

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université BLIDA 01

Faculté de technologie



MEMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de MASTER

En Génie des Procédés

Option : Matériaux et Produits Organiques Industriels

Par : ALLEL Amina

Sujet :

**ÉTUDE DES PARAMÈTRES D'INTERACTIONS
THERMODYNAMIQUES POLYMÈRE/SOLVANT PAR
LA TECHNIQUE DE CHROMATOGRAPHIE EN
PHASE GAZEUSE INVERSE**

Soutenue publiquement, le 01 octobre 2015 devant les membres de jury composé
de :

Mme. HADJ-ZIANE Amel	Professeur à	L'USDB	Présidente
Mme. ZEDDAM Chafia	Maître de conférences à	L'USDB	Examinatrice
Mr. BOUTOUMI Houcine	Maître de conférences à	L'USDB	Examineur
Mme. BENGUERGOURA Hassiba	Maître de conférences à	L'USDB	Promotrice

Blida, septembre 2015

À mes chers parents et mes adorables sœurs

Meriem et Cherifa

ملخص

في هذه الدراسة تم الحصول على البيانات الحرارية لمختلف المذيبات العضوية في البولي (بيوتاديين ستايرين) "SBR" باستخدام الكروماتوغرافيا في الطبقة الغازية في الاتجاه المعاكس تحت العمود الشعري ، وأجريت تجارب في درجة حرارة تتراوح بين 32-72 درجة مئوية. النتائج الحرارية لتخفيف لا منتهي مفيدة في تحديد درجة التوافق بين "SBR" والأملاح المختلفة المستخدمة. وقد أثبتت هذه المركبات العطرية لتكون المذيبات الأكثر ملائمة لبوليمرات. من معلمات التفاعل حسب فلوري-هاغينز, المعلمات الذوبان تم حسابها حيث هذه النتائج أيضا قورنت بتلك التي حصلت عليها معلمات الامتصاص وذوبان الجاذبية , حيث ان معلمات الامتصاص التي حصلت عليها CGI هي في اتفاق جيد مع القيم النظرية.

RÉSUMÉ

Dans cette étude des données thermodynamiques ont été obtenues pour différents solvants organiques dans le poly(butadiène-styrène) SBR en utilisant la chromatographie en phase gazeuse inverse sur colonne capillaire, des expériences ont été effectuées dans une gamme de température allant de 32 à 72 °C. Les résultats thermodynamiques à dilution infinie sont utiles pour déterminer le degré de compatibilité entre SBR et les divers corps dissous utilisés. Les composés aromatiques se sont avérés les solvants les plus appropriés pour le copolymère. À partir des paramètres d'interaction de Flory-Huggins, les paramètres de solubilité ont été calculés. Les résultats ont été également comparés à ceux obtenus par méthode gravimétrique de sorption, ainsi les paramètres de solubilité obtenus par CGI sont en bon accord avec des valeurs de littérature.

ABSTRACT

In this study thermodynamic data were obtained for various organic solvents in poly(butadiene-styrene)SBR using capillary column inverse gas chromatography, experiments were performed over a temperature range of 30 to 70 °C. The thermodynamic results at infinite dilution are useful to determine the degree of compatibility between SBR and the various solutes used. Aromatics were shown to be the most suitable solvents for the copolymer. From the Flory-Huggins interaction parameters, the solubility parameters have been calculated. Results were also compared with gravimetric sorption method; solubility parameters obtained by IGC are in good agreement with literature values.

REMERCIEMENTS

Ce mémoire de recherche ferme la porte sur ces cinq années d'études en chimie, mais paradoxalement m'ouvre également la possibilité de poursuivre, pendant quelques années encore et pour longtemps je l'espère, des recherches en chimie. Ce travail a été l'occasion pour moi de rencontrer des personnes qui ont été très utiles dans la réalisation de ce mémoire. Les quelques lignes qui vont suivre me permettront de leur exprimer ma gratitude et mes remerciements.

Mes premiers remerciements vont à Mme H. BENGUEGOURA, Maître de conférences à l'université Blida 01, qui a dirigé ce travail, son ouverture intellectuelle, sa disponibilité et sa passion pour les polymères m'ont permis de progresser et d'apprendre beaucoup en la côtoyant. J'espère que ce travail sera à la hauteur de ses espérances.

Mes vifs remerciements vont à Mme A. HADJ-ZIANE, Professeur à l'université de BLIDA 01, qui a bien accepté de présider le jury.

Mes respectueuses reconnaissances vont également à Madame C. ZEDDAM, Maître de conférences à l'université de BLIDA 01; et Mr. H. BOUTOUMI, Maître de conférence à l'université de BLIDA 01; de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

J'offre aussi mes remerciements à Mr. K. CHANANE, Maître assistant à l'université Blida 01, pour son aide lors des analyses en Chromatographie et pour les calculs mathématiques.

Mes sincères remerciements aussi à tous l'équipe de laboratoire Méthodes Physique D'analyses qui m'ont aidé à réaliser ce travail. il s'agit de Mme N. TERADI KEBIR et Mr. B. OUHILMA.

Je réserve une pensée spéciale à tous les enseignants du MPOI qui ont su nous donner une formation didactique appréciable durant mon cursus, à la promotion MPOI 2014/2015 pour la sagesse dont elle a fait preuve. Ce geste sera gravé à jamais dans nos mémoires.

Je suis très reconnaissante à mes meilleurs amis NASER-EDDINE et SOFYANE qui m'ont toujours soutenu, encouragé, aidé et conseillé.

Je sais que j'oublie des gens. Mais un fait est certain. Bien que je demeure le principal artisan de ce manuscrit, je ne peux pas ignorer que sa réalisation n'aurait jamais été possible sans la contribution de nombreuses personnes. Je les remercie tous et je souhaite que la lecture qui s'offre à leur curiosité leur procure la satisfaction qu'ils espéraient.

TABLE DES MATIÈRES

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Abréviations	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Partie théorique	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Historique.....	3
I.3. Mise en œuvre de la CGI.....	4
I.3.1.La Chromatographie Gazeuse Inverse en Dilution Infinie (CGI-DI)	6
I.3.2.Chromatographie gazeuse inverse sur colonne capillaire.....	11
I.4. Paramètres d'interaction par mesure de sorption.....	12
I.5. Théorie de Flory-Huggins.....	13
Chapitre II : Matériels et méthodes	
II.1. Méthodes de caractérisations utilisées	17
II.1.1.Analyse thermique différentielle.....	17
II.1.2.Analyse thermogravimétrique.....	17
II.1.3.Détermination du point de fusion du SBR.....	18
II.2. Détermination des propriétés thermodynamique du SBR par chromatographie en phase gazeuse inverse	18
II.2.1.SBR.....	18
II.2.2.Les solvants utilisés	20
II.3. Mesure chromatographiques	21
II.3.1.Remplissage de colonne.....	21
II.3.2.Conditionnement de colonne.....	21

II.3.3. Mesure des temps de rétention.....	21
II.4. Procédure de mesure de sorption.....	22
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1. Propriétés thermique du SBR.....	24
III.2. Estimation des paramètres thermodynamique.....	25
Conclusion générale.....	40
Référence bibliographique.....	41
Annexe	

CONCLUSION GÉNÉRALE

Au terme de cette étude, nous avons constaté que la technique de chromatographie en phase gazeuse *inverse* sous sa forme gaz-liquide à différentes température, est un moyen adéquat pour déterminer les interactions spécifiques existantes entre les molécules du soluté et celles du polymère.

Cette technique, basée sur la théorie de Flory-Huggins, fournit des informations incontournables dans l'interprétation d'un bon nombre de phénomènes thermodynamiques et plus particulièrement la compatibilité du système polymère-solvant, la dissolution d'un polymère dans un solvant.

Dans ce travail les paramètres d'interaction de Flory-Huggins, les enthalpies de la vaporisation et les paramètres de solubilité d'un copolymère le SBR ont été obtenus par des mesures de chromatographie en phase gazeuse inverse. Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus par autre technique de caractérisation des propriétés thermodynamiques qui est la sorption gravimétrique.

En effet nous avons constaté à travers ces deux études les faits suivants :

- Du point de vue compatibilité, les résultats indiquent que le caoutchouc a pu retenir le cyclopentane, le cyclohexane et le THF plus que les autres solvants.
- Une meilleure affinité est obtenue lorsque la valeur de paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ est petite, la compatibilité sera plus grande
- Une diminution de paramètre de solubilité du polymère et du solvant avec le poids moléculaire du solvant.
- L'étude à partir des chaleurs de vaporisation ($\Delta H_{\text{vap}(1)}$) pour les hydrocarbures, indique que les valeurs sont plus proches au modèle de Watson $\Delta H_{\text{vap}(1)}^{\text{Watson}}$.
- Des erreurs dues à la manipulation lors de la mesure de sorption donnent des valeurs moins crédibles que ceux obtenus par chromatographie en phase gazeuse inverse.

En définitive, la méthode de chromatographie en phase gazeuse inverse est un moyen qui peut apporter encore de plus amples information sur la thermodynamique des polymères, ainsi qu'elle est précise par rapport à la mesure de sorption.

LISTE DES SYMBOLES

B_{11}	Second coefficient du Viriel de la molécule sonde	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$C(t)$	Distribution de la concentration en fonction du temps	
D	Débit mesuré du gaz vecteur	$\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$
K_p	Coefficient de partage entre phase stationnaire et phase mobile	
j	Facteur de compressibilité du gaz vecteur	
M_1	Masse molaire du soluté	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
m_f	Masse de la phase stationnaire	g
P_c	Pression critique du soluté	mmHg
P_e	Pression d'entrée du gaz vecteur	atm
P_s	Pression de sortie du gaz vecteur	atm
P_0	Pression atmosphérique	atm
P_1°	Pression de vapeur saturante de la molécule sonde	atm
T	Température de la colonne	K
T_0	Température ambiante	K
T_c	Température critique	K
t_0	Temps mort de la colonne	min
t_R	Temps de rétention	min
$t_{R'}$	Temps de rétention net	min
r	Rayon de la colonne capillaire	mm
V_g	Volume de rétention spécifique	$\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$
V_N	Volume de rétention net	$\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$
V_1^0	Volume molaire du soluté	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
V_2^0	Volume molaire de la phase stationnaire	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
V_c	Volume critique	ml/g
ε	Épaisseur du film polymérique sur la paroi de la colonne	μm
ρ_1	Densité du soluté	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
ρ_2	Densité de la phase stationnaire	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
γ_i^∞	Coefficient d'activité du soluté à dilution infinie	
χ_{12}^∞	Paramètre d'interaction de Flory –Huggins	
$\Delta H_{\text{vap}(i)}$	Chaleur de vaporisation	kJ/mole

$\Delta H_{\text{vap}(1)}^{\text{Watson}}$	Chaleur de vaporisation selon le modèle de Watson	kJ/mole
$\Delta H_{\text{mél}(1)}^{\infty}$	Enthalpie de mélange	kJ/mole
ΔH_{s1}	Enthalpie de dissolution	kJ/mole
ϕ_i	Fraction volumique du constituant i dans le polymère	
$w_{i,\infty}$	La quantité de solvant absorbée par le polymère	kg/kg
δ_i	Paramètre de solubilité du constituant i	cal.cm ⁻³
χ_{ip}	Paramètre d'interaction polymère / solvant	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 :	Monomères des chaînes de SBR.....	26
Tableau II.2 :	Solvants utilisés.....	27
Tableau III.1 :	Les données physicochimiques de différentes molécules sondes utilisées.....	34
Tableau III.2 :	Paramètres thermodynamiques de différentes molécules sondes utilisées.....	35
Tableau III.3 :	Estimation des paramètres de solubilités de Hansen de différentes molécules sondes utilisées.....	44
Tableau III.4 :	Paramètres d'interaction par les essais de sorption.....	46

Introduction générale

Chapitre I

Partie théorique

Chapitre II

Matériels et méthodes

Chapitre III

Résultats et discussion

Conclusion générale

I.1. Introduction

La compatibilité du système polymère-solvant est extrêmement importante pour déterminer la convenance d'un polymère pour une application donnée. Le modèle de référence pour étudier les polymères en solution est celui basé sur la théorie de Flory-Huggins. Dans cette théorie, le point clé est l'estimation du paramètre d'interaction polymère-solvant χ . Cette entité sans unité est donc utilisée pour caractériser l'état thermodynamique d'un polymère mélangé à un solvant ou à un autre polymère ; dans tous les cas, l'interaction entre un polymère et un autre composé joue un rôle significatif [1].

La détermination du paramètre d'interaction a fait l'objet d'une vaste recherche. Pour des systèmes « polymère-solvant », un nombre important de procédures sont employés, telles que la pression de vapeur du solvant, la pression osmotique, l'équilibre de sédimentation, la diffraction de la lumière et celle de la lumière aux petits angles, le gonflement, et la chromatographie en phase gazeuse inverse [1].

La chromatographie en phase gazeuse inverse CGI, principale technique d'étude de ce mémoire, est apparue dans les années 60 s'est révélée très efficace pour l'étude des propriétés de surfaces. A l'heure actuelle, plus de 30 % des articles publiés dans le domaine de la chromatographie on trait à la CGI. De surcroît, de nombreux articles relatifs à la CGI appliquée à des solides de divers domaines d'activité comme l'agroalimentaire, la chimie fine, la chimie macromoléculaire, la chimie minérale, les cosmétiques, la papeterie, la pétrochimie... [2]

I.2. Historique

La chromatographie en phase gazeuse inverse ou CGI est une technique relativement ancienne, apparue en 1967, mais dont le développement a réellement commencé en 1976. Ces dix dernières années, entre 100 et 140 publications faisant référence à cette technique apparaissent par an dans la base bibliographique Web of Science.

Des ouvrages consacrés à sa description [3,4] et des nombreuses revues font le point sur la mise en œuvre de cette technique appliquée à différents solides [5] ou sur un sujet spécifique, comme par exemple sur la détermination des températures de transition vitreuse [6], des paramètres de Flory-Huggins [7], ou dans Le domaine pharmaceutique [8-11].

Actuellement, la CGI est un outil performant pour la caractérisation physicochimique de divers matériaux tels que les polymères [12,13] les produits alimentaires comme les protéines de soja [14] et les biscuits [15], des solides inorganiques comme l'attapulgite [16], les talcs [17] et, les produits pharmaceutiques tels que la carbamazépine [18], le salbutamol [19], le lactose [20,21] et le mannitol [22,23] entre autres.

I.3. Mise en œuvre de la CGI

Le composé (polymère ou autre..) à analyser est placé dans un tube, appelé colonne, de quelques millimètres de diamètre pour une longueur variant de quelques centimètres à quelques mètres, selon le cas. Le polymère, constitue la phase stationnaire du système. La longueur de la colonne dépend directement de la forme, de la taille des particules, de la surface spécifique et de la chimie de surface.

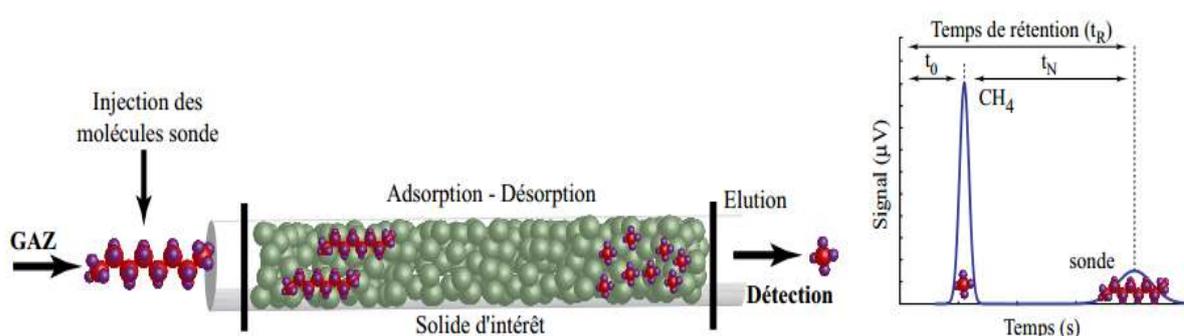


Figure I.1 : Principe de la Chromatographie gazeuse inverse [26]

La colonne est parcourue en continu par un gaz appelé gaz porteur ou gaz vecteur, classiquement de l'azote, inerte à la température adoptée. La phase mobile est constituée d'un mélange de solutés de faible masse molaire, appelés molécules sondes.

Expérimentalement, l'injection se fait au niveau de l'injecteur où les molécules sondes sont vaporisées, si besoin, par chauffage et diluées dans le gaz porteur qui les entraîne à travers la colonne. Les forces intermoléculaires entre l'adsorbant et l'adsorbat freinent les sondes qui se déplacent tout au long de la colonne à une vitesse dépendant de leur affinité pour le solide.

La détection est réalisée à la sortie de la colonne soit par un détecteur de thermoconductibilité (catharomètre) soit par un détecteur à ionisation de flamme (FID). Le choix

du détecteur est lié à la nature et à la quantité des molécules sondes. Le détecteur FID est le plus utilisé puisqu'il présente une sensibilité élevée (limite de détection de $\sim 1 \text{ à } 2 \cdot 10^{-12} \text{ g.s}^{-1}$).

La CGI présente des avantages sur les autres techniques d'adsorption grâce à un large choix de molécules sonde. En effet, les molécules sondes peuvent être tout type de molécules vaporisables telles que les alcanes linéaires, cycliques et ramifiés, molécules polaires, halogénées, hydroxylées, amines, cétones et esters. La CGI possède aussi une large gamme de températures d'analyse (jusqu'à $300 \text{ }^\circ\text{C}$), limitée par la température de dégradation de l'échantillon, une grande sensibilité liée à la nature du détecteur et son seuil de détection.

Par conséquent, la technique présente un large éventail de domaines d'applications tels que la caractérisation des énergies de surface des solides, propriétés acido-basiques, transitions solide-solide, isothermes d'adsorption, distributions énergétiques soit des hétérogénéités de surface [24], paramètres de solubilité [25], etc.

En CGI, on se place dans la région des faibles pressions partielles (Figure I.2) [26]. La technique peut se décliner selon deux modes de mise en œuvre pour lesquels la complexité des interactions sonde-solide est déterminée par la quantité de sondes injectées: la dilution infinie et la concentration finie.

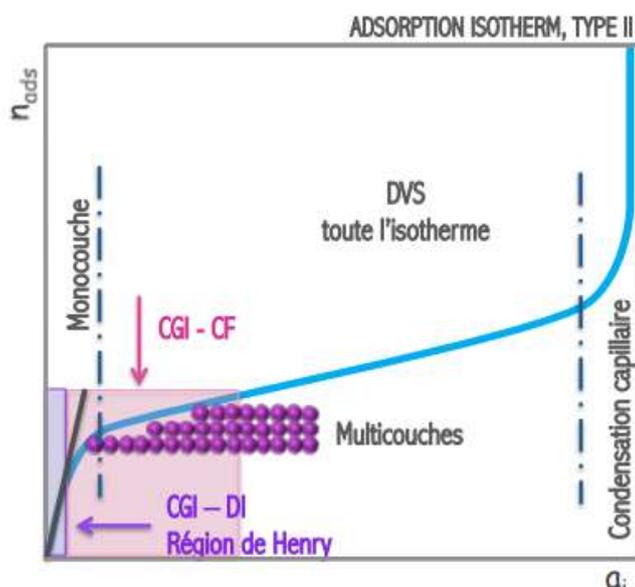


Figure I.2 : Modes de mise en œuvre de la CGI en relation avec une isotherme d'adsorption de type II

I.3.1. La Chromatographie Gazeuse Inverse en Dilution Infinie (CGI-DI) :

La Chromatographie Gazeuse Inverse est une extension de la chromatographie analytique classique où un matériau non volatil est placé dans une colonne chromatographique pour y être analysé. La phase stationnaire est ici analysée par l'injection de molécules ultra-pures, appelées molécules sondes, dont les propriétés sont parfaitement connues. Le principe est donc l'inverse de celui de la chromatographie classique où la colonne est définie et où l'on injecte le mélange à analyser. La CGI-DI consiste à injecter de très faibles quantités de molécules sondes (à la limite de la détection) de manière à pouvoir négliger les interactions entre molécules adsorbées [26].

Expérimentalement, on injecte des vapeurs de molécules sondes prélevées dans la phase gaz en équilibre avec la phase liquide contenue dans un flacon. On se situe dans la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption appelé domaine de Henry. Les pics chromatographiques obtenus sont quasi symétriques, et le temps de rétention indépendant de la quantité de sonde injectée. Dans le cas de la CGI-DI, nous avons accès à des grandeurs thermodynamiques caractéristiques des interactions développées entre la surface d'un solide et des molécules isolées de différentes natures mises au contact de celle-ci. Différents types d'interactions peuvent être mis en jeu dont les interactions de Van der Waals, les interactions hydrogènes, les interactions acide-base. Selon la nature de la sonde (apolaire, polaire, linéaire, ramifiée, ou cyclique), on a accès à différentes grandeurs de l'énergie de surface, comme les composantes dispersive et spécifique de l'énergie de surface, les composantes acide et basique, l'indice de morphologie. La mesure de ces grandeurs a déjà fait l'objet de nombreux travaux sur divers solides comme les charges minérales, les produits pharmaceutiques [26].

Avant d'aborder la théorie de la CGI, une mise au point s'impose sur la définition des différents termes : solutés, adsorbable, sonde. Les trois désignent des molécules volatiles et leur utilisation va dépendre de la technique mise en œuvre. Le terme soluté est classiquement utilisé en chromatographie gaz-liquide, où la phase mobile liquide possède les propriétés d'un solvant vis-à-vis des espèces injectées appelées de ce fait solutés. Le terme adsorbable est utilisé dans les techniques de caractérisation basées sur des phénomènes d'adsorption, le solide est appelé adsorbant et le fluide susceptible d'être retenu à la surface du solide est l'adsorbable, on rencontrera parfois le terme adsorbat. Quant au terme sonde, il désigne des molécules parfaitement identifiées permettant la caractérisation des propriétés de surface d'un solide et il est couramment employé en CGI [26].

La CGI-DI consiste à injecter de très faibles quantités de sondes l'une après l'autre ou en série. L'adsorption des molécules gazeuses se fait d'une manière réversible à la surface du support, et le mélange gazeux peut être considéré comme un gaz parfait, donc toutes les interactions entre les molécules sondes sont nulles qu'elles soient adsorbées ou désorbées. Les sondes sont, dans la grande majorité des cas, des molécules organiques. Dès leur injection à l'entrée de l'appareil, les sondes se diluent dans le gaz vecteur qui les entraîne à travers la colonne. Les interactions moléculaires entre les sondes et la phase stationnaire freinent ces molécules, qui se déplacent ainsi moins vite que le gaz vecteur. En outre, celles-ci se déplacent à des vitesses différentes, selon l'intensité des interactions. Il en résulte qu'elles émergent de la colonne à tour de rôle sous la forme de pics (figure I.1), d'autant plus élargis que leur temps de transit est plus long, selon le même principe qu'en CPG classique [26].

Les polymères sont les matériaux les plus intensivement étudiés par la CGI, sa popularité dans les industries de polymère est directement liée à son applicabilité comme une technique de caractérisation des propriétés thermodynamiques des mélanges de polymères, en particulier les visqueux [27]. Les paramètres d'interaction de Flory-Huggins (polymère-polymère et polymère-solvant), miscibilité, paramètres de solubilité Hansen (HSP) (liaison dispersive, polaire, des liaisons hydrogènes et total), et Paramètre de solubilité de Hildebrand sont les propriétés des mélanges de polymère évalués rapidement et avec précision par la CGI. Guillet et Al-Saigh [28] ont discuté de l'application de cette technique en caractérisant les polymères normaux et synthétiques. Les propriétés qu'elles ont décrites sont la température de transition vitreuse, le degré de cristallinité, le taux de cristallisation, le coefficient de diffusion, le coefficient d'activité, le paramètre de solubilité, et l'étude de surfaces telles que des isothermes d'adsorption et d'énergie de surface. La prédiction des interactions entre une matrice polymère et un pigment par cette technique a également été décrite [29]. La première recherche de CGI pour déterminer les propriétés thermodynamiques des polymères a été menée en 1969 à l'université de Toronto [30-32].

Du fait que la partition en chromatographie en phase gazeuse est similaire à celle dans une membrane, certains auteurs suggèrent l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse inverse dans la sélection de membranes pour une séparation donnée. Et dans la prédiction de la perméation sélective [33], d'autres [34] ont utilisé les grandeurs de rétention chromatographiques pour décrire l'interaction ou la rétention d'un composé sur une phase

stationnaire polymère. Récemment, on a utilisé la CGI pour valider les résultats de pervaporation, une technique membranaire appliquée dans le cassage des microémulsions ainsi que dans le contrôle des réactions organiques en chaîne [35,36].

I.3.1.1. Grandeurs expérimentales

a) Temps de rétention

Le temps de rétention net t'_R est la grandeur mesurée en chromatographie. Tous les paramètres thermodynamiques, permettant de caractériser une phase stationnaire, sont déterminés à partir du volume de rétention net V_N et donc du temps de rétention t'_R .

Le temps requis pour éluer une sonde moléculaire injectée sur une phase stationnaire est défini comme étant son temps de rétention t'_R . C'est la grandeur directement mesurée en chromatographie. Le temps de rétention net t'_R est la contribution à t_R provenant de l'interaction sonde-phase stationnaire. Il est obtenu par la relation (Eq.I.1) [1] :

$$t'_R = t_R - t_0 \quad (I.1)$$

Où t_0 est le temps de rétention d'une sonde de référence, présumée ne pas interagir avec la phase stationnaire ; il est aussi appelé le temps mort de la colonne. La détection de t'_R est illustrée par la (Figure I.3).

