
Caractérisation du mélange Polyéthylène glycol 400 — Dioxyde de carbone

Remarque liminaire

Ce travail a été mené dans le cadre des Programmes Exploratoires Pluridisciplinaires (PEPS) du CNRS (département STII-Projet PEPS07-33) et consacré à l'étude de la nanostructuration du Polyéthylène glycol 400 par des nanoparticules de cuivre en milieu CO₂ supercritique.

Le projet a été coordonné par l'Institut de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) dans le cadre de la thèse de Pauline Vitoux (Vitoux, 2008), en partenariat avec l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) à Bordeaux et notre laboratoire. Cette étude s'est structurée autour de trois principaux objectifs :

- La caractérisation de l'expansion volumique, de la masse volumique et de la solubilité du CO₂ dans le mélange PEG 400 saturé en CO₂ (réalisée à l'ISM).
- La caractérisation de la viscosité du mélange PEG 400 saturé en CO₂ (réalisée au centre RAPSODEE).
- La synthèse de nanoparticules de cuivre dans le PEG (réalisée à l'ICMCB).

Notre intervention dans ce projet s'est focalisée sur la détermination de la viscosité du mélange mais aussi sur celle de la masse volumique. En effet, ceci a été le prétexte pour nous de tester ces deux méthodes de caractérisation que nous avons mises au point. Tout l'intérêt réside ici dans le fait que nous avons à faire à un polymère, donc un produit de nature complètement différente de ceux déjà utilisés.

Introduction

Montrons tout d'abord l'intérêt dans ce projet de telles caractérisations. L'élaboration de matériaux nanocomposites de type nanocharges inorganiques / polymère suscitent un intérêt croissant dans l'industrie de par les propriétés mécaniques, électriques, énergétiques intéressantes que leur confère l'introduction de nanoparticules métalliques. La restriction majeure du développement de ces matériaux réside dans la difficulté à obtenir une incorporation homogène des nanoparticules dans la matrice polymère. Les nombreuses recherches réalisées dans ce domaine visent donc à optimiser la dispersion des nanoparticules. La technique d'imprégnation assistée par CO₂ supercritique s'avère être intéressante et efficace grâce aux bonnes propriétés de diffusion du CO₂ supercritique. De plus, la solubilité du CO₂ dans les polymères et la facilité de nombreux précurseurs métalliques à se solubiliser dans le CO₂, font de cette technique une alternative intéressante par rapport aux techniques conventionnelles. Le procédé consiste à solubiliser préalablement le précurseur métallique dans le CO₂, puis à imprégner la matrice de polymère. La solubilisation du CO₂ dans le polymère engendre un fort gonflement de la matrice ainsi que la modification de ses propriétés physiques telles que la viscosité, la température de transition vitreuse et de sa tension interfaciale. Par ailleurs, l'expansion volumique du polymère, la diffusion et la dispersion du précurseur métallique sont contrôlés par ajustement des paramètres de pression et de température. Dès lors que la matrice est imprégnée, celle-ci subit un traitement spécifique (hydrogénation ou thermolyse) visant à réduire le précurseur métallique. Le CO₂ est donc utilisé comme milieu réactionnel pour la synthèse des particules métalliques. En fin d'opération, le mélange est ensuite détendu de manière à évacuer le CO₂.

L'objet de ce chapitre est donc de présenter les résultats en termes de viscosité et de masse volumique du mélange PEG 400-CO₂ que nous avons obtenus par nos méthodes de caractérisation. Afin d'assurer une cohérence à l'ensemble et de pouvoir discuter et confronter nos résultats et nos méthodes, nous présentons également les résultats obtenus à l'ISM en termes de solubilité du CO₂, expansion volumique et masse volumique du PEG 400 saturé en CO₂. Elles ont été réalisées par une technique d'analyse « in situ » en proche infrarouge. Cette technique sera présentée dans ce chapitre.

4.1 Produits

Les caractéristiques des produits utilisés sont présentées dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1. Caractéristiques des produits utilisés

Produits	Fournisseur	Pureté (% molaire)
CO ₂ TP	Air Liquide (France)	99,5 %
PEG 400	Sigma Aldrich (Etats-Unis)	-

En raison du caractère hygroscopique du PEG 400 (cf. Annexe E), nous avons par précaution réalisé un séchage du polymère dans une étuve sous vide pendant 1h avant chaque essai.

Mesures d'équilibres de phase et des propriétés volumétriques

L'étude des propriétés thermodynamiques du mélange PEG 400 saturé en CO₂ a été réalisée par analyse spectroscopique en proche infrarouge. L'intérêt de cette technique statique analytique est de pouvoir simultanément mesurer *in situ* la concentration en CO₂ dissous dans le PEG ainsi que l'expansion volumique du polymère. Cette technique a également été utilisée par Guadagno *et al.* (2004) pour mesurer la solubilité du CO₂ et le gonflement du PEG 400 et du PPG 2700. Par ailleurs, Gourgouillon et Kazarian (2004) ont également mesuré la solubilité du CO₂ dans le PEG 400 par une méthode statique analytique de séparation de phase. Les mesures ont été réalisées à 313, 373 et 423 K jusqu'à 20 MPa. Nous avons pu confronter ainsi les mesures réalisées à l'ISM avec celles de la littérature, seulement disponibles à 313 K dans une gamme de pression similaire.

4.2.1 Principe

En préambule de la description de la technique spectroscopique en proche infrarouge, il est important de rappeler quelques notions fondamentales et de repérer les bandes caractéristiques d'absorption des constituants du mélange considéré.

La molécule de CO₂ possède une géométrie de type linéaire et est constituée de trois atomes. Elle possède quatre vibrations fondamentales (Figure 4.1.) : deux vibrations d'élongation et deux vibrations de déformation.

