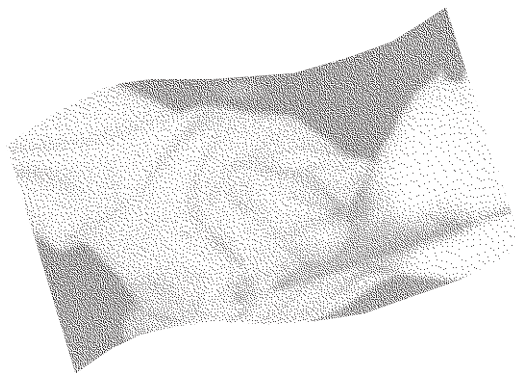


Résistance des vêtements de protection aux mélanges de solvants industriels - Développement d'un outil de sélection



Gérald Perron
Jacques E. Desnoyers
Jaime Lara

Juillet 2002

R-305

RAPPORT



La recherche, pour mieux comprendre

L'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) est un organisme de recherche scientifique voué à l'identification et à l'élimination à la source des dangers professionnels, et à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes. Financé par la CSST, l'Institut réalise et subventionne des recherches qui visent à réduire les coûts humains et financiers occasionnés par les accidents de travail et les maladies professionnelles.

Pour tout connaître de l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement au magazine *Prévention au travail*, publié conjointement par la CSST et l'Institut, en téléphonant au 1-877-221-7046.

Les résultats des travaux de l'Institut sont présentés dans une série de publications, disponibles sur demande à la Direction des communications ou gratuitement sur le site de l'Institut.

Dépôt légal
Bibliothèque nationale du Québec
2002

IRSST - Direction des communications
505, boul. de Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2
Téléphone : (514) 288-1551
Télécopieur : (514) 288-7636
publications@irsst.qc.ca
www.irsst.qc.ca

© Institut de recherche Robert-Sauvé
en santé et en sécurité du travail,
juillet 2002.

Résistance des vêtements de protection aux mélanges de solvants industriels - Développement d'un outil de sélection

Gérald Perron, Jacques Desnoyers,
INRS, Énergie et matériaux

Jaime Lara,
Programme sécurité-ingénierie, IRSST

RAPPORT

Cliquez recherche
www.irsst.qc.ca



Cette publication est disponible
en version PDF
sur le site Internet de l'IRSST.

SOMMAIRE

L'objectif de ce travail était de comprendre le comportement des mélanges de solvants sur la résistance des matériaux protecteurs et de développer un modèle de prédiction de la résistance des matériaux aux solvants industriels. Dans ce but, deux techniques ont été développées, l'une consistant à mesurer le gonflement dynamique à partir des mesures d'allongement d'une membrane polymérique et l'autre pour mesurer la perméation par volumétrie. La technique d'allongement dynamique s'est avérée très utile pour la mesure des coefficients de diffusion et pour obtenir les paramètres tridimensionnels de solubilité de Hansen. La technique volumétrique, comme celle de l'allongement dynamique, est applicable aux solvants peu volatiles. Les résultats obtenus avec ces deux méthodes se comparent très bien à ceux obtenus par les tests standards de perméation, ASTM F 739 et F 1407.

Une étude systématique de la perméation de membranes de néoprène, de nitrile et de butyle aux mélanges de solvants a été faite. En général, on observe que (1) le signe de la déviation de l'additivité, sur une échelle de fraction molaire, est le même pour les taux de perméation et pour les taux de gonflement et de signe opposé au temps de claquage, (2) les déviations de l'additivité sont en grande partie indépendantes de la nature des trois membranes étudiées, pourvu que le matériau ne soit pas dégradé par les solvants, (3) pour les mélanges qui ont une enthalpie de mélange exothermique élevée, la protection de la membrane au mélange est plus grande que prévue par le principe d'additivité, alors que pour les mélanges ayant une enthalpie de mélange endothermique importante, la protection est plus faible que prévue.

À partir de ces observations, un nouveau modèle thermodynamique a été développé pour prédire la perméation aux mélanges de solvants basés sur l'utilisation de paramètres enthalpiques. Considérant l'incertitude dans la détermination des paramètres de perméation, le modèle prédit généralement assez bien le signe et souvent l'ordre de grandeur des déviations de l'additivité, lorsque les paramètres enthalpiques sont élevés. Pour les systèmes où les paramètres sont relativement petits, le modèle prédit correctement que les déviations de l'additivité pour les paramètres de perméation seront faibles. Toutefois, dans plusieurs cas où l'un des solvants est très soluble dans la membrane et l'autre peu soluble, le modèle prédit le mauvais signe de la déviation pour les temps de claquage lorsque l'enthalpie de mélange est endothermique et pour les taux de perméation et les taux de gonflement lorsque les enthalpies sont exothermiques. Les facteurs responsables de ces anomalies n'ont pas été explorés dans ce travail. Néanmoins, bien que dans l'interaction solvant pur - polymère la perméation soit reliée fondamentalement à la cinétique de diffusion, la déviation de l'idéalité dans le cas des mélanges des solvants est interprétée par le modèle thermodynamique. En effet, les interactions solvant - solvant vont affecter la cinétique de diffusion du mélange.

L'approche du modèle thermodynamique a été extensionnée à des mélanges ternaires et à des solvants industriels complexes. Dans les cas où ces mélanges contiennent des solvants polaires et des solvants peu polaires (enthalpies de mélange endothermiques), il suffit qu'un des composants soit soluble dans le polymère pour que le matériau offre peu de résistance au mélange.

Il est aussi possible d'utiliser des informations sur les paramètres de solubilité des polymères et des solvants, plutôt que d'utiliser des données de perméation, comme point de départ dans le

calcul de prédiction de la résistance des matériaux aux mélanges de solvants. Dans cette étude, nous avons obtenu les paramètres de solubilité tridimensionnels de Hansen pour les matériaux des gants, à partir des données d'élongation dynamique.

Un progiciel a été élaboré pour la prévision de la résistance des gants contre les mélanges de solvants. Cependant, le travail doit être complété en mettant au point une base des données avec des informations pour les solvants les plus utilisés en milieu de travail.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	I
TABLE DES MATIÈRES	III
1. INTRODUCTION	1
2. PARAMÈTRES DE PERMÉATION	3
3. PARTIE EXPÉRIMENTALE	10
3.1 Matériaux	10
3.2 Solvants	10
3.3 Méthodes d'essai	12
3.3.1 Méthode de perméation gravimétrique ASTM F 1407	12
3.3.2 Méthode de perméation ASTM F 739	12
3.3.3 Méthode d'allongement dynamique	12
3.3.4 Méthode volumétrique	13
3.3.4.1 Description de la cellule	14
4. DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION	16
4.1 Cinétique de sorption	16
4.2 Perméamétrie	17
4.2.1 Méthode du « time-lag »	17
5. SOLVANTS PURS	19
5.1 Comparaison des méthodes	19
6. PARAMÈTRES DE SOLUBILITÉ 3-D DE HANSEN	27
7. MÉLANGES DE SOLVANTS	30
8. MODÈLE THERMODYNAMIQUE	35
8.1 Vérification du modèle	37
8.2 Tendances anormales	44
9. SOLVANTS INDUSTRIELS	46
10. PROGICIEL DE PRÉVISION	57
10.1 Description du progiciel de prédiction	57
10.2 Prédiction des paramètres d'interactions	58
11. CONCLUSION ET TRAVAUX FUTURS	61
12. BIBLIOGRAPHIE	63

1. INTRODUCTION

Le contact de certains produits chimiques avec la peau peut être la cause de brûlures, de dermatites et d'intoxications¹. L'usage de gants faits de matériaux polymériques résistant aux produits chimiques peut protéger adéquatement les personnes d'un contact direct avec ces produits. Cependant, les gants de protection ont une résistance limitée en fonction du type de matériau et du type d'agresseur chimique.

Plusieurs techniques ont été développées pour caractériser la résistance des matériaux aux produits chimiques^{2,3,4}. La plus utilisée est la méthode de perméation qui consiste à mettre en contact un produit chimique liquide ou gaz avec la paroi externe d'un matériau et à mesurer le passage des vapeurs du produit à la paroi interne du matériau. Avec cette méthode, le temps de claquage et le taux de perméation peuvent être déterminés. Ces informations servent à déterminer le niveau de résistance d'un matériau au produit chimique et sont utilisées pour la sélection de la meilleure protection cutanée⁵. Il existe des banques d'informations commercialement disponibles qui contiennent des données provenant des publications ou des fabricants de gants et de vêtements de protection⁶. La plupart de ces données ont été obtenues par des tests de laboratoire faits avec un seul produit chimique. Cependant, les solvants industriels sont composés généralement de deux solvants ou plus, ce qui limite l'utilité de ces informations.

Depuis quelques années à l'IRSST, on fait des recherches sur la protection cutanée contre des agresseurs chimiques multiples^{4,7}. Ces recherches, ainsi que celles réalisées ailleurs, ont démontré que la résistance des gants aux mélanges binaires de solvants organiques peut parfois être très différente de celle prédite à partir de données obtenues pour les deux solvants purs.^{8,9,10,11,12,13,14,15,16,17} Dans certains cas, cette résistance peut être beaucoup plus faible que celle d'un gant vis-à-vis chacun des solvants individuellement.

Étant donné le nombre croissant des produits industriels composés de deux solvants ou plus, il est donc important de développer des moyens de pouvoir prédire la résistance des matériaux à ces composés. Certains efforts pour modéliser la perméation de solvants à travers des matériaux de protection ont été réalisés¹⁸. Parmi les approches utilisées, nous retrouvons celles qui font appel à la solubilité de solvants dans les polymères et les phénomènes de transport. L'approche basée sur la solubilité considère que plus le produit chimique est soluble dans le polymère, plus la résistance du matériau est faible¹⁹. Conséquemment, le temps de claquage sera faible et le taux de perméation sera élevé. L'approche basée sur les phénomènes de transport considère que la diffusion des produits chimiques à travers les polymères se fait au niveau moléculaire, et que le taux de perméation est proportionnel au coefficient de diffusion et à la solubilité du solvant dans le polymère^{20,21,22}.