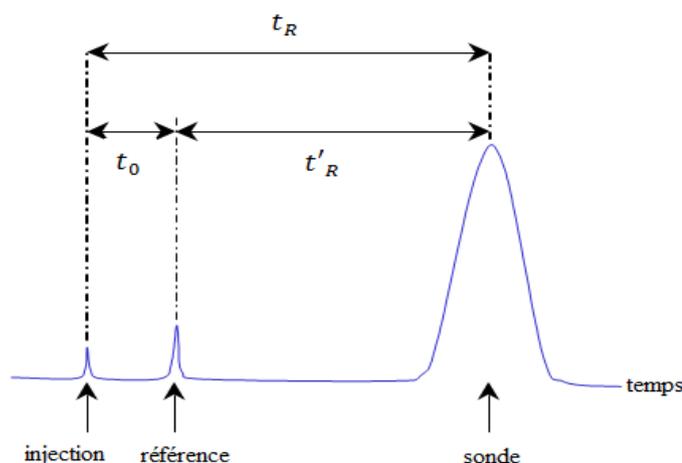


Figure I.3 : Temps de rétention net

b) Volume de rétention spécifique

Le volume de rétention spécifique est très important dans le calcul des paramètres thermodynamiques. Pour les différentes molécules sondes, ces volumes ont été calculés à partir de l'équation (Eq.I.2) [37] :

$$V_g = \frac{t'_R j D 273.15}{m_f T} \quad (I.2)$$

Où t'_R est le temps de rétention net, D le débit du gaz vecteur, m_f la masse de la phase stationnaire, T la température de la colonne. j est le facteur de compressibilité, introduit par James et Martin [38] ; il est utilisé pour corriger les volumes de rétention des effets de compression de gaz. Il dépend des pressions d'entrée P_e et de sortie P_s de la colonne (Eq.I.3).

$$j = \frac{3}{2} \left\{ \frac{\left(\frac{P_e}{P_s}\right)^2 - 1}{\left(\frac{P_e}{P_s}\right)^3 - 1} \right\} \quad (I.3)$$

D'une manière générale, le volume de rétention spécifique varie avec la température. En absence de modification de structure de la phase stationnaire, le tracé de $\ln(V_g^0) = f\left(\frac{1}{T}\right)$, appelé diagramme de rétention, est une droite. Cette linéarité présume un équilibre de sorption dans la masse du polymère. La pente de cette droite est directement proportionnelle soit à la chaleur de dissolution en chromatographie gaz-liquide, soit à la chaleur d'adsorption en chromatographie gaz-solide, exprimée par la relation (Eq.I.4) [1] :

$$\frac{d \ln V_g}{d \frac{1}{T}} = - \frac{\Delta H_{diss}}{R} \quad (I.4)$$

Où ΔH_{diss} est l'enthalpie différentielle de la dissolution ou d'adsorption à partir de la phase gazeuse.

I.3.1.2. La thermodynamique appliquée à la CGI-DI

En chromatographie gaz-liquide, la molécule sonde est considérée comme soluté et la phase stationnaire polymère comme solvant. La tendance qu'à un soluté à être retenu par la

phase liquide (produit examiné), est fonction du paramètre d'interaction χ_{12}^{∞} qui est lui relié, selon la théorie de Flory-Huggins, au volume de rétention spécifique du soluté à dilution infinie dans la phase stationnaire polymère par l'expression suivante (Eq.I.5) [39-42] :

$$\chi_{12}^{\infty} = \ln \left(\frac{273.15R}{P_1^0 V_g M_1} \right) - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1^0) + \ln \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right) - \left(1 - \frac{V_1^0}{V_2^0} \right) \quad (I.5)$$

Où $M_1, P_1^0, B_{11}, V_1^0, \rho_1$ et V_g sont respectivement, la masse moléculaire, la pression de vapeur saturante, le second coefficient de Viriel, le volume molaire, la densité, et le volume rétention spécifique du soluté. ρ_2 et V_2^0 sont la densité et le volume molaire de la phase stationnaire, respectivement. M_1 est la température de la colonne et R la constante des gaz parfaits.

On peut utiliser la forme simplifiée de l'équation (Eq.I.5), en assumant que $\ln \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right) = 0$ et $V_1^0/V_2^0 \rightarrow 0$, étant donné que la densité et la volume molaire de la phase stationnaire polymérique sont beaucoup plus grands que ceux de soluté [43] (Eq.I.6) :

$$\chi_{12}^{\infty} = \ln \left(\frac{273.15R}{P_1^0 V_g M_1} \right) - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1^0) - 1 \quad (I.6)$$

Sachant que le coefficient d'activité du soluté à dilution infinie est exprimé par la relation (Eq.I.7) :

$$\ln(\gamma_1^{\infty}) = \ln \left(\frac{273.15R}{P_1^0 V_g M_1} \right) - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1^0) \quad (I.7)$$

En combinant les deux équations (Eq.I.6) et (Eq.I.7), on peut alors écrire (Eq.I.8) :

$$\chi_{12}^{\infty} = \ln \gamma_1^{\infty} - 1 \quad (I.8)$$

Voelkel et Fall [43] ont prouvé qu'une variation significative des valeurs du paramètre d'interaction est observée lorsque la valeur du second coefficient du Viriel change ; ce dernier peut être obtenu de différentes sources. A la lumière de ces travaux, nous avons choisi la relation

établie par Guggenheim et Wormald [42] pour le calcul du second coefficient du Viriel représentée par l'équation (Eq.I.9) :

$$\frac{B_{11}}{V^c} = 0.500 - 1.114 \left(\frac{T^c}{T}\right) - 0.480 \left(\frac{T^c}{T}\right)^2 - 0.042 \left(\frac{T^c}{T}\right)^3 \quad (\text{I.9})$$

Où B_{11} est exprimé en cm^3/mol , V_0 en ml/g , T et T_c (température critique) en K.

En ce qui concerne les pressions de vapeurs saturantes, elles sont calculées à partir de l'équation d'Antoine (Eq.I.10) à la température T pour chaque soluté [43].

$$\log P_1^0 = \frac{A-B}{T+C} \quad (\text{I.10})$$

P_1^0 est la pression de vapeur saturante en mmHg, à la température $T(^{\circ}\text{C})$, et A, B, C sont des constantes.

I.3.2. Chromatographie gazeuse inverse sur colonne capillaire

La chromatographie en phase gazeuse inverse (CGI) est donc une des techniques les plus simples à mettre en œuvre, pour mesurer la solubilité et la diffusivité dans des systèmes de polymère à dilution infinie et ceci en utilisant des colonnes remplies et des colonnes capillaires. Toutefois, le modèle des colonnes remplies, initialement employés par Gray et Guillet [44], a eu l'inconvénient d'avoir une distribution non-uniforme du polymère, et par conséquent donne des valeurs moins précises pour l'évaluation des coefficients de diffusion et de sorption. En employant une colonne capillaire, où le polymère est déposé d'une manière plus uniforme sur les parois de la colonne, Pawlisch et al [45,46]. Ont ainsi proposé une méthode plus précise pour la mesure de ces coefficients.

Depuis, la chromatographie en phase gazeuse inverse sur colonnes capillaires (CGICC) a été employée par plusieurs chercheurs pour étudier les propriétés de transport et les propriétés thermodynamiques des systèmes polymère-solvant à dilution infinie [47-50]. Le principe de cette technique est basé sur la répartition du solvant volatil entre la phase mobile gazeuse et la phase stationnaire constituée du polymère. Le plus grand intérêt est porté à la détermination du coefficient de partage K_p , qui est le rapport de la concentration du solvant dans la phase polymère et dans la phase vapeur.

Pour accéder au volume de rétention dans cette technique, deux méthodes peuvent être utilisées, soit à partir du temps au maximum du pic, soit à partir du premier moment du pic. Toutefois, il a été démontré que chacune des deux méthodes peut donner des valeurs précises quant aux propriétés thermodynamiques ou celles du transport pour des systèmes polymère-solvant [51].

Il existe plusieurs modèles pour estimer ces temps, basés sur le traitement mathématique des données d'élution, c'est-à-dire de faire correspondre au pic chromatographique un profil de concentration théorique, généralement par le biais de la transformée de Laplace.

La méthode la plus simple est celle de la distribution des temps de rétention par analogie avec la distribution des temps de séjour DTS (Eq.I.11) [52] :

$$\mu_k = \frac{\int_0^{\infty} t^k C(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (\text{I.11})$$

Et le coefficient de partage K_p est donné par la relation (Eq.I.12) :

$$K_p = \left(\frac{r(t_1-1)}{2\epsilon} \right) t_r \quad (\text{I.12})$$

Où r est le rayon de la colonne capillaire, ϵ l'épaisseur du film polymère sur la paroi interne de la colonne, t_r le temps de rétention du gaz inerte, et t_1 le premier temps du pic.

Le volume de rétention spécifique est relié à ce coefficient de partage par le biais de la relation (Eq.I.13) [53] :

$$V_g^0 = \frac{273.15 K_p}{T_{\rho P}} \quad (\text{I.13})$$

I.4. Paramètres d'interaction par mesure de sorption

Le modèle thermodynamique de Flory-Huggins exprime la relation entre la fraction volumique du solvant avec le paramètre d'interaction et ce, à une activité en solvant α_i (Eq.I.14) [54,55] :

$$\ln \alpha_i = \ln \phi_i + (1 - \phi_i) + \chi_{ip} (1 - \phi_i)^2 \quad (\text{I.14})$$

Quand la membrane est immergée dans un solvant pur, l'activité du solvant devient égale à l'unité, et l'équation précédente peut être décrite comme suit (Eq.I.15) :

$$\chi_{ip} = -\frac{\ln \phi_i + (1-\phi_i)}{(1-\phi_i)^2} \quad (\text{I.15})$$

Avec ϕ_i la fraction volumique du solvant i qui peut être déduite des essais de sorption selon (Eq.I.16) :

$$\phi_i = \frac{w_{i,\infty}/\rho_i}{w_{i,\infty} + 1/\rho_M} \quad (\text{I.16})$$

Le maximum de sorption à l'équilibre $w_{i,\infty}$ est égal à la quantité de solvant absorbée par le polymère (Kg/Kg de membrane sèche). ρ_i et ρ_p sont les densités du solvant et du polymère, respectivement.

I.5. Théorie de Flory-Huggins

La théorie de Flory-Huggins est basée sur les théories matricielles [56-58], ont développé, indépendamment, une expression de l'entropie combinatoire de mélange s'appliquant aux molécules à chaînes flexibles dont les tailles sont différentes. Cette théorie est le premier modèle adapté aux solutions de polymères. La théorie de Flory-Huggins ne peut décrire précisément les propriétés thermodynamiques des solutions. Elle permet toutefois de prédire la stabilité d'une solution de macromolécules par rapport à celle observée dans une solution de molécules simples. La théorie de Flory-Huggins est aujourd'hui considérée comme la pierre angulaire de la thermodynamique des polymères en solution. Elle est à la base de plusieurs modèles modernes spécifiques aux solutions macromoléculaires.

A partir de considérations énergétiques liées à la thermodynamique statistique, Flory et Huggins [59,60] ont élaboré un modèle qui permet de prévoir de manière quantitative la sorption d'un solvant dans un polymère.

Ces auteurs admettent qu'une molécule de ce polymère est constituée par un grand nombre de segments mobiles dont les emplacements libérés peuvent être occupés par les molécules de

soluté. Ils montrent que, si φ_i et φ_m sont les fractions volumiques occupées par le soluté "i" et par le polymère "m" et si le polymère est amorphe, la variation d'enthalpie libre de mélange est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\Delta G^M}{RT} = -\frac{\Delta S^M}{R} = n_i \ln \Phi_i + n_m \ln \Phi_m + \chi_{im} \Phi_m \quad (\text{I.17})$$

N_i et n_m sont le nombre de moles du solvant "i" et du polymère "m", φ_i et φ_m sont les fractions volumiques des deux constituants du système.

Les deux premiers termes de la partie droite de la relation représentent l'entropie combinatoire de mélange, tandis que le dernier terme correspond à l'enthalpie de mélange. Ce terme semi-empirique comporte le facteur χ_{im} , appelé paramètre d'interaction de Flory-Huggins, qui mesure les forces intermoléculaires dans la solution. C'est un terme d'énergie libre qui, comme le montrent les théories modernes de solutions de polymères [61], dépend de la température, de la concentration du polymère et des effets entropiques de configuration. Une valeur de $\chi < 0,5$ signifie que le polymère est entièrement soluble dans le solvant. En général, plus l'affinité entre le couple "polymère-solvant" est faible et plus la valeur de χ est grande. En différenciant l'équation précédente, on obtient l'activité a_i du solvant.

$$\ln a_i = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\Delta G^M}{n_i} \right)_{p,T,n_j} = \ln(1 - \Phi_m) + \left(1 - \frac{V_i}{V_m} \right) \Phi_m + \chi_{im} \Phi_m^2 \quad (\text{I.18})$$

V_i et V_m sont les volumes molaires du solvant et du polymère respectivement.

Cette théorie établie pour des polymères complètement amorphes s'applique aussi aux polymères réticulés [62-63]. La présence de nœuds de réticulation affecte la mobilité des chaînes macromoléculaires, ce qui limite le gonflement des régions amorphes. Pour traduire cette perturbation qui caractérise la déformation des chaînes, un terme d'énergie libre due à la tension élastique est introduit dans la relation de Flory-Huggins relative aux polymères amorphes [59,60].

$$\ln a_i = \ln \Phi_i + \left(1 - \frac{V_i}{V_m} \right) \Phi_m + \chi_{im} \Phi_m^2 + \frac{V_i \rho_m}{M_c} \left(1 - 2 \frac{M_c}{M^*} \right) \left(\Phi_m^{1/3} - \frac{1}{2} \Phi_m \right) \quad (\text{I.19})$$

Ou M_c est la masse molaire moyenne entre deux pontages, M^* , la masse molaire du polymère non réticulé et ρ_m la masse volumique du polymère.

On retiendra qu'à l'équilibre de sorption ($\Delta G=0$), les relations précédentes permettent d'accéder par mesure de gonflement dans le solvant pur, au paramètre d'interaction χ_{im} .

La théorie de Flory-Huggins [59,60] appliquée à un système ternaire constitué d'un matériau polymère amorphe et d'un mélange binaire "i-j", donne pour chacun de ces composés :

$$\ln a_i = \ln \Phi_i + \Phi_j \left(1 - \frac{V_i}{V_j}\right) + \Phi_m \left(1 - \frac{V_i}{V_m}\right) + (\chi_{ij} \Phi_j + \chi_{im} \Phi_m) (\Phi_j + \Phi_m) - \chi_{jm} \frac{V_i}{V_j} \Phi_j \Phi_m \quad (I.20)$$

$$\ln a_j = \ln \Phi_j + \Phi_i \left(1 - \frac{V_j}{V_i}\right) + \Phi_m \left(1 - \frac{V_j}{V_m}\right) + \left(\chi_{ij} \frac{V_j}{V_i} \Phi_i + \chi_{jm} \Phi_m\right) (\Phi_i + \Phi_m) - \chi_{im} \frac{V_j}{V_i} \Phi_i \Phi_m \quad (I.21)$$

χ_{im} et χ_{jm} sont les paramètres d'interactions des couples "solvant i-polymère " et "solvant j-polymère ".

Lorsque le polymère est réticulé, Flory et Rehner [62,63] introduisent, comme dans le cas d'un binaire, un terme traduisant la contribution élastique. Les équations correspondantes sont :

$$\begin{aligned} \ln a_i = & \ln \Phi_i + \Phi_j \left(1 - \frac{V_i}{V_j}\right) + \Phi_m \left(1 - \frac{V_i}{V_m}\right) + (\chi_{ij} \Phi_j + \chi_{im} \Phi_m) (\Phi_j + \Phi_m) - \chi_{jm} \frac{V_i}{V_j} \Phi_j \Phi_m \\ & + \frac{V_i \rho_m}{M_c} \left(1 - 2 \frac{M_c}{M^*}\right) \left(\Phi_m^{1/3} - \frac{\Phi_m}{2}\right) \end{aligned} \quad (I.22)$$

$$\begin{aligned} \ln a_j = & \ln \Phi_j + \Phi_i \left(1 - \frac{V_j}{V_i}\right) + \Phi_m \left(1 - \frac{V_j}{V_m}\right) + \left(\chi_{ij} \frac{V_j}{V_i} \Phi_i + \chi_{jm} \Phi_m\right) (\Phi_i + \Phi_m) - \chi_{im} \frac{V_j}{V_i} \Phi_i \Phi_m \\ & + \frac{V_j \rho_m}{M_c} \left(1 - 2 \frac{M_c}{M^*}\right) \left(\Phi_m^{1/3} - \frac{\Phi_m}{2}\right) \end{aligned} \quad (I.23)$$

Le paramètre d'interaction entre les deux solvants, χ_{ij} qui en fait est un paramètre d'énergie libre, peut être déterminé à partir de l'énergie libre d'excès (ΔG^E) du mélange [66-67] ; en utilisant la théorie de Flory-Huggins [59,60], χ_{ij} est donné par la relation :

$$\chi_{ij} = \frac{1}{x_i \Phi_j} \left(x_i \ln \frac{x_i}{\Phi_i} + x_j \ln \frac{x_j}{\Phi_j} + \frac{\Delta G^E}{RT} \right) \quad (I.24)$$

x_i et x_j représentent les fractions molaires respectives des constituants "i" et "j".

On remarque que ce formalisme peut être simplifié. Le volume molaire du polymère (V_m) étant beaucoup plus grand que celui des perméants, le terme $\phi_m \left(1 - \frac{V_i}{V_m}\right)$ ou $\phi_m \left(1 - \frac{V_j}{V_m}\right)$ se réduit à ϕ_m . En outre lorsque le gonflement n'est pas important, le terme exprimant la variation d'enthalpie libre due à l'élasticité du réseau macromoléculaire, n'a pas d'effet significatif. La relation donnant χ_{im} se réduit à :

$$\chi_{im} = -(\ln \Phi_i + \Phi_m) / \Phi_m^2 \quad (I.25)$$

L'idée dans ce travail est de confronter deux méthodes expérimentales utilisées dans la détermination du paramètre d'interaction soluté-polymère, à savoir la mesure de gonflement et la chromatographie en phase gazeuse inverse (CGI).

II.1. Méthodes de caractérisation utilisées

II.1.1. Analyse thermique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle est une méthode thermique qui a trouvé une large utilisation dans la recherche et la caractérisation des polymères. Lors de cette analyse, l'échantillon subit un chauffage ou un refroidissement selon un programme de température prédéterminé et une propriété physique est enregistrée en fonction de la température [68].

L'analyse par DSC consiste à mesurer la différence d'énergie absorbée par l'échantillon et un matériau de référence lorsqu'ils sont soumis à un programme de température contrôlée. Grâce à cette technique, différents phénomènes thermique peuvent être suivis lors des réactions chimiques, des transitions physiques et des relaxations de contraintes [69].

La DSC a été développée par la société Perkin-Elmer et a été décrite pour la première fois en 1964[69]. L'appareil est constitué de deux microcalorimètres maintenus dans un environnement stable. Chaque calorimètre comporte un détecteur de température, une résistance chauffante et un support pour l'échantillon et le matériau de référence. La DSC est une technique de caractérisation qui offre une bonne sensibilité et un temps de mesure réduit.

Dans notre travail la DSC a été employée pour contrôler l'altération possible du matériau polymère qui constitue la phase stationnaire pendant son utilisation à différentes températures en CGI.

II.1.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique ou thermogravimétrie est une méthode permettant de suivre une réaction de décomposition grâce à l'évolution de la masse de l'échantillon testé au cours du temps ou en fonction de la température. Elle permet de mettre en évidence les effets thermiques de cette réaction liés aux variations d'enthalpie correspondant à des phénomènes

physiques ou chimiques. La technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) donne la variation de la masse qui permet de déterminer la température minimale de dégradation des composés [70].

La courbe obtenue met en évidence les pertes d'eau (réactions endothermiques), mais aussi les recristallisations, les recombinaisons (réactions exothermiques) et les phénomènes d'oxydation de matière organique [71].

II.1.3. détermination du point de fusion du SBR

L'estimation du point de fusion du notre phase stationnaire SBR a été effectuée sur un appareil de type NETZSCH STA 449 C F5 JUPITER, et dans un domaine de température allant de 0 à 700°C, avec une vitesse de chauffage est de 10°C/min pour DSC et 20°C/min pour l'ATG, et sous azote.

II.2. Détermination des propriétés thermodynamique du SBR par chromatographie en phase gazeuse inverse

Dans le cadre de cette étude, la chromatographie en phase gazeuse inverse à été utilisée comme un outil pour accéder à certaines grandeurs thermodynamiques du SBR.

II.2.1. Le SBR

Nous avons choisi le poly(styrène-*co*-butadiène), SBR (Figure II.1) [72], comme polymère pour la phase stationnaire, un polymère synthétique à usage général, ce dernier pouvant présenter les configurations 1-2, *cis* ou *trans* (Tableau II.1) [73]. SBR est un mélange d'environ 75% de butadiène ($\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}_2$) et 25% de styrène ($\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_5$).

Le SBR est un élastomère thermoplastique avec une excellente stabilité chimique, thermique et mécanique, et, de plus, le noyau styrénique dans ce polymère peut être chimiquement fonctionnalisé. En 1980, le SBR redevient le premier caoutchouc consommé dans le monde [74].

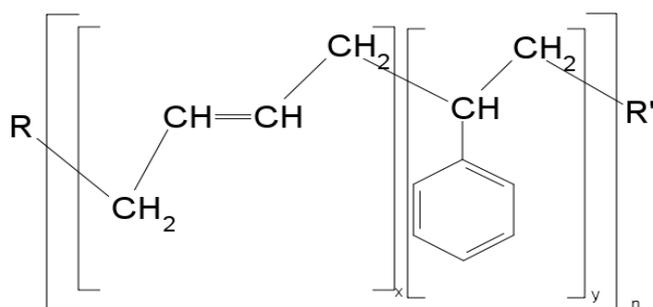


Figure II.1. Structure chimique du SBR.

	Formule	Dans la chaîne SBR		
Styrène				
Butadiène		 1-2	 Cis	 Trans

Tableau II.1. Monomères des chaînes de SBR.

La polymérisation se fait en émulsion ou en solution. Les deux procédés peuvent faire apparaître des propriétés différentes, ce qui explique l'introduction des symboles E-SBR (procédé en émulsion) et S-SBR (procédé en solution) [75].

La répartition statistique des unités de styrène, la large répartition de la masse moléculaire et le poids moléculaire relativement élevé sont des caractéristiques représentatives des polymères obtenus en émulsion. Les excellentes propriétés de transformation des polymères obtenus en émulsion sont dues à la large répartition de la masse moléculaire. Le faible poids moléculaire et la répartition plus serrée de la masse moléculaire sont significatifs pour les polymères obtenus en solution [75].

Le réglage du point de transition vitreuse a un rôle particulier. Lorsqu'on augmente le taux de styrène, donc le taux des groupes vinyloxy, la transition vitreuse (T_g) se situe à des températures plus élevées. Lorsque la température de transition vitreuse est trop basse, en cas d'humidité, l'adhésion superficielle du caoutchouc SBR est insuffisante car le caoutchouc est trop élastique, mais le comportement à l'usure est amélioré. Lorsque la température de transition

vitreuse est trop élevée, le caoutchouc s'use plus rapidement et la longévité du pneu en est réduite tandis que l'adhésion à la route humide s'améliore [75].

II.2.2. Les solvants utilisés

Les solvants utilisés sont regroupés en deux familles : La famille des solvants hydrocarbonés, La famille des solvants oxygénés.

Solvants	Origines	Formules brutes	Caractérisations		
			Puretés (%)	Densités (g/ml)	
La famille des solvants hydrocarbonés					
Hydrocarbures aliphatiques	Hexane	FLUKA	C ₆ H ₁₄	99	0.659
	Heptane	PANREACA QUIMICA SA	C ₇ H ₁₆	99.98	0.7-0.72
	Octane	PANREACA QUIMICA SA	C ₈ H ₁₈	99	0.701-0,705
Hydrocarbures cycliques	Cyclopentane	PROLABO	C ₅ H ₁₀	97	0.75
	Cyclohexane	FLUKA	C ₆ H ₁₂	99	0.777
Nitrile	Acétonitrile	PANREACA QUIMICA SA	CH ₃ CN	99.5	0.779-0.783
Hydrocarbures aromatiques	Benzène	PANREACA QUIMICA SA	C ₆ H ₆	99.5	0.877-0.878
	Toluène	PROLABO	C ₇ H ₈	99.5	0.867
	o-Xylène	SIGMA-ALDRICH	C ₈ H ₁₀	98	0,88
	p-Xylène	FLUKA	C ₈ H ₁₀	99	0.86
La famille des solvants oxygénés					
Hétérocycliques alcools	Méthanol	SIGMA-ALDRICH	CH ₃ OH	99.7	0.791-0.793
	Éthanol	SIGMA-ALDRICH	C ₂ H ₆ O	99.9	0.789
	Propanol	PANREACA QUIMICA SA	C ₃ H ₈ O	99.5	0.803-0.805
	THF	PANREACA QUIMICA SA	C ₄ H ₈ O	99.5	0.888-0.892

Tableau II.2. Solvants utilisés

II.3. Mesures chromatographiques

II.3.1. Remplissage de la colonne

Nous avons utilisé une colonne capillaire du type Supelco, en silice fondue avec une polarité intermédiaire, ayant un diamètre interne de 0.35mm et une longueur de 30m, que nous avons remplie selon le procédé de remplissage dynamique [77]. Une solution à 0.2%(m/V) en SBR poly(styrène-co-butadiène) dans le chloroforme est introduite dans un tube en verre de 50 cm de long et 5 mm de diamètre, relié à la colonne. Au début, la solution passe dans la colonne par poussée capillaire, ensuite l'extrémité libre du tube est connectée à une bouteille de gaz inerte, et la solution de polymère sera ainsi poussée dans la colonne sous la pression du gaz.

II.3.2. Conditionnement de la colonne

Il est nécessaire de conditionner la colonne en l'amont progressivement à une température proche du maximum d'emploi, sous courant de gaz vecteur, pour chasser les traces de solvant d'imprégnation et les impuretés de la phase stationnaire. Avant de procéder aux analyses par chromatographie.

La colonne préparée a été conditionnée pendant 24heures à une température de 250°C et sous débit de gaz vecteur.

II.3.3. Mesure des temps de rétention

Pour mesurer les temps de rétention, nous avons utilisé un chromatographe de type SHIMADZU-17A à programmation de température, muni d'un détecteur à ionisation de flamme FID. Les temps de rétention des sondes (Tableau II.2), ont été mesurés pour cinq température 32, 42, 52, 62, 72°C à débits de 12ml/min, les conditions optimums d'efficacité des colonnes chromatographiques étant préalablement déterminées. Nous avons utilisé l'azote comme gaz vecteur. Les températures du détecteur et de l'injecteur étaient fixées à 220 et 200°C, respectivement.

Les pressions d'entrée et de sortie ont été mesurées et ont permis la correction des temps de rétention. Les molécules sondes ont été injectées manuellement à l'aide d'une seringue de

type Hamilton. La quantité prise à chaque fois était de l'ordre de 1 à 5 μ l. les temps de rétention ainsi mesurés ont permis de déterminer les volumes de rétention spécifiques (voir partie résultats et discussion).

II.4. Procédure de mesure de sorption

Les méthodes de détermination gravimétrique sont basées sur la mesure de la masse de l'échantillon au cours du temps dans des conditions ambiantes fixées. Ainsi, on place l'échantillon dans des conditions de pression relative fixée et on mesure la masse de l'échantillon au cours du temps jusqu'à ce que l'on atteigne un palier dont la détermination est fonction des critères d'équilibre fixés et de la précision de mesure de masse de l'échantillon.

