and asymmetric type membranes can be obtained. The symmetric membrane demonstrates porosity ranging from 0.08 to 0.23

¹ Corresponding author. Tel: 1-514-340-4711#4527, Fax: 1-514-340-4159, E-mail: favis@chimie.polymtl.ca

microns. It is shown that extraction time can be used to develop asymmetry in the membrane and the effects of extraction time on the morphology, pore size distribution and performance are presented. High flux values and apparent rejection factors estimated from permeability testing indicate that these materials could have potential in a variety of membrane applications.

The second technique results in a membrane of very low void volume and uses a solventless approach. An immiscible co-continuous blend of high interfacial tension compatibilized at different levels by a weak interfacial modifier is prepared by melt mixing and extrusion through a sheet die. Microporosity in the bulk of the material is generated in-situ during cooling by this approach. The thin sheet is then subjected to uniaxial or biaxial cold stretching to develop surface porosity. This technique exploits interfacial debonding and the weak interface of the co-continuous morphology acts as a template to guide the direction of porosity development. Highly percolated membranes of polycarbonate and high density polyethylene with SEBS were prepared. These membranes possess pore sizes in the range of 100 nm and are of very low void volume. Oxygen permeation tests, carried out under atmospheric pressure, demonstrate a dramatic increase in oxygen flux from 1378 $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{day}$ (non-stretched 50PE/50PC/15SEBS sample) to 106270 $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{day}$ (biaxially stretched sample). The results indicate that they could have potential as breathable barrier type materials. The effects of draw ratio on the permeation values are presented.

Keywords: Co-continuous polymer blends; Melt processing; Nanoporous membrane

2.2 Introduction

Polymers and polymer blends are the most often used materials to produce porous membranes. These kinds of membranes find a wide application in various separation processes, such as membrane gas separation, pervaporation, reverse osmosis, ultrafiltration, and microfiltration depending on the pore size [1].

A wide variety of methods exist to prepare polymer membranes [1]. The most widely used approach is the preparation of membranes using casting techniques with three main technologies: air, immersion and melt casting [2]. The casting technique takes the polymer through complex polymer-solvent phase separation processes. Using the phase inversion technique, cellulose acetate membranes, developed by Loeb and Sourirajan for the purpose of seawater desalination, were the first successful reverse osmosis polymer membranes [1]. Although this approach is widely used, the control of binodal and spinodal type morphologies is highly complex due to the non-equilibrium nature of the phase separation process. A frozen-in, phase separated material is obtained. Such systems are sensitive to χ parameters, temperatures, nature of nonsolvents, as well as to changes in concentration and molecular weight.

Another method to create pores is the track-etching process originally developed by General Electric Co. in the late 1960s [2]. In the original approach the process uses thin polymeric films of polycarbonate, poly (ethylene téréphthalate) or polyimide. Tracking is produced by the irradiation process and the membrane is passed through an etch

solution bath. This bath typically contains a hot NaOH solution or H_2O_2 which converts the tracks into cylindrical pores. Morphology control is obtained by controlling both the time of irradiation and the time of etching.

A solventless technique to producing polymer membranes involves the mechanical stretching of a semicrystalline polymer extruded film in uniaxial (usually in the transverse direction) or biaxial modes. In this way, microporous membranes from polyethylene (PE), polypropylene (PP)(CelgardTM), and polytetrafluoroethylene (PTFE) (GoreTexTM) have been produced [3-6]. These treatments produce openings in the film in the form of slits or fissures in the range of 0.02-20 μm .

Microporous membranes with pore sizes ranging from 2 to 25 nm were produced by Chandavasu et al. [7] and Xanthos et al. [8] from immiscible blends (polypropylene matrix) via melt processing and post-extrusion treatments. The blends are of a matrix-dispersed phase type morphology with a concentration of the minor phase (polystyrene or polyethylene terephthalate) not exceeding 15%. The dispersed phase domains of the minor component act as stress concentrators enhancing the local stress within the blend microstructure and result in the formation of microcracks upon stretching.

The study of polymer blends today is arguably the most active area of polymer research. Polymer blends are physical mixtures of structurally different homo or copolymers.

Mixing two or more polymers is a well-established route to achieve better physical, mechanical and other properties without the need to synthesize new polymer.

Most polymers are mutually immiscible from the thermodynamic standpoint because of their high molecular weights [9], since the entropic contribution to the free energy of mixing is negligible. Thus, they will form multiphase structures. Two major categories of morphologies are possible: a dispersed phase/matrix or a co-continuous morphology [10]. Co-continuity or dual-phase continuity is defined as the morphological state which exists when both immiscible components are fully continuous throughout the blend system. Solvent extraction of one of the components of a co-continuous blend results by definition in 100% removal of that particular phase [11]. Although thousands of papers have been published on matrix/dispersed phase blend structures, less than 100 papers have been devoted to the study of co-continuity and it has recently become the subject of intense study.

Most of the work on co-continuous blends are related to the study of the various factors (viscosity ratio, elasticity ratio) influencing the position of the region of dual phase continuity. Very little work however has been published on controlling the scale of the co-continuous microstructure. Recent work done by our group [10-16], which forms the basis for the present study, exploited polymer-polymer immiscibility and the ability to control the cocontinuous morphology located at the phase inversion region. In that morphology both phases are fully continuous throughout the sample. It was found that

by controlling a variety of parameters, microporous substrates can be produced. In a recent paper, Li et al. [10] examined the role of the interface on continuity development for PE/PS system. They have proposed a mechanism for the formation of dual-phase continuity based on droplet and fiber lifetimes during melt mixing. Three types of interfaces were examined. The continuity formation mechanism by fiber-fiber or droplet-droplet coalescence has strong influence on both the scale of the cocontinuous microstructure and the concentration range of continuity. It was shown that the pore sizes in those systems could be controlled from 0.3 to 6.3 μm . In another study [14] it was demonstrated that the morphology of a 50PE/50PS blend maintains continuity but coarsened significantly upon static annealing at 200⁰C. An annealing time of 75 min. results in a 25 fold increase of the phase diameter of this blend. Recently, Sarazin et al. [15, 16] have studied poly(L-lactide)/polystyrene immiscible blends for biomedical applications. The microstructure and the region of dual-phase continuity were examined for binary and compatibilized PLLA/PS blends prepared by melt mixing. It was demonstrated that highly percolated blends exist from 40 to 75% PS and 40 to 60% PS for the binary and compatibilized blends, respectively. Extraction of the PS phase was found to be a route to generating completely interconnected porosity in poly(L-lactide) materials of highly controlled morphologies (pore size, void volume).

The objective of this work is to explore the potential of melt processed co-continuous immiscible polymer blends as an approach to developing novel polymer membrane materials. The intent of this paper is to build on our previous work relating to

microporosity development by solvent extraction by considering the case of thin membrane like films and the influence of extraction time. In addition this paper will consider the possibility of a solventless approach to membrane preparation.

2.3 Experimental

2.3.1 Materials

Two grades of high density polyethylene, designated as PE 1 (low viscosity) and PE 2 (high viscosity) and polystyrene (PS) were purchased from Dow Chemical Canada and Nova Chemicals Canada, respectively. The polycarbonate (PC) was obtained from Bayer USA and the styrene-ethylene-butylene-styrene triblock copolymers (SEBS) from Shell USA. A small amount (0.2 wt%) of Irganox 1010 antioxidant from Ciba Geigy was added to the mixture to reduce the thermal degradation of polyethylene. Some properties of these materials are given in Table 2.1. Prior to blending, all components were dried in an oven overnight (PE and PS at 50⁰C, while PC at 120⁰C).

2.3.2 Rheological characterization

The rheological characterization of the pure materials was carried out using a Rheometric Scientific constant stress rheometer (SR 5000). The experiments were performed in parallel-plate geometry under a nitrogen atmosphere at 200⁰C for PE 1 and PS, and 250⁰C for PE 2 and PC respectively. An oscillation mode of 0.1 and 30 Hz was used to test the thermal stability of the pure materials. The region of the linear

viscoelasticity was evaluated in a stress sweep mode (frequency scans were performed at 5% deformation). The dynamic mode was used to measure the complex viscosity as a function of frequency. The samples were disks of 2.5cm diameter and about 0.2cm thickness.

Table 2.1 Characteristics of pure materials.

Polymer	Company	Mw ^b (x 10 ⁻³ g/mol)	Melt index ^a (g/10min)	Density ^b at 200 ^o C (g/cm ³)	Density ^b at 250 ^o C (g/cm ³)
HDPE 1	Dow	79	4	0.754	0.710
HDPE 2	Nova	194	0.41	0.754	0.710
PS	Dow	289.8	14	0.969	-
PC	Bayer	20.45 ^a	39.5	-	1.040
SEBS	Shell	S=7.5 EB=35	-	0.820	-

^a Obtained from suppliers

^b Obtained from previous work

S = styrene

EB = ethylene butylene

2.3.3 Melt processing

Two melt processing techniques were used: blending by an internal mixer followed by compression molding (discontinuous process) and extrusion (continuous process).

2.3.3.1 Internal mixer

PE1/PS/SEBS blends were prepared via melt blending using a Haake Rheocord 90 internal mixer equipped with a 72 cm³ chamber and Banbury rotors. Prior to blending, all components were dry mixed and 0.2% of Irganox 1010 was added. The granule

all components were dry mixed and 0.2% of Irganox 1010 was added. The granule mixture was added into the internal mixer (one step mixing). The calculated volume of the blend was 50 cm^3 , based on the density of the pure materials at 200°C . This allows an optimum material interchange and minimizes stagnant areas in the mixer center due to overfilling [17]. The process conditions were: temperature at 200°C and the mixing time 5 min. The rotor speed was 50 rpm and the chamber was purged with dry nitrogen. After mixing the blends were quenched in liquid nitrogen in order to freeze-in the morphology. The resulting samples were compression moulded into sheet (10x10 cm) at the same temperature as mixing.

2.3.3.2 Extrusion

The PE2/PC/SEBS precursor films were obtained by melt compounding in a Leistritz LSM 30 intermeshing co-rotating twin-screw extruder (screw diameter- 25mm) followed by Killion calendaring. This allows for a preparation of the films in a one-step process. The screw configuration and the codes for the transport elements and kneading blocks are given elsewhere [12]. The opening of the 203 mm flat sheet die was set at 0.2 mm and a Killion calendar was used to collect the thin film. In order to decrease the initial phase orientation in the machine direction, the extrusion take-off system was connected with a hot water bath which maintains the fluid circulated through the rolls at 70°C . For these blends the processing conditions were: melt temperature 250°C , screw revolution speed 100 rpm, weight flow rate 65 g/min, roller casting speed 195 cm/min. Prior to

mixing, the PC pellets were dried overnight in an oven at 120⁰C, while PE2 and SEBS were dried under vacuum 24 hours at 50⁰C. The mass of the dry mixture is based on the density of pure materials at 250⁰C.