Les deux approches ont eu un certain succès pour prédire la résistance de gants à des solvants purs. Cependant, il y a peu d'efforts faits pour étendre ces modèles à la perméation des mélanges de solvants, permettant de comprendre l'effet de la composition et des types des solvants sur la résistance des matériaux protecteurs. De ce fait, les travaux réalisés pour modéliser la perméation des mélanges de solvants ont eu une portée très limitée²³.

Cette recherche s'insère donc dans un effort pour obtenir l'information nécessaire afin de comprendre le rôle des mélanges de solvants sur la résistance des matériaux protecteurs et développer un modèle de prédiction de la résistance des matériaux aux solvants industriels.

Comme outil de prédiction de la perméation, on recherche généralement des modèles simples utilisant des paramètres disponibles ou facilement mesurables. Le concept des paramètres de solubilité introduit par Hildebrand est intéressant à cet égard^{24,25,26,27}. La perméation sera grande si les paramètres de solubilité du solvant et de la membrane sont semblables et la perméation sera faible si ces paramètres sont différents. Hansen a raffiné cette approche en introduisant des paramètres tridimensionnels pour tenir compte de la nature des interactions.²⁵ Dans une étude précédente, nous avons utilisé l'approche des paramètres de solubilité de Hansen pour interpréter la variation de la résistance de deux matériaux, nitrile et néoprène, à des mélanges binaires de solvants⁷. La comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus dans cette étude et les tendances prédites par le modèle de Hansen pour les quelques systèmes étudiés, démontraient que l'approche était prometteuse. Nous devons remarquer que les valeurs des paramètres de solubilité pour les polymères utilisés lors de cette étude ont été prises de la littérature et ne correspondaient pas aux matériaux sous étude⁷. Devant le succès des résultats de l'étude précédente, il a été convenu qu'il serait intéressant de pousser plus loin pour valider l'approche, l'améliorer si nécessaire et ainsi développer un logiciel de prédiction.

Les objectifs de cette étude étaient donc :

- 1- Déterminer les paramètres de solubilité pour cinq matériaux de gants de protection : néoprène, nitrile, butyle, Viton et latex;
- 2- Déterminer la résistance de ces matériaux à des solvants purs et à des mélanges sélectionnés de solvants, incluant certains mélanges ternaires;
- 3- Valider et améliorer le modèle de prédiction pour la résistance des matériaux aux mélanges de solvants;
- 4- Mettre au point un logiciel de calcul pour la prédiction de la résistance des gants aux mélanges de solvants organiques;
- 5- Mettre au point un logiciel de prédiction pouvant être utilisé par des non-experts.

Des techniques rapides et simples nous permettant de caractériser la résistance de cinq matériaux de gants aux solvants purs et à des mélanges de solvants ayant des points d'ébullition très variés, ont été mises au point selon les deux méthodes suivantes :

- une méthode dynamique de mesure du gonflement des polymères permettant de déterminer les paramètres de solubilité et les coefficients de diffusion;
- une méthode de perméation consistant à mesurer le changement de volume d'un solvant au fur et à mesure qu'il pénètre le matériau.

Ces deux méthodes permettent de caractériser la résistance des matériaux protecteurs avec des solvants de point d'ébullition élevée, là où les méthodes de perméation standards ne peuvent pas être utilisées.

Dans le cours de nos travaux sur l'amélioration de l'approche de Hansen pour prédire la résistance des gants aux mélanges de solvants, nous avons constaté que dans la très grande majorité des systèmes utilisés pour les études de perméation, les enthalpies de mélanges étaient endothermiques. En d'autres mots, les mélanges binaires étudiés se caractérisaient par une répulsion entre les solvants. Une vérification préliminaire avec quelques mélanges de solvants ayant des enthalpies de mélange exothermiques (c'est-à-dire des systèmes dans lesquels il y a une attraction entre les solvants) démontrait un comportement très différent. Ceci nous a donc conduit à développer un modèle plus adéquat pour la prédiction de la perméation des mélanges de solvants et à redéfinir en grande partie le choix de mélanges à utiliser.

Les principales réalisations de ce projet ont donc été :

- 1- Le développement d'une technique d'allongement dynamique qui a permis de déterminer des coefficients de diffusion pour les différents systèmes solvant - polymère étudiés et aussi, de déterminer les paramètres de solubilité de Hansen pour les matériaux des gants;
- 2- Le développement d'une technique volumétrique pour les études de perméation;
- 3- L'étude systématique de la perméation aux mélanges de solvants;
- 4- Le développement d'un nouveau modèle thermodynamique pour la perméation aux mélanges de solvants basé sur l'utilisation de paramètres enthalpiques;
- 5- L'extension de l'approche à des mélanges industriels complexes;
- 6- L'élaboration d'un progiciel pour la prévision de la résistance des gants contre les mélanges de solvants.

2. PARAMÈTRES DE PERMÉATION

Une membrane de polymère mise en contact avec un liquide absorbe celui-ci par diffusion et gonfle. Le maximum du gonflement dans un polymère réticulé est associé à la solubilité du liquide dans la membrane. Lorsque le solvant est mis en contact avec la paroi externe d'une membrane, celui-ci diffuse à travers la membrane et ressort éventuellement par la paroi interne. Le temps auquel les premières traces de vapeur de solvant à la paroi interne de la membrane est détecté s'appelle temps de claquage. Le taux de perméation mesuré à la paroi interne, augmente jusqu'à atteindre une valeur constante à l'équilibre. Ces deux paramètres, le temps de claquage et le taux de perméation à l'équilibre, servent à caractériser la résistance d'un matériau protecteur aux produits chimiques.

2.1 Principaux paramètres

2.1.1. Solubilité, S

La solubilité d'un solvant ou mélange de solvant dans le polymère est obtenue par trempage de cette bande dans un solvant jusqu'à poids constant. Dans cette étude, nous avons utilisé une pièce de gant de forme rectangulaire. Les dimensions de cette pièce qui sont importantes pour caractériser le gonflement dynamique sont la longueur L et l'épaisseur e . La solubilité peut être exprimée en termes du poids de solvant dans la membrane saturée divisé par le poids de

polymère initial, $S_P = P_S/P_P$ ou par le poids de solvant dans la membrane saturée divisé par le volume de polymère initial, $S_V = P_S/v_P$ (g cm^{-3}).

2.1.2. Gonflement

La mesure du gonflement est une des techniques utilisées pour obtenir la solubilité d'un liquide dans un polymère. Généralement, la pièce du polymère est trempée dans le solvant jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, c'est-à-dire jusqu'à ce que le volume de la pièce ne change plus. Normalement, la mesure de l'épaisseur est privilégiée puisque la diffusion se fait dans cet axe. Dans cette étude, nous avons préféré suivre la variation de la longueur de la pièce en fonction du temps, tel qu'illustré à la figure 2.1. Cette figure montre que lorsqu'une pièce de polymère de longueur initiale L_0 est immergée dans un solvant, elle s'allonge en fonction du temps (L_t) jusqu'à atteindre sa longueur maximale L_∞ . Nous allons définir l'allongement relatif, L_R , comme étant $(L_t - L_0)/L_0$ qui est proportionnel au taux d'allongement τ_G . Les mesures d'allongement dynamique permettent d'obtenir le coefficient de diffusion D , comme il sera décrit plus loin. Dans le cadre de cette étude, le taux d'allongement initial, τ_{GI} , a été utilisé pour vérifier le modèle de prédiction. La méthode est décrite en détail avec tous les principaux tests de vérification à l'appendice A.

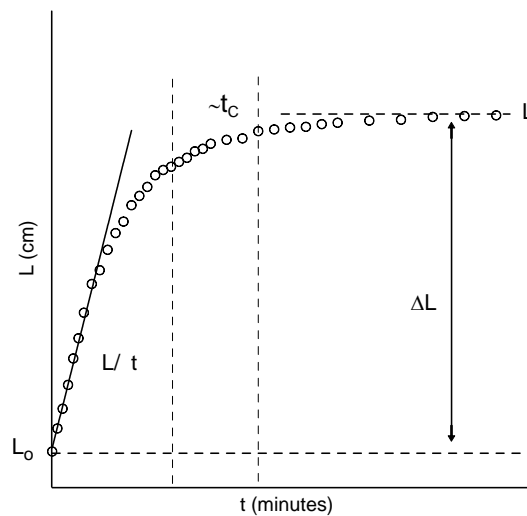


Figure 2.1. : Allongement d'une bande polymérique en fonction du temps

2.1.3. Coefficient de diffusion, D

Par analogie avec les gaz, le débit massique J d'un liquide dans une membrane est proportionnel au gradient de concentration dans la membrane entre la paroi externe et la paroi interne du polymère et est représenté par la première loi de Fick²⁸ :

$$J = -D \frac{dc}{de} \quad 2.1$$

où J est en $\text{mg cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ et D , le coefficient de diffusion, est en $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Le signe négatif indique que la diffusion procède dans la direction de concentration plus faible. Une façon plus connue de représenter la première loi de Fick est l'équation suivante :

$$J = -D \frac{(C_1 - C_2)}{e} \quad 2.2$$

où C_1 et C_2 sont les concentrations du solvant respectivement à la paroi externe et interne du matériau. Lors d'un test de perméation, la concentration du solvant à la paroi interne du matériau est pratiquement nulle, la diffusion sera donc seulement proportionnelle à la concentration du solvant à la paroi externe.