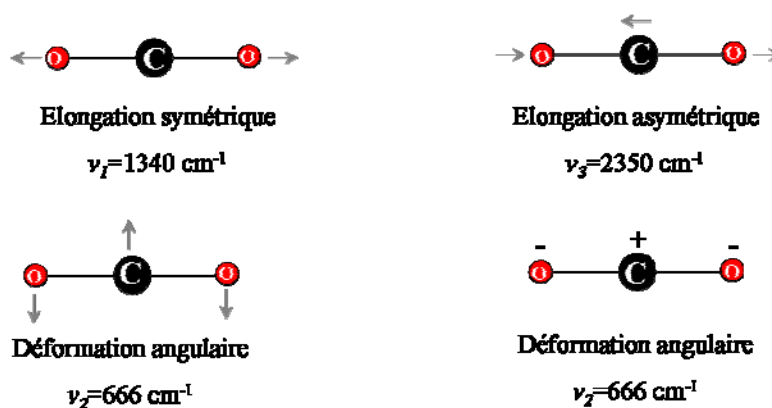


Figure 4.1. Vibrations fondamentales de la molécule de CO₂

Les vibrations d'élongation sont dues aux vibrations en phase et en opposition de phase des liaisons carbonyles C=O. Notons que les vibrations en phase sont inactives en IR du fait qu'elle ne produisent pas de variations du moment dipolaire de la molécule. Les vibrations de déformation angulaire sont équivalentes : elles ont la même fréquence de vibration et sont dites « doublement dégénérées ». Ainsi, en spectroscopie IR, seuls les vibrations d'élongation en opposition de phase et de déformation angulaire sont actives et induisent une variation du moment dipolaire.

Cependant, d'une manière générale, le nombre théorique de vibrations fondamentales caractérisées par leurs fréquences d'absorption (ν_1 , ν_2 et ν_3), est rarement observé sur les spectres IR. En effet, on dénote la présence d'autres bandes d'absorption de type harmonique (multiple d'une fréquence) et de combinaisons (somme de deux fréquences). De plus, le nombre de bandes peut évoluer en fonction de l'état physique d'un composé. Ainsi, le spectre IR du CO₂ gazeux (Figure 4.2.) possède deux bandes de combinaisons importantes à 3609 et 3716 cm⁻¹. En revanche, le spectre du CO₂ supercritique possède de nombreuses bandes, en majorité de combinaisons observées au-delà de 3000 cm⁻¹ (Figure 4.3.).

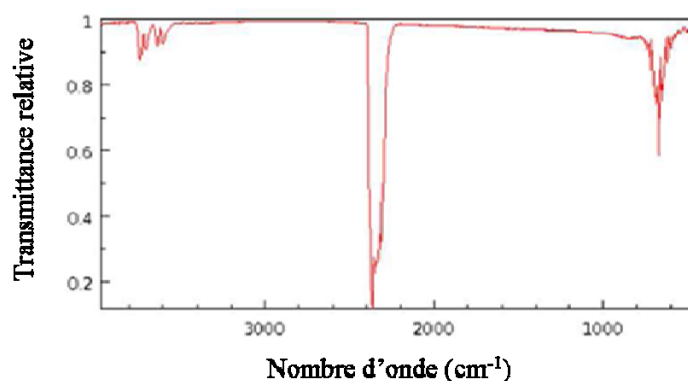


Figure 4.2. Spectre IR du CO₂ à l'état gazeux

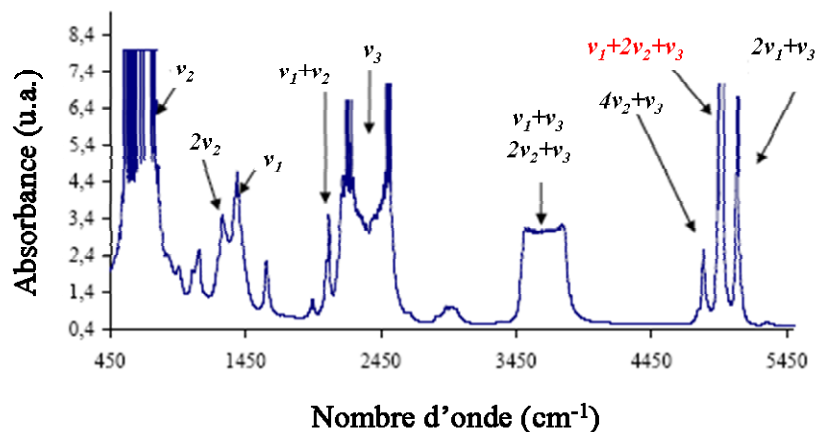


Figure 4.3. Spectre IR du CO₂ à 30 MPa et 333 K

D'après ce spectre, il s'avère que les régions spectrales comprises entre 2200 et 2400 cm⁻¹ et entre 3500 et 3800 cm⁻¹, sont saturées et ne sont pas exploitables pour l'analyse. Ainsi, la région spectrale exploitable pour suivre l'évolution de la solubilité du CO₂ et du gonflement du PEG 400, se situe au-delà de 4450 cm⁻¹.

L'analyse IR du polymère a été réalisée de 0.1 à 20 MPa et à 313, 373 et 423 K. On observe sur le spectre de la Figure 4.4. que lorsque la pression augmente, l'intensité des bandes associées au polymère diminue (4850 et 5770 cm⁻¹), tandis que l'intensité des bandes du CO₂ augmente (4950 et 5100 cm⁻¹).

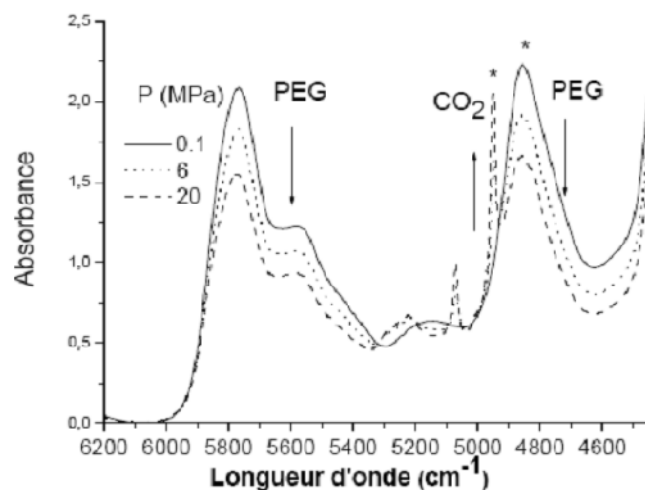


Figure 4.4. Evolution des spectres IR du PEG en fonction de la pression à 313 K

Ainsi, le pic situé à 4850 cm⁻¹ étant isolé et non saturé, celui-ci a été choisi pour déterminer le gonflement du PEG 400. Concernant la mesure de solubilité du CO₂, la bande de combinaison $\nu_1+2\nu_2+\nu_3$ (4950 cm⁻¹) est préférée à la bande $2\nu_1+\nu_3$ dont l'intensité est plus faible.