L'étude du comportement du gonflement de SBR présente une grande importance pour mesurer la capacité de gonflement avec différents solvants (Tableau II.1) [78].

Un échantillon de polymère SBR découpé en carré de 1x1 cm² et de masse connue est immergé dans un flacon fermé contenant le solvant pur. L'échantillon est pesée à l'état sec à température du laboratoire, Lorsque l'équilibre de sorption est atteint, l'échantillon est retiré du flacon, le liquide superficiel est essuyé à l'aide d'un papier absorbant. Et l'échantillon de polymère est pesé à l'aide d'une balance de précision du type ScaleTec. Ce poids nous permettra de calculer le maximum de sorption à l'équilibre $\omega_{i,\infty}$ qui est la quantité de solvant absorbée par le polymère en Kg de membrane sèche.

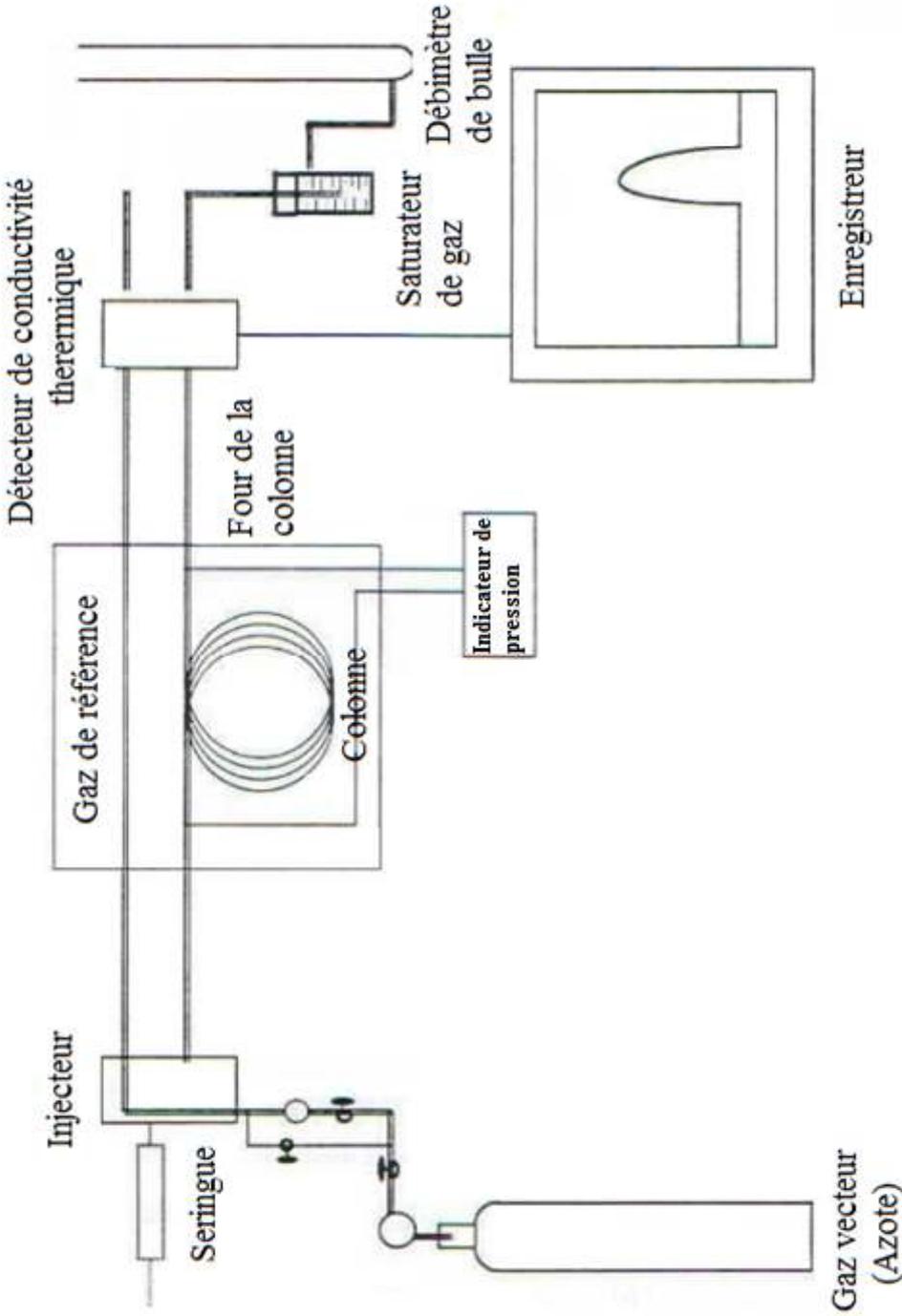


Figure II.2. Schéma de principe d'un chromatographe

III.1. Propriétés thermique du SBR

Les figures III.1, III.2 et III.3 représentent les propriétés thermiques du SBR. On remarque que sa température de transition vitreuse est de l'ordre de $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$, sa température de fusion est égale à $246\text{ }^{\circ}\text{C}$. La dégradation totale du polymère se produit à $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. La connaissance de la température de fusion et de dégradation nous ont permis de connaître la limite de température sous la quelle la colonne peut être utilisée, ainsi que la température à laquelle la colonne sera conditionnée.

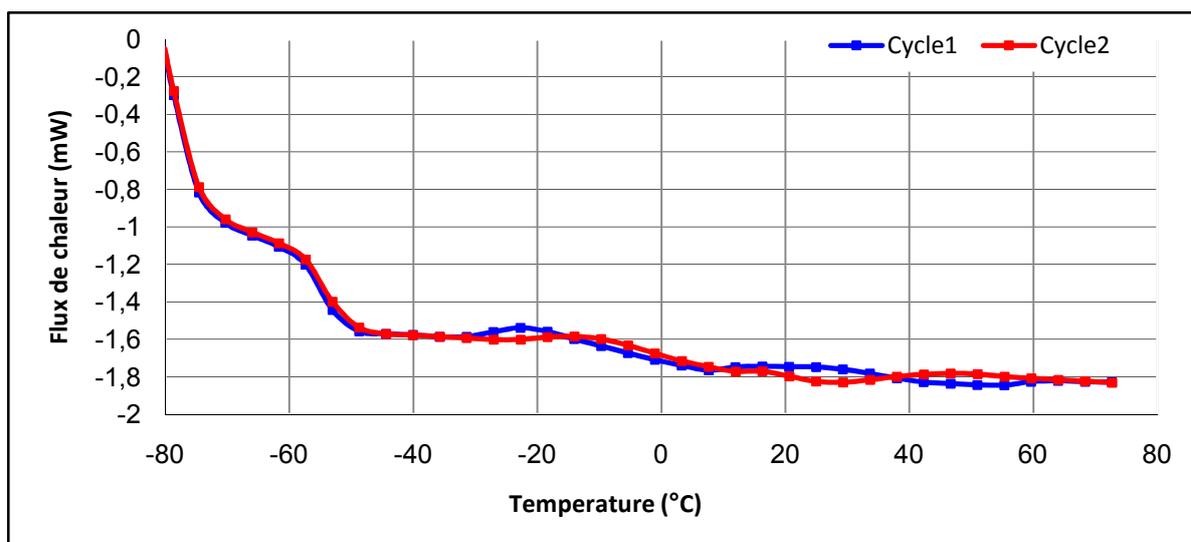


Figure III.1 : Courbe de DSC du SBR.

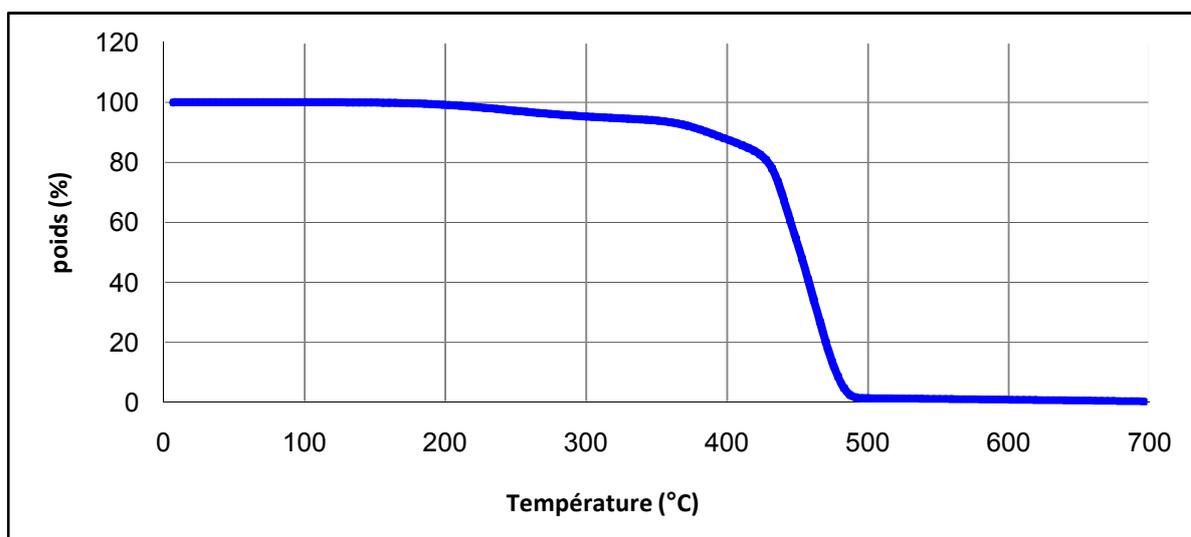


Figure III.2 : Thermogramme ATG du SBR

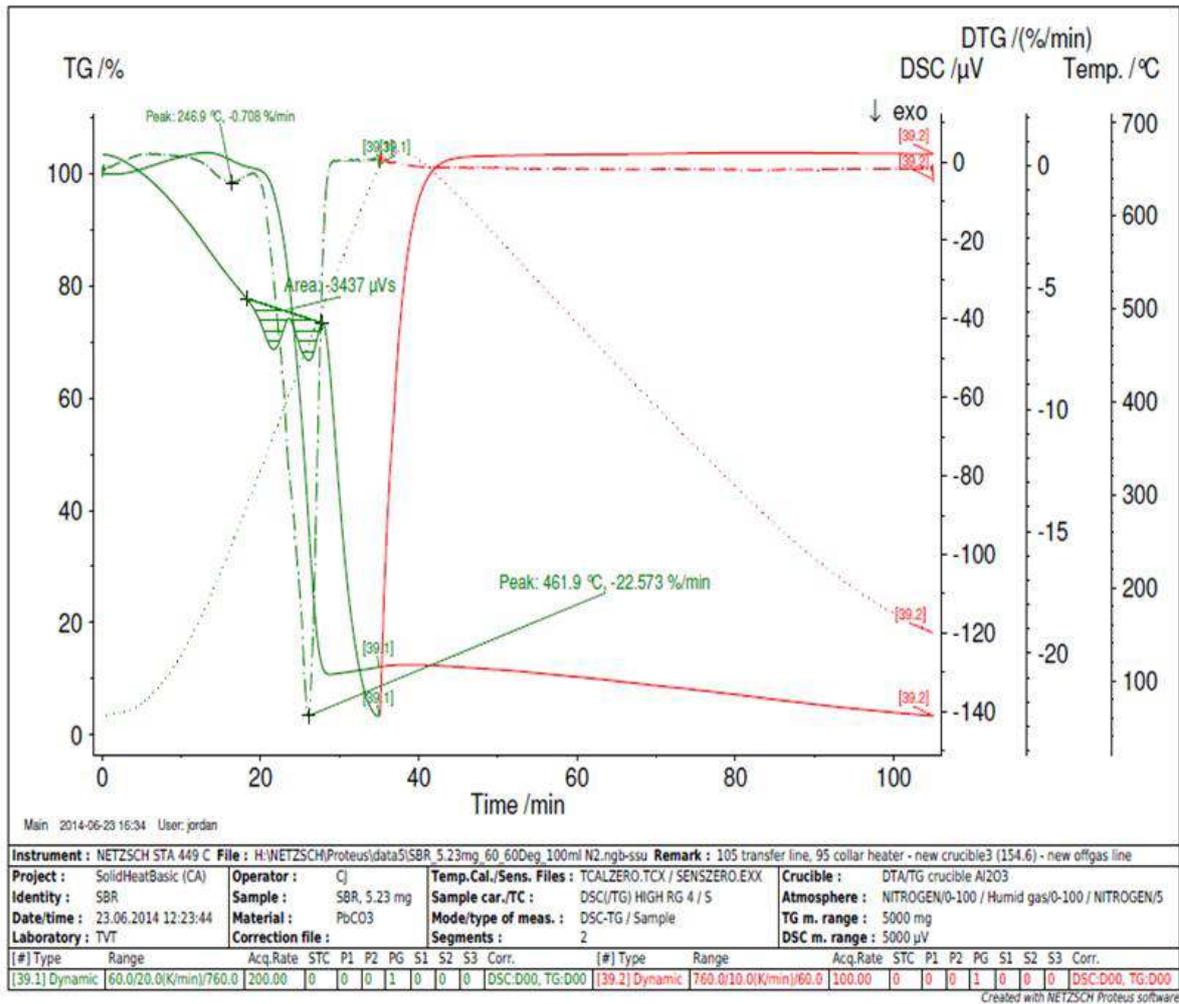


Figure III.3 : Propriétés thermiques du SBR.

III.2. Estimation des paramètres thermodynamique :

a) données relatives aux sondes utilisées :

Tableau III.1 regroupe les données relatives à différentes molécules sondes, ainsi que les paramètres utilisés pour estimer les différentes grandeurs thermodynamiques. Les densités, les volumes molaires et les masses molaires ont été obtenues de la littérature [78], le second coefficient de Viriel est calculé selon (Eq.I.9), et les pressions de vapeurs saturantes à partir de la relation d'Antoine [79].

Tableau III.1 : Données physicochimiques de différentes molécules sondes utilisées.

Données	ρ (g/cm ³)	V_i (cm ³ /mole)	M_i (g/mole)	Pression de vapeur saturante P_i^0 (kPa)					Second coefficient du Viriel B_{11}				
				32°C	42°C	52°C	62°C	72°C	32°C	42°C	52°C	62°C	72°C
Solvants				32°C	42°C	52°C	62°C	72°C	32°C	42°C	52°C	62°C	72°C
Hexane	0,654	131.76	86.17	27.3	40.4	58.06	81.31	111.27	-12.37	-11.68	-11.05	-10.47	-9.94
Heptane	0,684	146.49	100.20	8.53	13.54	20.46	30.20	43.37	-13.68	-12.98	-12.22	-11.58	-11
Octane	0,703	162.49	114,23	2.74	4.58	7.37	11.45	17.24	-15.13	-14.29	-13.53	-12.82	-12.17
Cyclopentane	0,751	93.38	70,13	55.38	79.34	110.8	151.24	202.27	-10.81	-10.21	-9.66	-9.15	-8.68
Cyclohexane	0,779	108.03	84,15	17.81	26.81	39.15	55.7	77.34	-12.25	-11.57	-10.95	-10.38	-9.85
Benzène	0,879	89,17	78,11	17.31	26.36	38.92	55.9	78.32	-11.28	-10.65	-10.08	-9.55	-9.07
o-Xylène	0,88	374	106,16	1.32	2.27	3.74	5.95	9.17	-14.7	-13.88	-13.13	-12.44	-11.81
p-Xylène	0.86	381	106,16	1.73	2.92	7.75	7.74	11.37	-14.42	-13.62	-12.89	-12.21	-11.59
Toluène	0,866	106.39	92,13	5.4	3.6	13.33	19.99	29.15	-12.93	-12.21	-11.56	-10.95	-10.4
THF	0,889	81.11	72,10	29.17	43.52	63.07	89.04	112.78	-9.96	-9.41	-8.9	-8.43	-8.01
Méthanol	0,791	40.50	32,04	29.07	38.86	60.64	91.81	135.24	-10.77	-10.17	-9.12	-9.12	-8.65
Éthanol	0,789	58.38	46,06	11.76	19.94	32.56	51.39	78.62	-10.65	-10.06	-9.51	-9.02	-8.56
Propanol	0,803	74.83	58,07	4.29	4.76	13.42	22.22	35.65	-11.56	-10.92	-10.33	-9.79	-9.29
Acétonitrile	0,786	52.23	41,05	16.55	25.09	36.99	35.19	47.77	-13.76	-12.99	-12.29	-11.65	-11.06

b) Paramètres thermodynamiques:

Tableau III.2 regroupe les paramètres thermodynamiques : le volume de rétention spécifique V_g^0 , le coefficient d'activité γ^∞ , et le paramètre d'interaction polymère-solvant χ_{iM} ; ces paramètres sont déterminés à partir des temps de rétention (au maximum des pics) et selon les équations indiquée entre parenthèses des ce même tableau.

Tableau III.2 : Paramètres thermodynamiques de différentes molécules sondes utilisées.

Solvants	V_g^0 (cm ³ /g) (Eq I.2)					γ^∞ (Eq I.7)					χ_{iM} (Eq I.8)				
	32°C	42°C	52°C	62°C	72°C	32°C	42°C	52°C	62°C	72°C	32°C	42°C	52°C	62°C	72°C
Hexane	231	135	88	59	45	1.40	1.55	1.60	1.67	1.62	0.40	0.55	0.60	0.67	0.62
Heptane	444	234	167	98	83	1.76	1.94	1.86	2	1.80	0.76	0.94	0.86	1	0.80
Octane	1098	637	371	233	152	1.86	1.89	1.96	1.98	2	0.86	0.89	0.96	0.98	1
Cyclopentane	147	97	69	49	35	1.35	1.40	1.42	1.44	1.48	0.35	0.40	0.42	0.44	0.48
Cyclohexane	335	207	138	98	70	1.48	1.55	1.58	1.56	1.58	0.48	0.55	0.58	0.56	0.58
Benzène	275	238	157	108	69	1.47	1.50	1.53	1.54	1.65	0.47	0.50	0.53	0.54	0.65
o-Xylène	-	-	-	-	402	-	-	-	-	1.87	-	-	-	-	0.87
p-Xylène	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Toluène	860	547	348	232	157	1.64	1.62	1.64	1.64	1.66	0.64	0.62	0.64	0.64	0.66
THF	241	147	108	69	49	1.47	1.57	1.50	1.61	1.62	0.47	0.57	0.50	0.61	0.62
Méthanol	-	-	103	88	74	-	-	1.34	1.08	0.87	-	-	0.34	0.08	-0.12
Éthanol	-	-	229	143	86	-	-	1.17	1.18	1.27	-	-	0.17	0.18	0.27
Propanol	-	-	295	249	227	-	-	1.80	1.46	1.08	-	-	0.80	0.46	0.08
Acétonitrile	-	254	197	148	98	-	1.32	1.19	1.11	1.18	-	0.32	0.19	0.11	0.18

Tel qu'il a été souligné précédemment, le paramètre d'interaction de Flory-Huggins est une mesure de l'affinité polymère-solvant, plus la valeur de χ est petite, grande sera la compatibilité. D'après la littérature [80], il existe une valeur critique de χ ($= 0,5$) au dessous de laquelle on dit que le système polymère-solvant est miscible.

On remarque dans ce cas, que le benzène, le cyclohexane, le cyclopentane, l'hexane, et le THF possèdent une meilleure affinité *vis-à-vis* du SBR car leurs paramètres d'interactions sont basses par rapport aux autres composés et ceux pour toutes les températures. En tenant compte de la valeur critique de χ , on peut dire que ces solvants constituent de bons solvants pour le SBR; ceci est en accord avec les observations faites par Diez et al. [81] qui ont montré que les

composés aromatiques et cycliques présentent les valeurs de $\chi_{i\infty}$ les plus faibles *vis-à-vis* du SBS (copolymère en bloc de styrène et de butadiène).

Selon Blanks et Prausnitz [82], le paramètre d'interaction de Flory-Huggins à deux contributions: l'une entropique et l'autre enthalpique. La première est reliée au volume libre du solvant, qui est censé croître avec l'augmentation de la température. La deuxième est reliée aux forces intermoléculaires entre le polymère et le solvant, qui diminue lorsque la température diminue, en raison de la diminution de ces interactions. Et de ce fait, la variation globale du paramètre d'interaction en fonction de la température dépendra de ces deux effets. Pour les molécules sondes en question, on remarque que les valeurs des paramètres d'interaction diminuent lorsque la température augmente, ce qui est en accord avec les observations générales.

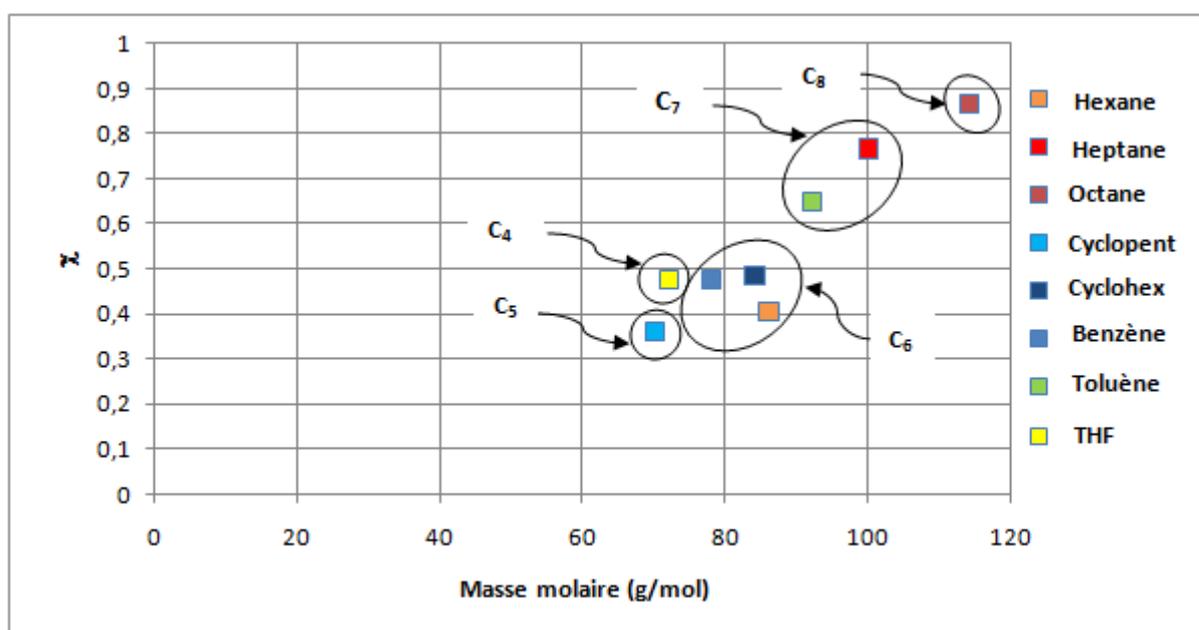


Figure III.4 : Relation de paramètre de Flory-Huggins entre la masse molaire et le nombre de carbone.

La figure III.4 montre la variation du paramètre d'interaction de Flory-Huggins en fonction du poids moléculaire et du nombre de carbone. Il peut être observé que ce paramètre augmente avec le poids moléculaire. Si nous tenons compte que le paramètre de solubilité des solvants [82] augmente avec le poids moléculaire (14,3 MPa^{1/2} pour le n-pentane, 14,9 MPa^{1/2} pour le n-hexane, 15,1 MPa^{1/2} pour le n-heptane et 15,6 MPa^{1/2} pour le n-octane), et celui du SBR est plus élevé que ces valeurs (18,02 MPa^{1/2}), la contribution enthalpique au paramètre χ

qui est proportionnelle à la différence entre les paramètres de solubilité du polymère et du solvant) devrait diminuer avec le poids moléculaire du solvant. En outre, on peut observer que pour des solvants avec le même nombre de carbone, les composés cycliques sont plus compatibles avec le polymère.

Hildbrand et Scott [83] ont développé le modèle des solutions régulières, définissant le paramètre de solubilité δ_i d'un composé i comme étant la racine carrée de l'énergie de cohésion (Eq.III.1), qui peut être calculée à partir des chaleurs de vaporisation (ΔH_{vap}).

$$\delta_i = \left[\frac{\Delta H_{\text{vap}(i)} - RT}{V_i} \right]^{0,5} \quad (\text{III.1})$$

A partir des valeurs de coefficients d'activité à différentes températures, la valeur de la chaleur de vaporisation du solvant $\Delta H_{\text{vap}(1)}$ peut être obtenue d'après l'équation (Eq.III.2):

$$\Delta H_{\text{vap}(1)} = \Delta H_{\text{mél}(1)}^{\infty} - \Delta H_{s1} \quad (\text{III.2})$$

Avec Eq.III.3:

$$\begin{cases} \Delta H_{s1} = -R \left[\frac{\partial(\ln(V_g^0))}{\partial(1/T)} \right] \\ \Delta H_{\text{mél}(1)}^{\infty} = R \left[\frac{\partial(\ln(\gamma_1^{\infty}))}{\partial(1/T)} \right] \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

Les courbes $\ln V_g^0$ et $\ln \gamma^{\infty}$ en fonction de $1/T$ sont représentées sur les Figures III.5 (1) et (2) jusqu'à Figures III.16 (23) et (24), respectivement. D'après l'équation (Eq.III.3), les pentes des courbes précédentes, donneront ΔH_{s1} et $\Delta H_{\text{mél}(1)}^{\infty}$, respectivement. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau III.2.

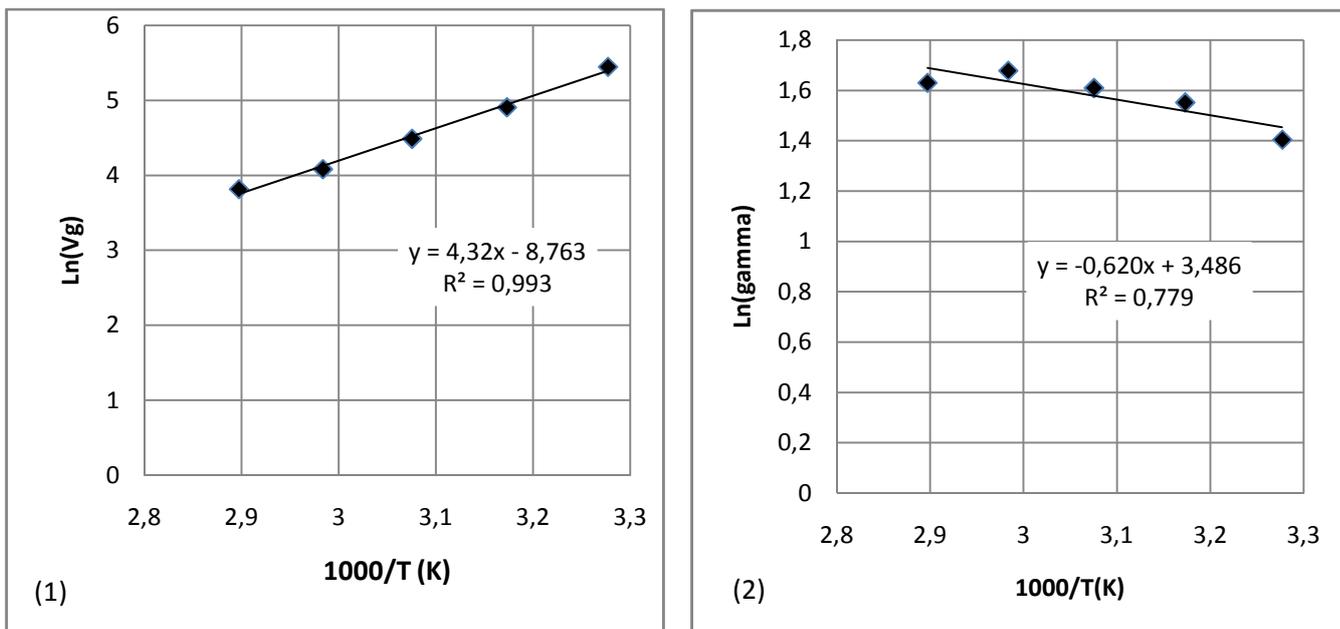


Figure III.5 : Estimation de chaleur de dissolution (1) et estimation de $\Delta H_{mél}^{\infty}$ (2) pour l'hexane.