Les deux équations représentent la diffusion idéale, c'est-à-dire lorsque D est une constante indépendante de la concentration. Lorsque ces conditions sont réalisées, on parle d'un comportement fickien. Comme la perméation des solvants à la sortie du polymère se fait sous la forme de vapeur ou gaz, la concentration du solvant peut être reliée à la pression des gaz par la loi de Henry;

$$C = Sp \quad 2.3$$

où p est la pression partielle. L'équation 2.1 devient alors;

$$J = DS \frac{dp}{de} \quad 2.4$$

où DS représente le coefficient de perméation.

La perméation est donc dépendante de D et de S .

Dans le cas d'un mélange de solvants, on peut traiter la diffusion de chaque solvant indépendamment ou on peut considérer que le mélange se comporte comme un nouveau liquide. Dans ce dernier cas, D devient un paramètre moyen.

La détermination de D , selon différentes méthodes, est résumée dans la section 4 et en détail dans l'appendice C.

2.1.4. Temps de claquage, t_c

Le temps de claquage et les taux de perméation ont été mesurés avec les méthodes de perméation décrites dans les normes ASTM F-739 et F-1407. La méthode F-739 fait appel à une cellule de perméation composée de deux chambres; l'une loge le solvant liquide ou gaz, l'autre est destinée à collecter les vapeurs du solvant qui traversent le matériau. On place le matériau à étudier entre les deux chambres et l'étanchéité est assurée avec des joints de Téflon. Les vapeurs du solvant sont amenées par le collecteur à un détecteur pour analyse. Dans la méthode de perméation gravimétrique, la cellule de perméation n'a qu'une chambre servant à loger le solvant liquide.

Lors d'un test, la cellule de perméation contenant le solvant, est fermée par le matériau lui-même. Elle est ensuite placée sur une balance de 1mg de sensibilité et le passage du solvant à travers le matériau est suivi par la perte des poids. Le temps de claquage est défini comme le temps écoulé entre le premier contact du solvant avec la paroi externe du matériau et la détection des premières traces du solvant à la paroi interne du matériau. Les résultats obtenus avec les différentes méthodes seront résumés dans la section 3.

2.1.5. Taux de perméation, τ_p

Lorsque l'équilibre de solubilisation et de diffusion du solvant dans la membrane atteint un régime stationnaire de perméation, c'est le taux de perméation à l'équilibre. Celui-ci est exprimé en $\text{g cm}^{-2} \text{min}^{-1}$.

2.2 Paramètres de solubilité

2.2.1 Paramètres tridimensionnels de Hansen

La solubilité représente l'affinité d'un solvant pour un matériau et elle est reliée à l'énergie d'interaction entre le polymère et le solvant. Plus l'énergie d'interaction entre le solvant et le polymère est élevée, plus la solubilité sera grande et moins résistant sera le matériau au solvant.

Hildebrand²⁴ a défini en 1949 un paramètre de solubilité δ pour les liquides qui est relié à l'énergie et au volume du liquide :

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2} \quad 2.5$$

où ΔE est l'énergie de vaporisation et V le volume molaire du liquide. Le rapport $\Delta E/V$ représente l'énergie de cohésion des molécules. Deux liquides seront miscibles si leurs δ sont semblables. Hansen²⁵ en 1969 a appliqué ce concept à la solubilité d'un liquide dans un polymère et a considéré que le paramètre δ était la résultante de la contribution de trois types d'interactions, à savoir :

$$\delta_t = \left(\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \right)^{1/2} \quad 2.6$$

où δ_t est le paramètre de solubilité total résultant de la contribution de chacun des paramètres de solubilité :

Paramètre de solubilité dû aux forces de dispersion : $\delta_d = \left(\frac{\Delta E_d}{V} \right)^{1/2}$

Paramètre de solubilité dû aux forces polaires : $\delta_p = \left(\frac{\Delta E_p}{V} \right)^{1/2}$

Paramètre de solubilité dû à la contribution de liens hydrogène : $\delta_h = \left(\frac{\Delta E_h}{V} \right)^{1/2}$

La différence des paramètres de solubilité entre un solvant et un polymère est reliée au niveau de résistance d'un matériau de protection à un agresseur chimique.

2.2.2 Détermination des paramètres

Pour quantifier le niveau de dissimilarité entre un polymère et un solvant, Hansen¹⁹ a proposé l'équation suivante :

$$A = \left[4(\delta_d^P - \delta_d^S)^2 + (\delta_p^P - \delta_p^S)^2 + (\delta_h^P - \delta_h^S)^2 \right]^{1/2} \quad 2.7$$

Dans cette équation, A représente le facteur de dissimilarité entre le solvant et le polymère et les indices P et S correspondent au polymère et au solvant. Le nombre 4 dans l'équation 2.7 est un artifice mathématique qui permet de représenter le volume de solubilité d'un polymère sous la forme d'une sphère dans une représentation en trois dimensions, avec des axes δ_d , δ_p et δ_h . La sphère est ainsi décalée de deux unités dans l'axe δ_d , telle que représentée à la figure 2.2.

Le rayon de la sphère est représenté par la lettre R à la figure 2.2. Cette valeur est propre à chaque polymère et elle est déterminée expérimentalement par différentes techniques par rapport à des solvants dont les paramètres de solubilité sont connus.¹⁹ Les bords de la sphère correspondent à la limite de solubilité. Ainsi, si la différence des paramètres de solubilité entre le polymère et le solvant est telle que la valeur de A est inférieure au rayon de la sphère de solubilité du polymère, le polymère et le solvant sont solubles. En d'autres termes, plus la valeur de A est petite, plus la résistance du polymère au solvant est diminuée.

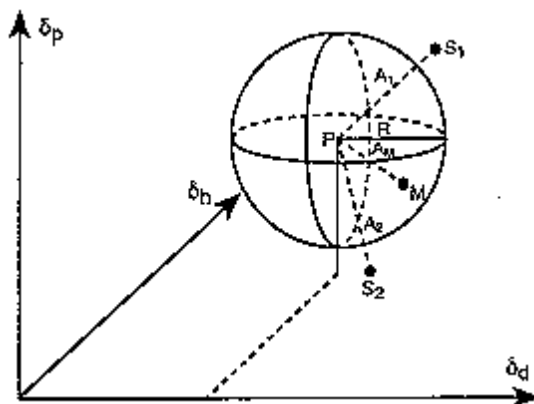


Figure 2.2 : Représentation de la sphère de solubilité d'un polymère suivant le concept tridimensionnel de Hansen.

2.2.3 Extension aux mélanges

Lara⁷ a poussé plus loin l'approche de Hansen pour l'étendre aux mélanges de solvants. La figure 2.2 montre un exemple de deux solvants, S_1 et S_2 , qui individuellement ne sont pas solubles dans le polymère. Les distances entre les coordonnées δ_d , δ_p et δ_h du solvant 1 et du solvant 2 avec le centre de la sphère du polymère, représentées respectivement à la figure par A_1 et A_2 , sont plus grandes que le rayon R de la sphère de solubilité du polymère. Par contre, dans le cas d'un mélange de S_1 avec S_2 , qui est représenté par M à la figure 2.2, la distance des coordonnées des paramètres de solubilité du mélange au centre de la sphère du polymère, identifiée par A_M à la figure 2.2, peut se trouver à l'intérieur de la sphère de solubilité du polymère, soit $A_M < R$. Ceci montre qu'un polymère qui a individuellement une bonne résistance aux solvants S_1 et S_2 n'est pas nécessairement résistant au mélange de ces solvants.

Pour calculer les valeurs de A , dans les cas des interactions entre un polymère et des mélanges de solvants, il faut tenir compte de la contribution de chacun des solvants aux paramètres de solubilité. Le paramètre de solubilité total du mélange est calculé par l'équation suivante :

$$\delta_t^M = \delta_{t_1}^{S_1} \cdot \phi_1 + \delta_{t_2}^{S_2} \cdot \phi_2 \quad 2.8$$

où δ_t^M est le paramètre de solubilité total du mélange et $\delta_t^{S_i}$ sont les paramètres de solubilité pour les solvants 1 et 2. Dans l'équation 2.8, ϕ_1 et ϕ_2 représentent respectivement les fractions volumiques des solvants 1 et 2 dans le mélange.

La contribution des paramètres de solubilité de Hansen dans le cas d'un mélange binaire est représentée par les équations suivantes :

$$\delta_d^M = \delta_{d_1}^{S_1} \phi_1 + \delta_{d_2}^{S_2} \phi_2 \quad 2.9$$

$$\delta_p^M = \delta_{p_1}^{S_1} \phi_1 + \delta_{p_2}^{S_2} \phi_2 \quad 2.10$$

$$\delta_h^M = \delta_{h_1}^{S_1} \phi_1 + \delta_{h_2}^{S_2} \phi_2 \quad 2.11$$

La dissimilarité des paramètres de solubilité A représentée par l'équation 2.7 pour les cas des interactions entre un polymère et un solvant pur, est modifiée maintenant pour les cas de mélanges binaires de solvants :

$$A = \left[4(\delta_d^P - \delta_d^M)^2 + (\delta_p^P - \delta_p^M)^2 + (\delta_h^P - \delta_h^M)^2 \right]^{1/2} \quad 2.12$$

ce qui conduit à

$$A = \left[4(\delta_d^P - \{\delta_{d_1}^{S_1} \phi_1 + \delta_{d_2}^{S_2} \phi_2\})^2 + (\delta_p^P - \{\delta_{p_1}^{S_1} \phi_1 + \delta_{p_2}^{S_2} \phi_2\})^2 + (\delta_h^P - \{\delta_{h_1}^{S_1} \phi_1 + \delta_{h_2}^{S_2} \phi_2\})^2 \right]^{1/2} \quad 2.13$$

Cette équation représente la différence des paramètres de solubilité du polymère et les solvants à n'importe quelle concentration du mélange binaire. Cette équation peut se généraliser à un mélange composé de n solvants. Ce modèle ne tient pas compte de la non-idéalité des

interactions entre les deux liquides mais a l'avantage d'utiliser des paramètres connus pour les liquides purs.