4.2.2 Description du dispositif et procédure expérimentale

Le schéma général du dispositif expérimental est présenté sur la Figure 4.4. Cet appareillage a été conçu à l'ISM (Bordeaux).

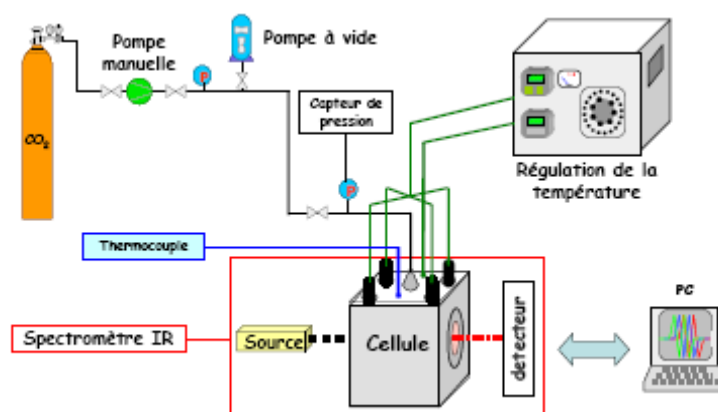


Figure 4.5. Schéma général du dispositif expérimental de spectroscopie proche infrarouge

La cellule est en acier INOX 316 S et équipée de quatre fenêtres en saphir dont le trajet optique (l) est 7 mm. Notons pour ces mesures sous pression qu'il est supposé que la déformation élastique de la cellule est négligeable et qu'ainsi le trajet optique est constant. Le PEG 400 est introduit dans la cellule puis chauffé à la température désirée (Figure 4.6.(a)). La température de la cellule est contrôlée à ± 2 K. Pour cela, deux thermocouples sont utilisés : l'un à proximité de la cartouche chauffante et l'autre au sein de l'échantillon. Au préalable, un séchage sous vide du polymère est réalisé, compte-tenu de son fort caractère hygroscopique. Dès lors que cette opération est terminée, une analyse du PEG 400 seul est effectuée. L'introduction du CO₂ à la pression désirée (Figure 4.6.(b)), provoque l'expansion volumique du polymère (Figure 4.6.(c)). La pression est ajustée précisément ($\pm 0,1$ MPa) au moyen d'une pompe à piston manuelle. Le mélange est laissé dans ces conditions jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint dès lors que les bandes d'absorption du spectre n'évoluent plus.

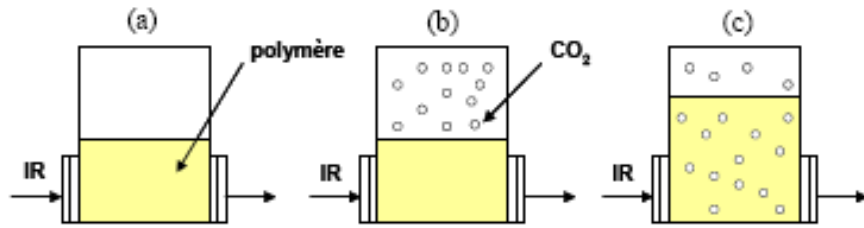


Figure 4.6. Schéma du principe de mesure des équilibres de phases

4.2.3 Détermination de l'expansion volumique

L'expansion volumique (E) est déterminée à partir de la loi de Beer-Lambert telle que :

$$E = \frac{A_0 - A}{A} = \frac{K \cdot c_0 - K \cdot c}{K \cdot c} = \frac{n/V_0 - n/V}{n/V} = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (4.1)$$

A_0 et A sont respectivement les absorbances de la bande du PEG 400 à T donnée, avant et après introduction du CO₂, soit à 0.1 MPa et à P donnée. Notons que les absorbances sont déterminées par le calcul intégral de l'air du pic centré à 4850 cm⁻¹.

4.2.4 Détermination de la solubilité du CO₂

D'après Guadagno et Kazarian (1998), l'expression permettant de calculer la solubilité du CO₂ à P et T données peut s'écrire :

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{C_{CO_2}(T, P) \cdot M_{CO_2}}{C_{CO_2}(T, P) \cdot M_{CO_2} + \frac{\rho_{PEG}(T, P_0)}{1 + E}} \quad (4.2)$$

$\rho_{PEG}(T, P_0)$ est la masse volumique du PEG 400 à T donnée et à pression atmosphérique (P_0), tirée de la littérature. $C_{CO_2}(P, T)$ est la concentration molaire du CO₂ dissous dans le polymère à P et T données et déterminée en appliquant la loi de Beer-Lambert telle que :

$$\int_{\nu}^{\nu''} A(\nu) \cdot d\nu = \varepsilon \cdot C_{CO_2} \cdot l \quad (4.3)$$

On obtient ainsi :

$$C_{CO_2}(T, P) = \frac{\int_{\nu'}^{\nu''} A(\nu) \cdot d\nu}{\varepsilon_{CO_2} \cdot l} \quad (4.4)$$

$A(\nu)$ est l'absorbance de la bande $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ (du CO₂) intégrée aux bornes $\nu' = 4880 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu'' = 5030 \text{ cm}^{-1}$, choisies par rapport à l'appréciation globale de tous les spectres obtenus. Le coefficient d'absorption molaire ε du CO₂ est supposé constant entre 300 et 400 K et égal à $10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Buback *et al.*, 1986). l est le trajet optique de la cellule (cm).