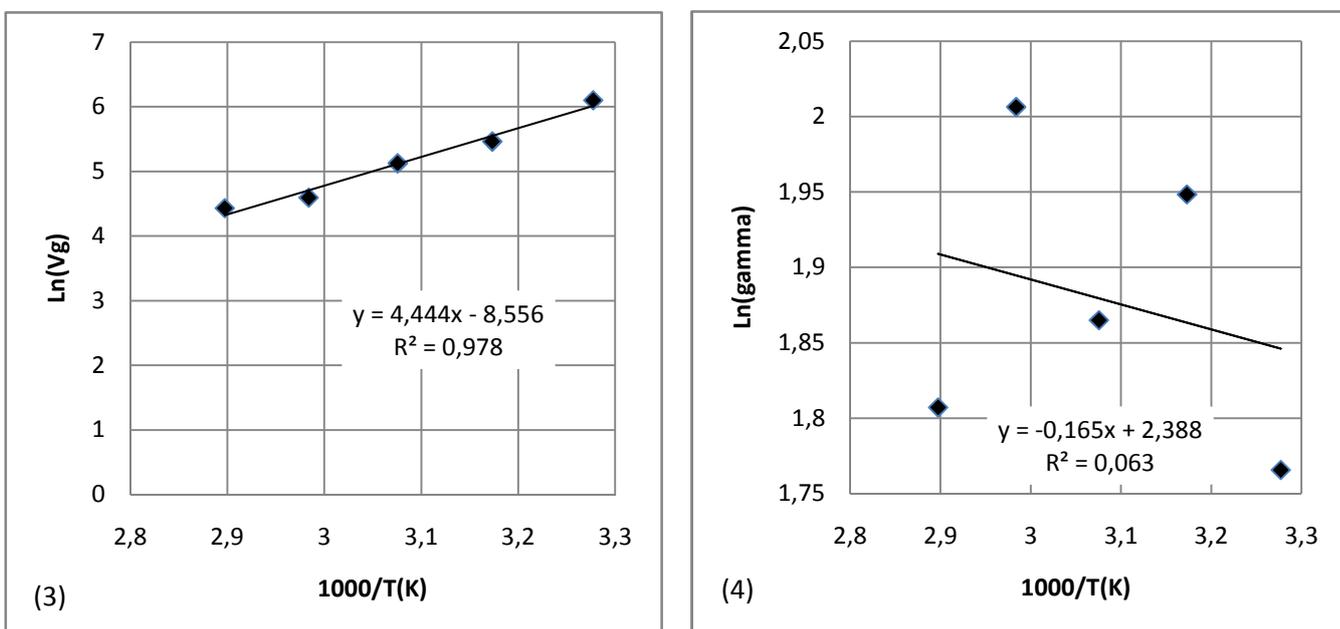


Figure III.6 : Estimation de chaleur de dissolution (3) et estimation de $\Delta H_{mél}^{\infty}$ (4) pour l'heptane.

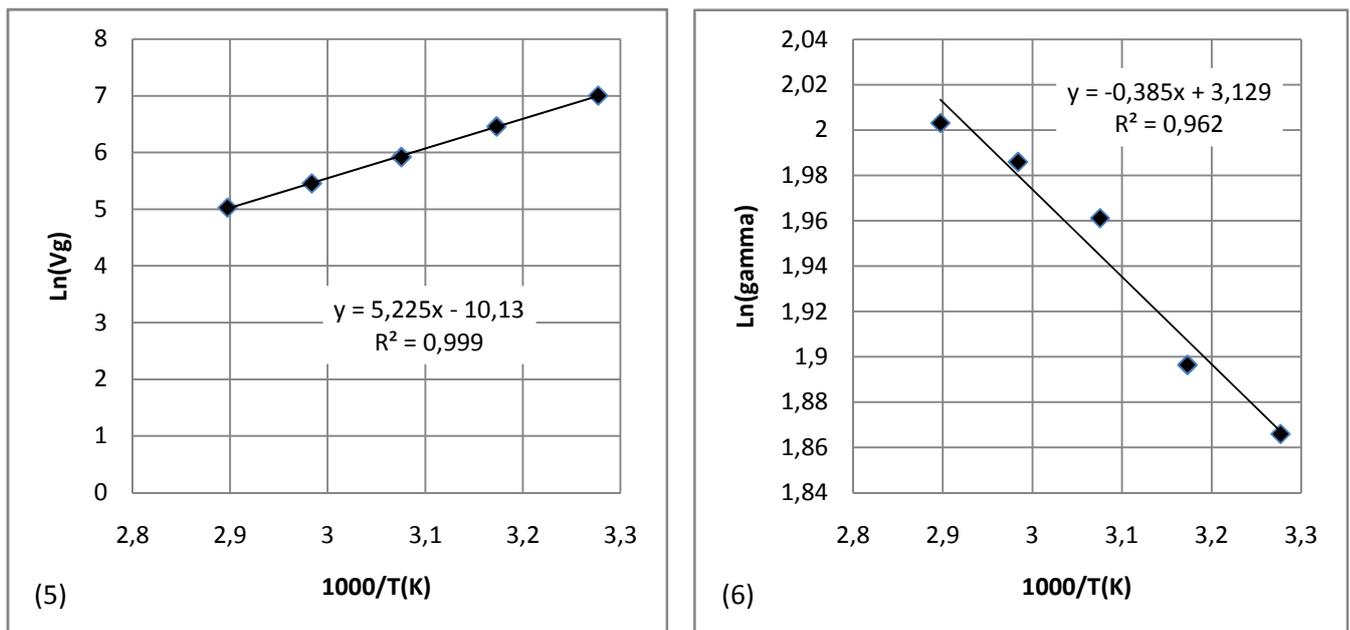


Figure III.7 : Estimation de chaleur de dissolution (5) et estimation de $\Delta H_{mél}^{\infty(1)}$ (6) pour l'octane.

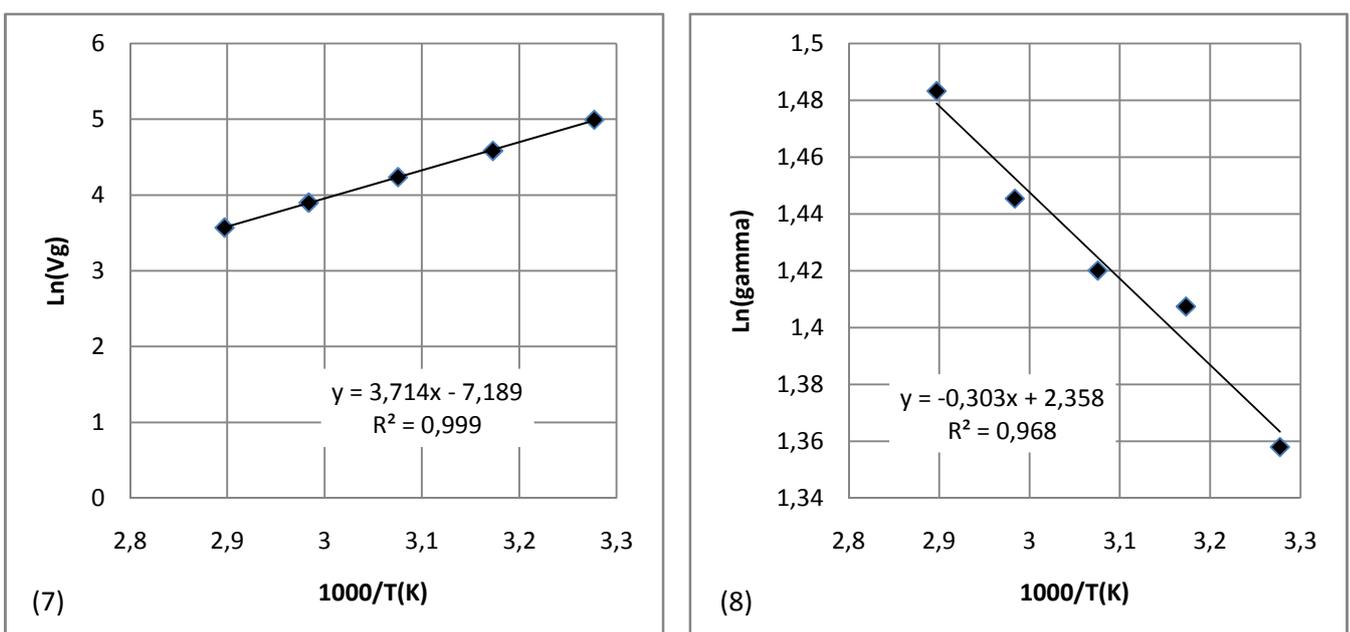


Figure III.8: Estimation de chaleur de dissolution (7) et estimation de $\Delta H_{mél}^{\infty(1)}$ (8) pour le cyclopentane.

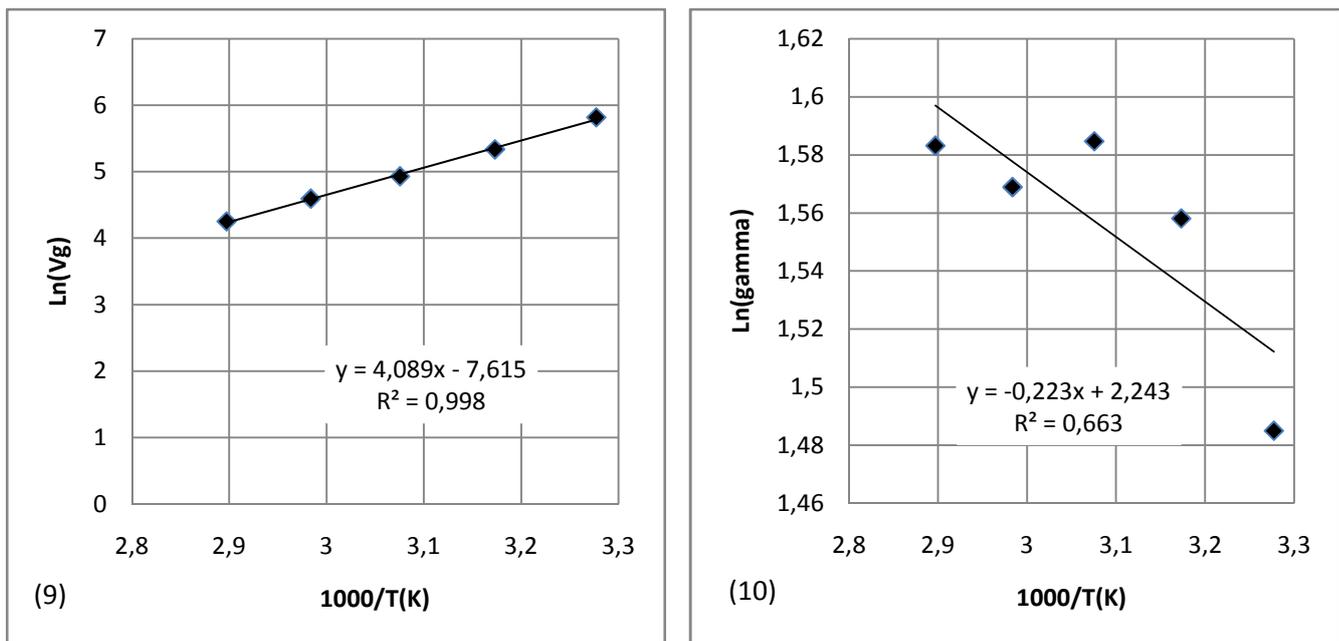


Figure III.9 : Estimation de chaleur de dissolution (9) et estimation de $\Delta H_{mél}^{\infty}$ (1) (10) pour le cyclohexane.

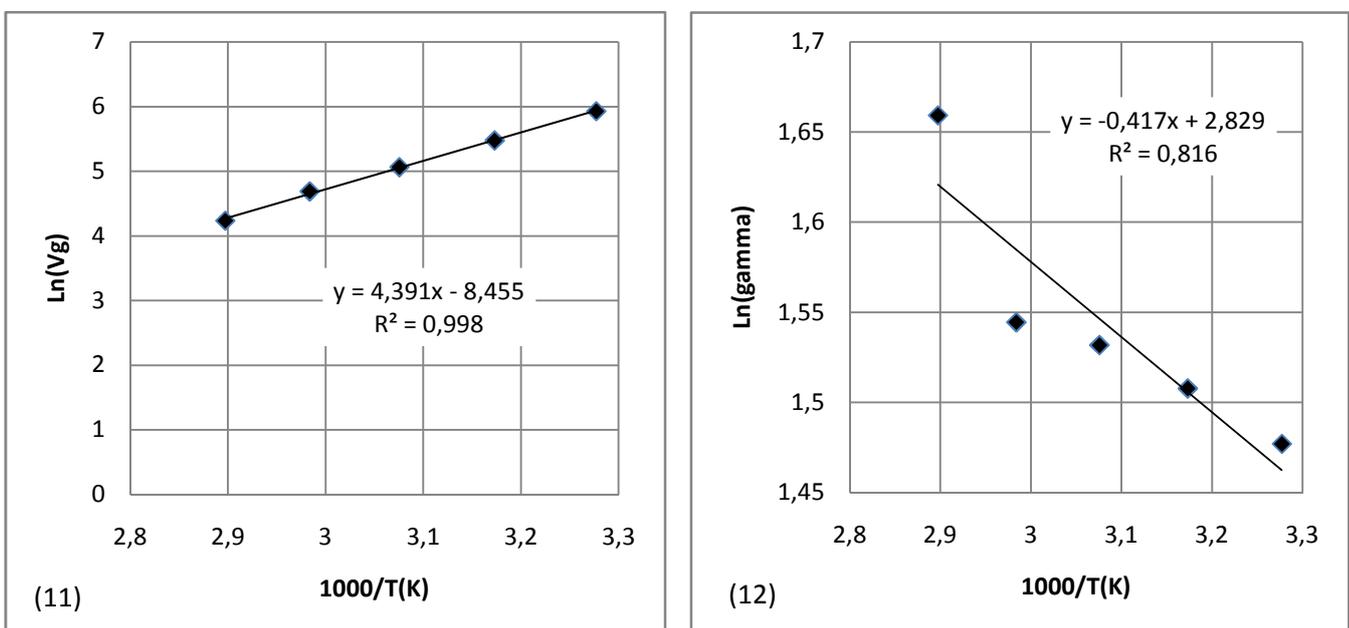


Figure III.10 : Estimation de chaleur de dissolution (11) et estimation de $\Delta H_{mél}^{\infty}$ (1) (12) pour le benzène

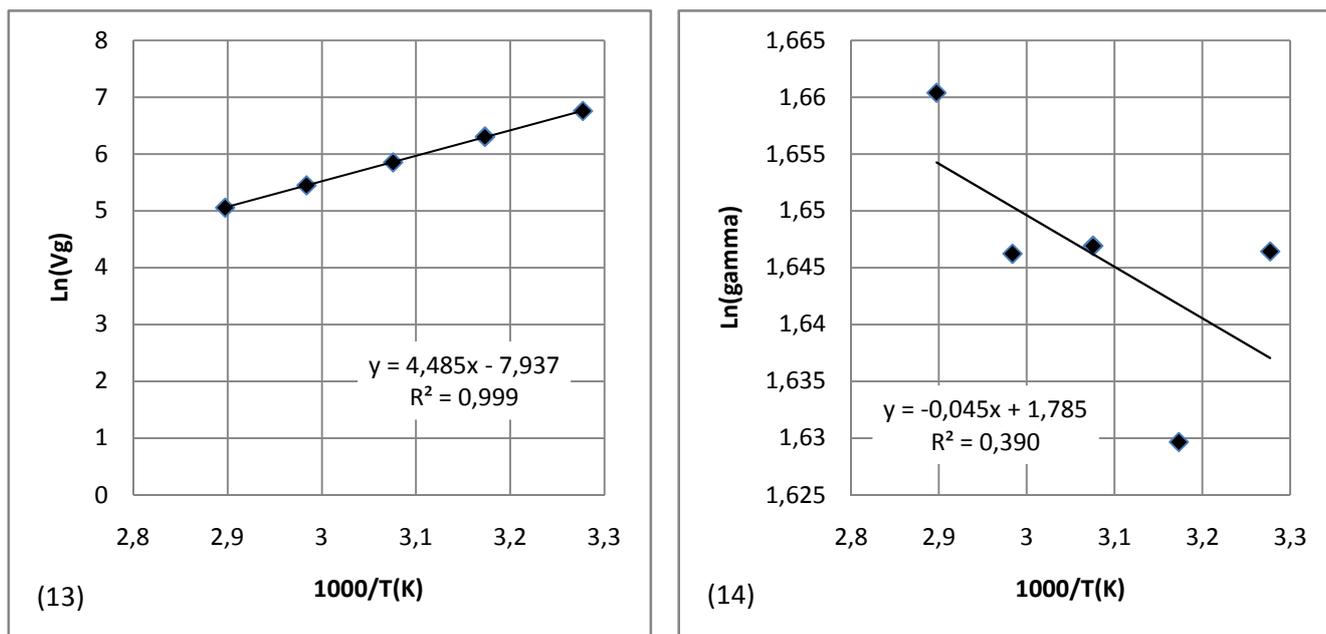


Figure III.11 : Estimation de chaleur de dissolution (13) et estimation de $\Delta H_{mél}^{\infty(1)}$ (14) pour le toluène

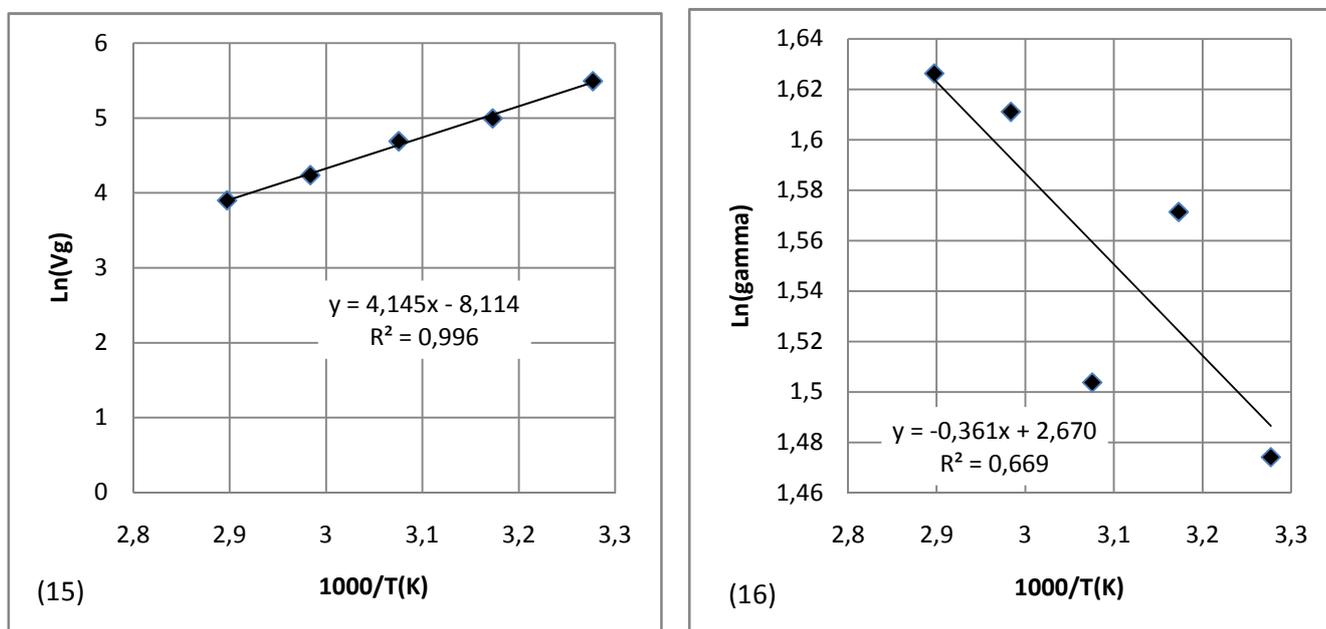


Figure III.12 : Estimation de chaleur de dissolution (15) et estimation de $\Delta H_{mél}^{\infty(1)}$ (16) pour le THF.

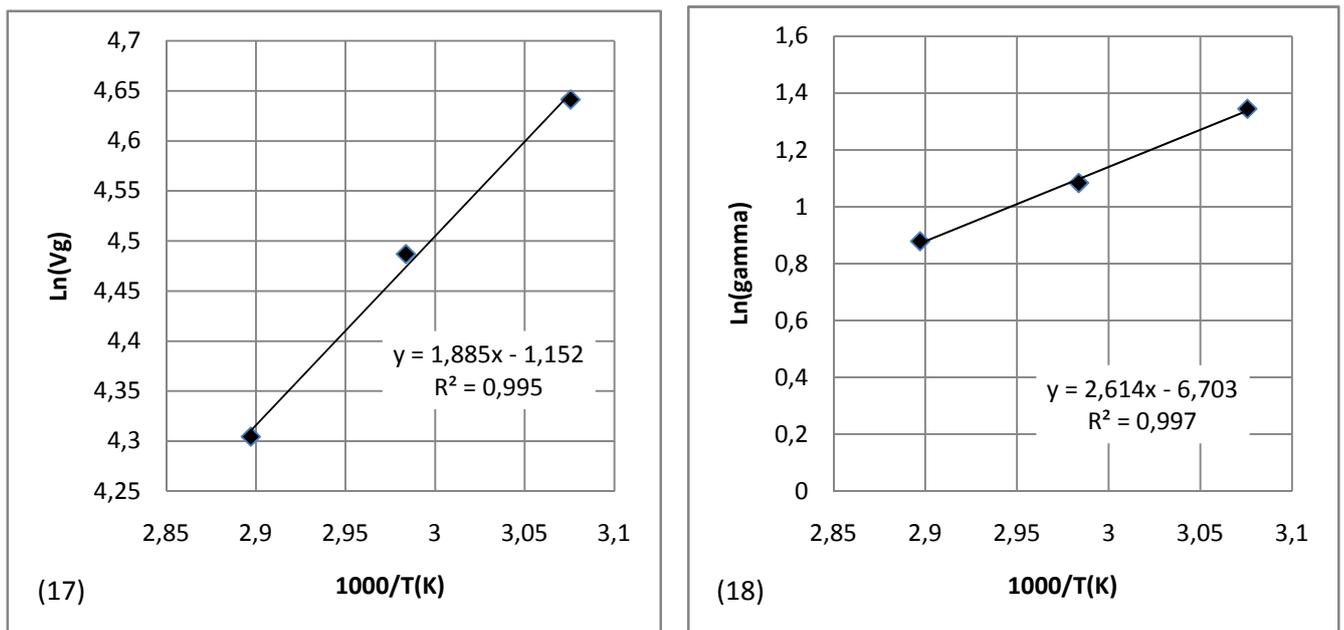


Figure III.13 : Estimation de chaleur de dissolution (17) et estimation de $\Delta H_{mél}^{\infty} (1)$ (18) pour le méthanol.

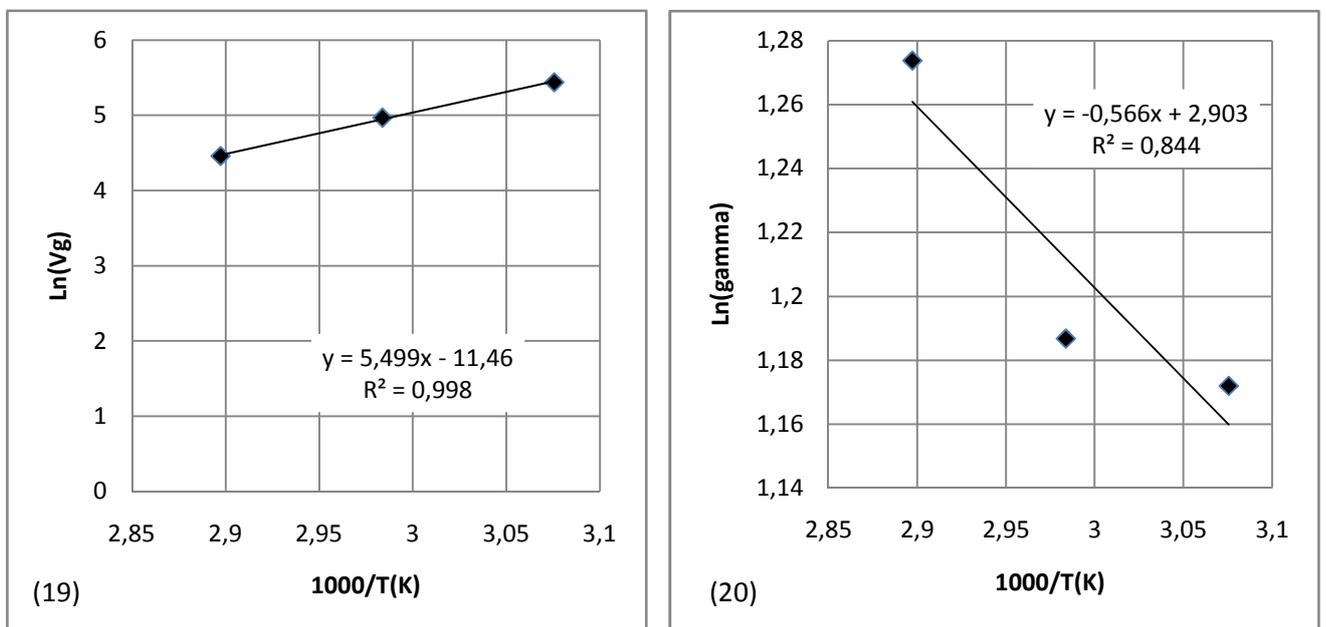


Figure III.14 : Estimation de chaleur de dissolution (19) et estimation de $\Delta H_{mél}^{\infty} (1)$ (20) pour l'éthanol.