Les principaux symboles utilisés dans ce rapport sont résumés au tableau 2.1.

Tableau 2.1 Lexique des abréviations

Abréviation	Description
S_p	Solubilité exprimée en poids de solvant par poids de polymère
S_v	Solubilité exprimée en poids de solvant par volume de polymère sec
L	Longueur de la bande polymérique
L_o	Longueur initiale de la bande polymérique
L_t	Longueur de la bande polymérique au temps t
L_∞	Longueur maximum de la bande polymérique
L_R	Allongement relatif $(L_t - L_o)/L_o$
$\Delta L_t/\Delta L_\infty$	$(L_t - L_o)/(L_\infty - L_o)$
D	Coefficient de diffusion
D_S	Coefficient de diffusion calculé par gonflement
D_G	Coefficient de diffusion calculé par le taux de perméation gravimétrique
D_V	Coefficient de diffusion calculé par taux de perméation volumétrique
D_A	Coefficient de diffusion calculé par taux de perméation ASTM
$D_{t,A}$	Coefficient de diffusion calculé par le time-lag de la méthode ASTM F-739
$D_{t,G}$	Coefficient de diffusion calculé par le time-lag gravimétrique ASTM F-1407
T	Temps
t_C	Temps de claquage
$t_{C,G}$	Temps de claquage gravimétrique ASTM F-1407
$t_{C,V}$	Temps de claquage volumétrique
$t_{C,A}$	Temps de claquage ASTM F-739
$t_{l,G}$	Time-lag obtenu par la méthode gravimétrique
$t_{l,A}$	Time-lag obtenu par la méthode ASTM F-739
τ_P	Taux de perméation à l'équilibre
$\tau_{P,V}$	Taux de perméation à l'équilibre : méthode volumétrique
$\tau_{P,A}$	Taux de perméation à l'équilibre : méthode ASTM F-739
$\tau_{P,G}$	Taux de perméation à l'équilibre : méthode gravimétrique ASTM F-1407
τ_{GI}	Taux d'allogement initial : $(\partial L/\partial t)/L$
A	Paramètre de dissimilarité de Hansen
E	Épaisseur initiale de la bande polymérique
δ	Paramètre de solubilité de Hildebrand : $\Delta E_V/V$
δ_P	Paramètre de solubilité dû aux forces de dispersion
δ_H	Paramètre de solubilité dû aux forces polaires
δ_D	Paramètre de solubilité dû à la contribution de liens hydrogène

3. PARTIE EXPÉRIMENTALE

3.1 Matériaux

Les différents matériaux polymériques utilisés pendant cette étude sont :

- Un néoprène de la compagnie Fairprene avec les épaisseurs suivantes : 0,41mm, 0,80mm et 1,54mm;
- Un gant en néoprène de la compagnie Ansell-Edmont, modèle 29-870, 0,48mm d'épaisseur;
- Un gant en néoprène de la compagnie Best, modèle 723, 0,57 mm d'épaisseur;
- Gants en nitrile de la compagnie Ansell-Edmont; modèle 37-145, de 0,40 mm d'épaisseur, et modèle 37-165, de 0,65 mm d'épaisseur;
- Un gant en butyle de la compagnie Best, modèle 878, de 0,78mm d'épaisseur;
- Un gant en latex de la compagnie Best, Tuff Guard modèle 574, 1,10mm d'épaisseur;
- Un gant en Viton de la compagnie Best, modèle 890, 0,76mm d'épaisseur.

3.2 Solvants

L'origine et la pureté des solvants utilisés apparaissent au tableau 3.1

Tableau 3.1 : Origine et pureté des solvants

Solvants	Abréviation	Origine	Pureté
Acétate d'éthyle		Laboratoire MAT	HPLC
Acétate de n-butyle		Laboratoire MAT	HPLC
Acétone	AC	J.T. Baker	Réactif ACS 99,8+%
Acétophénone	AcPh	Laboratoire MAT	Réactif
Aniline		Laboratoire MAT	Réactif ACS
Benzaldéhyde		Laboratoire MAT	Réactif
Benzène	B	Laboratoire MAT	Spectrophotométrique
Butanediol-1,3		Laboratoire MAT	HPLC
Butanol-1		Caledon	Distillé dans le verre
Butoxyéthanol-2	BE	Aldrich	
Butyrolactone- δ	BUTY	Laboratoire MAT	99+%
Chlorobenzène		Laboratoire MAT	HPLC
Chloroforme	CHCl ₃	Laboratoire MAT	HPLC
Cresol-m		Laboratoire MAT	Purifié
Cyclohexane	CHEX	Laboratoire Omega	99+%
Cyclohexanol		Laboratoire MAT	Réactif
Cyclohexanone		Laboratoire MAT	Réactif ACS
Décane	DEC		
Diacétone alcoolique		Laboratoire MAT	Réactif
Dichlorobenzène-1,2		Sigma-Aldrich	HPLC 99%

Solvants	Abréviation	Origine	Pureté
Dichloroéthane-1,2		Laboratoire MAT	HPLC
Dichlorométhane		Laboratoire MAT	HPLC
Diéthylène glycol		Laboratoire MAT	Réactif
Diméthylformamide		Laboratoire MAT	HPLC
Diméthylsulfoxyde	DMSO	Laboratoire MAT	HPLC
Dioxane-p	PDIOX	American Chemicals	Spectrophotométrique
Disulfure de carbone		Laboratoire MAT	HPLC
Éthanol (Absolue)		Alcool de Commerce	99.9%
Éthanolamine		Laboratoire MAT	Réactif ACS
Éther diéthylique		Laboratoire MAT	HPLC 99,9%
Éther disopropylique	IPE	Aldrich	Anhydre 99%
Éthoxyéthanol-2		Aldrich	Spectrophotométrique 99+%
Éthylène glycol		American Chemicals	Réactif ACS
Formamide		American Chemicals	99+%
Glycérine		Laboratoire MAT	Réactif ACS
Heptane	HEPT	Caledon	Distillé dans le verre
Hexane	HEX	Laboratoire MAT	HPLC
Hexylène glycol		Laboratoire MAT	Réactif
Isophorone		Aldrich	97%
Méthanol	MeOH	J.T. Baker	Réactif ACS
Méthoxyéthanol-2		American Chemicals	HPLC Spectrophotométrique
Méthyl-2-Pyrolidone		Laboratoire MAT	HPLC
Méthyl-4pentanone-2		Laboratoire MAT	HPLC
Nitrobenzène	NB	Laboratoire MAT	Réactif ACS
Nitrométhane		Laboratoire MAT	HPLC
Nitropropane-2		Laboratoire MAT	Purifié
Propanediol-1,2		Aldrich	99% anhydre
Propanol-2	2PrOH	J.T. Baker	Réactif ACS
PropylèneCarbonate		Aldrich	99,7% anhydre
Tétrachloroéthane-1,1,2,2		Caledon	Réactif
Tétrachloroéthylène		Laboratoire MAT	HPLC
Tétrachlorométhane	CCl ₄	American Chemicals	Spectrophotométrique
Tétrahydrofuranne	THF	Sigma-Aldrich	HPLC 99,9+% sans inhibiteur
Tétraline		Laboratoire MAT	98%
Toluène	TOL	Laboratoire MAT	HPLC
Trichloroéthane		Aldrich	99,5% anhydre
Trichloroéthylène		Aldrich	99+% anhydre
Xylènes		Laboratoire MAT	Réactif

Hexyleneglycol : 2-Methyl-2,4-pentenediol

Diacetone alcohol : 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone

Tétralin : 1,2,3,4-Tetrahydronaphtalene

Propylene glycol : 1,2-Propanediol

3.3 Méthodes d'essai

3.3.1 Méthode de perméation gravimétrique ASTM F 1407

La méthode gravimétrique consiste à suivre la perméation d'un solvant à travers une membrane, par la perte de poids causée par l'évaporation du perméant dans une cellule spécialement conçue. La méthode utilisée lors d'une étude précédente est décrite dans la littérature³. Nous avons utilisé deux dimensions de cellules, soit 50 mm et 22,5 mm. L'acquisition des données pour la variation de poids en fonction du temps est faite par ordinateur. Cette méthode a été utilisée pour valider les résultats obtenus par la méthode volumétrique et d'allongement dynamique avec des solvants volatils.

3.3.2 Méthode de perméation ASTM F 739

La méthode ASTM F 739,² décrite dans la littérature, est basée sur l'analyse des gaz traversant une membrane. Nous avons utilisé deux types de cellules : une cellule de verre de 50 mm de la méthode ASTM et une cellule de 25 mm telle que décrite par Bromwich²⁹. Cette cellule, plus sécuritaire, nécessite un plus faible volume de liquide. La plupart des travaux sur les mélanges de solvants ont été faits avec cette cellule. Le débit d'air utilisé dans la chambre de collection est de 250 mL/min pour la cellule ASTM et de 80 mL/min pour la cellule Bromwich. La méthode de perméation ASTM F 739 a été employée pour l'AC et le cHEX afin de valider les résultats obtenus par les méthodes volumétrique et d'allongement. Elle a aussi été employée pour analyser la composition des vapeurs de deux mélanges de solvants perméant à travers la membrane, soit THF-CHCl₃ et IPE-CHCl₃.

3.3.3 Méthode d'allongement dynamique

Le principe

Tel que nous l'avons déjà mentionné, la solubilisation d'un solvant dans une membrane de polymère s'accompagne d'un gonflement de celui-ci. Dans cette étude, nous avons choisi de mesurer l'allongement d'une pièce en fonction du temps. Il est possible, à partir des mesures de l'allongement dynamique, d'obtenir de l'information sur le niveau d'interaction entre le solvant ou les mélanges de solvants avec le polymère. Si l'allongement est important, la solubilité du solvant dans le polymère est aussi importante et conséquemment, la résistance du matériau protecteur est faible. De plus, les mesures d'allongement ont été utilisées pour obtenir les paramètres de solubilité des polymères, comme nous en discuterons plus tard.