4.2.5 Détermination de la masse volumique

La masse volumique du PEG 400 saturé en CO₂ est déterminée en faisant l'hypothèse d'un mélange idéal à partir des mesures de solubilité du CO₂ (équation 4.2), du gonflement (équation 4.1) et de la masse volumique du polymère à pression atmosphérique à T donnée telle que :

$$\rho_{PEG}(T, P) = \frac{m_{CO_2} + m_{PEG}}{V} = C_{CO_2}(P, T) \cdot M_{CO_2} + \frac{\rho_{PEG}(T, P_0)}{1 + E} \quad (4.5)$$

4.2.6 Résultats et discussions

La solubilité du CO₂ dans le PEG 400 a été mesurée à 313, 373 et 423 K et jusqu'à 20 MPa. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.2. et sont comparés aux données disponibles de la littérature (Guadagno et Kazarian, 2004 ; Gourgouillon et Da Ponte, 1999) sur le graphe de la Figure 4.7.

Tableau 4.2. Solubilité du CO₂ et Expansion volumique du PEG 400 à 313, 373 et 423 K

313 K			373 K			423 K		
P (MPa)	x _{CO2} (%)	E (%)	P (MPa)	x _{CO2} (%)	E (%)	P (MPa)	x _{CO2} (%)	E (%)
5,8	12,6	15,9	5,0	4,7	7,1	2,0	1,4	1,7
8	18,7	25,1	8,0	7,5	9,6	4,0	2,8	3,9
11,6	22,3	29,5	12,0	11,0	13,9	6,0	4,6	8,8
15	24,1	34,3	14,8	13,1	17,5	8,0	5,9	10,2
20	25,8	35,4	17,4	15,0	21,2	10,0	7,4	10,8
			23,3	14,8	21,4	12,5	9,0	13,4
						15,0	11,0	16,4
						17,5	12,3	18,9
						20,0	13,6	21,0

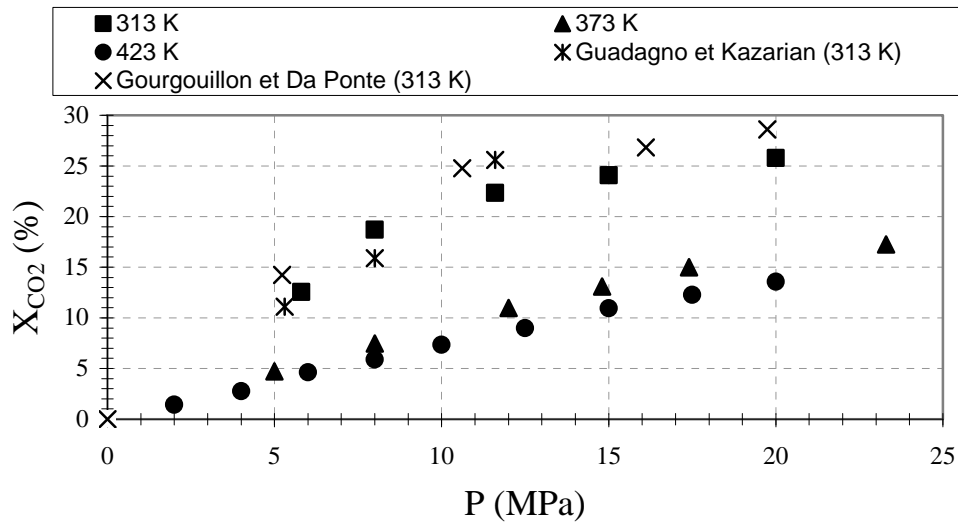


Figure 4.7. Evolution de la solubilité du CO₂ en fonction de la pression à 313, 373 et 423 K et comparaisons avec les mesures de la littérature

Guadagno et Kazarian (2004) ont également utilisé une technique d'analyse spectroscopique *in situ* en proche infrarouge. En revanche, Gourgouillon et Da Ponte (1999) ont utilisé une méthode statique de séparation de phase. Le principe consiste à prélever à pression constante un échantillon de PEG 400 saturé en CO₂. Le mélange est dégazé dans une cellule initialement sous vide et dont le volume est précisément connu. La mesure de l'augmentation de pression dans la cellule permet ainsi de déduire la quantité de CO₂. Dès lors que la mesure est achevée, la cellule est lavée à l'eau chaude, provoquant la précipitation du polymère ayant pu être entraîné lors du dégazage et permettant ainsi de faciliter sa récupération. La fraction de polymère restante dans la cellule de prélèvement est pesée et la solution aqueuse contenant le polymère est analysée par chromatographie gazeuse couplée à un réfractomètre. Par ailleurs, Guadagno *et al.* et Gourgouillon *et al.* ont spécifié qu'ils n'avaient pas séché le PEG 400 avant son utilisation.

A 313 K, la solubilité du CO₂ augmente très significativement avec la pression et atteint jusqu'à 25,8 % à 20 MPa. Les écarts moyens (DM) des résultats expérimentaux avec ceux de Guadagno et Kazarian et de Gourgouillon et Da Ponte sont semblables : DM=2,5 %. Par ailleurs, on constate qu'au-delà de 373 K, la température n'influe presque plus sur l'évolution de la solubilité du CO₂ en fonction de la pression.

Les résultats des mesures d'expansion volumique du PEG 400 sont présentés dans le Tableau 4.2. et sont comparés aux résultats de la littérature (Guadagno et Kazarian, 2004) sur le graphe la Figure 4.8.

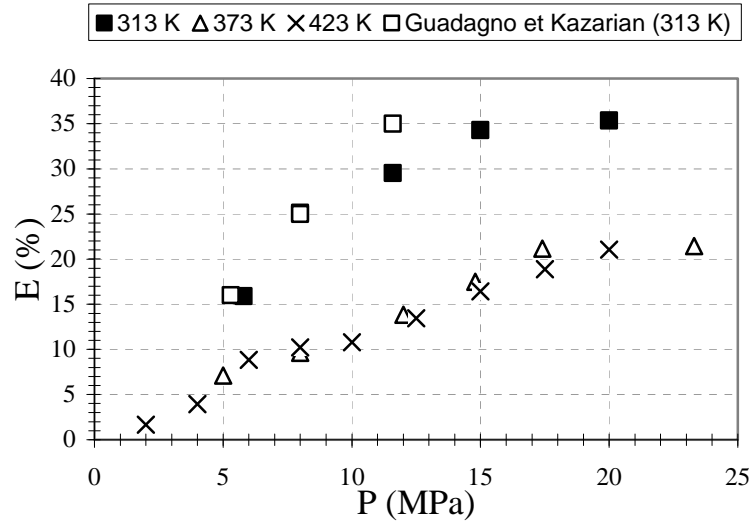


Figure 4.8. Evolution de l'expansion volumique du PEG 400 saturé en CO₂ avec la pression à 313, 373, 423 K

L'expansion volumique du PEG atteint une valeur maximale de 35,4 % à 20 MPa et 313 K. Les résultats semblent être en bon accord ceux obtenus par Guadagno *et al.* (DM=2,4 %). De plus, on constate qu'au-delà de 373K, l'augmentation de température n'a aucun effet sur l'évolution de l'expansion volumique dans toute la gamme de pression investiguée.