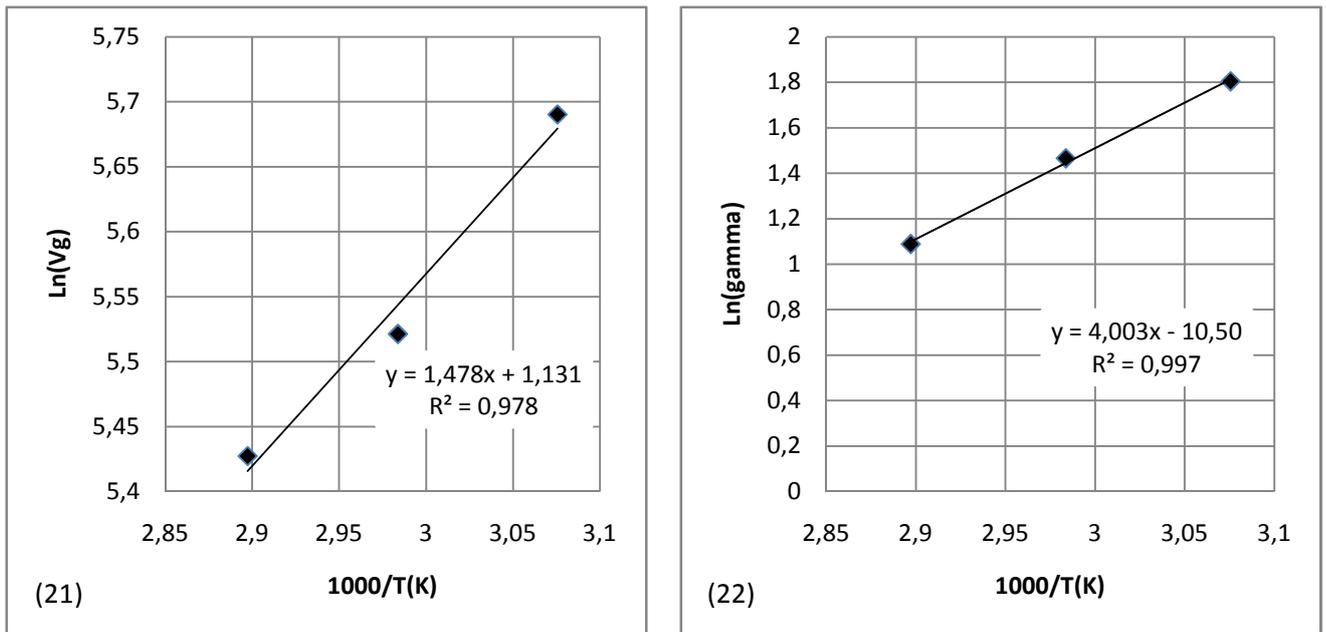


Figure III.15 : Estimation de chaleur de dissolution (21) et estimation de $\Delta H_{mél}^{\infty(1)}$ (22) pour le propanol.

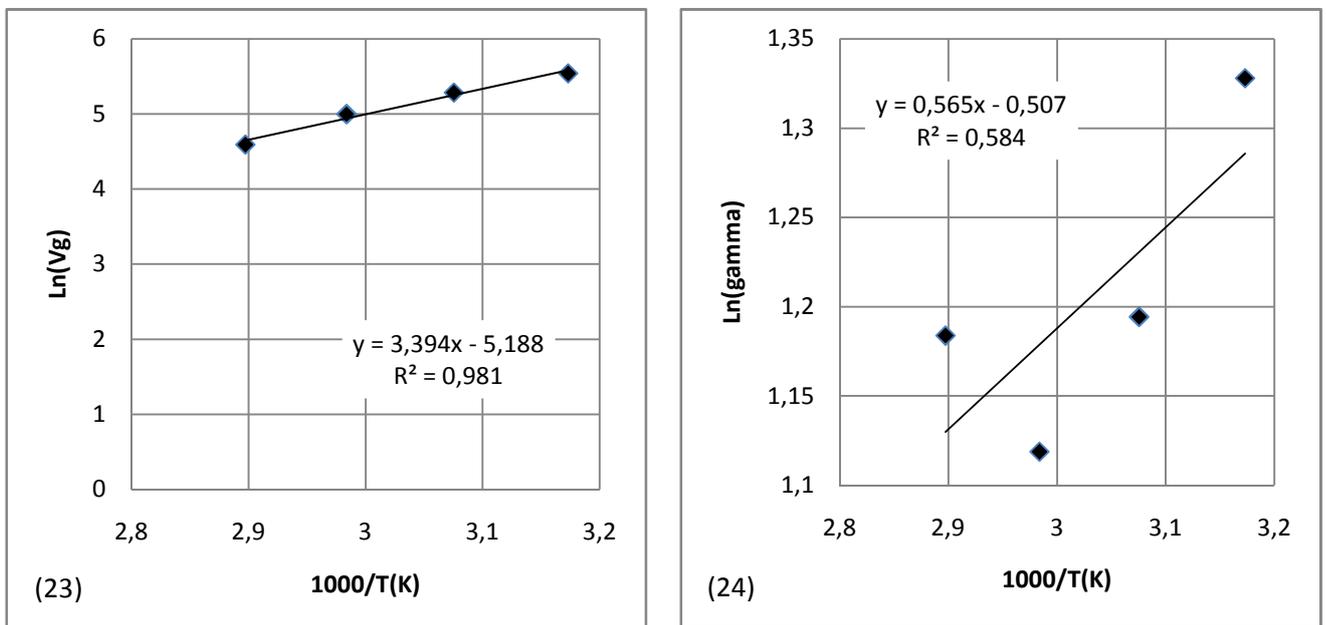


Figure III.16 : Estimation de chaleur de dissolution (23) et estimation de $\Delta H_{mél}^{\infty(1)}$ (24) pour l'acétonitrile.

Les courbes représentant les variations des coefficients d'activité en fonctions de l'inverse de température (Eq.I.5) et (Eq.I.8), nous ont permis d'accéder aux valeurs de la chaleur de vaporisation des différents solvants ($\Delta H_{vap(1)}$). Les variations observées pour le méthanol, le propanol, le cyclopentane et l'octane sont correctement obtenus avec une valeur de R^2 de l'ordre de 0.9.

Dans le tableau III.3, les valeurs expérimentales de ($\Delta H_{vap(1)}$) pour les hydrocarbures sont comparées à ceux prévues avec le modèle de Watson [84] à 32°C. La différence entre les valeurs expérimentales et prévues est toujours en-dessous de 5%.

Tableau III.3 : Estimation des paramètres de solubilités de Hansen de différentes molécules sondes utilisées.

Solvants	ΔH_{S1} (KJ/mole)	$\Delta H_{mel(1)}^{\infty}$ (KJ/mole)	$\Delta H_{vap(1)}$ (KJ/mole)	$\Delta H_{vap(1)}^{Watson}$ (KJ/mole)	Dev (%)	δ_i (MPa) ^{0.5}
Hexane	-35.9	-5.1	30.7	31.3	3.07	14.63
Heptane	-36.9	-1.3	35.5	36.2	-1.9	15.01
Octane	-43.4	-3.2	40.2	40.9	-1.7	15.23
Cyclopentane	-30.8	-2.5	28.3	28.2	0.3	16.62
Cyclohexane	-33.9	-1.8	32.1	32.7	-1.8	16.55
Benzène	-36.5	-3.4	33.0	33.5	-1.4	18.49
Toluène	-37.2	-3.3	36.9	37.6	-1.8	17.97
THF	-34.4	-3.0	31.4	31.8	-1.2	18.88
Méthanol	-15.6	21.7	37.4	.	.	29.33
Éthanol	-45.7	-4.7	41.0	.	.	25.67
Propanol	-12.2	33.2	45.5	.	.	23.97
Acétonitrile	-28.2	4.6	32.9	.	.	24.11

La théorie de Flory-Huggins, modifiée par Blanks et Prausnitz [85], permet l'application de la relation entre le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ_{ip} et les paramètres de solubilité du polymère δ_p et du solvant δ_i , selon la relation (Eq.III.4):

$$\chi_{i,p} = \beta + \frac{V_1}{RT}(\delta_i - \delta_p)^2 \quad (\text{III.4})$$

Où i représente le solvant, p le polymère, β un facteur entropique le plus souvent égal à 0,34, V_S le volume molaire du solvant, δ_i et δ_p les paramètres d'interaction du solvant et du polymère, respectivement.

Le réarrangement de l'équation précédente permet d'accéder au paramètre de solubilité de polymère qui peut être déterminé de la pente de la courbe

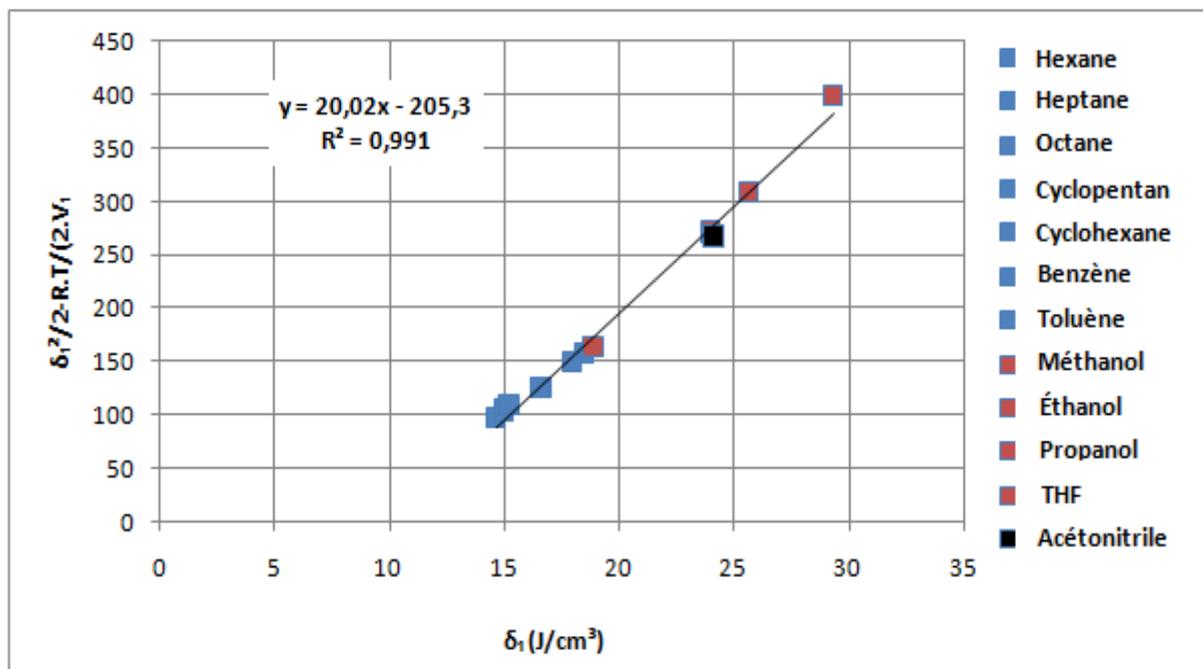


Figure III.17 : Calcul de paramètre de solubilité du polymère.

Une fois les paramètres d'interaction de Flory-Huggins et les enthalpies de vaporisation des solvants calculés, le paramètre de solubilité de Hildebrand du polymère a été obtenu à partir de la pente de la courbe $\delta_1^2/2-R.T/(2.V_1)$ en fonction δ_1 (Figure III.17).

La valeur finale est de 20,02 MPa^{1/2} ce qui est supérieur à la valeur donnée dans la littérature qui est de 18,02 MPa^{1/2}.

c) Paramètres d'interaction à partir des mesures de sorption

Les essais de gonflement du SBR dans les solvants purs à 30°C, nous ont permis d'obtenir les valeurs de $\omega_{i,\infty}$, qui permettront le calcul de ϕ_i et χ_{ip} selon les équations (Eq.I.16) et (Eq.I.15), respectivement, dont les valeurs sont regroupées dans le Tableau III.4.

Afin d'apprécier la précision de nos valeurs, nous avons dans ce cas estimé δ_i par la relation (Eq.III.4) avec $\delta_{SBR} = 18.02 \text{ (MPa)}^{1/2}$ et $\chi_s = 0,35$.

Tableau III.4: Paramètres d'interaction par les essais de sorption.

Solvants	$\omega_{i,\infty}$ (Kg/Kg de polymère sec)	ϕ_i	χ_{ip}	$\delta_i \text{ (MPa)}^{0,5}$
Hexane	0,767	0,525	2,103	18.03
Heptane	0,680	0,483	1,935	18.03
Octane	0,460	0,381	1,615	18.03
Cyclopentane	1,143	0,589	2,430	18.04
Cyclohexane	0,960	0,537	2,158	18.04
Benzène	1,120	0,546	2,202	18.04
o-Xylène	-0,612	-1,888	0,346	-
p-Xylène	1,776	0,660	2,938	18.03
Toluène	1,265	0,579	2,373	18.04
THF	1,449	0,605	2,532	18.04
Méthanol	0,040	0,045	1,048	18.04
Éthanol	0,061	0,068	1,073	18.03
Propanol	0,041	0,046	1,048	18.03
Acétonitrile	-	-	1,000	18.04

On remarque que les valeurs des paramètres de solubilités des différents solvants est pratiquement constantes ce qui est du aux erreurs dues à la manipulation, on note aussi que les valeurs obtenues par CGI sont plus proches des valeurs tabulées que celles obtenues par la méthode de sorption; ceci est parfaitement prévisible puisque la CGI est une technique beaucoup plus précise que les mesures de sorption basées sur des pesées ou les pertes de masses sont inévitable en raison de l'évaporation du solvant.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Pendant les 50 dernières années la chromatographie en phase gazeuse inverse (CGI) a été la source incontournable de données physico-chimiques pour différents matériaux non-volatiles étudiés. De nos jours, de centaines de papier sur cette technique sont publiés chaque année. Le mot *inverse* indique que le matériel d'intérêt est placé dans une colonne chromatographique et le comportement de molécules sondes, soigneusement choisis et dont la composition chimique est parfaitement connue, est étudié.

Les grandeurs de rétention et la forme du pic chromatographique de ces molécules sondes sont affectées par la nature et l'importance des interactions qui s'établissent entre ces molécules sondes et le matériau examiné.

Les moyens de base pour la CGI sont peu coûteux, largement disponible et bien adapté pour des applications courantes de laboratoire. Ainsi l'application de la CGI est facile, rapide et pas onéreuse.

Les polymères sont les matériaux le plus intensivement étudiés par chromatographie en phase gazeuse inverse. Traditionnellement, les mesures d'angle de contact sont les plus couramment employées pour caractériser les surfaces de polymère.

La popularité de la CGI dans des industries de polymère est directement liée à son applicabilité comme technique pour la caractérisation des propriétés thermodynamiques des mélanges de polymères, en particulier les paramètres d'interaction de Flory-Huggins (solvant/polymère et polymère/polymère), et le paramètres de la solubilité de Hildbrand. Les premières recherches de la CGI pour déterminer les propriétés thermodynamiques de polymères ont été conduites en 1969 à l'université de Toronto [3].

Le présent travail porte sur l'estimation de grandeurs thermodynamiques d'une dizaine de binaires polymère/solvant par chromatographie en phase gazeuse inverse. Le polymère ici étudié est le styrène-butadiène rubber SBR.

De nos jours les caoutchoucs de styrène-butadiène (SBR) sont très utilisés, en raison de leur bas coût de fabrication et ces bonnes propriétés thermiques et mécaniques, par conséquent, pour analyser l'applicabilité du caoutchouc dans un domaine donné, il est intéressant d'étudier les

interactions polymère/solvants. Dans ce cas, les données thermodynamiques sont particulièrement utiles.

Nous avons ensuite cherché à établir le comportement en sorption gravimétrique pour faire une étude comparative avec les résultats de la CGI. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, Son principe repose sur la mesure de la masse de l'échantillon au cours du temps dans des conditions ambiantes fixées.

Dans ce travail, le but est de confronter deux méthodes expérimentales utilisées dans la détermination du paramètre d'interaction soluté-polymère, à savoir la mesure de sorption et de la chromatographie en phase gazeuse inverse (CGI).

Dans ce mémoire, la conduite du travail, les résultats et leur interprétation sont présentés en trois chapitres.

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique entièrement dédiée à la théorie de la chromatographie gazeuse inverse.

Le deuxième chapitre de ce mémoire porte un descriptif des protocoles expérimentaux employés pour chaque technique étudiée (chromatographie en phase gazeuse inverse et mesure de gonflement).

Il sera suivi d'un troisième chapitre dans lequel sera discuté les principaux résultats.

A la fin, nous présentons les principales conclusions auxquelles nous avons abouti et les perspectives envisageables.

- [1] H. Benguergoura, “Elaboration de membranes polymériques pour la performance de la technique de pervaporation pour la séparation de mélanges organiques”, thèse de Doctorat, USTHB, 2015, 107-125.
- [2] S. Comte, “Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d’humidité : étude de l’hydrophile de surface de solides divisés et des limites de la technique”, *Institut National Polytechnique de Toulouse*, Thèse de doctorat, 30-31, 2004.
- [3] Conder, J. et C. Young (1979). “Physicochemical measurement by gas chromatography”. Royaume-Uni : John Wiley & Sons Ltd, p. 652. isbn : 0471996742 (cf. p. 44,108).
- [4] Derminot, J. (1981). “Physicochimie des polymères et surfaces par chromatographie en phase gazeuse”. Paris : Technique et documentation, p. 196. isbn : 285206104X (cf. p. 44).
- [5] Mohammadi-Jam, S. et K. Waters (2014). “Inverse gas chromatography applications: A review”. In : *Advances in Colloid and Interface Science*. issn : 00018686. doi : 10.1016/j.cis.2014.07.002 (cf. p. 44).
- [6] Braun, J.-M., A. Lavoie et J. E. Guillet (1975). “Evaluation of a Gas Chromatographic Method for the Determination of Glass Transitions in Polymers”. In : *Macromolecules* 8.3, p. 311–315. issn : 0024-9297. doi : 10.1021/ma60045a013 (cf. p. 44, 88).
- [7] Voelkel, A. et J. Fall (1995). “The use of the Flory-Huggins interaction parameter for the characterization of vacuum distillation residue fractions of mineral oils”. In : *Chromatographia* 41.7-8, p. 414–418. issn : 0009-5893. doi : 10.1007/BF02318615 (cf. p. 45).
- [8] Buckton, G. et H. Gill (2007). “The importance of surface energetics of powders for drug delivery and the establishment of inverse gas chromatography”. In : *Advanced drug delivery reviews* 59.14, p. 1474–9. issn : 0169-409X. doi : 10.1016/j.addr.2007.06.017 (cf. p. 39, 45).
- [9] Grimsey, I., J. C. Feeley et P. York (2002). “Analysis of the surface energy of pharmaceutical powders by inverse gas chromatography”. In : *Journal of pharmaceutical sciences* 91.2, p. 571–83. issn : 0022-3549 (cf. p. 45).
- [10] Ho, R. et J. Y. Heng (2013). “A Review of Inverse Gas Chromatography and its Development as a Tool to Characterize Anisotropic Surface Properties of Pharmaceutical Solids

”. In : KONA Powder and Particle Journal 30, p. 164–180. issn : 0288-4534. doi : 10.14356/kona.2013016 (cf. p. 45)

[11] Ticehurst, M., R. Rowe et P. York (1994). “Determination of the surface properties of two batches of salbutamol sulphate by inverse gas chromatography”. In : International Journal of Pharmaceutics 111.3, p. 241–249. issn : 03785173. doi : 10.1016/0378-5173(94)90347-6 (cf. p. 45, 86, 115).

[12] Bailey, R. A. et K. C. Persaud (1998). “Application of inverse gas chromatography to characterisation of a polypyrrole surface”. In : Analytica Chimica Acta 363.2-3, p. 147–156. issn : 00032670. doi : 10.1016/S0003-2670(98)00084-1 (cf. p. 45).

[13] Papirer, E., E. Brendle, H. Balard et C. Vergelati (2000). “Inverse gas chromatography investigation of the surface properties of cellulose”. In : Journal of Adhesion Science and Technology 14.3, p. 321–337. issn : 0169-4243. doi : 10.1163/156856100742627 (cf. p. 45).

[14] Zhou, Q. et K. R. Cadwallader (2004). “Inverse gas chromatographic method for measurement of interactions between soy protein isolate and selected flavor compounds under controlled relative humidity”. In : Journal of agricultural and food chemistry 52.20, p. 6271–7. issn : 0021-8561. doi : 10.1021/jf049273u (cf. p. 45).

[15] Helen, H. J. et S. G. Gilbert (2006). “Moisture Sorption of Dry Bakery Products by Inverse Gas Chromatography”. In : Journal of Food Science 50.2, p. 454–458. issn : 00221147. doi : 10.1111/j.1365-2621.1985.tb13426.x (cf. p. 45).

[16] Boudriche, L., R. Calvet, B. Hamdi et H. Balard (2012). “Surface properties evolution of attapulgate by IGC analysis as a function of thermal treatment”. In : Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 399, p. 1–10. issn : 09277757. doi : 10.1016/j.colsurfa.2012.02.015 (cf. p. 45).

[17] Balard, H., A. Saada, J. Hartmann, O. A. And et E. Papirer (1996). “Estimation of the surface energetic heterogeneity of fillers by inverse gas chromatography”. In : Macromolecular Symposia 108.1, p. 63–80. issn : 10221360. doi : 10.1002/masy. 19961080107 (cf. p. 45).

[18] Sunkersett, M., I. Grimsey, S. Doughty, J. Osborn, P. York et R. Rowe (2001). “The changes in surface energetics with relative humidity of carbamazepine and paracetamol as

measured by inverse gas chromatography”. In : *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 13.2, p. 219–225. issn : 09280987. doi : 10.1016/S0928-0987(01)00105-1 (cf. p. 45, 87).

[19] Ticehurst, M., R. Rowe et P. York (1994). “Determination of the surface properties of two batches of salbutamol sulphate by inverse gas chromatography”. In : *International Journal of Pharmaceutics* 111.3, p. 241–249. issn : 03785173. doi : 10.1016/0378-5173(94)90347-6 (cf. p. 45, 86, 115).

[20] Feeley, J. C., P. York, B. S. Sumby et H. Dicks (2002). “Processing effects on the surface properties of α -lactose monohydrate assessed by inverse gas chromatography (IGC) ”. en. In : *Journal of Materials Science* 37.1, p. 217–222. issn : 1573-4803. doi : 10.1023/A:1013103521464 (cf. p. 45, 115, 116).

[21] Newell, H. E., G. Buckton, D. A. Butler, F. Thielmann et D. R. Williams (2001). “The Use of Inverse Phase Gas Chromatography to Measure the Surface Energy of Crystalline, Amorphous, and Recently Milled Lactose”. en. In : *Pharmaceutical Research* 18.5, p. 662–666. issn : 1573-904X. doi : 10.1023/A:1011089511959 (cf. p. 45, 116).

[22] Grimsey, I., M. Sunkersett, J. Osborn, P. York et R. Rowe (1999). “Interpretation of the differences in the surface energetics of two optical forms of mannitol by inverse gas chromatography and molecular modelling”. In : *International Journal of Pharmaceutics* 191.1, p. 43–50. issn : 03785173. doi : 10.1016/S0378-5173(99)00284-7 (cf. p. 45, 87).

[23] Ho, R., M. Naderi, J. Y. Y. Heng, D. R. Williams, F. Thielmann, P. Bouza, A. R. Keith, G. Thiele et al. (2012). “Effect of milling on particle shape and surface energy heterogeneity of needle-shaped crystals”. In : *Pharmaceutical research* 29.10, p. 2806–16. issn : 1573-904X. doi : 10.1007/s11095-012-0842-1 (cf. p. 45, 73, 77, 115).

[24] Balard, H. (1997). “Estimation of the Surface Energetic Heterogeneity of a Solid by Inverse Gas Chromatography”. In : *Langmuir* 13.5, p. 1260–1269. issn : 0743-7463. doi : 10.1021/la951526d (cf. p. 46).

[25] Voelkel, A., K. Adamska, B. Strzemiecka et K. Batko (2008). “Determination of Hansen solubility parameters of solid materials by inverse gas-solid chromatography”. doi : 10.1556/AChrom.20.2008.1.1 (cf. p. 46).

- [26] C. Tisserand, “Étude par chromatographie gazeuse inverse des propriétés de surface de deux formes cristallographiques d’alumine : influence de différents paramètres tels l’humidité ou le dopage en magnésie”, *Institut National Polytechnique de Toulouse*, Thèse de doctorat, 2007, 43-44.
- [27] Al-Saigh ZY. Review: “Inverse gas chromatography for the characterization of polymer blends”. *Int J Polym Anal Charact* 1997;3:249–91.
- [28] Guillet J, Al-Saigh ZY. “Inverse gas chromatography in analysis of polymers. Encyclopedia of Analytical Chemistry; 2006 1–34.
- [29] Kunaver M, Zadnik J, Planinsek O, Srcic S. “Inverse gas chromatography—A different approach to characterization of solids and liquids”. *Acta Chim Slov* 2004;51:373–94.
- [30] Lavoie A, Guillet J. “Estimation of glass transition on temperatures from gas chromatographic studies on polymers”. *Macromolecules* 1969;2:443–6.
- [31] Smidsrød O, Guillet J. “Study of polymer–solute interactions by gas chromatography”. *Macromolecules* 1969;2:272–7.
- [32] Guillet J, Stein A. “Study of crystallinity in polymers by use of molecular probes”. *Macromolecules* 1970;3:102–5.
- [33] X.Feng, R.Y.M.Huang, “Liquid separation by membrane pervaporation: A review”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1048-1066, 1997.
- [34] S.L. Roberts, C.A. Koval, R.D. Noble, “Strategy for selection of composite membrane materials”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 1673-1682, 2000.
- [35] A. Hadj-Ziane, S. Moulay, J.P. Canselier, “Use of inverse gas chromatography to account for the pervaporation performance in the microemulsion breakdown”, *J. Chromatogr. A*, **1091**, 145-151, 2005.
- [36] S. Moulay, H.Benguergoura, T. Aouak, “Use of inverse gas chromatography to account for the pervaporation performance in monitoring the oxidation of primary alcohols”, *J. chromatogr. A*, **1135**, 78-84, 2006.