2.3.4 Membrane preparation

2.3.4.1 Selective extraction for high void volume membranes

PE1/PS/SEBS sheets from compression molding (10/10 cm), with a thickness ranging from 0.3 to 0.35 mm, were subjected to a selective extraction of PS/SEBS components. The extraction was carried out at room temperature by mechanical agitation and the solvent used was THF (tetrahydrofuran). The resulting porous materials are asymmetrical membranes, with the pore size defined by the phase size of PS in the blend. In order to induce different levels of asymmetry as well as different pore size distributions, the time of extraction was varied from 40min to 3 days. After extraction the membranes were dried under vacuum at 50⁰C for 2 days and then were characterized by methods described below.

2.3.4.2 Post-extrusion cold stretching for low void volume membranes

The PE2/PC/SEBS membranes were prepared from the extrusion film by a series of post-extrusion cold stretching treatments. The stretching test was carried out with an Instron Mechanical Tester at room temperature. The films were cut in a rectangular

shape and biaxially drawn at a constant rate ranging from 2.5 to 10 mm/min. In this case, the porous material is obtained by exploiting poor adhesion between the phases through the formation of voids at the interface.

2.3.5 Membrane characterization

2.3.5.1 Morphological analysis by scanning electron microscopy

Both surface and the bulk morphology were investigated using a JEOL JSM 840 scanning electron microscope. The surface of the membrane was studied directly, whereas the bulk morphology was determined after the specimens were microtomed under liquid nitrogen to create a smooth surface. The microtome was a Leica-Jung RM 2065 equipped with a glass knife. In order to enhance the electrical conductivity, the membrane surface and the microtomed surface were coated with gold/palladium alloy.

2.3.5.2 Bubble point and gas permeation

The method used to measure the pore size and pore size distribution of the membranes made by extraction was the *bubble point & gas permeation* technique which is the most widely used test method for MF membranes. The “bubble point” is the minimum pressure required to displace the liquid agent from the largest pores. The main test is divided into two sub-tests. The first is the water permeation (or other liquid, usually alcohol). The tested membrane is clamped in a special holder (sealed tight with rubber

O-rings) and the static cell is filled with water. Then, compressed air is introduced to the cell to apply progressively increasing pressure and the water is forced through the membrane. The measured flux of water is expected to be proportional to pressure and a linear curve should be obtained from the following equation:

$$f = a \times P \quad (2.1)$$

where f is the permeation flux [L/m^2 hr], a is the slope and P is the pressure [psig].

At the moment that all pores are filled with water, the second sub-test can be initiated. The *bubble point & gas permeation* test uses the same device as above, only using a modified setup. The membrane in the testing cell has still water in the pores from the former test and also a water layer that covers the membrane. The air pressure is applied from the bottom side of the membrane and increased from zero with an increment of 2 or 10 psig. When the pressure difference across the membrane reaches ΔP , the water in the pores of radius r_p is emptied and the air bubbles can be absorbed in the water that is placed on the top of the membrane. The Laplace equation gives the relationship between r_p and ΔP :

$$r_p = 2 \gamma \times \cos\theta / \Delta P \quad (2.2)$$

where r_p is the radius of a capillary shaped pore [m], ΔP is the applied pressure [Pa], γ is the surface tension at the water/air interface (72.3×10^{-3} [N/m]) and θ is the contact angle water/membrane material. The first air flux (“the bubble point”) detected by the bubble flow meter corresponds to the largest pores that were water emptied. Further, an increment in pressure will open smaller pores according to the Laplace equation and $\Delta J = J_{i+1} - J_i$ (increasing effluent flux) can be calculated for each step.

At the highest pressure, when all the pores are water emptied, the gas flow of the wet membrane must be equal to the dry membrane. The method has been briefly described elsewhere [2, 18]. In summary, the bubble point method characterizes the largest *active* pores in the microfiltration membrane. Pore size distributions can be obtained by performing this technique with a stepwise increase of the pressure.

2.3.5.3 Water and solute permeation

The throughput test was carried out using a cross-flow type microfiltration cell at room temperature. The fluxes were determined according to $J = V / A \Delta t$, where J is the flux, A is the effective area of the membrane ($12,56 \text{ cm}^2$ in our case), $V/\Delta t$ is the flow rate of water (or filtrate). The solute permeate samples were collected after 4 hours of testing with the initial feed solution of 200ppm PEO (polyethylene oxide) with $M_w = 4000\text{K}$. The apparent rejection, R , was calculated according to $R = 1 - C_p/C_f$, where C_f and C_p are

the concentration of the total organic carbon (TOC) in the feed and in permeate, respectively.

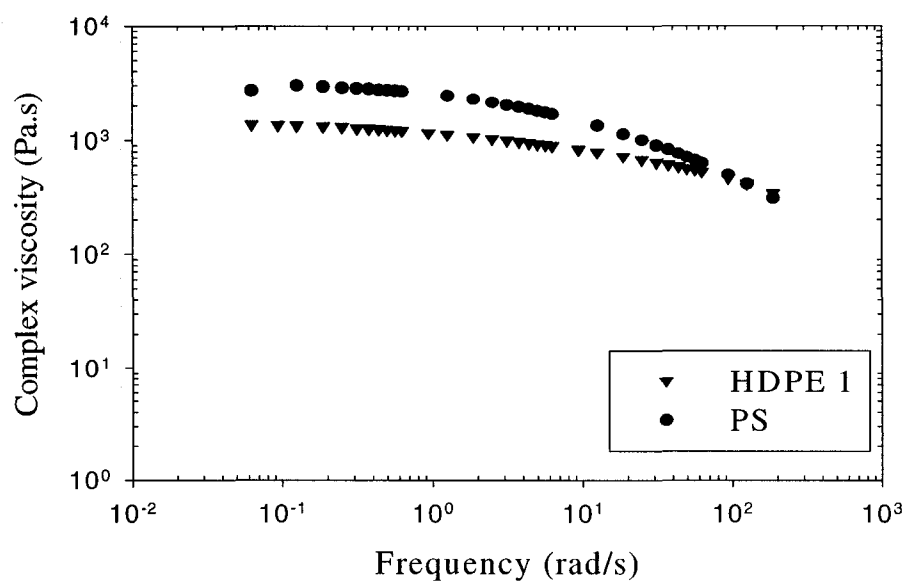
2.3.5.4 Oxygen diffusion

The gas permeability through the membranes produced by post-extrusion stretching was determined under atmospheric pressure using an OX-TRAN model 2/21 from MOCON Co. The oxygen was fed at 20cm³/min, the temperature in the cell was 30⁰C and the RH was 0%. A nitrogen stream was used to transport the permeate (O₂) that diffuses through the membrane to the detector. All the permeation tests were replicated 3 times (with 5-10% difference) and all data from Table 2.4 and 2.5 represent averaged values.

2.4 Results and discussion

2.4.1 Rheology

Fig. 2.1 shows the complex viscosity as a function of frequency for the raw materials used. The pure materials follow the Cox-Merz relation so that the shear rate dependence of the steady state viscosity is equal to the frequency dependence of the linear viscoelastic viscosity [17, 19]. Various material viscosities were examined since viscosity ratio can influence the preferential encapsulation of one phase about another



(a)

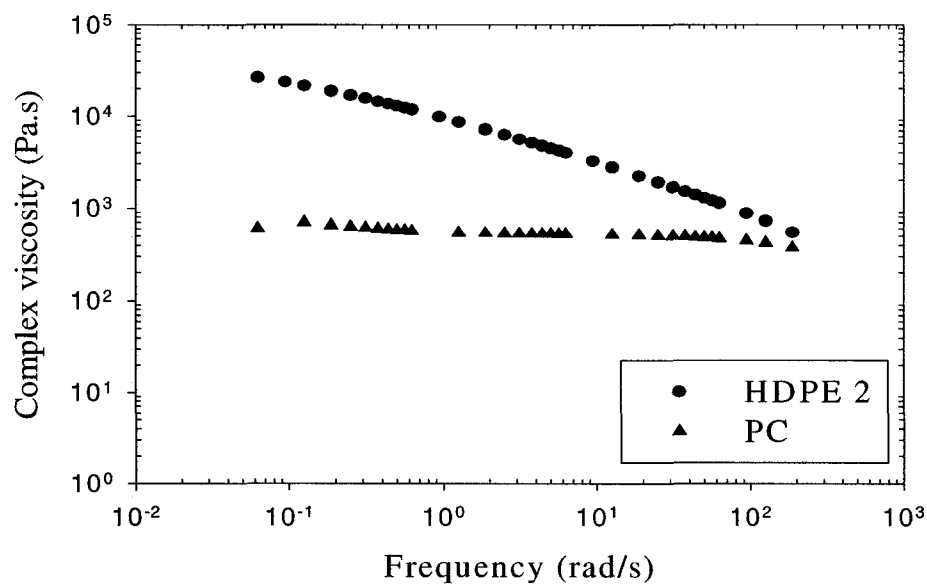


Figure 2.1. Complex viscosity versus frequency for: (a) PE1 and PS at 200°C ; (b) PE2 and PC at 250°C .

and hence the creation of closed cell type structures. It is of course necessary for membrane applications to design open cell materials where the porosity penetrates through the cross section.

2.4.2 High void-volume membranes obtained by selective extraction of the porogen phase from co-continuous polymer blends

A significant amount of work in our laboratory has been devoted to studying dual phase continuity in PE/PS blends and the influence of block copolymer interfacial modifiers on blend morphology [10-14]. At low concentration of one phase, the predominant morphology is a dispersed/matrix type. The further addition of the minor phase will lead to a percolation point. For this particular blend, an interpenetrating structure occurs at a concentration of 50% PS and at this point it becomes difficult to distinguish the dispersed phase from the matrix [11]. Both phases are 100% continuous throughout the bulk and it is essentially a vast network of interpenetrating fiber-like structures [12].

In their study, Mekhilef et al. [14] found that for the PE/PS system the interfacial tension is 5.6 mN/m. Upon addition of 20 parts of the copolymer to the blend this diminishes to 1.1 mN/m. In other work, Li and Favis [11] have determined the effect of copolymer concentration on the co-continuous morphology using the BET technique. They have shown that for the 50PE/50PS blends, a limiting effect of the interfacial modifier occurs at 15% volume fraction of SEBS (based on the PS phase). By adding the interfacial

modifier a significant decrease in the phase size occurs and this is related to both the decrease in interfacial tension as well as to a diminution of coalescence phenomena.