Les données de masse volumique du PEG 400 à pression atmosphérique (Figure 4.9.) sont obtenues à partir d'une régression linéaire en fonction de la température des mesures de la littérature à 333 et 348 K (Gourgouillon *et al.*, 1998), de la mesure à 293 K donnée par le fabricant et de la mesure au densimètre à tube vibrant à 313 K.

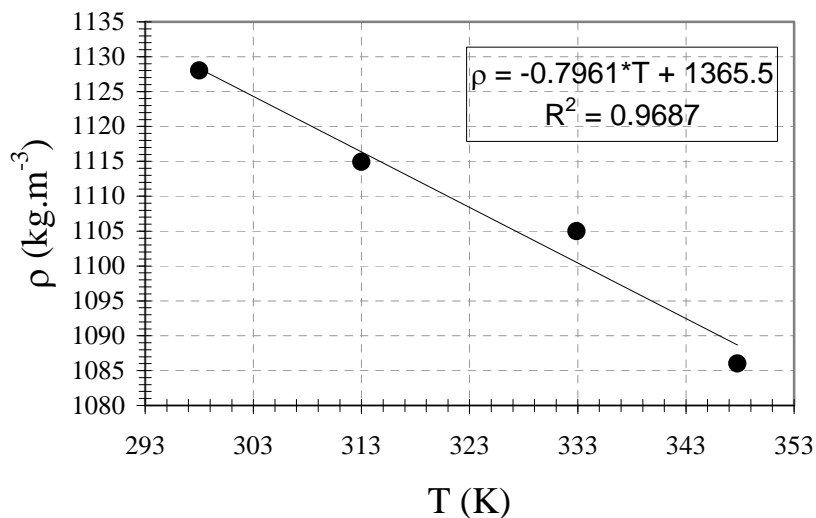


Figure 4.9. Evolution de la masse volumique du PEG 400 à pression atmosphérique en fonction de la température

Les résultats des mesures de masse volumique du PEG 400 saturé en CO₂ sont reportés dans le Tableau 4.3. et sont comparés aux résultats obtenus par la méthode du tube vibrant (appareillage utilisé décrit au paragraphe 3.2.) et ceux de littérature (Gourgouillon *et al.*, 1998) sur le graphe de la Figure 4.10. On peut constater sur ce graphe que l'allure générale des courbes est similaire pour les trois isothermes investigués. De la pression atmosphérique jusqu'à la zone de pression 6-8 MPa, la densité du PEG diminue en raison de la faible densité du CO₂. Puis la densité du PEG augmente jusqu'à la zone de pression 11-12 MPa. Ainsi, la dissolution du CO₂ gouverne l'évolution de la masse volumique du PEG 400 saturé pour les trois isothermes entre 0.1 et 12 MPa. Au-delà de cette gamme de pression, l'évolution de la densité est différente à basse et à haute température. En effet à 313 K, l'évolution de la densité du PEG est relativement stable dans la zone de haute pression car la solubilité du CO₂ est quasi maximale à 15 MPa et n'évolue donc presque plus au-delà de cette pression. En revanche au-delà de 373 K, la densité du PEG diminue légèrement avec la pression. En effet, bien que le taux de dissolution du CO₂ dans le polymère augmente de manière constante au-delà de 12 MPa, il semble que l'effet d'expansion volumique soit prépondérant sur l'effet de dissolution.

Tableau 4.3. Masse volumique du PEG 400 saturé en CO₂ à 313, 373 et 423 K

313 K		313 K (Tube Vibrant)		373 K		423 K	
P (MPa)	ρ (kg.m ⁻³)	P (MPa)	ρ (kg.m ⁻³)	P (MPa)	ρ (kg.m ⁻³)	P (MPa)	ρ (kg.m ⁻³)
0,1	1120,0	0,1		0,1	1050,0	0,1	960,0
5,8	1105,4	10,06	1105,39	5,0	1029,0	2,0	957,7
8	1101,3	14,97	1103,62	8,0	1034,9	4,0	950,0
11,6	1113,1	19,99	1112,17	12,0	1036,0	6,0	924,8
15	1098,6			14,8	1028,4	8,0	925,4
20	1115,2			17,4	1019,4	10,0	935,4
				23,3	1022,3	12,5	929,8
						15,0	925,8
						17,5	920,5
						20	917,8