Description de la technique

Une pièce d'échantillon de 50 mm de longueur et 4 mm de largeur est placée dans une colonne de verre (Ace-Glass Michel-Miller) dans laquelle on injecte le solvant ou mélange de solvants (voir figure 3.1). Les dimensions de cette colonne de verre sont de 150 mm de long et de 8 mm de diamètre intérieur. Cette colonne est fermée aux deux extrémités par un adaptateur d'injection

Michel-Miller en Teflon[®]. L'échantillon est maintenu en place par deux pièces métalliques rectangulaires de 10,5 mm fixées à l'extrémité d'une tige métallique. L'une de tiges est fixe et l'autre se déplace pour tendre la pièce pendant la période d'allongement. ***Il est important de tendre l'échantillon le plus droit possible sans l'étirer.***

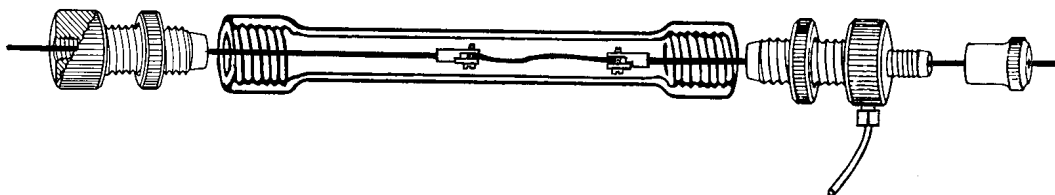


Figure 3.1 : Schéma du montage expérimental de la méthode d'allongement.

L'expérience démarre avec l'injection du solvant dans le réservoir par l'un des adaptateurs à l'une des extrémités. L'air dans le réservoir est évacué par une ouverture se trouvant dans l'adaptateur à l'autre extrémité. Les trous originaux de l'adaptateur sont agrandis pour permettre la circulation de la tige métallique lors du gonflement du matériau et pour l'évacuation de l'air ou pour l'injection des liquides. La membrane est immergée dans le solvant, ce qui permet la diffusion du solvant à travers toutes les surfaces exposées au solvant. Le chronomètre est déclenché dès l'introduction du solvant.

La variation de longueur de l'échantillon induite par le gonflement est mesurée extérieurement avec un pied à coulisse ou avec un papier graphique millimétrique via le déplacement de la tige métallique amovible. Le point de référence correspond à la longueur initiale de l'échantillon tendu avant l'ajout de solvant. La méthode démontre une résolution de 0,25 mm et une reproductibilité de $\pm 0,5$ mm obtenue par huit expérimentateurs différents en utilisant le même couple matériau et solvant. La plupart des résultats obtenus par la méthode d'allongement dynamique pour les solvants purs et les mélanges sont rapportés aux appendices A, D et E.

3.3.4 Méthode volumétrique

Cette méthode a aussi été développée principalement pour l'étude de la perméation de solvants peu volatiles. Elle consiste à placer un liquide dans une cellule fermée par une membrane et à mesurer le changement de volume de liquide en fonction du temps. Ce changement de volume du solvant est causé par la diffusion du liquide dans la membrane et par la déformation de la membrane suite à son gonflement. On peut extraire de ces changements le temps de claquage, t_c , et le taux de perméation à l'équilibre, $\tau_{p,v}$.

La méthode volumétrique mesure la quantité de solvant qu'il faut rajouter pour compenser la variation du volume de solvant dans la cellule. L'un des avantages de cette méthode est de

mesurer directement le volume de liquide sans passer par un étalonnage. La mesure volumétrique exige un taux de fuite nul de l'ensemble du montage.

3.3.4.1 Description de la cellule

Un schéma et une photo du montage volumétrique sont présentés à la figure 3.2. La cellule est faite en acier inoxydable, type 304, et comprend deux parties : la partie supérieure a une cavité d'environ $6,5 \text{ cm}^3$ avec deux ouvertures pour les seringues et une partie inférieure pour insérer l'échantillon à étudier.

L'ouverture sur la partie supérieure de la cellule sert à insérer la seringue de détection 1, pour maintenir le niveau de liquide à l'intérieur de la cellule à un niveau de référence constant pendant l'expérience. La seringue sélectionnée est le modèle 1702 Gastight de la compagnie Hamilton d'une capacité de $25 \pm 0,2 \mu\text{L}$. Une aiguille de calibre 17, modèle Luer-hub en acier inoxydable Teflon, est fixée sur la seringue. L'étanchéité de ce couplage sur la cellule est assurée par un adaptateur en acier inoxydable de la compagnie Upchurch Scientific. Le filet extérieur est du $1/4 \bullet 28$ et celui intérieur est du $10 \bullet 32$. L'étanchéité entre l'aiguille et la cellule est assurée par une pièce en PEEK™ $10 \bullet 32$ "One-Piece Fingertight Fitting" vendue par la compagnie Upchurch Scientific Inc. Un feuillard de papier d'aluminium est placé sur l'ouverture supérieure de la seringue pour minimiser l'évaporation du solvant. Alternativement, une seringue de $10 \mu\text{L}$ peut être utilisée pour augmenter la précision lorsque le taux de perméation est faible.

L'ouverture sur le côté de la cellule permet d'insérer la seringue de précision 2. Celle-ci mesure le volume de liquide qui sera injecté dans la cellule pour compenser le liquide qui diffuse et gonfle la membrane. La seringue de précision utilisée est le modèle Digital Ultra Precision Syringe S-3000-S de la compagnie Gilmont. Le volume total de cette seringue est de $2,5 \pm 0,0002 \text{ mL}$. Le couplage et l'étanchéité de cette seringue à la cellule sont identiques à ceux décrits pour l'autre seringue. Des joints en Teflon®, Kalrez® ou Chemrez® peuvent être utilisés en remplacement de ceux fournis par Gilmont, car les joints originaux peuvent être dégradés par les solvants.

La membrane est positionnée dans la partie inférieure de la cellule. On l'insère entre deux joints en Teflon® de diamètre intérieur de 22 mm. Cet ensemble est posé sur un rebord du bouchon qui visse sur la partie supérieure de la cellule. Le pas de vis est de 40 filets au pouce. Les deux joints de Teflon® ont un angle de 10 degrés par rapport à la surface en contact avec la membrane pour forcer sa déformation vers l'extérieur lors du gonflement afin d'avoir toujours une variation de volume positif.

L'expérience démarre en injectant du solvant avec une seringue de 10 mL de type Gastight de Hamilton pour remplir la cavité de la cellule. Cette opération prend environ de 30 à 60 secondes. On actionne le chronomètre dès l'injection du solvant. Lorsque le liquide atteint la seringue capillaire de détection, on substitue la seringue de remplissage par la seringue de précision Gilmont.

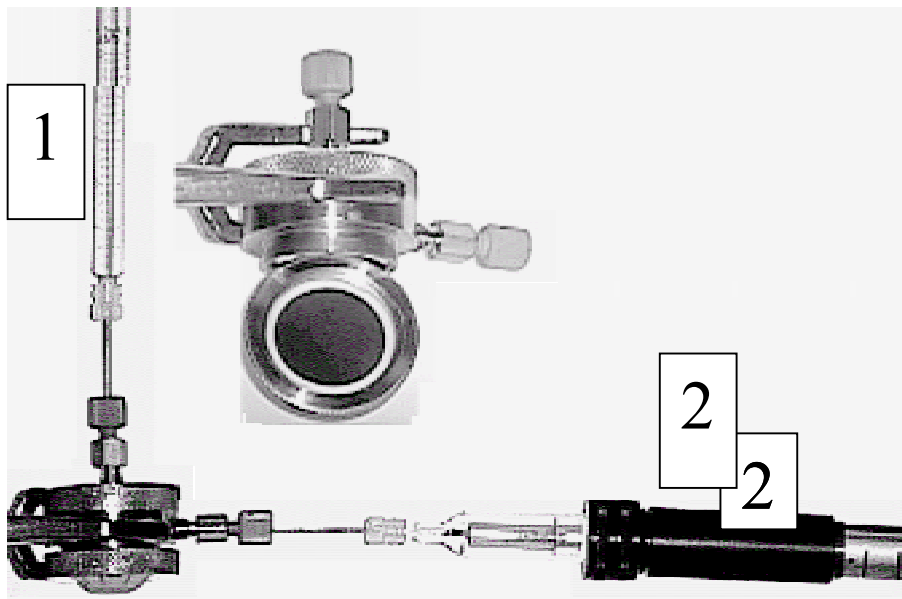
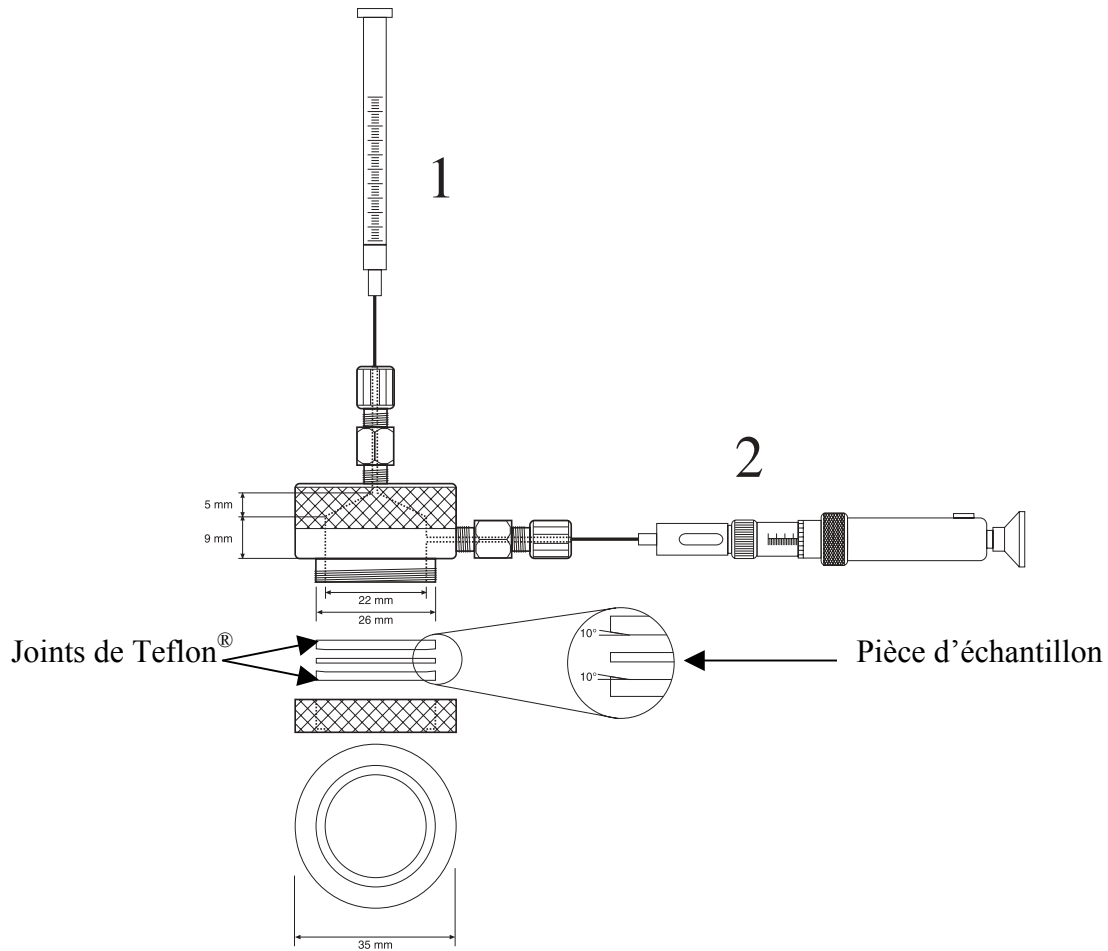