2.4.2.1 Symmetric membranes

HDPE/PS/SEBS co-continuous films were obtained by flat sheet twin-screw extrusion and roller casting. This allows for the preparation of a thin material appropriate for membrane analysis via a one step process. The processing conditions were as follows: melt temperature 195°C, screw revolution speed 100 rpm, weight flow rate 41 g/min. The roller casting speed was set at 185 cm/min. Subsequent selective extraction yields a microporous network. A 32%HDPE/60%PS/8%SEBS composition was studied which is situated in the co-continuity region. Selective extraction of PS and SEBS was carried out with THF and the SEM image of the resulting thin HDPE porous membrane is shown in Figs. 2.2(a) and (b). Since the viscosity of the polyethylene and polystyrene were similar at the shear rate conditions for flow through the die little preferential encapsulation is observed and a symmetric open cell membrane is obtained. Use of a highly efficient interfacial modifier also reduces any skin/core asymmetry effects (Fig. 2.2(b)). A solute permeation test was carried out with a 200 ppm Dextran solution of 2 million molecular weight at 180 psi. A product rate of 18.50 l/(hr.m²) and a solute separation factor of 20.1% were obtained. A bubble point analysis, carried out at 54 psi with isopropanol, demonstrated that the size distribution of the pores ranged from 0.08 to 0.23 microns

with a mean pore diameter of about 0.13 microns (Fig. 2.3). These results are consistent with the SEM observation in Fig. 2.2(a).

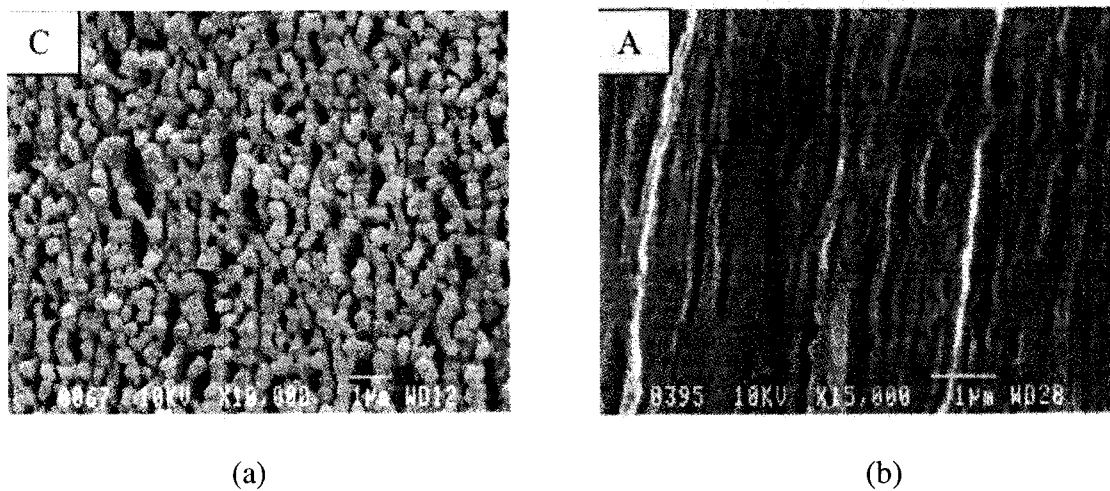


Figure 2.2. SEM micrograph of the symmetric membrane: (a) core (cross section) and (b) surface.

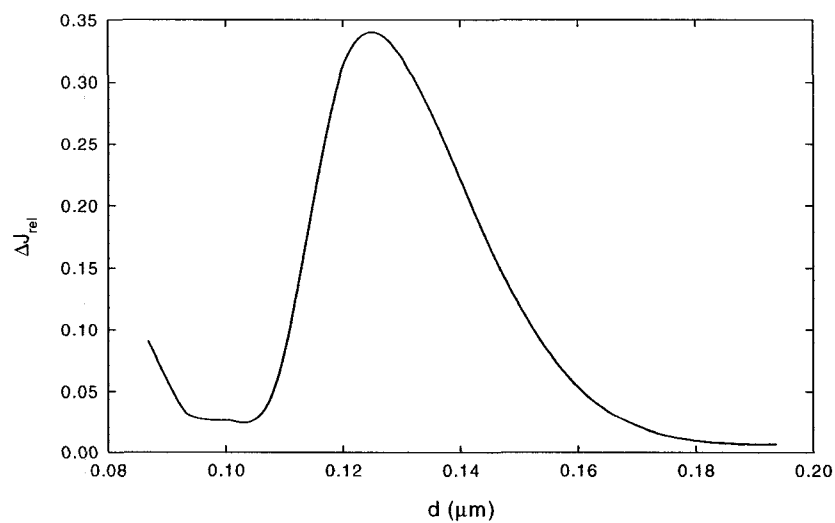


Figure 2.3 Bubble point analysis for the symmetric membrane

2.4.2.2 Asymmetric membranes

The level of continuity in PE1/PS system was calculated by using the solvent dissolution test. Samples of each blend were weighted before and after selective extraction of PS. The continuity of PS is defined as the weight of polystyrene present initially, minus the calculated weight of residual polystyrene after extraction, all divided by the weight of polystyrene present initially [12]. The maximum level of continuity is attained at the 50PE1 / 50PS blend composition (99.09 % of continuity).

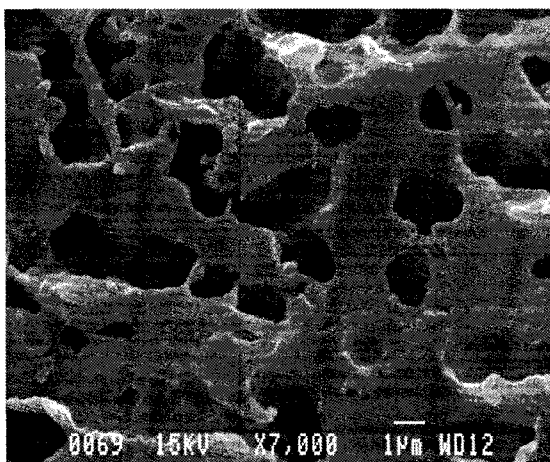
In this part of the work, membranes possessing an asymmetric morphology were prepared. This was achieved by preparing the membranes via melt processing in an internal mixer followed by a compression molding step. Induced flow during compression molding results in a skin/core type morphology where the skin possesses a different structure than the bulk of the material. Sheets of 50PE1/50PS/15SEBS (volume fraction) were produced by compression molding after melt blending.

In order to diminish the dynamic coalescence phenomena during compression molding, the time of the compression molding was reduced the most possible by limiting the annealing time to 1 minute and the pressure application time to 1 minute. The pressure was applied for 15 seconds at 1 and 3 tons/m (applied and released cycle) to avoid air bubble formation in the bulk, and 30 seconds at 6 tons/m to make the final thin sheets of about 0.3-0.35 mm. A metallic frame of 0.25 mm thickness was used in order to diminish the influence of the pressure onto the bulk.

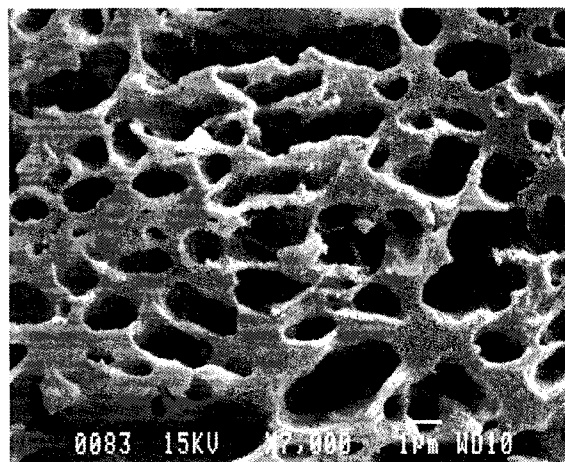
It should be noted that there is a high tendency of HDPE to encapsulate PS during the molding step. This is desired since the objective of this part is to create asymmetry in the membrane. The blend system HDPE1/PS possesses a viscosity ratio that was able to moderate the encapsulation sufficiently such that, although HDPE is still principally present at the surface, PS porosity is also present and an open cell membrane was achieved.

The selective extraction was carried out at room temperature by mechanical agitation. The time of extraction was also varied in order to further accentuate the levels of asymmetry that could be induced in the membrane. Fig. 2.4 shows the morphology development during the extraction. The PS and SEBS were extracted from the blend Fig. 2.4(a) shows a dispersed porosity developed during the first 40 min of extraction. With increasing time of extraction, more pores are developed and the porosity volume in the bulk increases also.

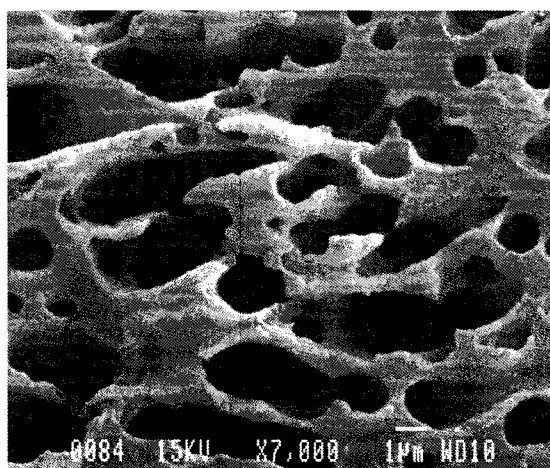
It appears that the solvent first extracts the core of the porogen phase and then works its way out laterally until all the phase is extracted. Hence, it is expected that the mean pores diameter will increase with the time of extraction and will reach a maximum when all the PS and SEBS components are fully extracted from the membrane. Fig. 2.4(c) shows a decreasing number of pores with an increasing mean diameter at 4 hours of extraction. Finally, Fig. 2.4(d) shows the 3 days extraction time membrane morphology with the maximum mean diameter when all the PS/SEBS was extracted.