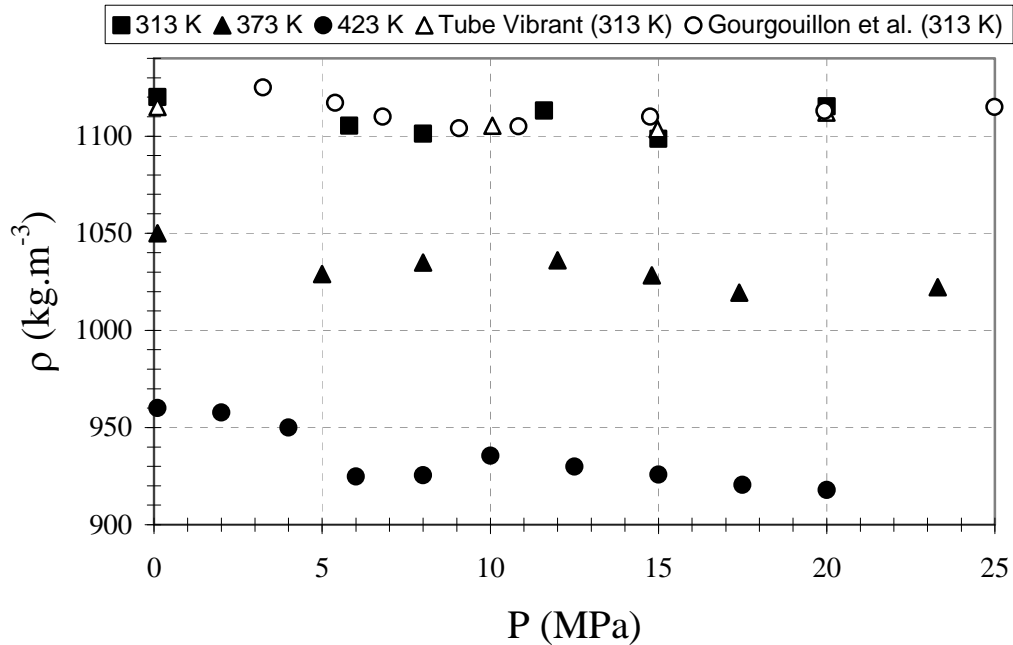


Figure 4.10. Evolution de la masse volumique en fonction de la pression à 313, 373 et 423 K et comparaisons avec les mesures de la littérature et celles du densimètre à tube vibrant

En outre, les résultats expérimentaux sont en bon accord avec ceux obtenus avec le densimètre à tube vibrant ($DM= 4,2 \text{ kg.m}^{-3}$). Gourgouillon *et al.* ont utilisé la technique du fil vibrant qu'ils ont modifié pour réaliser simultanément des mesures sous pression de la viscosité (précision $\pm 2,5 \%$) et de la masse volumique (précision $\pm 0,5 \%$) du PEG 400. Par ailleurs, les auteurs affirment que cette technique ne nécessite aucun étalonnage et aucune données comparatives n'ont été disponibles à ce moment là. Gourgouillon *et al.* ont cependant constaté une importante dispersion de leur mesures réalisées à basse pression, du fait que le fluide soit suffisamment visqueux pour que la fréquence de résonance du fil ne puisse être déterminée précisément. C'est notamment la raison pour laquelle ils n'ont pu réaliser la mesure à 313 K à la pression atmosphérique. En revanche, l'ensemble de nos résultats obtenus au-delà de 7 MPa sont cohérents avec ceux obtenus par Gourgouillon *et al.* Les perturbations observées à basse pression permettraient ainsi d'expliquer un écart moyen plus important par nos à nos résultats ($DM= 7,1 \text{ kg.m}^{-3}$).

Concernant les deux isothermes investiguées, il n'existe malheureusement pas de données comparables dans la littérature. Cependant, au vu de la confrontation des résultats obtenus par trois techniques différentes, on peut donc conclure positivement sur la fiabilité de la méthode de mesure de la masse volumique par spectroscopie IR. Par ailleurs, les données

expérimentales obtenues seront utilisées pour la détermination de la viscosité du PEG 400 saturé en CO₂.

4.3 Mesures de la viscosité

La première partie de ce travail a été consacrée aux mesures de viscosité du PEG 400, réalisées à pression atmosphérique entre 313 et 423 K et comparées aux mesures effectuées au rhéomètre rotationnel (cf. paragraphe 2.2.4.6) et celles de Gourgouillon *et al.* au moyen d'un viscosimètre à fil vibrant. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.4 et reportées sur le graphe de Figure 4.11.

Tableau 4.4. Comparaisons des mesures de viscosité du BC réalisées à pression atmosphérique entre 313 et 423 K

T (K)	μ (mPa.s)		
	Ce travail (FBV)	Ce travail (Rhéomètre)	Gourgouillon <i>et al.</i> (2007)
313	48,12 ± 1,74	47,00	44,46
333	–	–	22
348	15,24 ± 0,40	14,77	13,61
373	8,83 ± 0,07	8,27	–
423	3,56 ± 0,08	3,46	–

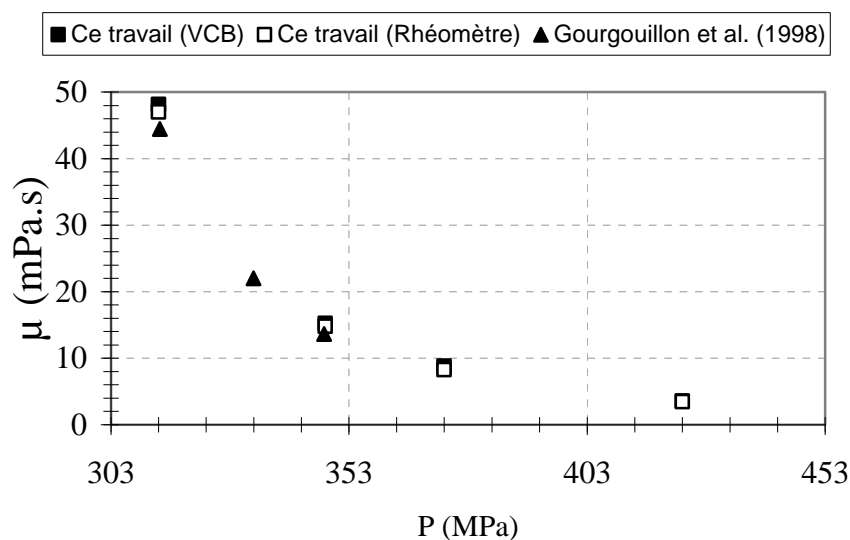


Figure 4.11. Evolution de la viscosité du PEG 400 à pression atmosphérique en fonction de la température

Les mesures au rhéomètre rotationnel ont permis ainsi de vérifier le comportement newtonien du PEG 400 à la pression atmosphérique entre 313 et 423 K. Par ailleurs, ces mesures ont permis de valider le dispositif expérimental à chute de bille au-delà de 373 K à pression atmosphérique. Les résultats obtenus au VCB s'avèrent être en bon accord avec ceux obtenus au rhéomètre ($DM=0,59$ mPa.s) et ceux de Gourgouillon *et al.* ($DM=2,64$ mPa.) dont la gamme de température investiguée est plus restreinte.