- [37] F.Diechmann, D.Pospiech, P.Uhlmann, F.Bohme, H.R. Kricheldorf, “Inverse gas chromatography of some polyethers”, *Polymer*,1999, 983-987
- [38] A.T. James, A.J.P. Martin, “Gas-liquid partition chromatography : The separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formica cid to dodecanoic acid” ,*Biochem.J* , 1952, 679-690.
- [39] J.M. Barrales-Rienda, J.V. Gancedo, “Thermodynamic studies on poly [N-(n-octadecyl)maleimidel] (PMI 18) by inverse gas chromatography”, *Macromolecules* , 1988, 220-228.
- [40] A.Voelkel, J.Fall, “Inverse gas chromatography relationship between mass activity coefficient and Flory-Huggins interaction parameter in the examination of petroleum pitches”, *Chromatographia*,1997, 197-204.
- [41] A. Voelkel, J. Fall, “The use of Flory-Huggins interaction parameter for the characterisation of vacuum distillation residue fractions of mineral oils”, *Chromatographia*, 1995, 414-418.
- [42] J.Fall, K. Milczewska, A. Voelkel, “Characterisation of mineral oil-polyster, mineral oil-olefin mixtures by inverse gas chromatography”, *J.Maer. Chem*, 2201, 1042-1046.
- [43] A.Voelkel, J.Fall, “Influence of prediction method of second virial coefficient on inverse gas chromatographic parameters”, *J.Chromatogr.A*, 1995, 139-145.
- [44] D.G. Gray, J.E. Guillet, “Studies of diffusion in polymers by gas chromatography”, *Macromolecules*, **6**, 223-227, 1973.
- [45] C.A. Pawlisch, J.R. Bric, R.L. Laurence, “Solute diffusion in polymers. 2. Fourier estimation of capillary column inverse gas chromatography data”, *Macromolecules*, **21**, 1685-1685, 1698.
- [46] C.A. Pawlisch, A. Macris, R.L. Laurence, “Solute diffusion in polymers.1. The use of capillary column inverse gas chromatography”, *Macromolecules*, **20**, 1564-1578, 1987.
- [47] W.D. Cai, N. Ramesh, F. Tihminlioglu, R.P. Danner, J.L. Duda, A. de Haan, “Phase equilibrium and diffusion of solvents in polybutadiene: A capillary-column inverse gas chromatography study”, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **40**, 1046-1055, 2002.

- [48] I.M. Balashova, R.P. Danner, P.S. Puri, J.L. Duda, “Solubility and diffusivity of solvents and nonsolvents in polysulfone and polyetherimide”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3058-3064, 2001.
- [49] J.C. Huang, “Anomalous solubility parameter and probe dependency of polymer-polymer interaction parameter in inverse gas chromatography”, *Eur. Polym. J.*, **42**, 1000-1007, 2006.
- [50] J.C. Huang, “Methods to determine solubility parameters of polymers at high temperature using inverse gas chromatography”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 1547-1555, 2004.
- [51] P.K. Davis, R.P. Danner, J.L. Duda, I.H. Romdane, “Use of inverse chromatography to study binary polymer-solvent systems near glass transition temperature”, *Macromolecules*, **37**, 9201-9210, 2004.
- [52] I.M. Balashova, R.G. Buduen, R.P. Danner, “Solubility of organic solvents in 1,4-cis-polybutadienne”, *Fluid Phase Equilib*, 2012, 10-24.
- [53] R.L. Laub, R.L. Pecsok, “Physicochemical Applications of Gas Chromatography”, John Wiley & Sons, New York, 1978.
- [54] S.J.Lue, J.S. Ou, S-L. Chen, W-S Hung, C.C Hu, Y.C. Jean, J.Y. Lai, “Tailoring permant sorption and diffusion properties with blended polyurethane/poly(dimethylsiloxane) (PU/PDMS) membranes”, *J.Membr. Sci*, 2010,78-87.
- [55] S.J. Lue, S.Y. Wu, S.F. Wang, L.D. Wang, C.L. Tsai, “Modeling multi-compont vapor sorption in poly(dimethylsiloxane)membrane”, *Desalination*, 2008, 286-294.
- [56] Prausnitz, J.M.; Lichtenthaler, R.N.; de Azevedo, E.G. “Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase ” Equilibria 3rd Edition, Prentice-Hall inc.: New Jersey, **1999** , pp 9-117, 213-453.
- [57] Flory, P.J. “Thermodynamics of high polymer solutions” . *J. Chem. Phys.* **1942** , *10* , 51-61.
- [58] Huggins, M.L. “Theory of solutions of high polymers”. *J. Am. Chem. Phys.* **1942** , *64* , 1712-1719.
- [59] M.L.Huggins, “Some properties of solutions of long-chain compounds”, *J.Chem. Phys*, **64**, (1962), 151.

- [60] P.J.Flory, “Principales of polymer chemistry”, Cornell university Press, Ithaca, New York, (1953).
- [61] G.Champetier, R.Buvet, J.Néel et P.Sigwald. “Cimie macromoléculairz”, Hermann. Paris,2. (1972).
- [62] P.J.Flory and J.Rehner, “Statistical mechanics of cross-linkeed polymer networks,I. rubberlike elasticity”. J.Chem.Phys,11, (1943), 512-520.
- [63] P.J. Flory and J.Rehner, “Statistical mechanics of cross-linkeed polymer networks,II. swelling”. J.Chem.Phys,11, (1943), 521-526.
- [64] J.P.Queslel and J.E.Mark. “Rubber elasticity and caractérisation of networks”. Comprehensive polymer science pergamon, Oxford.2, (1989). 271-305.
- [65] H.Nijhuis, “Removal of trace organics from water by pervaporation”. Thèse de Doctorat. Université de Twente. Enshede.N.L (1993).
- [66] F.W.Alterna and C.A.Snolders, “Calculation of liquid-liquid phase separation in a ternary system of polymer in a mixture of a solvant and a non solvent”. Macromol.15. (1982). 1491.
- [67] A.Dondos, P.Rempp and H.Benoît, J.Polym.Sci, Part.C.30 , (1970),9.
- [68] V.A. Bershtein and V.M.Egorov, “ Differential scanning calorimetry of polymers”, *Ellis Horwood Edition*, New York, 1994.
- [69] W.Wendlhandt, “Thermal methods of analysis”, *Acadimic Press*, New York, 1974.
- [70] N. Berlioux, J.C. Jacob, J.F. Gilloux, “ Analyse Thermogravimétrique”, *univ-savoie*, 2010.
- [71] "Méthodes thermiques d'analyse", *Techniques de l'Ingénieur*, 2ème édition.
- [72] “Styrene-butadiene rubber (SBR)”, *Encyclopædia Britannica Inc*, 2015.
- [73] Josselin VAZQUEZ, “ Étude expérimentale des mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces polymère fondu –solide ”, Université Paris 6, 2003.
- [74] J. Preston, “Styrene-butadiene rubber (SBR) ”. *Encyclopædia Britannica Online*, 2012.
- [75] “Caoutchouc styrène-butadiène (SBR) : élaboration et propriétés”, *Fiche pratique. Techniques de l'Ingénieur*, 2014.

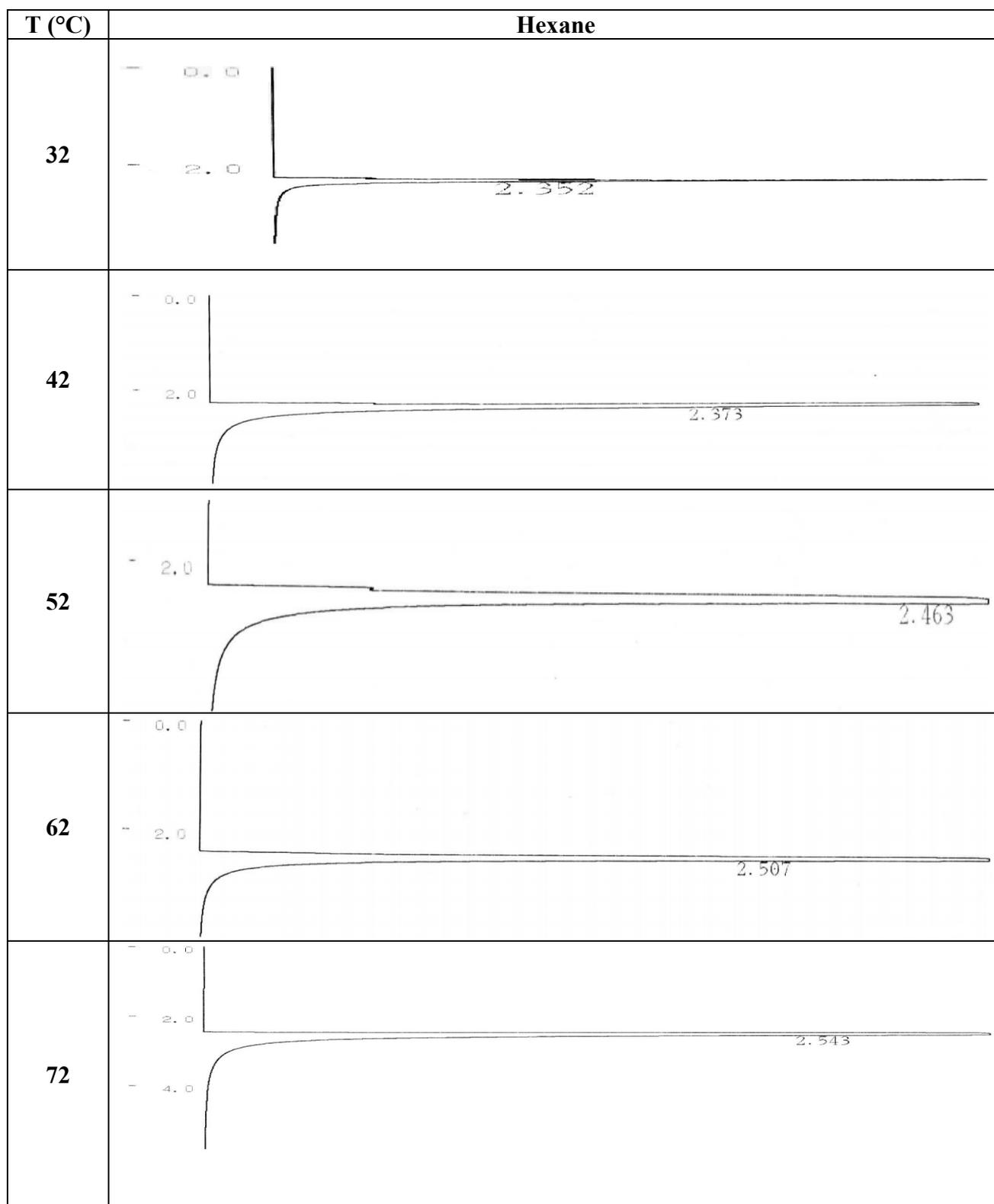
- [76] Z.L. Fang, S.R. Zheng, J.B. Tan, S. L. Cai, J. Fana, X. Yan, W. G. Zhang, “Tubular metal-organic framework-based capillary gas chromatography column for separation of alkanes and aromatic positional isomers”, *J. Chromatogr. A*, 1285, 132-138, 2013.
- [77] H.Easer, “Diffusion and Equilibrium Measurements in Polymer-Solvent Systems by Inverse Gas Chromatography Method”, *Izmir Institute of Technology*, Master of science, 2004, 11-12.
- [78] R.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney, *Perry's Chemical Engineers Handbook*, McGraw-Hill, 6th edition, New York, 1984.
- [79] T. Boublik, V. Fried, E. Hala, *The Vapour Pressures of Pure Substances*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [80] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, 4th edition, New York, 1999.
- [81] E. Diez, G. Ovejero, M.D. Romero, I. Diaz, “Polymer-solvent interaction parameters of SBS by inverse gas chromatography measurements”, *Fluid Phase Equilib.*, **308**, 107-113, 2011.
- [82] Brandrup J. Immergut E.H. Polymer Handbook. 3rd ed. New York: Wiley; 1989.
- [83] J. Hildebrand, R.L. Scott, *Regular solutions*, Prentice Hall, 1st edition, Englewood Cliffs, 1962.
- [84] Watson K.M. *Ind Eng Chem* 1943;35:398.
- [85] R.F. Blanks, J.M. Prausnitz, “Thermodynamics of polymer solubility in polar and nonpolar systems”, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **3**, 1-8, 1964.

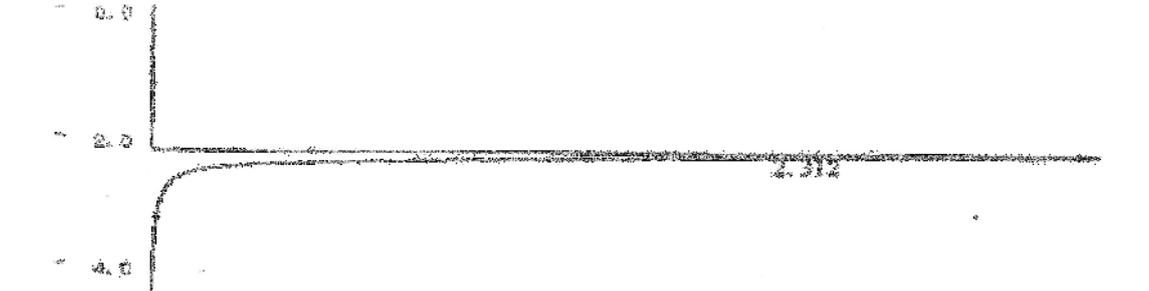
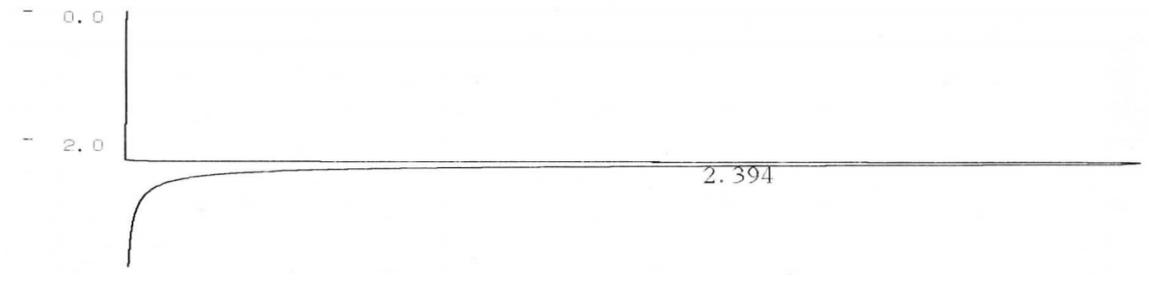
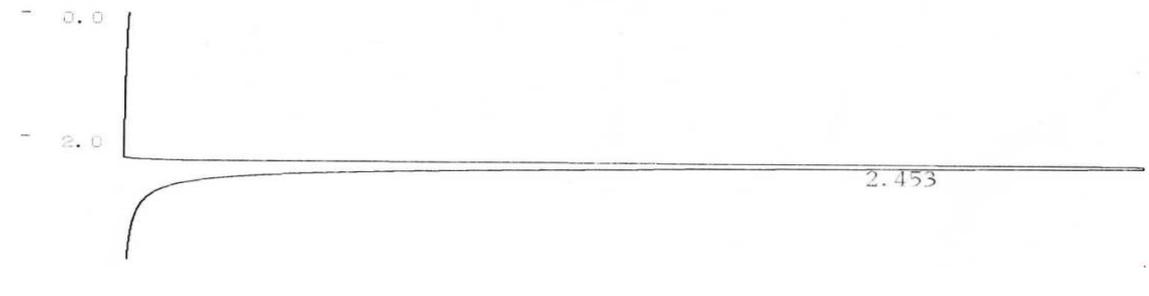
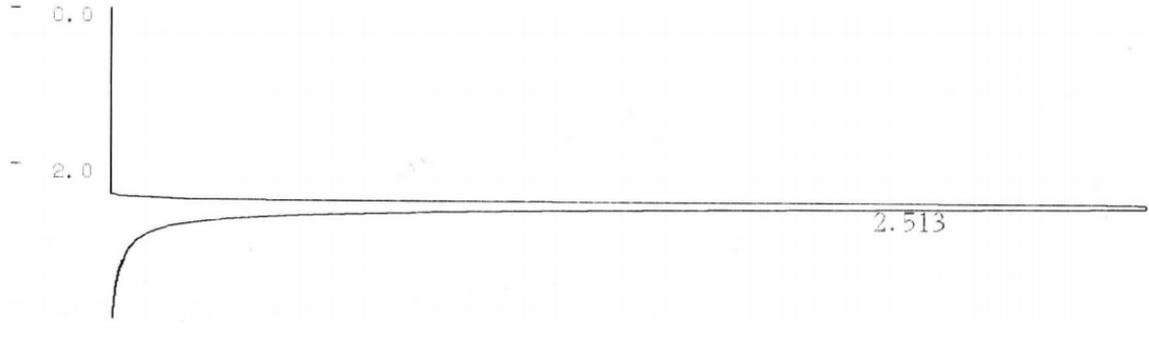
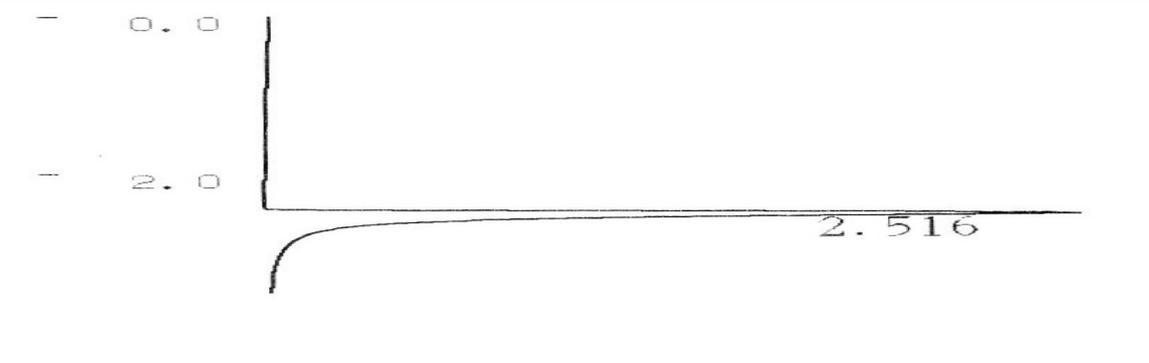
LISTE DES FIGURES

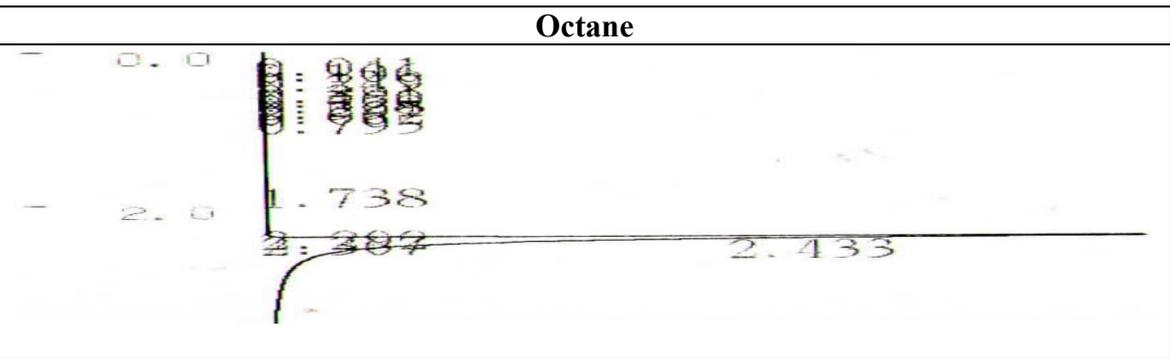
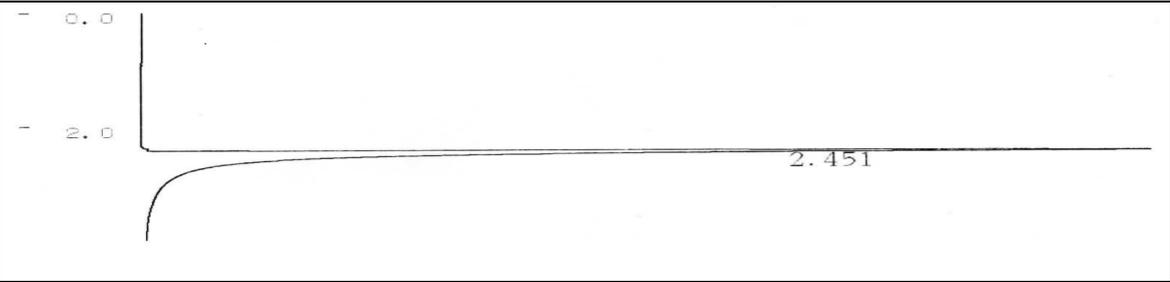
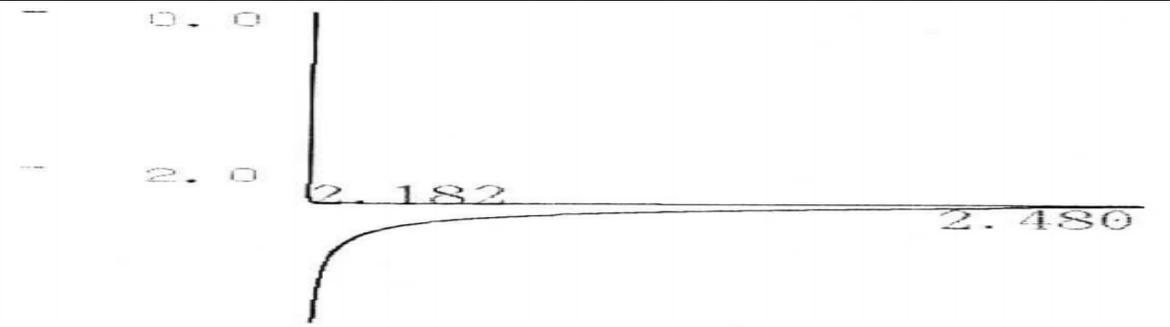
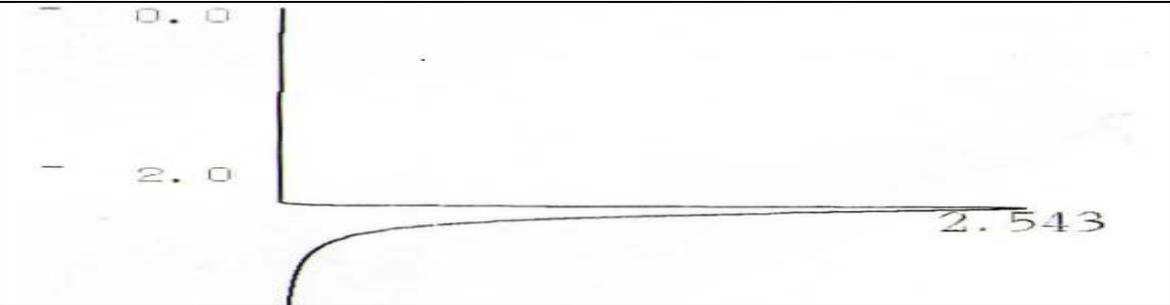
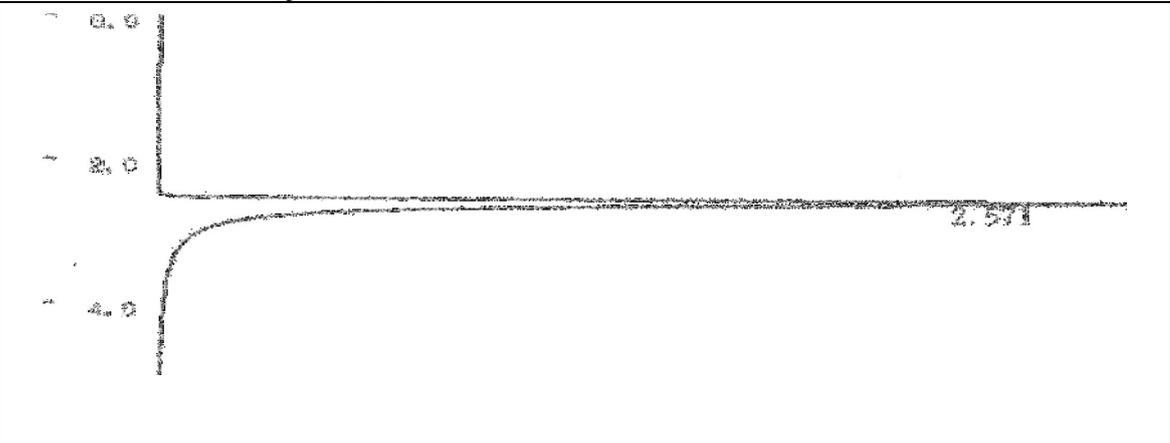
Chapitre I : Partie théorique		
Figure I.1 :	Principe de la Chromatographie gazeuse inverse.....	4
Figure I.2 :	Modes de mise en œuvre de la CGI en relation avec une isotherme d'adsorption de type I	5
Figure I.3 :	Temps de rétention net.....	8
Chapitre II : Matériels et méthodes		
Figure II.1 :	Structure chimique du (SBR).....	26
Figure II.2 :	Schéma de principe d'un chromatographe.....	30
Chapitre III : Résultats et discussions		
Figure III.1 :	Courbe d'analyse thermique différentielle (DSC) du SBR.....	32
Figure III.2 :	Courbe thermogravimétrique (ATG) du SBR.....	32
Figure III.3 :	Propriétés thermiques du SBR.....	33
Figure III.4 :	Relation de paramètre de Flory-Huggins entre la masse molaire et le nombre de carbone.....	36
Figure III.5 :	Estimation de chaleur de dissolution (1) et estimation de $\Delta H_{\text{mél}}^{\infty} (1)$ (2) pour l'hexane.....	38
Figure III.6 :	Estimation de chaleur de dissolution (3) et estimation de $\Delta H_{\text{mél}}^{\infty} (1)$ (4) pour l'heptane.....	38
Figure III.7 :	Estimation de chaleur de dissolution (5) et estimation de $\Delta H_{\text{mél}}^{\infty} (1)$ (6) pour l'octane.....	39
Figure III.8 :	Estimation de chaleur de dissolution (7) et estimation de $\Delta H_{\text{mél}}^{\infty} (1)$ (8) pour le cyclopentane.....	39
Figure III.9 :	Estimation de chaleur de dissolution (9) et estimation de $\Delta H_{\text{mél}}^{\infty} (1)$ (10) pour le cyclohexane.....	40
Figure III.10 :	Estimation de chaleur de dissolution (11) et estimation de $\Delta H_{\text{mél}}^{\infty} (1)$ (12) pour le benzène.....	40