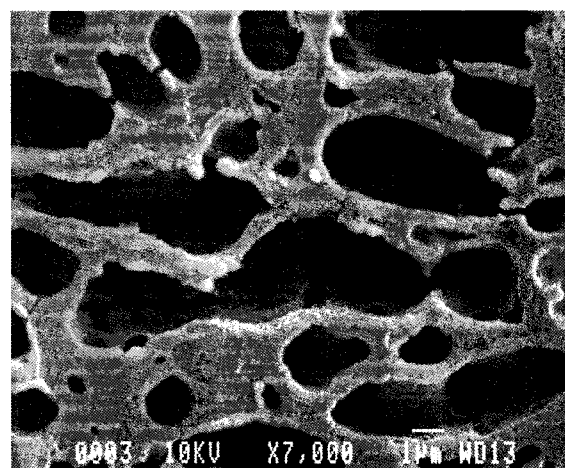
(a)



(b)



(c)



(d)

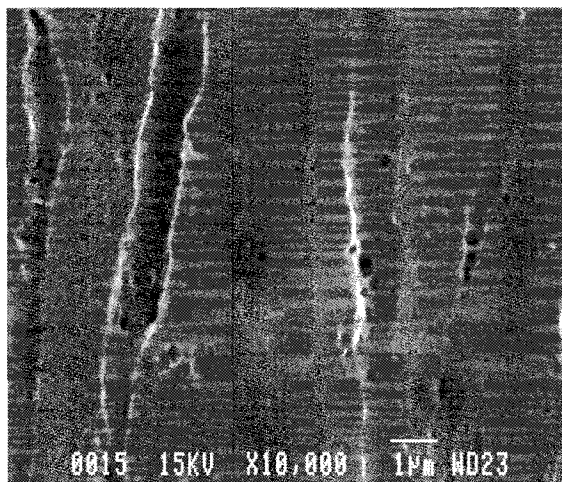
Figure 2.4. Cross section of the core of the extracted membranes. Time of extraction:

(a) 40min; (b) 2h; (c) 4h; (d) 3 days

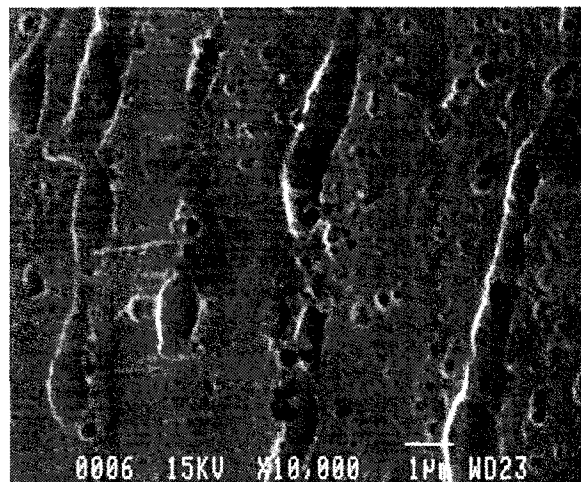
The membrane thickness in this case was about 0.35mm. Obviously the time of extraction will have to take into consideration the thickness of the membrane. The SEM surface images can be seen in Fig. 2.5. When the extraction time is more than 1 hour, an increase in porosity is observed and the morphology becomes an “open cell” type.

Furthermore, the SEM images of the surface and of the bulk demonstrate clearly a membrane of asymmetric nature. This kind of membrane possesses high volume porosity in the bulk compared with the more dense skin layer. For the asymmetric membranes, the surface layer generally performs the separation and is the principal barrier to flow through the membrane. The more open porous bulk provides mechanical strength with low resistance to the fluid flow. These observations will be shown to be consistent with the *bubble point* and solute permeation measurements described later.

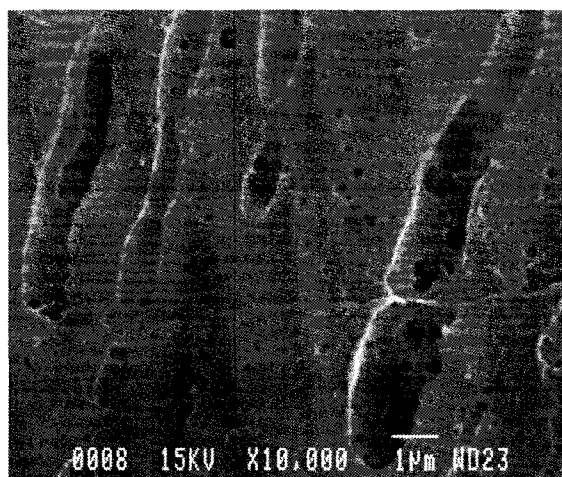
Table 2.2 lists the specific surface area data of the above samples analyzed by the BET technique. The BET technique measures the surface area of the microporous material. The surface area measurement is achieved by considering the pores as cylinders. The smaller diameter pores will dominate the surface area generation. It can be seen that the BET results correlate well with the SEM pictures. The maximum surface area is obtained for 2 hours of extraction since the largest number of smaller pores is seen in this membrane. As the extraction time increases smaller pores disappear.



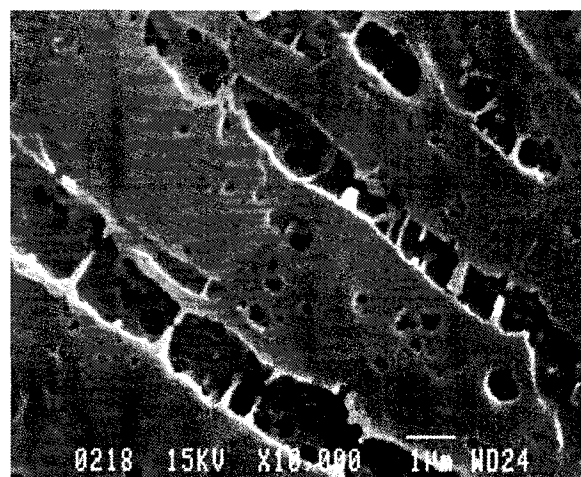
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 2.5. SEM micrographs of the film surface after extraction for: (a) 40min; (b) 2h; (c) 4h; (d) 3 days extraction time.

Note that the BET technique measures pores both at the surface and in the bulk, while the bubble point technique characterizes the pores at the surface layer only. Thus a strict comparison of pore size from the two techniques is not feasible.

Table 2.2 Specific surface area for the extracted samples

Time of extraction (hour)	0.66	2	4	72
Specific surface area (m ² /g)	2.43	4.89	4.69	4.02

The last two membranes in Table 2.2, i.e. those corresponding to 4 and 72 hours extraction time, were characterized by the bubble point method and solute permeation techniques. Because of the high entry pressure required for the bubble point method to characterize the 4 hours extraction time membrane, isopropanol was used for the wetting agent. The contact angle for the isopropanol/membrane interface was zero. Since the initial entry pressure, which corresponds to the largest pore, was 28 psig, the maximum diameter of the pore was calculated to be 0.45 μm (from equation 2 and $\gamma_{\text{isop}} = 0.027$ N/m). Fig. 2.6 shows that pore sizes ranging from 0.089 to 0.45 μm with a mean diameter at 0.114 μm were obtained by this technique. The relative effluent flux (ΔJ_{irel}) was calculated according to $\Delta J_{\text{irel}} = \Delta J_i / J_t$, where ΔJ_i represents the increased effluent flux for each increase in pressure, and J_t is the total flux (or the flux which correspond to the highest pressure).

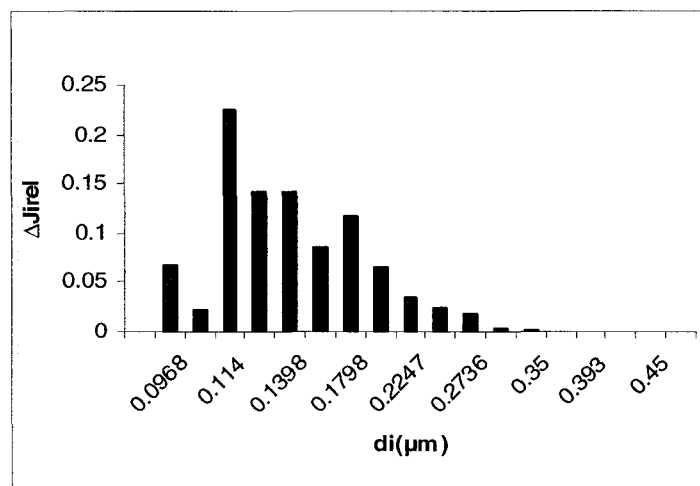


Figure 2.6 The relative effluent flux vs. pore diameter for the 4 hours extraction time membrane.

The wetting agent for the 3 days extraction time membrane was pure water. In this case, the required entry pressure was lower because of the increased mean diameter for the fully extracted membranes. The initial entry pressure was 25 psig. The contact angle for the water/membrane interface was 115° , which demonstrate the high hydrophobicity of the PE membrane. For a pressure at 25 psig the calculated maximum pore diameter is $0.71 \mu\text{m}$. Fig. 2.7 shows the pore size distribution with the pores sizes ranging from 0.15 to $0.71 \mu\text{m}$. The mean pore diameter was found at $0.22 \mu\text{m}$ and as expected, it is two times larger than the 4 hour extraction time membrane.

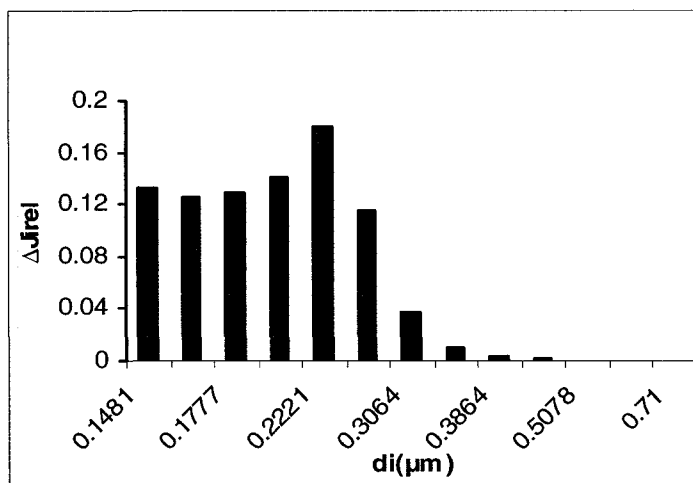


Figure 2.7 The relative effluent flux vs. pore diameter for the 3 days extraction time membrane.

In this part of the work we will consider the apparent rejection results. Apparent rejection is a technique that is used to characterize the separation performance of the membrane. The test was performed by using cross-flow type microfiltration cells. The feed solution passes the membrane on one side and then the permeate is collected from the other side through a pipe. The concentration of feed solution and permeate solution were determined by using a TOC Analyzer which measures the carbon concentration in the solution. The solute separation (or apparent rejection), R , was calculated according to $R = 1 - C_p/C_f$, where C_f and C_p are the concentration of the detectable carbon in the feed and in permeate, respectively. Prior to the rejection test, the solute permeate samples were collected after 4 hours of testing under the working liquid pressure.