La deuxième partie de ce travail a été consacré aux mesures de viscosité du PEG 400 saturé en CO₂ jusqu'à 20 MPa à 313, 373 et 423 K. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4.5.

Tableau 4.5. Mesures de viscosité du PEG 400 saturé en CO₂ à différentes pressions

Temperature (K)	P (MPa)	μ_f (mPa.s)	ρ_f (kg.m ⁻³)	$\nu_{mesurée}$ (mm.s ⁻¹)	Re
313	0,10	48,12 ± 1,74	1120,0	0,32 ± 0,01	0,03
	4,57	32,67 ± 1,39	1105,4	0,48 ± 0,04	0,06
	9,63	13,56 ± 0,51	1108,5	1,15 ± 0,04	0,38
	13,94	11,55 ± 0,27	1101,0	1,36 ± 0,04	0,52
	18,29	8,27 ± 0,40	1109,0	1,89 ± 0,07	1,02
373	0,10	8,83 ± 0,07	1050,0	1,843 ± 0,01	0,88
	5,70	8,58 ± 0,25	1030,0	1,913 ± 0,05	0,92
	10,05	6,62 ± 0,14	1036,0	2,469 ± 0,05	1,54
	15,55	5,90 ± 0,06	1026,0	2,789 ± 0,03	1,94
473	0,10	3,56 ± 0,08	960,0	6,10 ± 0,13	6,58
	4,99	3,02 ± 0,03	938,0	7,27 ± 0,16	9,03
	10,06	2,65 ± 0,12	935,0	8,30 ± 0,36	11,73
	15,02	2,50 ± 0,07	926,0	8,85 ± 0,18	13,13
	19,98	1,96 ± 0,11	918,0	11,35 ± 0,84	21,31

Pour chaque mesure à P et T données, au minimum trois essais ont été réalisés. La précision obtenue sur nos mesures de viscosité est de 3,1 % avec un degré de confiance de 95 %. En outre, toutes les mesures réalisées sur le PEG 400 se situent dans le domaine de validité de mesure de viscosité du VCB.

Comme le montre le graphe de la Figure 4.12., nous observons d'importants écarts par rapports aux résultats obtenus par Gourgouillon *et al.* à 313 K ($DM=7,33$ mPa.s), en particulier autour de 5 MPa où la déviation maximale ($D_{max}=17,67$ mPa.s). Bien que les auteurs spécifient que la précision sur les mesures est de 2,5 %, il n'existe aucun élément permettant de discuter de la validité de ces résultats, compte-tenu du manque de données comparatives. En outre, on peut regretter que les auteurs n'aient pas jugé bon, ni d'effectuer des mesures de validation sur un mélange modèle, ni de réaliser une calibration préalable de leur appareillage.

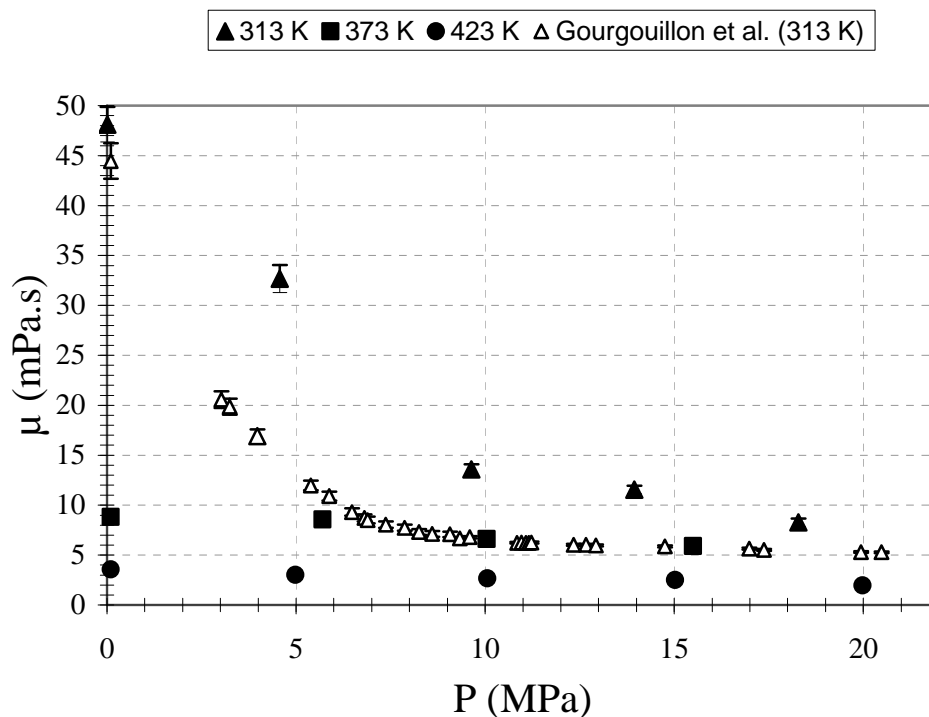


Figure 4.12. Evolution de la viscosité du PEG 400 saturé en CO₂ en fonction de la pression à 313, 373 et 423 K

A 313 K, on observe une diminution exponentielle de la viscosité du PEG 400 saturé en CO₂ en fonction de la pression. Cette diminution de 83 % à 18,89 MPa par rapport à la viscosité du PEG 400 à pression atmosphérique. Sous l'effet de l'augmentation de la température, l'évolution de la viscosité en fonction de la pression devient linéaire. Par ailleurs, toutes les valeurs de viscosité sont situées dans le domaine de validité de mesure du viscosimètre. En effet, toutes les limitations concernant la vitesse de chute de bille maximale mesurable et les conditions d'écoulement du fluide sont respectées : Re est inférieur à 210, la vitesse de chute de la bille mesurée est inférieure à 35 mm.s^{-1} et celle-ci a atteint sa vitesse terminale de chute au moment de la mesure. Enfin, l'évolution de la viscosité du polymère directement liée et proportionnelle à la solubilité du CO₂ dans le milieu (Figure 4.13.). En effet, dans le domaine de température étudiée, la viscosité du fluide décroît linéairement en fonction de sa composition en CO₂.