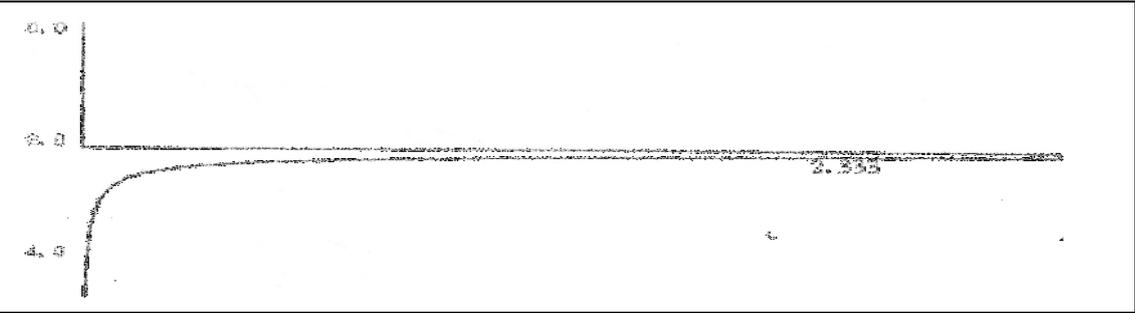
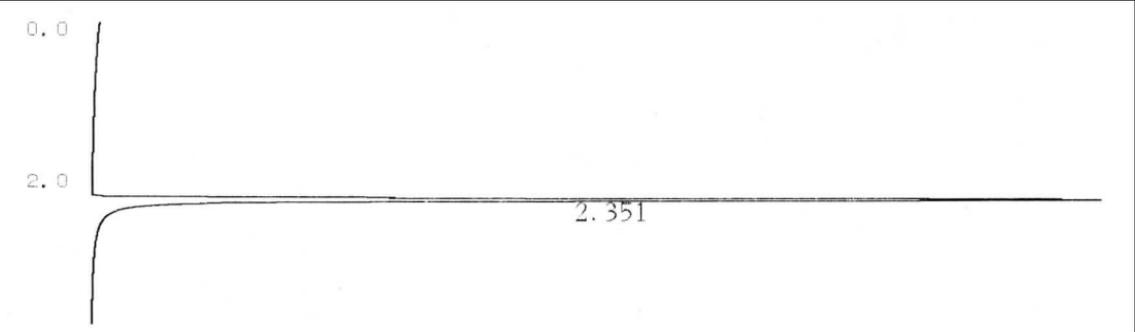
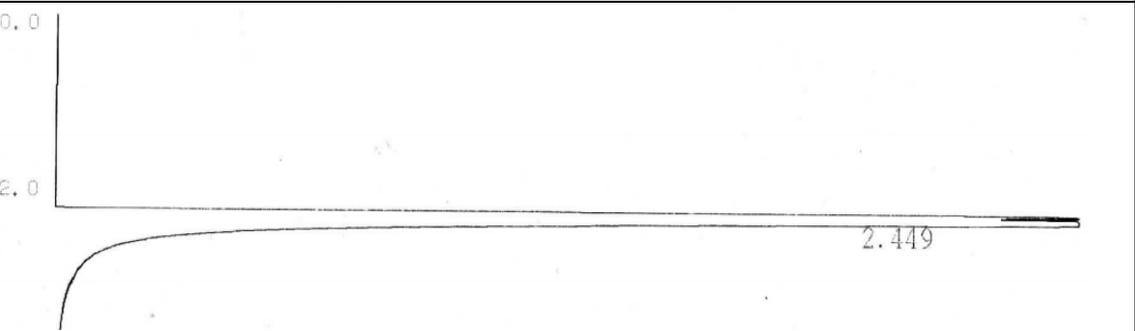
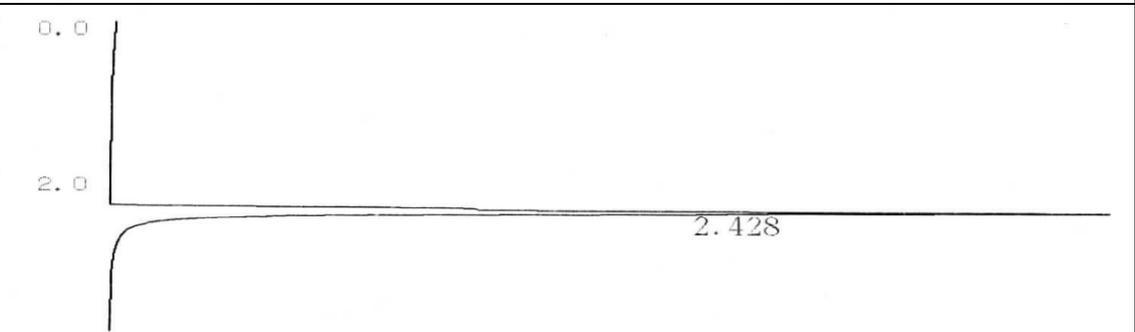
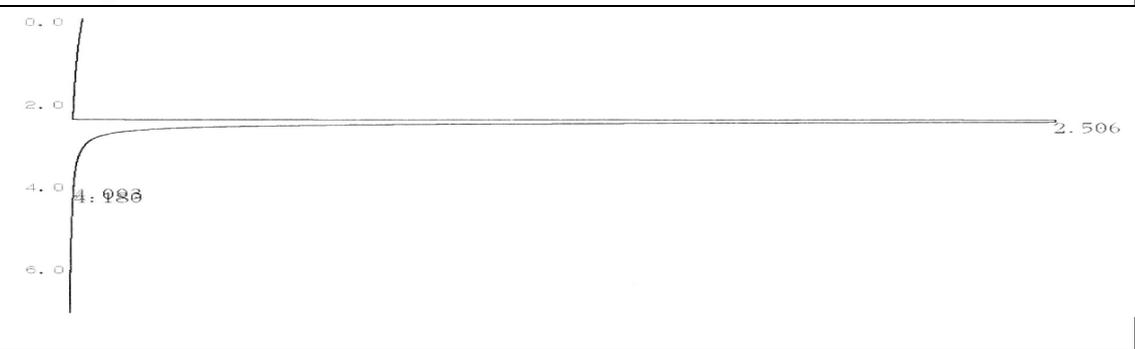
Figure III.11 :	Estimation de chaleur de dissolution (13) et estimation de $\Delta H_{\text{mél}}^{\infty (1)}$ (14) pour le toluène.....	41
Figure III.12 :	Estimation de chaleur de dissolution (15) et estimation de $\Delta H_{\text{mél}}^{\infty (1)}$ (16) pour le THF.....	41
Figure III.13 :	Estimation de chaleur de dissolution (17) et estimation de $\Delta H_{\text{mél}}^{\infty (1)}$ (18) pour le méthanol.....	42
Figure III.14 :	Estimation de chaleur de dissolution (19) et estimation de $\Delta H_{\text{mél}}^{\infty (1)}$ (20) pour l'éthanol.....	42
Figure III.15 :	Estimation de chaleur de dissolution (21) et estimation de $\Delta H_{\text{mél}}^{\infty (1)}$ (22) pour le propanol.....	43
Figure III.16 :	Estimation de chaleur de dissolution (23) et estimation de $\Delta H_{\text{mél}}^{\infty (1)}$ (24) pour l'acétonitrile.....	43
Figure III.17 :	Calcul de paramètre de solubilité du polymère.....	45

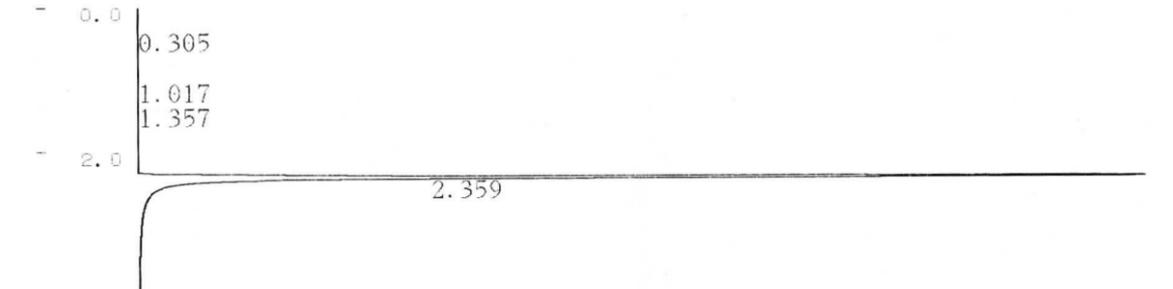
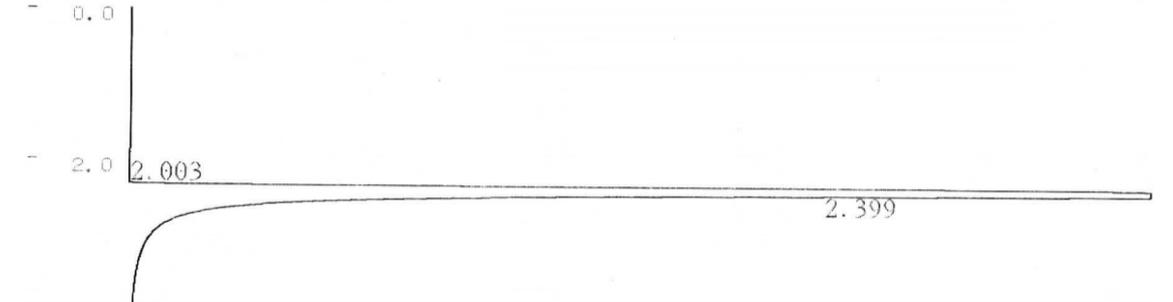
Pics chromatographiques

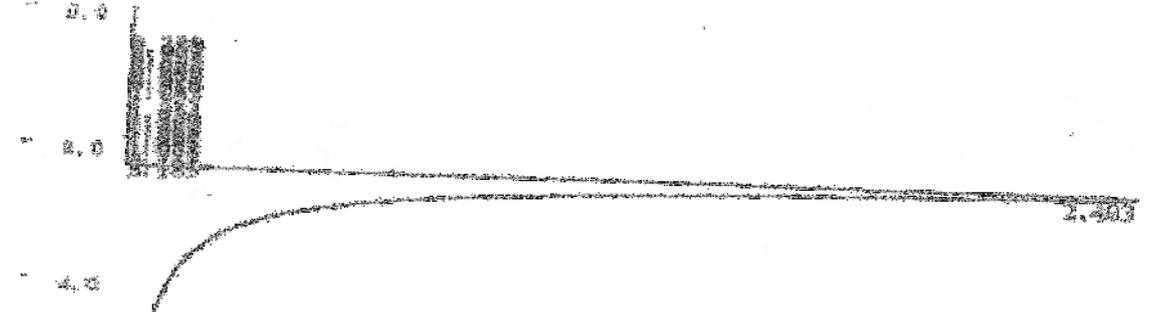
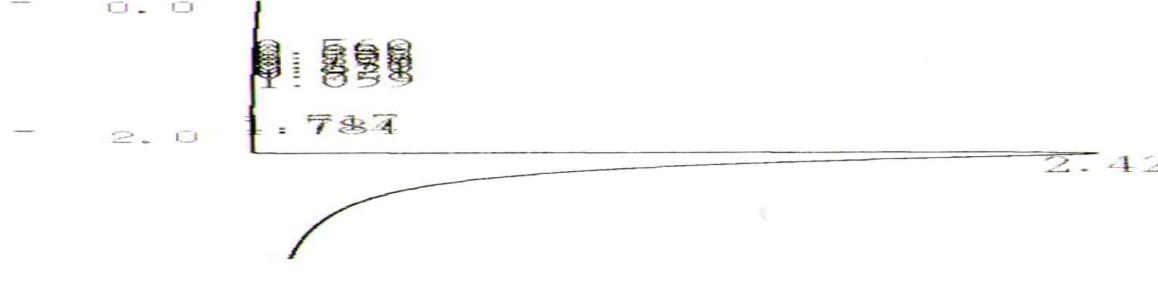
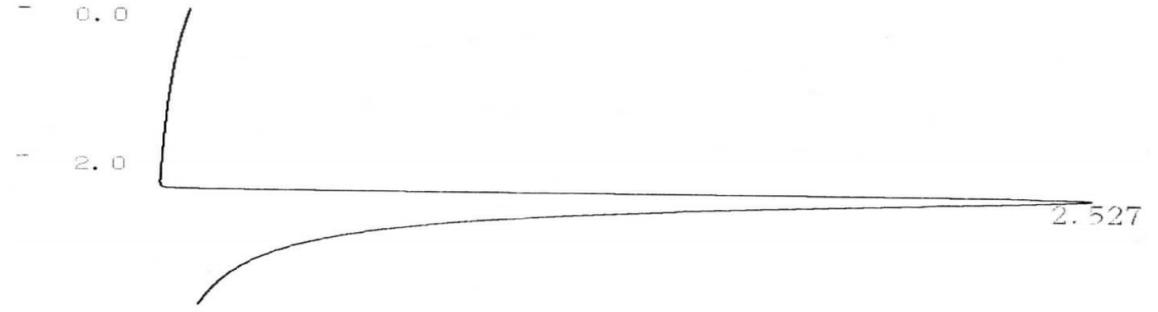
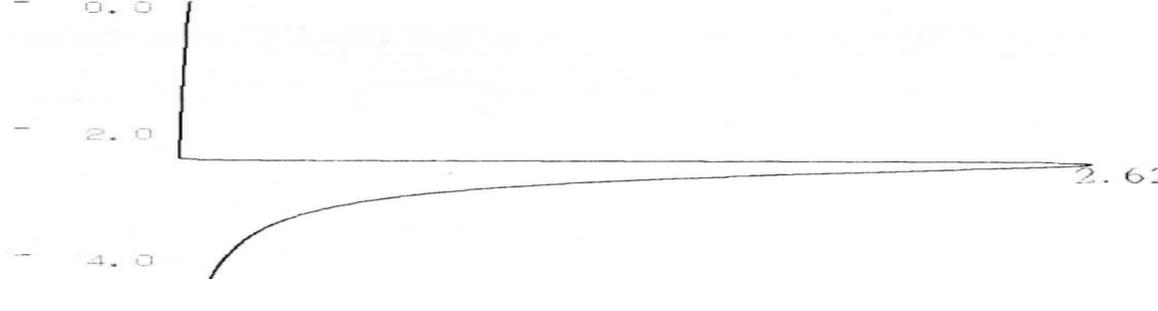
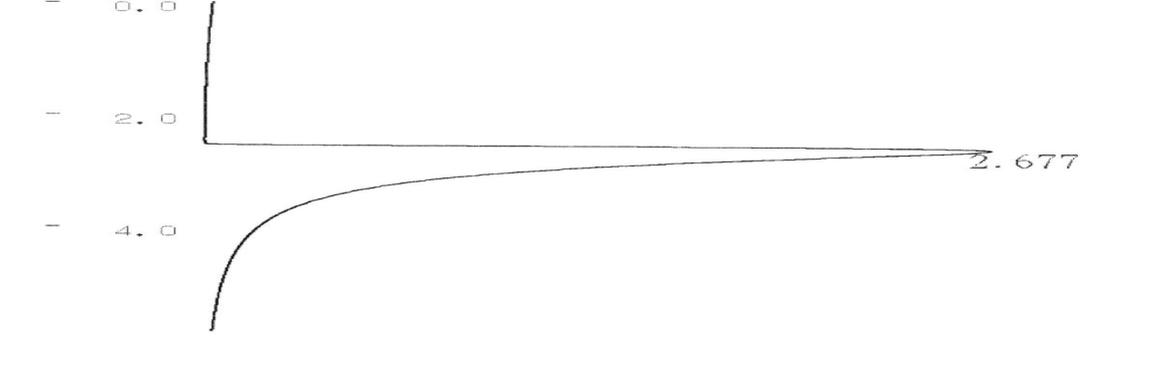


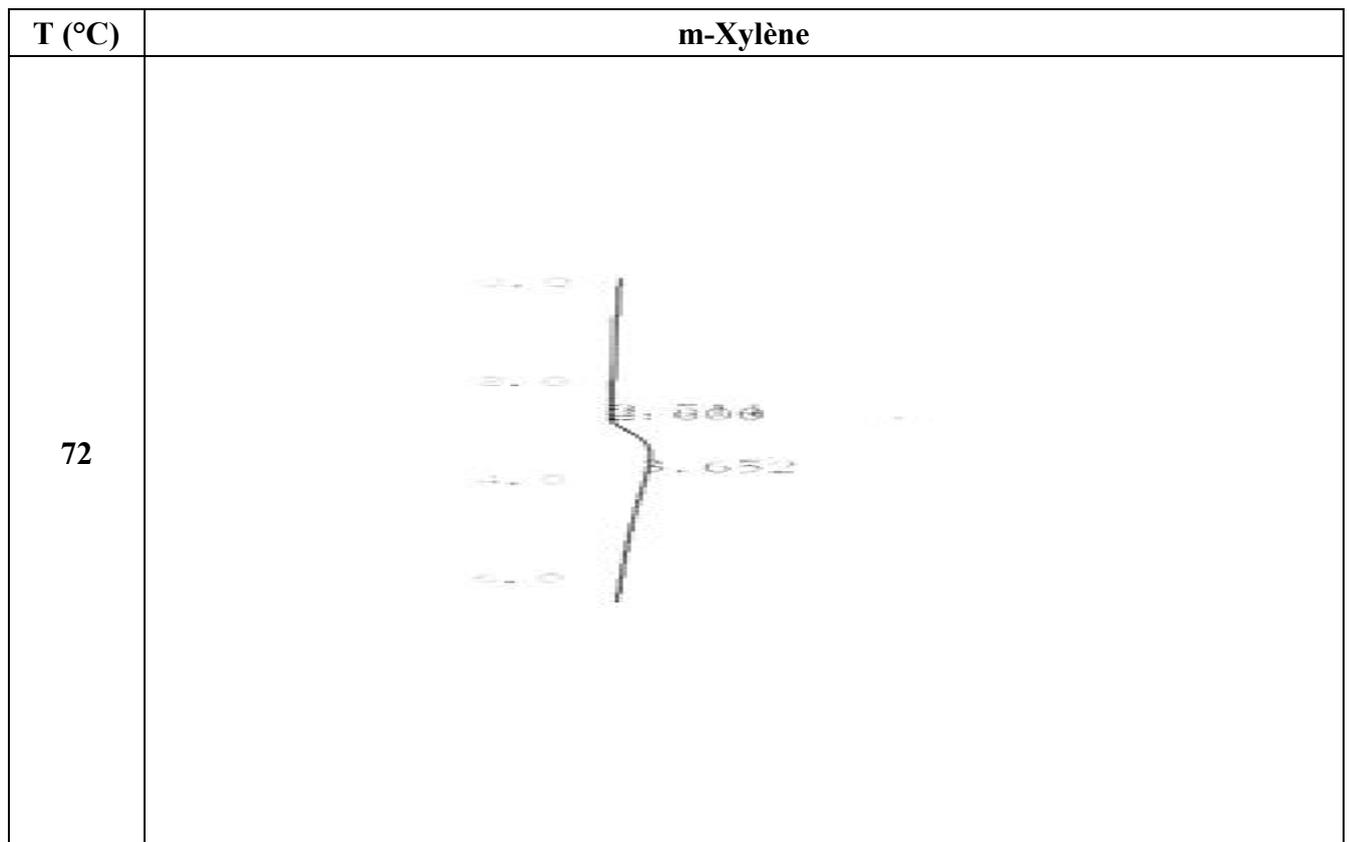
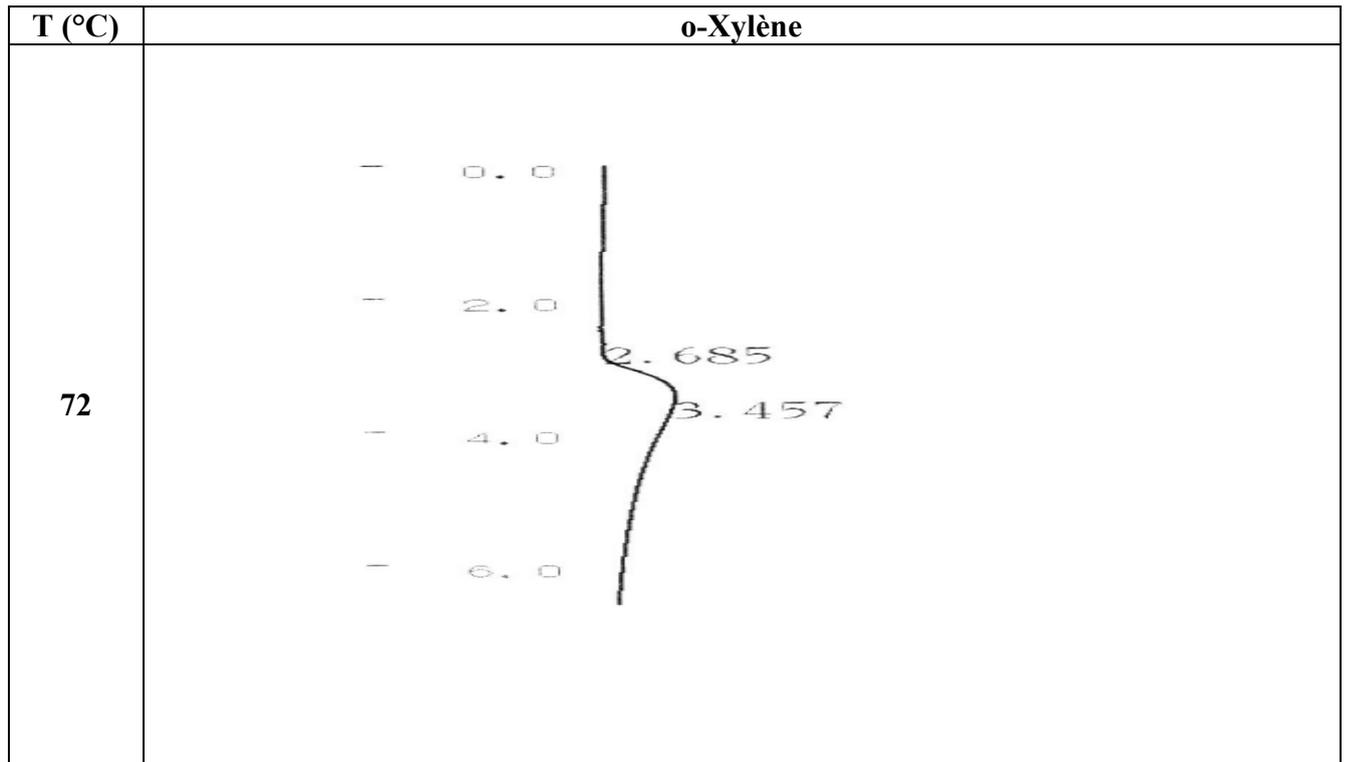
T (°C)	Heptane
32	 <p>Chromatogram showing a single sharp peak at 2.312 minutes. The y-axis ranges from 0.0 to 4.0, and the x-axis represents time in minutes.</p>
42	 <p>Chromatogram showing a single sharp peak at 2.394 minutes. The y-axis ranges from 0.0 to 2.0, and the x-axis represents time in minutes.</p>
52	 <p>Chromatogram showing a single sharp peak at 2.453 minutes. The y-axis ranges from 0.0 to 2.0, and the x-axis represents time in minutes.</p>
62	 <p>Chromatogram showing a single sharp peak at 2.513 minutes. The y-axis ranges from 0.0 to 2.0, and the x-axis represents time in minutes.</p>
72	 <p>Chromatogram showing a single sharp peak at 2.516 minutes. The y-axis ranges from 0.0 to 2.0, and the x-axis represents time in minutes.</p>

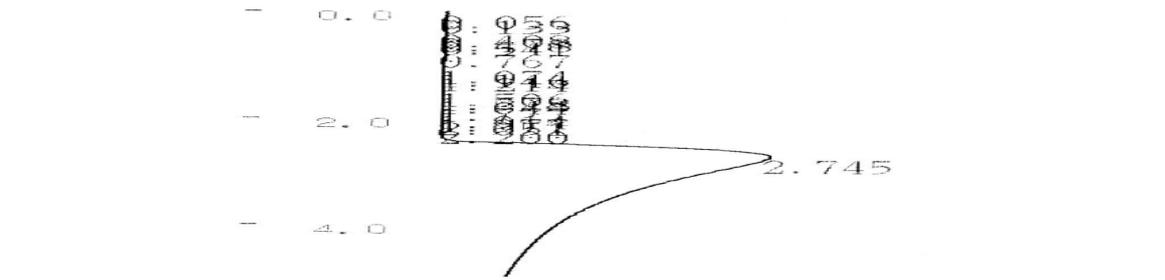
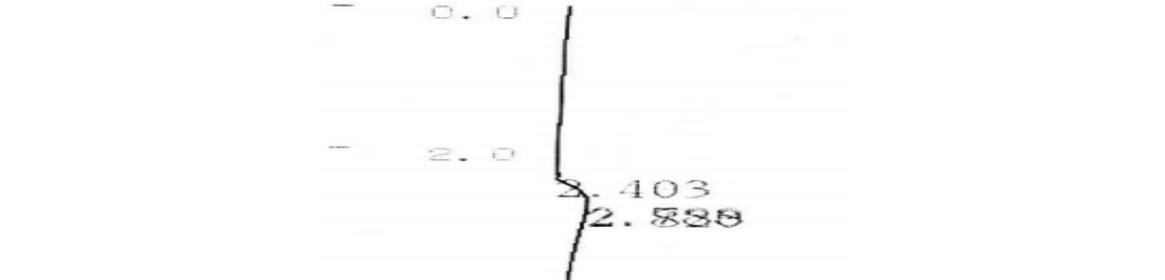
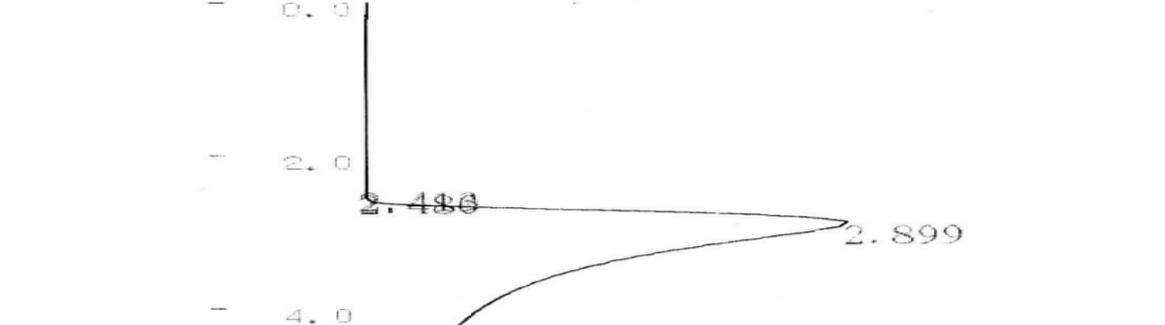
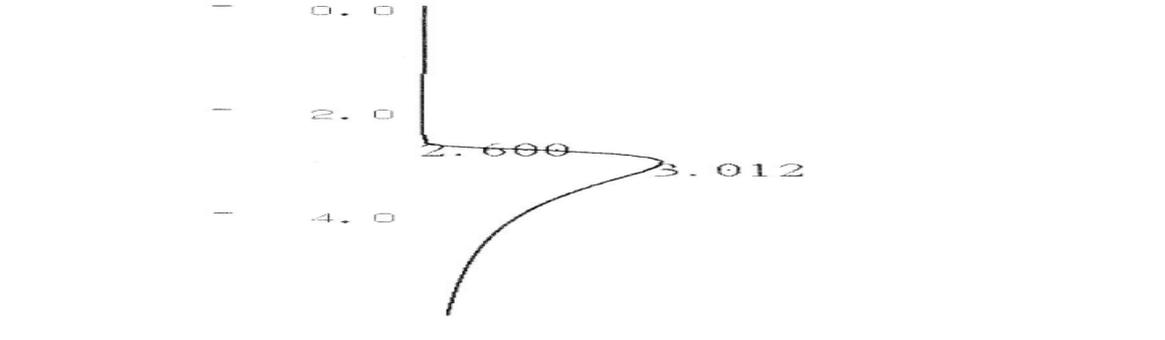
T (°C)	Octane
32	 <p>Chromatogram showing three peaks at retention times 1.738, 2.387, and 2.433. The y-axis ranges from 0.0 to 2.0.</p>
42	 <p>Chromatogram showing one peak at retention time 2.451. The y-axis ranges from 0.0 to 2.0.</p>
52	 <p>Chromatogram showing two peaks at retention times 2.182 and 2.480. The y-axis ranges from 0.0 to 2.0.</p>
62	 <p>Chromatogram showing one peak at retention time 2.543. The y-axis ranges from 0.0 to 2.0.</p>
72	 <p>Chromatogram showing one peak at retention time 2.571. The y-axis ranges from 0.0 to 4.0.</p>
T (°C)	Cyclopentane