Figure 2 – Représentation schématique et photographique de la cellule volumétrique. Les numéros 1 et 2 représentent respectivement la seringue de détection de niveau du solvant et la seringue de précision pour mesurer le volume du liquide qui traverse ou gonfle la membrane.

La diffusion de solvant dans la membrane entraîne une diminution du niveau de liquide dans la seringue de détection. On rétablit alors le niveau de liquide dans cette seringue jusqu'au niveau de référence. La variation du volume de liquide introduit est suivie à intervalles de temps réguliers.

L'intérieur de la partie supérieure de la cellule a une forme conique afin d'éliminer l'air de la cellule.

La température a été maintenue à $22.0^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ lors des essais. Les résultats obtenus avec cette méthode sont rapportés à l'appendice B de ce rapport.

4. DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION

4.1 Cinétique de sorption

Les coefficients de diffusion sont plus souvent déterminés à partir de mesures de cinétique de sorption que par des méthodes perméométriques. Un échantillon d'un film du polymère est exposé aux vapeurs d'un solvant à une pression connue et on enregistre l'augmentation de poids avec le temps. Par extension, cette approche est aussi appliquée à des pièces de polymères qui trempent dans le solvant et que l'on retire à différents temps pour en mesurer le poids.

L'équation décrivant ce processus de diffusion fickienne pour une pièce de polymère d'épaisseur e est³⁰ :

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} (\exp(-D(2m+1)^2 \pi^2 t / e^2)) \quad 4.1$$

où M_t et M_{∞} sont respectivement, la masse à un temps t et la masse à un temps infini. On constate que le terme exponentiel décroît rapidement avec m . Si on définit une demi-vie tel que $t = t_{1/2}$ lorsque $M_t / M_{\infty} = 0,5$, alors on obtient l'approximation suivante :

$$\frac{1}{2} \cong 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2}{e^2} t_{1/2}\right) \quad 4.2$$

On calcule un D moyen du graphique de M_t / M_{∞} versus $t^{0,5}/e$ à $M_t / M_{\infty} = 1/2$ par la relation suivante:

$$D = \frac{0,04919e^2}{t_{1/2}^2} \quad 4.3$$

L'approche que nous avons adoptée est de substituer le gain de poids, M , induite dans une pièce d'échantillon trempant dans un solvant par la variation de la longueur, L . Nous suivons la dynamique de l'allongement en fonction du temps. Le montage expérimental que nous avons réalisé est plus simple à utiliser que de mesurer le gain de poids en fonction du temps. L'approche utilisée pour obtenir les coefficients D à partir des mesures d'allongement dynamiques en utilisant l'équation 4.3, est décrite en détail à l'annexe C.

4.2 Perméamétrie

On peut aussi obtenir D d'un pénétrant pur, migrant dans un polymère P donné, en étudiant la cinétique de transport à travers un film homogène mince de ce matériau.

4.2.1 Méthode du « time-lag »

Le coefficient de diffusion D peut être obtenu à partir des données du cumulatif du taux de perméation d'un solvant à travers la membrane. La figure 4.1 est un exemple représentant la perméation du toluène à travers une membrane de néoprène. Le « time-lag » est alors obtenu par l'extrapolation du cumulatif du taux de perméation, alors que le taux de perméation a atteint l'équilibre sur l'axe du temps.

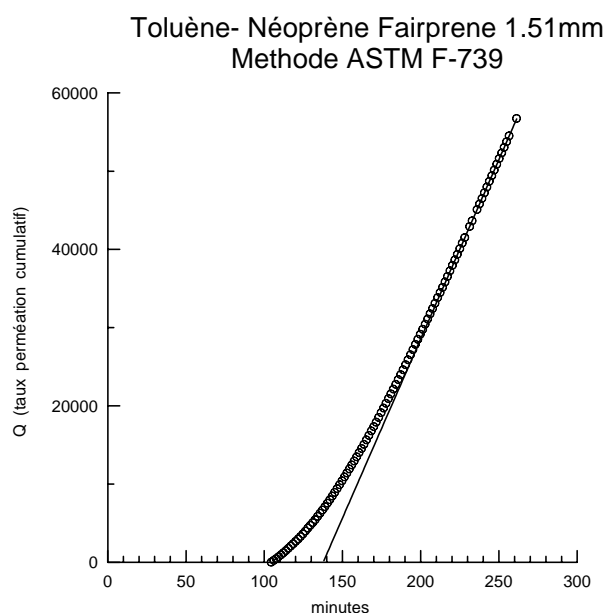


Figure 4.1 : Exemple de détermination du « time-lag » obtenue à partir d'un test de perméation. Les données sur l'axe Y représentent le cumulatif du taux de perméation du solvant.

Lorsqu'une membrane polymérique est placée dans une cellule de perméation de façon telle que le solvant liquide est en contact avec la paroi externe de la membrane, la diffusion du perméant au début de l'expérience est représentée par l'équation de transport Fickien suivante;

$$\frac{Q(t)}{eS_V} = \frac{Dt}{e^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left\{-\frac{Dn^2\pi^2}{e^2}t\right\} \quad 4.4$$

où S_V est la solubilité du pénétrant exprimée en g cm^{-3} et Q le cumulatif du taux de perméation en fonction du temps. Après un temps suffisamment long, l'équation 4.4 tend vers :

$$Q(t) = \frac{Dc}{e} \left[t - \frac{e^2}{6D} \right] \quad 4.5$$

Dans la mesure où D ne dépend pas de la concentration du perméant, la courbe Q versus t tend donc vers une droite dont la pente et l'abscisse à l'origine (appelée time-lag), sont toutes deux reliées à D.

$$\text{pente} = \tau = DS/e \quad \text{et} \quad \text{tl} = e^2 / 6D \quad 4.6$$

La valeur du time-lag est mesurable par la méthode ASTM F-739 ainsi que par la méthode gravimétrique. La méthode volumétrique permet aussi d'extraire une valeur de time-lag.

On peut aussi solutionner directement l'équation du taux de perméation par la fonction :

$$\tau_p = \frac{DS_V}{e} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ (-1)^n \exp \left(- \frac{n^2 \pi^2 D}{e^2} t \right) \right\} \right] \quad 4.7$$

En ce qui concerne les taux de perméation τ_p , ils sont mesurables par les méthodes ASTM F-739, F-1407 et volumétrique. Pour certains couples polymères-solvants, les τ_p ont été mesurés par ces trois méthodes.

Le tableau 4.1 montre un exemple des valeurs de D obtenues par différentes méthodes, pour le toluène avec le néoprène Faiprene 0,41 mm d'épaisseur, dont les additifs ont été extraits. a) à partir de la méthode d'allongement dynamique; b) par la méthode du time-lag; et c) par calcul, à partir du taux de perméation à l'équilibre obtenu par la méthode ASTM F739 et par la solubilité du solvant dans le polymère, S, en utilisant l'équation 4.6.

Tableau 4.1: Comparaison des coefficients de diffusion obtenus par la méthode d'allongement, par la méthode ASTM F-739 et par calcul à partir des valeurs D et S.

Néoprène	Diffusion $10^7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$		
	D_S	D_{tA}	D_A
Toluène 0,41 mm	4,33	3,73	4,41

D_S est le coefficient de diffusion déterminé par les mesures d'allongement dynamique, D_{tA} est le coefficient obtenu par la méthode du time-lag à partir des données de perméation avec la méthode ASTM et D_A est le coefficient calculé à partir de l'équation 4.6 avec les données obtenues par la méthode ASTM et par des mesures de solubilité du solvant dans le polymère.