The results are shown in Table 2.3. For the solute permeation test we used a 200ppm PEO solution as a feed, with $M_w = 4000K$ which corresponds to a hydrodynamic radius of $0.078 \mu m$. This PEO radius was calculated using the Stokes equation as follows [20]:

$$a = 10.44 \times 10^{-10} M^{0.587} \quad (2.3)$$

where a represents the Stokes radius (cm), and M is the molecular weight.

Table 2.3 lists the flux data for pure and permeate flux when the solute is in the feed. The table also includes the apparent rejection values. The apparent rejection R was calculated to be 88.23 % for the 4 hour extraction membrane and 16.44 % for the 3 day extraction membrane. These data correlate well with the data from Figs. 2.6 and 2.7, where it can be observed that for the 4 hours extraction time membrane the highest frequency of pore sizes range from 0.09 to $0.18 \mu m$, whereas for the 3 days extraction time membrane the highest frequency of pore sizes ranges from 0.15 to $0.25 \mu m$. Considering the PEO diameter of $0.156 \mu m$, the solute rejection data obtained above seem reasonable. In the case of complete extraction (3 days) the high volume porosity of the bulk is very clearly revealed by its high flux value as compared with the 4 hour extraction for which the bulk induced asymmetry decreases the flux even at high applied pressure.

Table 2.3 Permeability test results.

Time of extraction (hour)	Working pressure (psig)	Water flux (l/m ² .h)	PEO solution flux (l/m ² .h) $d_h = 0.156\mu\text{m}$	Apparent rejection R (%)
4	150	35.5	6.82	88.23
72	50	143	17.9	16.44

All these membranes were able to withstand a high applied pressure of 1020 kPa with no change in their properties. Low cost, low cohesive energy and excellent chemical stability are characteristics of these PE membranes. These novel membranes prepared by melt processing and followed by selective extraction could have significant potential in microfiltration processes such as: water treatment, waste water treatment, blood microfiltration, dairy industry, beverage processing and pharmaceutical industry. Since hydrophobic polyolefin membranes with high porosities can be prepared by the proposed method, another potential application of these membranes is membrane distillation. Direct contact, vacuum and sweep gas membrane distillation processes are all applicable. Recently, interest in the membrane distillation process has been growing in seawater desalination and VOC removal from water. Other applications of membrane distillation are separation of aqueous glucose solutions, separation of aqueous acid and alkaline solutions and concentration of dilute aqueous solution of ethyl alcohol.

2.4.3 Low void volume membranes generated in-situ during processing and by post-extrusion cold stretching

In this part of the work we will outline the preparation and properties of low void volume membranes generated from co-continuous blends without the use of any solvent whatsoever. It will be shown that these materials have potential for breathable barrier type applications. HDPE/PC immiscible blends are high interfacial tension systems. In previous work from this laboratory [21] we carried out a detailed study on interfacial micro-voiding effects in HDPE/PC blends. It was shown [21] that depending on whether the crystalline material is the dispersed phase or the matrix, high levels of voiding or good apparent contact, respectively, can be observed. The system PC dispersed in HDPE displays a tensile modulus, which mimics theoretical behaviour for perfect adhesion even in the absence of an interfacial modifier. The complementary blend of HDPE in PC with the voided interface displays all the characteristics of PC containing dispersed air. These effects were directly related to the different rates of thermal contraction largely controlled by the fact that HDPE is a semi-crystalline polymer while PC is essentially amorphous.

In this study we examine a co-continuous 50PE2/50PC system. PC continuity was measured and found to possess 97.05% continuity. At this concentration, the binary blend shows significant void formation at the interface, as is seen in Fig. 2.8(a). The differences in thermal shrinkage between the components during cooling after twin-screw extrusion control this *in situ* pore formation.

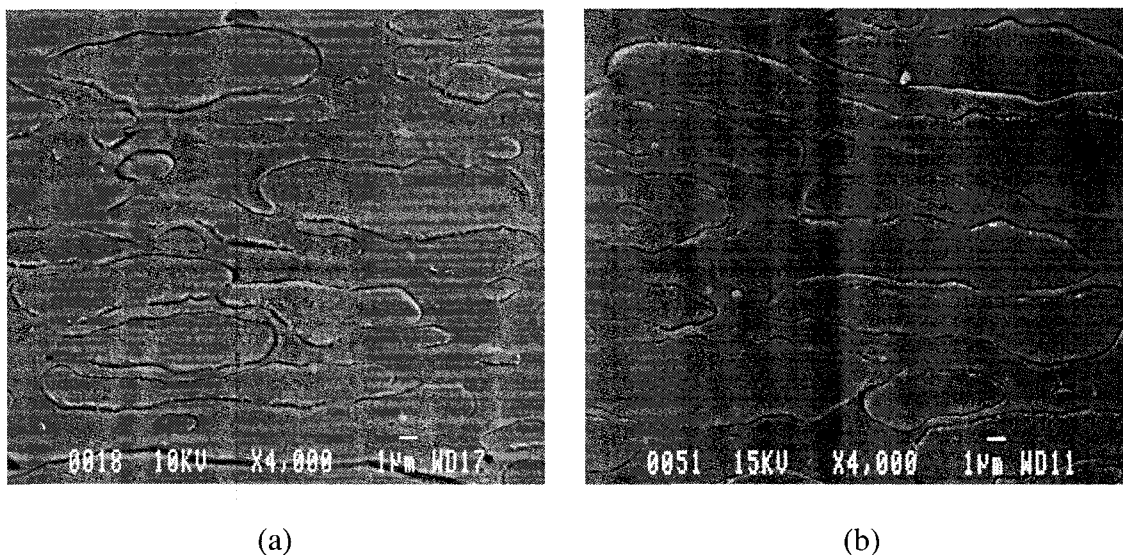
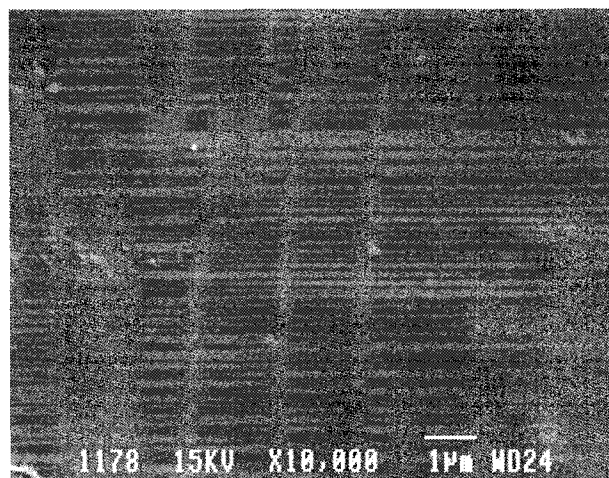


Figure 2.8 Cross section of the non-stretched 50PE2/50PC film: (a) binary blend and (b) with 15% SEBS.

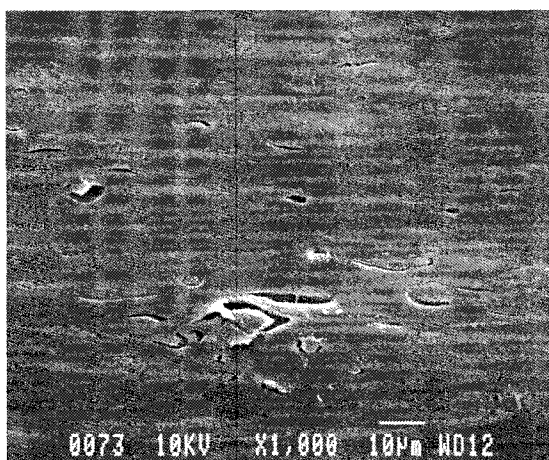
This technique exploits interfacial debonding and the weak interface of the co-continuous morphology acts as a template to guide the direction of porosity development. In this way, highly percolated membranes of polycarbonate and high density polyethylene were prepared as shown in Fig. 2.8(a). It can be seen from Fig. 2.8(a) that the in-situ generated pores are highly uniform in size and vary from 0.04 to 0.2 microns with an average size of 0.1 microns. However, it was observed that although the non-stretched samples possess a porous core, they retain a non-porous skin (Fig. 2.9(a)). This “closed cell” morphology at the surface effectively seals off the porosity and precludes any possible barrier application. In order to generate porosity at the surface an additional post-extrusion cold stretch was applied. For the pure HDPE2/PC blend, the film can be stretched up to 150 % in the machine direction (M.D.) but is quite

brittle in the transverse direction (1-2%). In order to succeed with drawing in T.D. another approach is required.

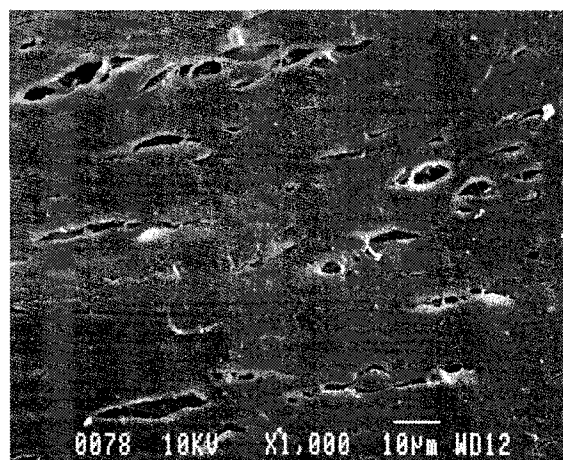
The addition of SEBS to the HDPE2/PC system resulted in highly improved mechanical properties and allowed for the application of a post-extrusion draw ratio up to 300% in the MD and 80% in the T.D with respect to the original dimensions. There are only a few papers in which the compatibilization of PE/PC blends is discussed [22]. In the case of SEBS addition, although properties are improved, there is very little effect of SEBS on the co-continuous phase size as can be seen when comparing Figs. 2.8(a) and (b). Furthermore, microvoiding still remains even after addition of the SEBS. SEBS therefore is clearly not acting as a strong compatibilizer in the classic morphological sense. In future work we will consider using blend systems with highly effective interfacial modifiers since this could be an additional tool for microporosity control in the system. A good modifier could be used to significantly reduce interfacial voiding. It could also be used to generate smaller phase sizes and hence increase the density of microporosity in the system. Lepers et al.[23] have studied the influence of the addition of a SEBS-g-MA compatibilizer on the biaxially stretched PP (dispersed phase) / PET (matrix) system. The addition of the copolymer causes a reduction of the dispersed phase until saturation of the interface is achieved. They showed that, due to the poor adhesion, the biaxially stretching induces void formation around the dispersed phase. The level of voiding is controlled by the addition of the interfacial modifier which drastically decreases the void volume present in the stretched blends.