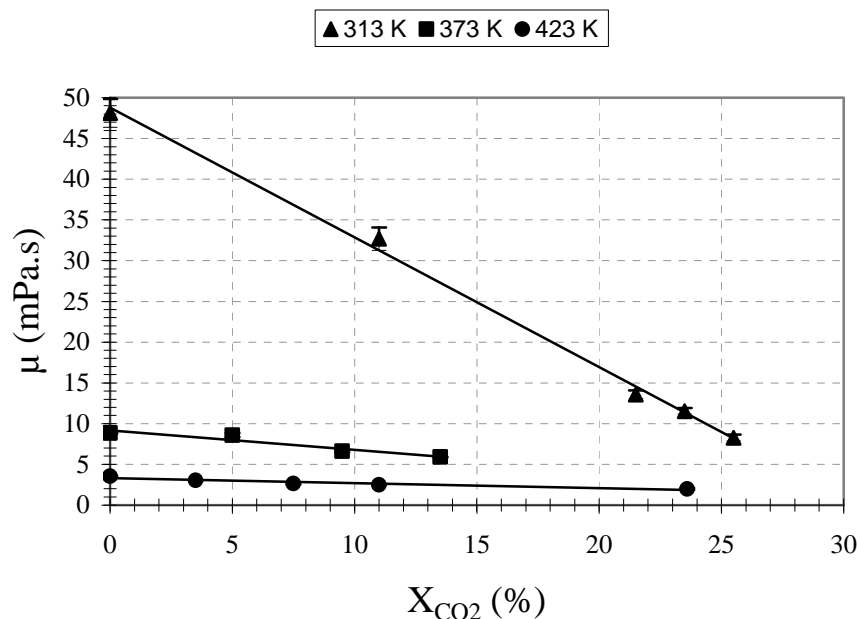


Figure 4.13. Evolution de la viscosité du PEG 400 saturé en CO₂ en fonction de solubilité du CO₂ à 313, 373 et 423 K

Conclusion

Dans ce travail les propriétés du PEG 400 saturé en CO₂ ont été mesurées à 313, 373 et 423 K. La solubilité du CO₂, ainsi que l'expansion volumique et la masse volumique du polymère saturé en CO₂ ont été déterminées simultanément par analyse spectroscopique en proche infrarouge. En effet, le principe de cette technique reposant sur les mesures d'absorbance du CO₂ et du polymère, l'utilisation de la loi de Beer-Lambert permet de déterminer à partir de ces mesures respectives : la concentration massique en CO₂ et l'expansion volumique. Ces deux caractéristiques ont ensuite été utilisées pour déterminer les trois propriétés physiques. La précision obtenue sur ces propriétés est liée d'une part à l'estimation de l'atteinte de l'équilibre thermodynamique, et d'autre part à l'estimation des bornes de l'intégrale pour le calcul d'aire sous les pics considérés. Ainsi, contrairement à ce que l'on pourrait penser, ces analyses en proche IR ne peuvent être considérées comme des analyses de routines et la précision des mesures est fortement influencée par l'appréciation de l'expérimentateur.

Nous avons pu vérifier la cohérence des mesures de solubilité du CO₂ et d'expansion volumique obtenues par cette technique analytique en les confrontant avec celles disponibles dans la littérature à 313 K. L'ensemble de ces mesures réalisées pour cette isotherme se révèlent globalement être en bon accord avec celles de la littérature. Par ailleurs, ce travail a

permis d'apporter de nouvelles données à 373 et 423 K, deux isothermes jusque là jamais investiguées.

Concernant les mesures de masse volumique, les résultats obtenus à 313 K par la technique du tube vibrant coïncident avec celles de la littérature et celles déduites par les analyses IR. Cela conforte ainsi la fiabilité de la méthode de mesure précédemment employée pour la caractérisation du BC saturé en CO₂.

Enfin, les mesures de viscosité réalisées sur le PEG 400, ont permis de valider le VCB dans une gamme de température plus élargie à pression atmosphérique et de tester sous pression cette technique, dont les conditions limites d'utilisation s'avèrent être respectées. Par ailleurs, la discussion sur la validité des mesures réalisées sous pression à 313 K et comparées à celles de la littérature, est relativement restreinte devant le manque de données comparatives. On peut toutefois accorder une certaine confiance en la fiabilité de nos résultats obtenus à 313 K, du fait que la méthode ait été validée précédemment sous pression pour cette isotherme. Enfin, ces investigations menées sur la viscosité du PEG 400 saturé en CO₂ ont apporté d'une part des données supplémentaires à 373 et 473 K, et d'autre part des informations sur l'évolution de la viscosité qui décroît linéairement en fonction de la composition en CO₂.

REFERENCES

- Buback M., Schweer J., Tups H. Near infrared absorption of pure carbon dioxide up to 3100 bar and 500 K. I. Wavenumber range 320 cm⁻¹ to 5600 cm⁻¹, *Z. Naturforsch A*, 41, p. 505-511, 1986
- Flichy N.M.B., Kazarian S.G., Lawrence C.J., Briscoe B.J., An ATR-IR study of poly(dimethylsiloxane) under high-pressure carbon dioxide: Simultaneous measurement of sorption and swelling, *Journal of Physical Chemistry Part B*, 106, p. 754-759, 2002
- Gourgouillon D., Avelino H. M. N. T., Fareleira J. M. N. A., Nunes da Ponte M., Simultaneous viscosity and density measurement of supercritical CO₂-saturated PEG 400. *Journal of Supercritical Fluids*, 13, p. 177-185, 1998
- Gourgouillon D., Nunes da Ponte M., High pressure phase equilibria for poly(ethyleneglycol)s + CO₂: experimental results and modelling, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, p. 5369-5375, 1999
- Guadagno T., Kazarian S.G., High-pressure CO₂-expanded solvents: Simultaneous measurement of CO₂ sorption and swelling of liquid polymers with in-situ near-IR spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry B*, 108(37), p. 13995-13999, 2004
- Vitoux P., Elaboration de nanocomposites ‘nanoparticules métalliques/polymère’ en milieux fluides supercritiques – Applications aux propergols, Thèse de doctorat de l’Université de Bordeaux I, 2008

CONCLUSION GÉNÉRALE & PERSPECTIVES