L'appendice C donne tous les détails concernant les tests effectués et toutes les valeurs sont compilées aux appendices D et E pour les solvants purs et les mélanges de solvants.

5. SOLVANTS PURS

5.1 Comparaison des méthodes.

Une étape essentielle lors de l'élaboration de nouvelles méthodes est de comparer les résultats par rapport à une méthode standard. Nous avons utilisé systématiquement la méthode standard gravimétrique ASTM F 1407 lorsque cela était possible. Nous avons aussi utilisé la méthode standard ASTM F 739 pour quelques solvants volatiles.

5.1.1. Temps de claquage et taux de perméation

5.1.1.1. Solvants volatiles

La figure 5.1, illustre les résultats obtenus pour une série de tests avec le cHEX sur le gant en néoprène d'Ansell Edmont 29-870, avec quatre méthodes différentes. La figure 5.1 (A) correspond aux résultats de la méthode ASTM F739, la figure 5.1 (B), ceux de la méthode volumétrique et la figure 5.1 (C) représente les résultats obtenus avec la méthode gravimétrique et la méthode d'allongement.

À la figure 5.1(A), on retrouve la courbe représentant le taux de perméation, τ_p , en fonction du temps. Aucune perméation n'est détectée pendant environ 60 minutes. Après le claquage du cHEX, le taux de perméation augmente et se stabilise à une valeur de $100 \mu\text{g cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ après 140 minutes, qui représente le taux de perméation à l'équilibre, $\tau_{p,A}$.

La figure 5.1(B) représente les résultats obtenus avec la méthode volumétrique. La courbe en cercles ouverts, correspond à la variation de volume de solvant due à la diffusion de celui-ci à travers le matériau et aussi à la déformation du matériau, en fonction du temps. Dans la même figure, on représente la dérivée du volume $\partial v/\partial t$, en trait plein. Les valeurs de volume ont été transformées en valeurs massiques à partir de la densité du solvant et normalisées par unité de surface du matériel. On constate que la variation de volume de solvant dans la cellule est rapide et débute aussitôt que le solvant entre en contact avec la membrane. La variation de volume diminue progressivement et atteint un régime constant, soit le taux de perméation à l'équilibre, $\tau_{p,V}$. Cette valeur correspond à celle mesurée par la méthode ASTM.

Le changement de volume initial est la contribution du gonflement de la membrane et de la diffusion du solvant. Cette contribution cesse lorsque le gonflement du matériel atteint sa valeur d'équilibre. Cet effet entraîne un changement de pente important au niveau de la courbe de la dérivée du volume, $\partial v/\partial t$. Lorsque le gonflement a atteint son maximum, le changement de volume proviendra seulement de la perméation du solvant à travers la membrane et conséquemment nous observons un changement dans l'allure de la courbe. En d'autres mots, nous pouvons voir que la courbe dérivée de $\partial v/\partial t$ a deux régions et que le point de discontinuité de la courbe, à environ 60 minutes, correspond au temps de claquage obtenu par la méthode ASTM montré à la figure 5.1 (A). Cette valeur de $t_{c,V}$ est répertoriée dans les différents tableaux

en appendices. La deuxième région de la courbe qui démarre au point de discontinuité de la courbe, converge à un plateau correspondant au taux de perméation à l'équilibre, $\tau_{P,V}$.

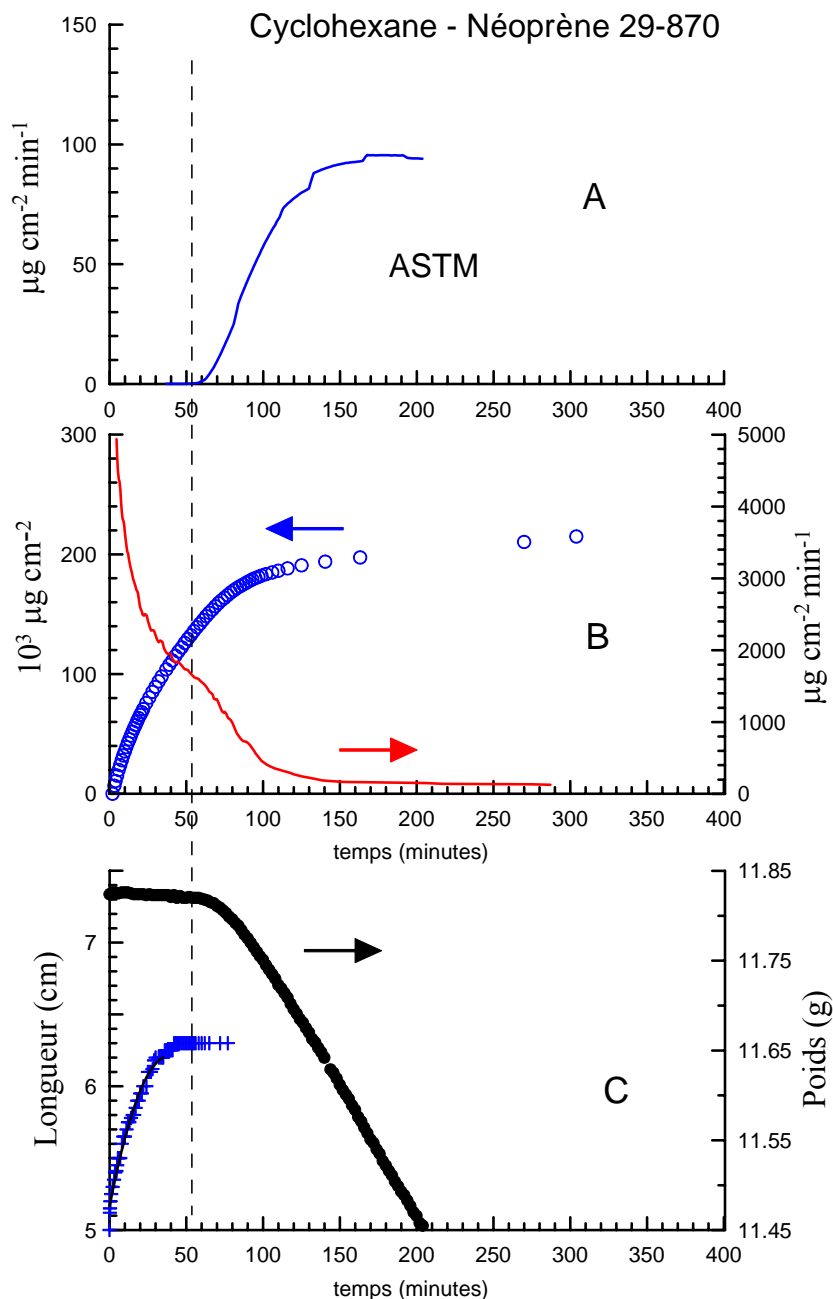


Figure 5.1 : Test comparatif entre les différentes méthodes.

Dans l'exemple présenté ci haut, le point de discontinuité de la courbe de la dérivée de $\partial v/\partial t$ qui est associée au temps de claquage est clairement identifiable. Toutefois, dans certains couples solvant-membrane le changement de la forme de la courbe est trop graduel pour établir

clairement un $t_{C,V}$ et un $\tau_{P,V}$ distinctif. Ces cas peuvent être attribuables au fait que le temps de claquage est très long combiné à un faible taux de perméation, τ_P . D'autres facteurs peuvent intervenir tels que la dégradation de la membrane par le solvant, ce qui peut nuire à l'identification du point de discontinuité de la courbe.

Un des avantages de la méthode volumétrique est de mesurer directement la quantité de liquide qui diffuse à travers la membrane sans égard au faible taux d'évaporation du solvant. De ce fait, cette méthode ne nécessite pas un étalonnage tel que requis par la méthode ASTM F 739.

Le taux de perméation, $\tau_{P,V}$, mesuré pour plusieurs solvants par la méthode volumétrique, est comparable à celui obtenu par la méthode gravimétrique ainsi qu'avec la méthode ASTM au tableau 5.1. Ainsi, pour le CHEX dans le néoprène 29-870, la méthode ASTM donne un taux de $100 \mu\text{g cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ ce qui se compare au $130 \mu\text{g cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ de la méthode volumétrique et de $144 \mu\text{g cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ pour la méthode gravimétrique.

Il est intéressant de signaler que la méthode volumétrique mesure tout le processus de diffusion du solvant dans la membrane, avant et après le temps de claquage, et diffère de la méthode ASTM qui ne mesure la perméation du solvant qu'après le claquage.

On retrouve à la partie supérieure de la figure 5.1 (C), la courbe représentant les résultats obtenus par la méthode gravimétrique. La perte de poids débute après 60 minutes, ce qui correspond à la valeur du t_C obtenue par la méthode ASTM 739. La perte de poids représente le cumulatif de la perméation du solvant. La pente de la perte de poids en fonction du temps représente le taux de perméation.

La courbe correspondant au taux d'allongement, $\partial L/\partial t$, obtenue par la méthode d'allongement dynamique, est représentée à la partie inférieure de la figure 5.1 (C). Nous pouvons voir dans cette courbe que le taux d'allongement augmente rapidement pour atteindre un plateau qui correspond à $\partial L/\partial t = 0$. Le plateau est atteint avant le temps de claquage mesuré par la méthode ASTM et représentée par la ligne pointillée verticale à la figure 5.1. Ceci s'explique par le fait que toutes les surfaces de la membrane sont en contact avec le solvant alors que dans la méthode ASTM, seulement la surface externe est en contact avec le solvant. Néanmoins, cette information peut être aussi considérée pour déterminer le niveau de résistance d'un matériau protecteur aux solvants.