(a)



(b)



(c)

Figure 2.9 Scanning electron micrographs of the film surface for (a) the non stretched film and the biaxially stretched film at draw ratio: (b) 30% (M.D.) / 50% (T.D.) and (c) 165% (M.D.) / 70% (T.D.).

Nevertheless, SEBS in the HDPE/PC system is still very interesting since it allows for high levels of post-extrusion stretching. Biaxial stretching induces microcrack formation right up to the film surface as a result of debonding between the two phases and, hence, the non-porous skin becomes an “open cell” surface morphology, necessary for the film to act as a porous membrane. During the stretching, the films changed from opaque to milky-white, indicating microcrack formation. Fig. 2.9 shows the surface of the non-stretched film as well as the surfaces for stretched films at two different drawing ratios. The stretching test was carried out at constant draw ratio from 2.5 to 10mm/min depending on the direction of testing. The surface shows, in all cases, an increased pore size with increasing draw ratio. The structure of the pores on the surface is different than in the bulk and the number of pores is considerably lower on the surface. The dimension of the pores is also different, showing that the microcracks throughout the cross-section are much smaller than on the surface. It is important to note that the post-extrusion cold stretching appears to have little influence on the porosity in the core of the sample (Figs. 2.10 and 2.11). Clearly the barrier properties of these membranes will be controlled by the fine porosity in the core.

Oxygen permeation tests were carried out at atmospheric pressure. The membrane divides the testing cell into two parts. The oxygen feed was fixed at $20\text{cm}^3/\text{min}$ which maintains the pressure of the feeding cell at 1 atm. On the other side, the pressure is also maintained at 1 atm of N_2 . The permeation phenomenon is governed by diffusion. After calibration, a detector measures the collected oxygen at 30 min intervals.

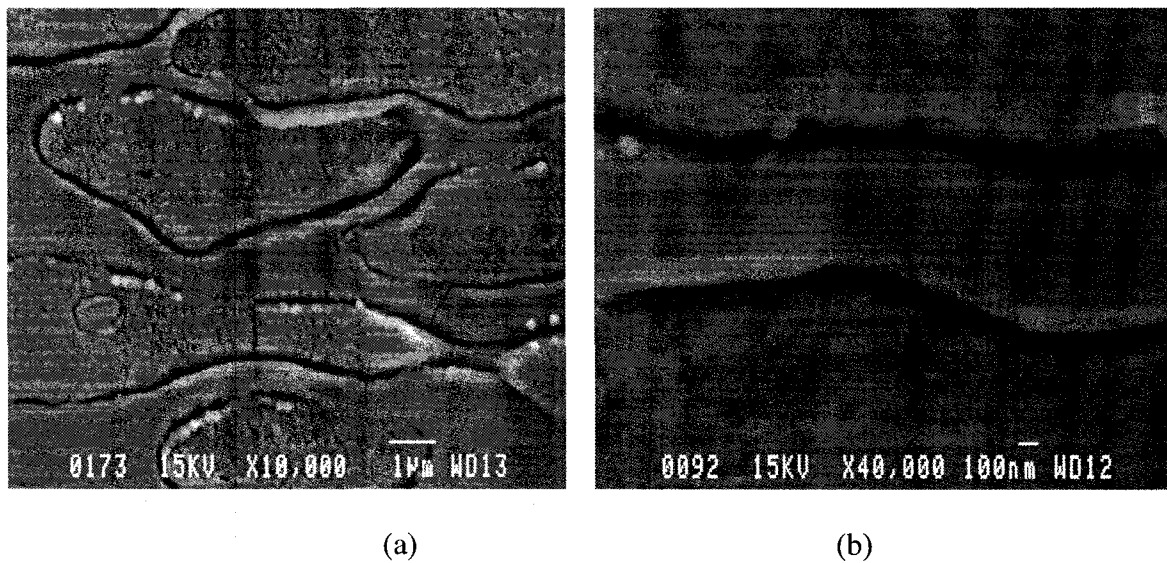


Figure 2.10 SEM images showing a cross-section of the core of the biaxially stretched film at 30% (M.D.) / 50% (T.D.): (a) x 10K and (b) x 20K.

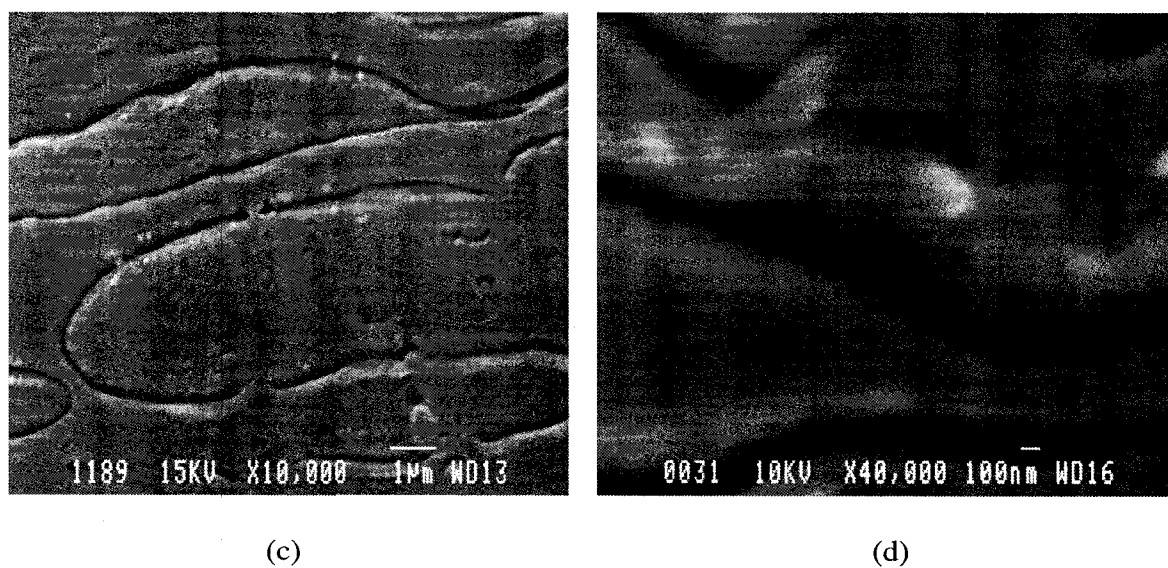


Figure 2.11 SEM image showing a cross-section of the core of the biaxially stretched film at 165% (M.D.) / 70% (T.D.): (a) x 10K and (b) x 40K.

Table 2.4 lists the permeation data for the pure materials and PE/PC binary blend. It is shown that the lowest oxygen flux values are for the pure semi-crystalline polyethylene and amorphous polycarbonate as expected. The non-stretched 50/50 blend both with and without SEBS show some minor increases in the oxygen permeability due to interfacial microvoiding. Note that even though the membrane surface is essentially closed in that latter case, some low-level voiding must make its way to surface. The effects of stretching however are dramatic. The calculated oxygen fluxes, listed in Table 2.5 show that the higher the biaxial draw ratio the higher the permeation value. The uniaxial stretching at 300% in M.D. can also significantly improve the permeation properties of the membrane. These results confirm the morphology observations and demonstrate that the most effective technique for creating surface porosity is biaxial stretching (T.D.). Additional stretching in the transverse direction (T.D.) completes the debonding at the interface in the core and creates the surface porosity necessary to result in a fully interconnected microvoid network throughout the membrane.

These stretched materials clearly demonstrate a breathable barrier type capability. Future work will investigate the potential of this type of membrane in micro and ultra-filtration process.

Table 2.4 Permeation data for pure materials and non compatibilized blends.

Sample	Film thickness (mm)	Oxygen flux (cm ³ /m ² /day)
PE 2 (compression moulding)	0.350	200
PC (compression moulding)	0.170	750
50PE2/50PC non-stretched film	0.110	1 041
50PE2/50PC uniaxial stretched at 125% (M.D.)	0.075	2 126

Table 2.5 Permeation data for 50PE2/ 50PC/ 15 SEBS precursors and stretched films.

Sample	Film thickness (mm)	Oxygen flux (cm ³ /m ² /day)
50PE2/ 50PC/ 15 SEBS non-stretched film	0.160	1 378
uniaxial stretched at 20% (T.D.)	0.160	3 006
uniaxial stretched at 300% (M.D.)	0.070	26 366
biaxial stretched at 30% (M.D.)/50% (T.D.)	0.135	81 070
biaxial stretched at 50% (M.D.)/60% (T.D.)	0.128	88 022
biaxial stretched at 165(M.D.)/70% (T.D.)	0.095	106 270

2.5 Conclusions

In this work, both a solvent and a solventless approach were used to produce porous membranes via melt processing and post-mixing treatments. These approaches exploit polymer-polymer immiscibility and the ability to control a particular morphological structure known as co-continuity located at the phase inversion region. In the first approach co-continuous blends were prepared followed by the solvent extraction of one of the phases. It is shown that this technique can form symmetrical or asymmetrical membranes depending on the rheological properties of the materials and also on the continuous or discontinuous way by which the precursor sheets are obtained. Thus, by extracting one of the two phases a well controlled high volume porous structure with continuous pores in the microfiltration region have been obtained. The very simple bulk extraction step results in total solvent recovery making it a clean process. Different selective extraction times induce different level of asymmetry throughout the material which significantly influences the apparent rejection factor. High flux values and apparent rejection factors estimated from permeability testing indicate that these materials could have potential in a variety of membrane applications.

In a second approach an HDPE/PC co-continuous system modified with SEBS was used to generate a system where microvoids are generated in situ in the core and by uniaxial and biaxial stretching at the surface of the sample. The weak interface of the cocontinuous morphology act as a template to guide the direction of microfibrillation. The non-porous skin of the precursor film becomes an “open cell” surface morphology

by stretching. These membranes possess pore sizes in the core in the range of 100 nm and are of very low void volume. Oxygen permeation tests, carried out under atmospheric pressure, demonstrate a dramatic increase in oxygen flux from 1,378 $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{day}$ (non-stretched 50PE/50PC/15SEBS sample) to 106,270 $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{day}$ (biaxially stretched sample). The results indicate that they could have potential as breathable barrier type materials.

2.6 Acknowledgements

This work was funded by a National Sciences and Engineering Council of Canada CRD grant. The authors would like to thank Nicolas Marin for carrying out a portion of the work related to high void volume symmetric membranes. Appreciation is also extended to Jim Chung of Bayer Polymers LLC for providing the polycarbonate, its physical data and for useful discussions.

2.7 References

- [1] Matsuura T. Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes. Boca Raton: CRC Press; 1994.
- [2] Zeman L. J., Zydney A. L. Microfiltration and Ultrafiltration. Principles and Applications. New York: Marcel Dekker; 1996.
- [3] Gore R. W. U.S. Patent 3,953,566; 1976.
- [4] Gore R. W. U.S. Patent 3,962,153; 1976.
- [5] Druin M. L., Loft J.T., Plován S.G. U.S. Patent 3,801,404; 1974.