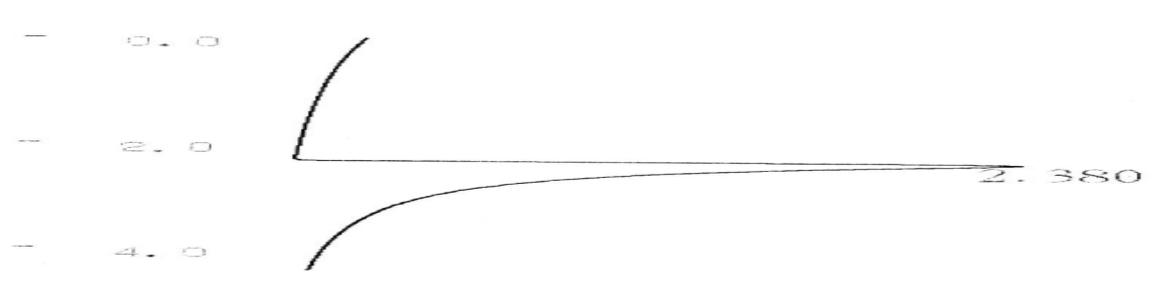
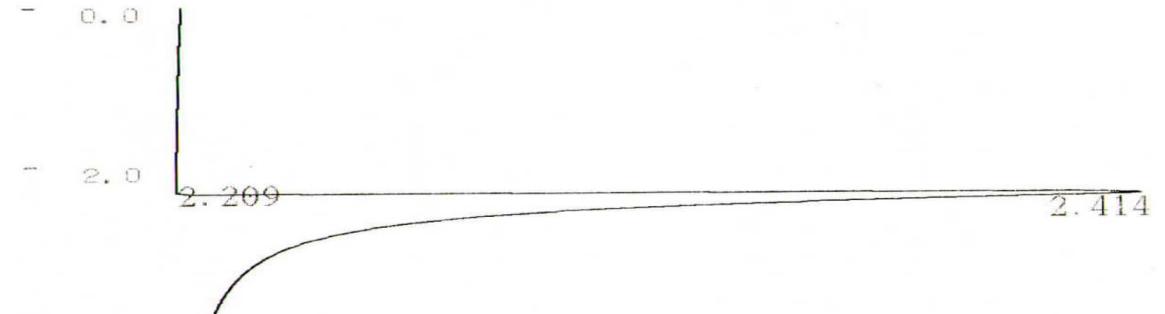
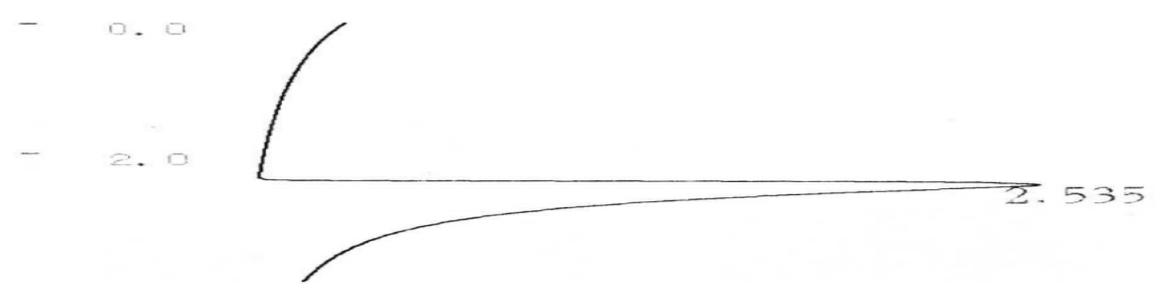
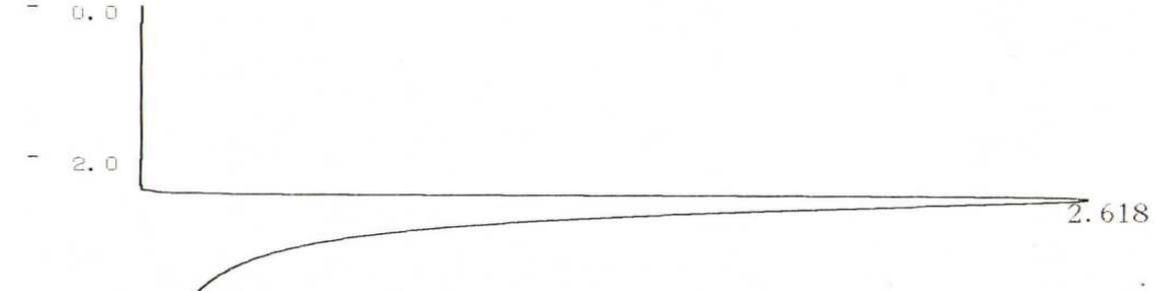
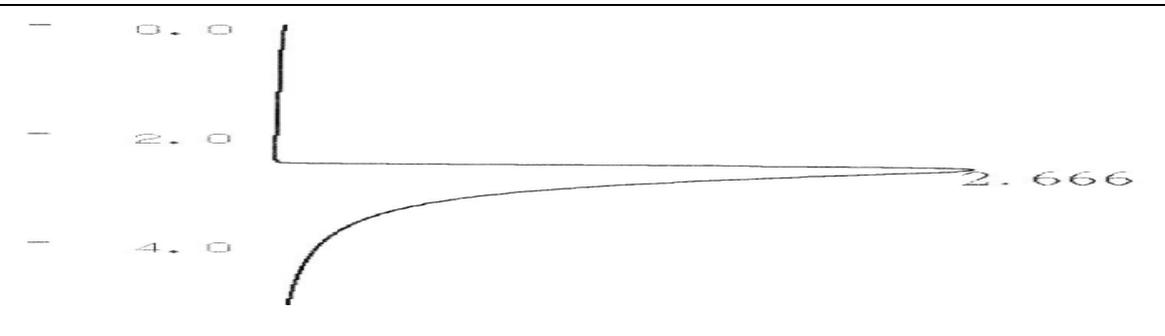
32	 <p>Chromatogram for sample 32. The y-axis ranges from 0.0 to 4.0. A single peak is observed at 2.335 minutes.</p>
42	 <p>Chromatogram for sample 42. The y-axis ranges from 0.0 to 2.0. A single peak is observed at 2.351 minutes.</p>
52	 <p>Chromatogram for sample 52. The y-axis ranges from 0.0 to 2.0. A single peak is observed at 2.449 minutes.</p>
62	 <p>Chromatogram for sample 62. The y-axis ranges from 0.0 to 2.0. A single peak is observed at 2.428 minutes.</p>
72	 <p>Chromatogram for sample 72. The y-axis ranges from 0.0 to 6.0. A primary peak is observed at 2.506 minutes, and a secondary, smaller peak is observed at 4.986 minutes.</p>

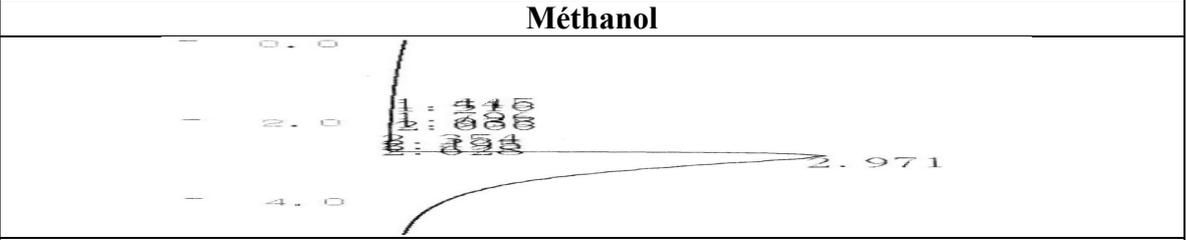
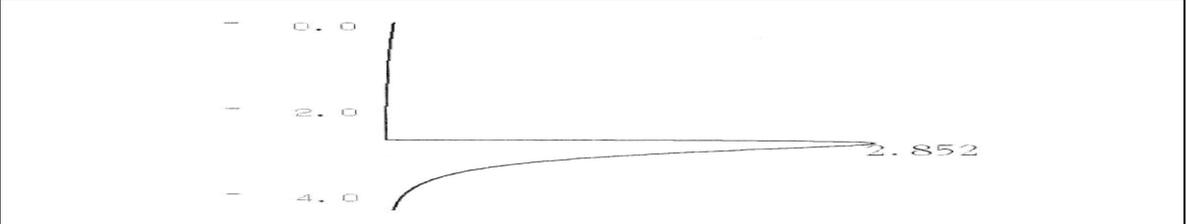
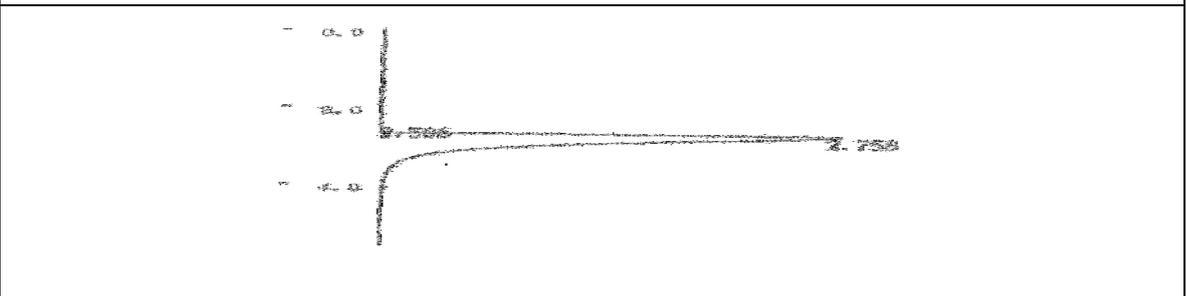
T (°C)	Cyclohexane
32	 <p>Chromatogram at 32°C showing two peaks. The first peak is at 2.232 minutes and the second peak is at 2.853 minutes. The y-axis ranges from 0.0 to 2.0.</p>
42	 <p>Chromatogram at 42°C showing three peaks. The first peak is at 0.305 minutes, the second peak is at 1.017 minutes, and the third peak is at 1.357 minutes. The y-axis ranges from 0.0 to 2.0.</p>
52	 <p>Chromatogram at 52°C showing two peaks. The first peak is at 2.003 minutes and the second peak is at 2.399 minutes. The y-axis ranges from 0.0 to 2.0.</p>
62	

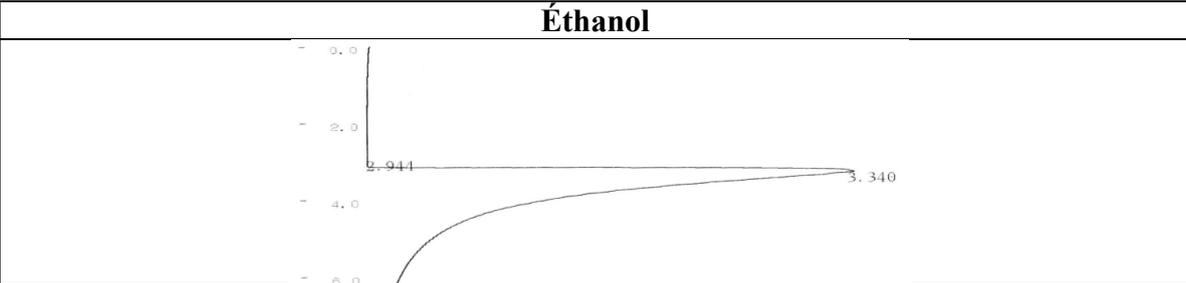
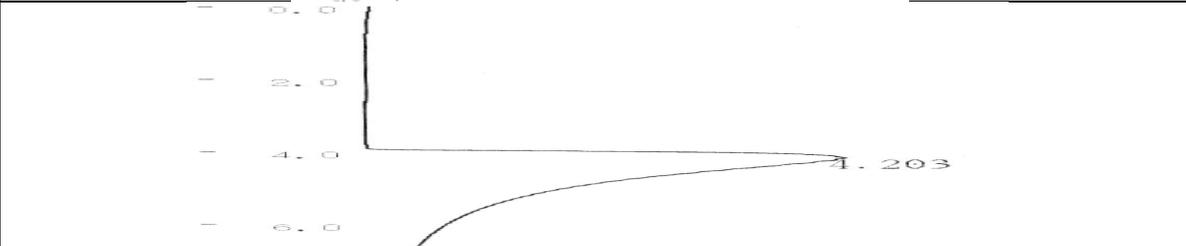
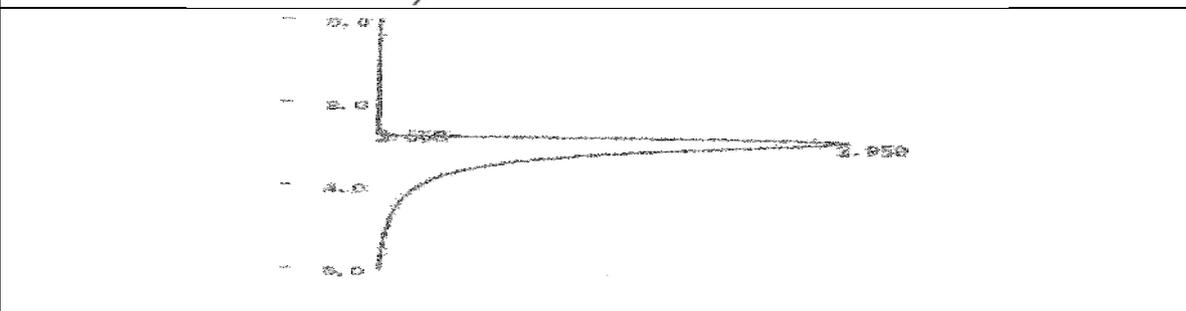
T (°C)	Benzène
32	
42	
52	
62	
72	

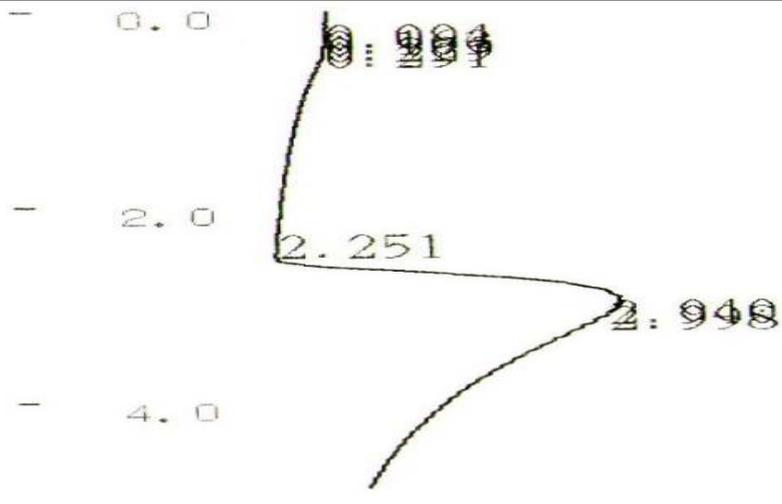
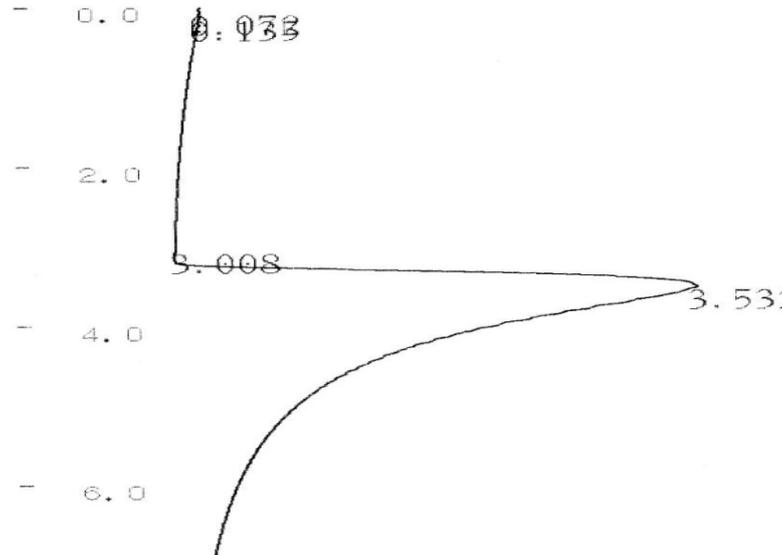
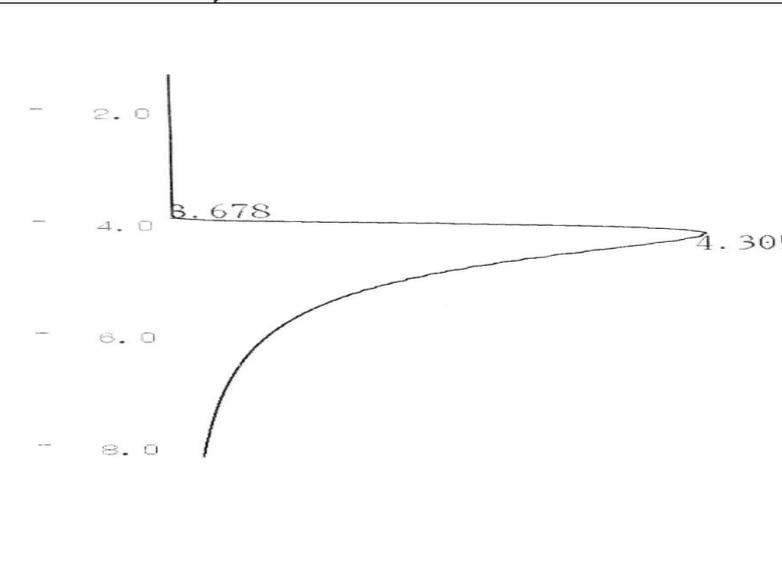


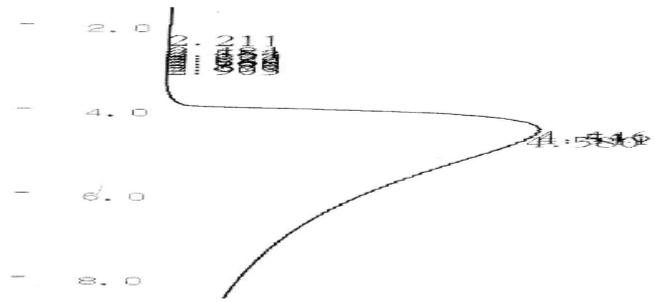
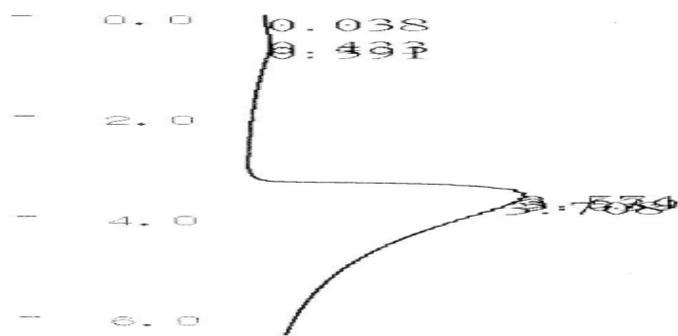
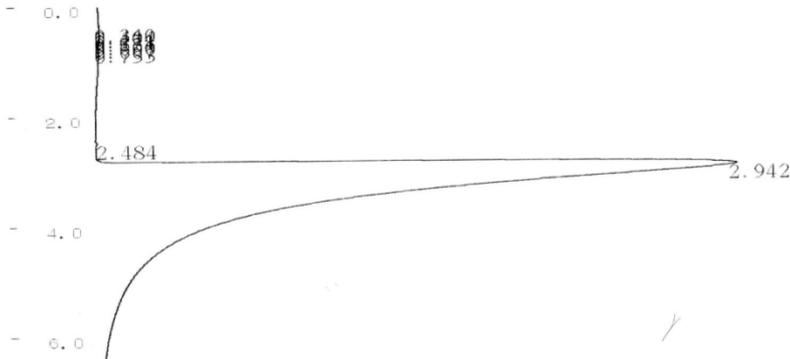
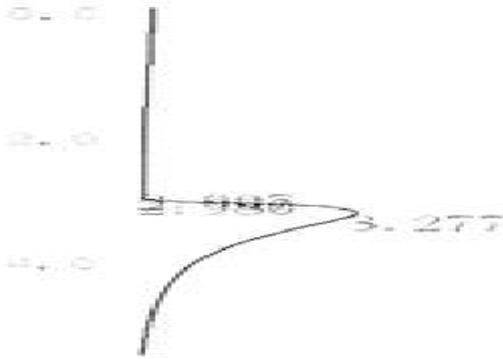
T (°C)	Toluène
32	 <p>Chromatogram showing a single peak at 2.745 minutes. The y-axis represents intensity and the x-axis represents time in minutes, with markers at 0.0, 2.0, and 4.0. A vertical scale bar on the left indicates intensity levels from 0 to 100.</p>
42	 <p>Chromatogram showing two peaks at 2.403 and 2.888 minutes. The y-axis represents intensity and the x-axis represents time in minutes, with markers at 0.0, 2.0, and 4.0.</p>
52	 <p>Chromatogram showing two peaks at 2.435 and 2.795 minutes. The y-axis represents intensity and the x-axis represents time in minutes, with markers at 0.0, 2.0, and 4.0.</p>
62	 <p>Chromatogram showing two peaks at 2.486 and 2.899 minutes. The y-axis represents intensity and the x-axis represents time in minutes, with markers at 0.0, 2.0, and 4.0.</p>
72	 <p>Chromatogram showing two peaks at 2.600 and 3.012 minutes. The y-axis represents intensity and the x-axis represents time in minutes, with markers at 0.0, 2.0, and 4.0.</p>

T (°C)	THF
32	 <p>Chromatogram at 32°C showing a peak at 2.380 minutes. The y-axis represents intensity and the x-axis represents time in minutes. The peak is labeled with its retention time, 2.380.</p>
42	 <p>Chromatogram at 42°C showing a peak at 2.414 minutes. The y-axis represents intensity and the x-axis represents time in minutes. The peak is labeled with its retention time, 2.414.</p>
52	 <p>Chromatogram at 52°C showing a peak at 2.535 minutes. The y-axis represents intensity and the x-axis represents time in minutes. The peak is labeled with its retention time, 2.535.</p>
62	 <p>Chromatogram at 62°C showing a peak at 2.618 minutes. The y-axis represents intensity and the x-axis represents time in minutes. The peak is labeled with its retention time, 2.618.</p>
72	 <p>Chromatogram at 72°C showing a peak at 2.666 minutes. The y-axis represents intensity and the x-axis represents time in minutes. The peak is labeled with its retention time, 2.666.</p>

T (°C)	Méthanol
52	 <p>Chromatogram showing a single sharp peak at 2.971 minutes. The y-axis represents intensity and the x-axis represents time in minutes. The peak is labeled with its retention time, 2.971.</p>
62	 <p>Chromatogram showing a single sharp peak at 2.852 minutes. The y-axis represents intensity and the x-axis represents time in minutes. The peak is labeled with its retention time, 2.852.</p>
72	 <p>Chromatogram showing a single sharp peak at 2.758 minutes. The y-axis represents intensity and the x-axis represents time in minutes. The peak is labeled with its retention time, 2.758.</p>

T (°C)	Éthanol
52	 <p>Chromatogram showing a single sharp peak at 3.340 minutes. The y-axis represents intensity and the x-axis represents time in minutes. The peak is labeled with its retention time, 3.340.</p>
62	 <p>Chromatogram showing a single sharp peak at 4.203 minutes. The y-axis represents intensity and the x-axis represents time in minutes. The peak is labeled with its retention time, 4.203.</p>
72	 <p>Chromatogram showing a single sharp peak at 4.958 minutes. The y-axis represents intensity and the x-axis represents time in minutes. The peak is labeled with its retention time, 4.958.</p>

T (°C)	Propanol
52	
62	
72	

T (°C)	Acétonitrile
42	 <p>Chromatogram at 42°C showing a peak at 4.519 minutes. The y-axis ranges from 0.0 to 8.0. The x-axis is labeled with 0.0, 2.0, 4.0, 6.0, and 8.0. The peak is labeled with its retention time, 4.519.</p>
52	 <p>Chromatogram at 52°C showing a peak at 3.758 minutes. The y-axis ranges from 0.0 to 6.0. The x-axis is labeled with 0.0, 2.0, 4.0, and 6.0. The peak is labeled with its retention time, 3.758. There are also labels 0.038 and 0.494 near the start of the run.</p>
62	 <p>Chromatogram at 62°C showing a peak at 2.942 minutes. The y-axis ranges from 0.0 to 6.0. The x-axis is labeled with 0.0, 2.0, 4.0, and 6.0. The peak is labeled with its retention time, 2.942. There is also a label 2.484 near the start of the run.</p>
72	 <p>Chromatogram at 72°C showing a peak at 3.277 minutes. The y-axis ranges from 0.0 to 4.0. The x-axis is labeled with 0.0, 2.0, and 4.0. The peak is labeled with its retention time, 3.277. There is also a label 3.986 near the start of the run.</p>