- [6] Xu M., Hu S., Guan J., Sun X., Wu W., Zhu W., Zhang X., Ma Z., Han Q., Liu S. U.S. Patent 5,134,174; 1992.
- [7] Chandavas C., Xanthos M., Sirkar K.K., Gogos C.G. *Polymer* 2002;43:781.
- [8] Xanthos M., Chandavas C., Sirkar K.K., Gogos C.G. *Polym Engng Sci* 2002;42:810.
- [9] Potschke P., Paul D.R. *J Macromol Sci. Part C-Polym Rev* 2003;C43:87.
- [10] Li J., Ma P.L., Favis B.D. *Macromolecules* 2002;35:2005.
- [11] Li J., Favis B.D. *Polymer* 2001;42:5047.
- [12] Bourry D., Favis B.D. *J Polym Sci. Part B: Polym Phys* 1998;36:1889.
- [13] Marin N. Master Thesis, École Polytechnique de Montréal, Canada; 2001.
- [14] Mekhilef N., Favis B.D., Carreau P.J. *J Polym Sci. Part B: Polym Phys* 1997;35:293.
- [15] Sarazin P., Virgilio N., Favis B. D. Preparation, morphology control and accelerated degradation of porous poly(L-lactide) scaffolds. *Journal of Biomedical Materials Research* (submitted).
- [16] Sarazin P., Favis B. D. Morphology control in co-continuous poly(l-lactide)/polystyrene blends: a route towards highly structured and interconnected porosity in poly(l-lactide) materials. *Biomacromolecules* (in press).
- [17] Reignier J., Favis B.D., Heuzey M.C. *Polymer* 2003;43:49.
- [18] Kesting R. E. *Syntetic Polymeric Membranes*. New York: Willey; 1985.
- [19] Bourry D. Master thesis, École polytechnique de Montréal, Canada;1995.

- [20] Gholami M., Nasser S., Feng C.Y., Matsuura T., Khulbe K.C. Desalination 2003;155:293.
- [21] Leclair A., Favis B.D. Polymer 1996;37:4723.
- [22] Yang M., Li Z., Feng J. Polym Engng Sci 1998;38:879.
- [23] Lepers J. C., Favis B. D., Kent S. L. Polymer 2000;41:1937.

CHAPITRE 3

CONCLUSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATIONS

Dans le cadre de cette recherche, nous avons étudié l'application de mélanges de polymères immiscibles à morphologie co-continue pour fabriquer des membranes microporeuses. Les deux approches proposées sont basées sur le contrôle de la morphologie co-continue qui constitue la structure de base pour le développement de la porosité.

La première approche consiste à extraire l'une des deux phases du mélange avec un solvant sélectif. Dans ce cas, le mélange étudié dans la région de la cocontinuité a été le système PEHD/PS. L'ajout d'agent interfacial (SEBS) a eu un effet important sur la diminution de la taille de phases, due à la diminution de la tension interfaciale et de la coalescence. Dans une première partie, nous avons concentré notre étude sur la tendance du polyéthylène à encapsuler le polystyrène pendant le moulage par compression. Cette tendance a souvent pour conséquence l'obtention d'une membrane à morphologie peau/cœur. Cependant, nous avons montré que le rapport de viscosité choisi a permis l'obtention d'une membrane asymétrique caractérisée par une couche filtrante moins poreuse supportée par une base plus épaisse à porosité élevée. Dans une deuxième partie, nous avons considéré l'effet du temps d'extraction. L'étude morphologique montre que des temps d'extraction différents induisent des niveaux différents

d'asymétrie à travers la membrane. Le solvant commence à extraire à partir du cœur de la phase porogène et ensuite, l'extraction s'éloigne vers la surface jusqu'à ce que toute la phase soit extraite. Ainsi, le diamètre moyen des pores augmente avec le temps d'extraction et atteint un maximum lorsque le PS et le SEBS sont entièrement extraits. Les tests de perméabilité présentés dans le chapitre 2 montrent très clairement l'effet du temps d'extraction sur le flux d'eau pure et de soluté ainsi que sur la performance de la membrane en filtration traduite par les valeurs du facteur de rejection. Les valeurs du facteur de rejection, 88,23% pour la membrane extraite pendant 4 heures et 16,44% pour celle extraite pendant 72 heures, montrent le potentiel important de ces membranes en microfiltration.

En ce qui concerne cette première approche, les travaux futurs devront se concentrer sur l'étude approfondie de l'effet du temps d'extraction sur la performance en filtration de la membrane, dans le but d'appliquer ces membranes en ultrafiltration. De plus, il sera intéressant de combiner notre approche avec la méthode de séparation de phases par précipitation contrôlée. En effet, la porosité submicronique à haut volume développée par notre méthode pourrait être utilisée comme « site » d'évaporation pour une solution polymère introduite dans la membrane (goutte composite ↔ porosité composite). La porosité ainsi développée pourrait être extrêmement fine.

La deuxième approche présentée dans le chapitre 2 est une alternative sans solvant de la première. Dans ce cas, le mélange étudié dans la région de la cocontinuité a été le

système PEHD/PC. Les films de mélange ont été préparés par extrusion-calandrage et soumis à l'étirement uniaxial ou biaxial. Malgré le fait que les films de mélange non étirés ont prouvé la capacité de développer des pores *in situ*, ils sont caractérisés par une morphologie de surface à « porosité fermée ». La porosité créée *in situ* est contrôlée par la haute tension interfaciale qui caractérise le système PEHD/PC ainsi que par les différences dans le retrait thermique entre les composants pendant le refroidissement. L'étude microscopique de la surface après l'étirement a montré la capacité de cette technique à ouvrir la surface et finalement transformer les films en membranes à haute perméabilité. La membrane ainsi produite est caractérisée par une porosité à bas volume. L'étude de la morphologie du cœur des échantillons et les tests d'étirement ont révélé que le copolymère SEBS améliore les propriétés mécaniques plutôt qu'il agit comme un véritable agent interfacial. Nous avons aussi examiné l'effet du taux d'étirement sur la perméabilité à l'oxygène. Tous les résultats de perméation au gaz montrent une amélioration du flux d'oxygène avec l'augmentation du taux d'étirement. Une étude comparative entre les valeurs du flux d'oxygène dans le cas d'étirement uniaxial et biaxial révèle que la technique la plus efficace pour créer la porosité à la surface est l'étirement biaxial. Les résultats des tests de perméabilité à l'oxygène montrent la que cette technique permet de produire des matériaux perméables à l'oxygène et possédant de bonnes propriétés barrières aux liquides pour des conditions atmosphériques, tels que les couches de bébé, les bandages etc.

Les travaux futurs devront se concentrer sur la recherche d'un meilleur compatibilisant pour le système PEHD/PC. Ainsi, la microporosité du système sera mieux contrôlée. Il serait aussi possible d'effectuer un étirement biaxial en même temps, qui servirait à uniformiser la distribution des pores à travers l'épaisseur de la membrane.

Les membranes à morphologie peau/cœur, mais caractérisées par une porosité créée *in situ*, peuvent être utilisées pour la séparation de gaz. Souvent, à l'échelle industrielle, les membranes non poreuses servent à séparer les gaz en utilisant la théorie du volume libre d'un homopolymère, mais le flux est faible. Une peau du film constituée d'un polymère très perméable, et un cœur à porosité créée pendant le processus de mise en œuvre du mélange pourraient améliorer le flux du gaz. Cette technique utilise la théorie de la cocontinuité et les équipements classiques de mise en œuvre des mélanges de polymères, offrant la possibilité de produire une membrane ayant une qualité améliorée et à faible coût. Cette méthode pourrait remplacer la méthode existante, basée sur la déposition d'une couche dense sur un substrat plus poreux, une méthode plus coûteuse.

RÉFÉRENCES

ARENDS, C. B. (1992). Percolation in injection molded polymer blends. Polym. Eng. Sci., 32, 841-844.

AVGEROPOULOS, G. N., WEISSERT, F. C., BIDDISON, P. H. et BÖHM, G. G. A. (1975). Heterogeneous blends of polymers. Rheology and morphology. Rubber Chemistry and Technology, 49, 93-104.

BAKER, R.W., CUSSLER, E. L, EYKAMP, W, KOROS, W. J., RILEY, R. L. et STRATHMANN, H. (1991). Membrane Separation Systems. Noyes Data Corporation, New Jersey, USA.

BOUILLOUX, A., ERNST, B., LOBBRECHT, A. et MULLER, R. (1997). Rheological and morphological study of the phase inversion in reactive polymer blends. Polymer, 38, 4775-4783.

BOURRY, D. et FAVIS, B. D. (1998). Cocontinuity and phase inversion in HDPE/PS blends: influence of interfacial modification and elasticity. J. Polym. Sci., Polym. Phys., 36, 1889-1899.

BUCZKOWSKI, M., SARTOWSKA, B., WAWSZCZAK, D. et STAROSTA, W. (2001). Radiation resistance of track etched membranes. Radiation Measurements, 34, 597 –599.

CANDHAVASU, C., XANTHOS, M., SIRKAR, K. K. et GOGOS, C. G. (2002). Polypropylene blends with potential as materials for microporous membranes formed by melt processing. Polymer, 43, 781-795.

CANDHAVASU, C., XANTHOS, M., SIRKAR, K. K. et GOGOS, C. G. (2003). Fabrication of microporous polymeric membranes by melt processing of immiscible blends. Journal of Membrane Science, 211, 167-175.

DELAMARE, L. et VERGNES, B. (1996). Computation of the morphological changes of a polymer blend along a twin-screw extruder. Polym. Eng. Sci., 36, 1685-1693.

DE ROOVER, B., DEVAUX, J. et LAGRAS, R. (1997). PAmXD,6/PP-g-MA blend. II. Rheology and phase inversion location. J. Polym. Sci., Polym. Chem., 35, 917-925.

DUFRESNE, A., CAVAILLÉ, J. Y., DUPEYRE, D., GARCIA-RAMIREZ, M. et ROMERO J. (1999). Morphology, phase continuity and mechanical behavior of polyamide 6/chitosan blends. Polymer, 40, 1657-1666.

DUFRESNE, A. et VINCENDON, M. (2000). Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly(3-hydroxyoctanoate) Blends: Morphology and Mechanical Behavior. Macromolecules, 33, 2998-3008.

ELMENDORP, J. J. et MAALCKE, R. J. (1985). A study on polymer blending microrheology: part 1. Polym. Eng. Sci., 25, 1041-1047.

ELMENDORP, J. J. et VAN DER VEGT, A. K. (1986). A study on polymer blending microrheology: part IV. The influence of coalescence on blend morphology origination. Polym. Eng. Sci., 26, 1332-1338.

FAVIS, B. D. et CHALIFOUX, J. P. (1988). The effect of viscosity ratio on the morphology of polypropylene/ polycarbonate blends during processing. Polymer, 29, 1761-1767.

FAVIS, B. D. et THERRIEN, D. (1991). Factors influencing structure formation and phase size in an immiscible polymer blend of polycarbonate and polypropylene prepared by twin-screw extrusion. Polymer, 32, 1474-1481.

FAVIS, B. D. et WILLIS, J. M. (1990). Phase size/composition dependence in immiscible blends: experimental and theoretical considerations. J. Polym. Sci., Polym. Phys., 28, 2259-2269.

FAVIS, B.D. (1990). The effect of processing parameters on the morphology of an immiscible binary blend. J. Appl. Polym. Sci., 39, 285-300.

FAVIS, B.D. (2000). Factors influencing the morphology of immiscible polymer blends in melt processing. Polymer blends. Paul, D.R. et Bucknall, C.B., John Wiley & Sons, New York, 501-537.

FORTELVNY, I. et ZIVNY, A. (1995). Coalescence in molten quiescent polymer blends. Polymer, 36, 4113-4118.

FRANZHEIM, O., STEPHAN, M., RISCHE, T., HEIDEMEYER, P., BURKHARDT, U. et KIANI, A. (1997). Analysis of morphology development of immiscible blends in a twin screw extruder. Advances in Polymer Technology, 16, 1-10

GARCIA-RAMIREZ, M., CAVAILLÉ, J. Y., DUFRESNE, A. et TÉKÉLY, P. (1995). Cellulose-polyamide 66 blends. Part II: Mechanical behavior. J Polym Sci Polym Phys, 33, 2109-2124.

GARCIA-RAMIREZ, M., CAVAILLÉ, J. Y., DUFRESNE, A. et DUPEYRE, D. (1996). Cellulose-copolyamide 6,69 blends. J Appl Polym Sci, 59, 1995-2007.

GORE, R. W. (1976). Process for producing porous products. U. S. Patent 3,953,566.

GORE, R. W. (1976). Very highly stretched polytetrafluoroethylene and process therefore. U. S. Patent 3,962,153.

GRACE, H.P. (1982). Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. Chem. Eng. Commun., 14, 225-277.

HAMMERSLEY, J. M. (1957). Proc. Cambridge Philos. Soc., 53, 642.

HO, R. M., WU, C. H. et SU, A. C. (1990). Morphology of plastic/rubber blends. Polym. Eng. Sci., 30, 511-518.

HSU, W. Y et WU, S. (1993). Percolation behavior in morphology and modulus of polymer blends. Polym. Eng. Sci., 33, 293-302

JANSSEN, J. M. H. et MEIJER, H. E. H. (1993). Droplet breakup mechanisms: stepwise equilibrium versus transient dispersion. J. Rheol., 37, 597-608.

JORDHAMO, G. M., MANSON, J. A. et SPERLING, L. H. (1986). Phase continuity and inversion in polymer blends and simultaneous interpenetrating networks. Polym. Eng. Sci., 26, 517-524.

KARAM, H.J. et BELLINGER, J.C. (1968). Deformation and break-up of liquid droplets in a simple shear field. Ind. Eng. Chem. Fundam., 7, 576-581.

KAUSCH, H-H., HEYMANS, N., PLUMMER, C.J. et DECROLY, P. (2001). Traité des matériaux 14. Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 145.

KITAYAMA, N., KESKKULA, H. et PAUL, D. R. (2000). Reactive compatibilization of nylon 6/styrene-acrylonitrile copolymer blends. Part 1. Phase inversion behavior. Polymer, 41, 8041-8052.

LEPERS, J. C., FAVIS, B.D. et TABAR, R. J. (1997). The relative role of coalescence and interfacial tension in controlling dispersed phase size reduction during the compatibilization of polyethylene terephthalate/polypropylene blends. J. Polym. Sci., Polym. Phys., 35, 2271-2280.

LEVITT, L. et MACOSKO, C. W. (1996). Influence of normal stress difference on polymer drop deformation. Polym. Eng. Sci., 36, 1647-1655.

LIANG, H., FAVIS, B. D., YU, Y. S. et EISENBERG, A. (1999). Correlation between the interfacial tension and dispersed phase morphology in interfacially modified blends of LLDPE and PVC. Macromolecules, 32, 1637-1642.

LYNGAAE-JØRGENSEN, J. et UTRACKI, L. A. (1991). Dual phase continuity in polymer blends. Makromol. Chem., Macromol. Symp., 48/49, 189-209.

LYNGAAE-JØRGENSEN, J., RASMUSSEN, K. L., CHTCHERBAKOVA, E. A. et UTRACKI, L. A. (1999). Flow induced deformation of dual-phase continuity in polymer blends and alloys. Part I. Polym. Eng. Sci., 39, 1060-1071.

MANNAPPERUMA, J. D. (1997). Design and performance evaluation of membrane systems. Handbook of Food Engineering Practice. Édité par Valentas, K. J., Rotstein. E. et Singh, R. P., CRC Press, New York, Chap. 5.

MATSUURA, T. (1994). Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes. CRC Press, Inc., Florida, USA.

MATSUYAMA, H., MAKI, T., TERAMOTO, M. et ASANO, K. (2002). Effect of polypropylene molecular weight on porous membrane formation by thermally induced phase separation. J. Membr. Sci., 204, 323-328.

MATSUYAMA, H., KIM, M. et LLOYD, D. R. (2002). Effect of extraction and drying on the structure of microporous polyethylene membranes prepared via thermally induced phase separation. J. Membr. Sci., 204, 413-419.

MEKHILEF, N. et VERHOOGT, H. (1996). Phase inversion and dual-phase continuity in polymer blends: theoretical predictions and experimental results. Polymer, 37, 4069-4077.

MEKHILEF, N., FAVIS, B. D. et CARREAU, P. J. (1997). Morphological stability, interfacial tension, and dual-phase continuity in polystyrene-polyethylene blends. J. Polym. Sci., Polym. Phys., 35, 293-308.

METELKIN, V. I. et BLEKHT, V. P. (1984). Formation of a cocontinuous phase in heterogeneous polymer mixtures. Colloid Journal of the USSR, 46, 425-429.

MULDER, M. (1991). Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Acad. Publish., Chap. IV.

OUALI, N., CAVAILLE, J. Y. et PEREZ, J. (1991). Elastic, viscoelastic and plastic behavior of multiphase polymer blends. Plast. Rub. Compos. Process. Appl., 16, 55-60.

PAUL, D. P. et BARLOW, J. W. (1980). Polymer blends (or alloys). J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., C18, 109-168.

PLOCHOCKI, A. P., DAGLI, S.S. et ANDREWS, R.D. (1990). The interface in binary mixtures of polymers containing a corresponding block copolymer: effects of industrial mixing processes and of coalescence. Polym. Eng. Sci., 30, 741-752.

PÖTSCHKE, P. et PAUL, D. R. (2003). Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends. J. Macromol. Sci., C43, 87-141.

RAMASWAMY, S., GREENBERG, A. R. et KRANTZ, W. B. (2002). Fabrication of poly(ECTFE) membranes via thermally induced phase separation. J. Membr. Sci., 210, 175-180.

RAYLEIGH, J. W. S. (1879). Proc. Roy. Soc., 29, 71.

RUMSCHEIDT, F.D. et MASON, S.G. (1961). Particle motions in sheared suspensions. XII. Deformation and burst of fluid drops in shear and hyperbolic flow. J. Colloid. Sci., 16, 238-261.

SCOTT, K. (1999). Handbook of industrial membranes. Elsevier, Oxford.

STEINMANN, S., GRONSKI, W. et FRIEDRICH, C. (2001). Cocontinuous polymer blends: influence of viscosity and elasticity ratios of the constituent polymers on phase inversion. Polymer, 42, 6619-6629.

STONE, H. A., BENTLEY, B. J. et LEAL, L. G. (1986). An experimental study of transient effects in the breakup of viscous drops. J. Fluid Mech., 173, 131-158.

TAKAYANAGI, M., UEMURA, S. et MINAMI, S. (1964). J Polym Sci C, 5, 113.

TAYLOR, G.I. (1932). The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. Proc. Roy. Soc., A138, 41-48.

TAYLOR, G.I. (1934). The formation of emulsions in definable fields of flow. Proc. Roy. Soc., A146, 501-523.

TOKITA, N. (1977). Analysis of morphology formation in elastomer blends. Rubber Chem. Technol., 50, 292-300.

TOMOTIKA, S. (1935). On the instability of a cylindrical of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid. Proc. Roy. Soc., A150, 322-337.

UTRACKI, L.A. (1989). Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology, Hanser, München, 178.

UTRACKI, L.A. (1991). On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends. Journal of Rheology, 35, 1615-1637.

UTRACKI, L.A. et SHI, Z.H. (1992). Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part I: Droplet dispersion and coalescence-A review. Polym. Eng. Sci., 32, 1824-1833.

VAN OENE, H. (1972). Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow. J. Coll. Interf. Sci., 40, 448-467.

WHITE, J. L., CORAN, A. Y et MOET, A. (2001). Polymer Mixing. Technology and Engineering, Hanser, München, Chap.1, 1-21.

WILLEMSE, R. C., POSTHUMA DE BOEUR, A., VAN DAM, J. et GOTSIS, A. D. (1998). Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model. Polymer, 39, 5879-5887.

WILLEMSE, R. C., POSTHUMA DE BOEUR, A., VAN DAM, J. et GOTSIS, A. D. (1999). Co-continuous morphologies in polymer blends: the influence of the interfacial tension. Polymer, 40, 827-834.

WILLEMSE, R. C. (1999). Co-continuous morphologies in polymer blends: stability. Polymer, 40, 2175-2178.

XANTHOS, M., CHANDAVASU, C., SIRKAR, K.K et GOGOS, C.G. (2002). Melt processed microporous films from compatibilized immiscible blends with potential as membranes. Polymer Engineering and Science, 42, 810-825.

YOUNG, T. H., HUANG, J. H. et CHUANG, W. Y. (2002). Effect of evaporation temperature on the formation of particulate membranes from crystalline polymers by dry-cast process. European Polymer Journal, 38, 62-73.

ZEMAN, L. J. et ZYDNEY, A. L. (1996). Microfiltration and Ultrafiltration. Principles and Application. Marcel Dekker, New York.