5.2. Solvants à faible tension de vapeur

Les méthodes de perméation standards, ASTM F 739 ou gravimétrique F 1407, ne permettent pas de mesurer la perméation de solvants peu volatils à cause de leur faible tension de vapeur. De ce fait, l'évaporation du perméant ne permet pas de bâtir une concentration assez élevée pour pouvoir détecter le claquage du solvant sans ambiguïté, malgré que le taux de perméation puisse être élevé. Les méthodes volumétriques et d'allongement dynamique peuvent être utilisées dans ces cas. Les figures 5.3 à 5.5 présentent quelques exemples de résultats obtenus avec ces méthodes pour des solvants ayant de très faibles tensions de vapeur.

5.2.1. Nitrobenzène

La figure 5.3 présente les courbes obtenues pour le nitrobenzène (NB) avec un gant en néoprène Ansell-Edmont 29-870, utilisant les méthodes d'allongement dynamique et volumétrique. Le NB a une tension de vapeur de 0.02 kPa et une température d'ébullition de 202°C. La courbe d'allongement montre une déformation très rapide de la membrane dès le contact du solvant avec celle-ci pour atteindre un allongement relatif à l'équilibre (L_R) de 40 % après environ 30 minutes, figure 5.3(B). Cette rapide déformation est le reflet d'une forte interaction entre le solvant et le polymère.

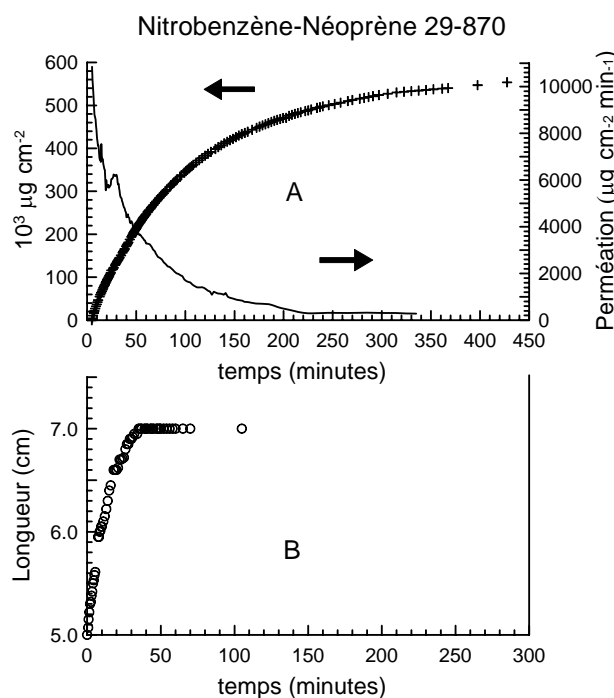


Figure 5.3 : Courbes d'allongement et de volumétrie du néoprène en présence de nitrobenzène.

En ce qui concerne les résultats obtenus par la méthode volumétrique, les résultats pour le NB avec le néoprène sont présentés à la figure 5.3(A). Le changement de volume initial est dû fondamentalement au gonflement et à la déformation du matériel ainsi qu'à la diffusion du solvant. Le taux de perméation à l'équilibre $\tau_{p,v}$ est atteint beaucoup plus lentement que celui mesuré pour le CHEX présenté à la figure 5.1, même si le temps d'équilibre des courbes d'allongement de ces deux solvants est comparable. La courbe de la dérivée $\partial v/\partial t$ montre une anomalie sous la forme d'une légère bosse entre 22–30 minutes. On a associé le point de cassure dans cette courbe de la dérivée au t_c mesurée par la méthode ASTM. Les temps de claquage t_c rapportés dans les banques de données⁶ varient de 45 minutes à 200 minutes pour le même matériau. Ceci reflète la difficulté à détecter adéquatement la perméation de ce solvant. Dans un travail antérieur fait à l'IRSST, une valeur de 22 minutes a été obtenue avec une membrane de néoprène Fairprene de 0,4 mm en maximisant tous les facteurs de détection⁷.

5.2.2. Tétraline

Les figures 5.4 et 5.5 présentent les résultats obtenus avec le solvant tétraline, qui a une tension de vapeur faible de 0,05 kPa à 25°C et une température d'ébullition de 206,7°C, avec les matériaux néoprène de Fairprene et un gant en butyle Best 878. Les tests ont été réalisés avec les méthodes volumétriques et d'allongement. La courbe d'allongement pour le néoprène, figure 5.4(A), est semblable à celle du NB présentée à la figure 5.3(B). Le L_R est de 40 %, soit le même obtenu avec le NB et le temps auquel le maximum de déformation est atteint est d'environ 30 minutes, soit le même temps obtenu avec le NB. En ce qui concerne les résultats obtenus par la méthode volumétrique, la courbe $\partial v/\partial t$ présente un point de rupture à 30 minutes qui est associé au temps de claquage $t_{C,V}$. On constate de nouveau que le taux de perméation $\tau_{P,V}$ converge encore très lentement vers l'équilibre et se compare à celui du NB.

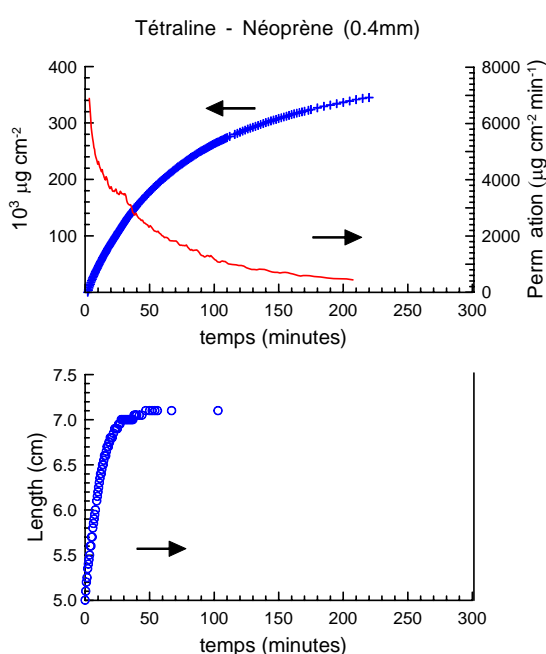


Figure 5.4 : Courbes d'allongement et de volumétrie du néoprène en présence de tétraline.

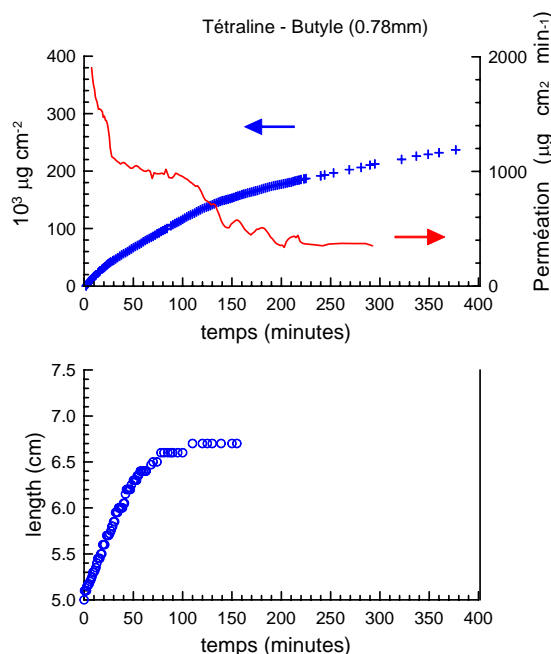


Figure 5.5 : Courbes d'allongement et de volumétrie du butyle en présence de tétraline.

Les résultats des tests du solvant tétraline avec le gant de butyle sont présentés à la figure 5.5. Ce solvant diffuse environ trois fois plus lentement dans cette membrane comparé à sa diffusion dans le néoprène. En effet, les résultats obtenus par la méthode volumétrique, représentés dans les courbes de $\partial v/\partial t$, montrent une rupture nette associée au $t_{C,V}$ entre 90 et 100 minutes, suivies d'un $\tau_{P,V}$ qui s'équilibre rapidement. Les résultats de l'allongement dynamique montrent que le maximum du L_R pour le butyle est légèrement inférieur à celui du néoprène, 35 % versus 40 %. Le fait important à noter est que le taux de perméation $\tau_{P,V}$ du solvant tétraline s'équilibre plus rapidement dans le butyle que dans le néoprène malgré un temps de claquage $t_{C,V}$ trois fois plus long. Cette différence est due au fait que malgré que les solvants peu volatiles diffusent très

rapidement, ils ne s'évaporent pas, ce qui provoque une accumulation de solvant à la face extérieure de la membrane.

5.2.3. γ -Butyrolactone

Les résultats des tests réalisés avec γ -Butyrolactone, qui est un solvant ayant une tension de vapeur de 0,43 kPa et une température d'ébullition de 204°C, avec un gant de nitrile sont présentés à la figure 5.6. Les résultats de l'allongement démontrent que la déformation est très rapide et que le maximum de L_R est de 46 % ce qui est supérieur à celui du néoprène avec NB. Le temps pour atteindre le maximum de déformation est d'environ 30 minutes ce qui est équivalent à celui du néoprène avec NB.

Dans le cas des résultats de la volumétrie pour le couple γ -Butyrolactone – nitrile, on observe visuellement l'accumulation de liquide sous la membrane et la formation de gouttes. Ceci démontre que le taux de perméation est plus rapide que le taux d'évaporation. Dans le cas de la courbe correspondant au volume de liquide, on observe une variation anormale dans la région entre 30 et 40 minutes. La courbe de $\partial v/\partial t$ amplifie ce processus par la formation d'un pic dans la région associée au temps de claquage $t_{C,v}$. Dans ce cas, nous n'avons pas un point bien défini mais une zone avec un fort maximum amplifiant le point associé à $t_{C,v}$. D'après les observations obtenues dans cette étude, on déduit que dans les cas où le processus de perméation est lent et le temps de claquage t_C est élevé, le t_C sera difficile à identifier à partir des mesures de volumétrie parce que le processus est étalé dans le temps. L'effet de la déformation du matériau et d'accumulation de solvant à la paroi externe est bien illustré par la figure ci-dessous.

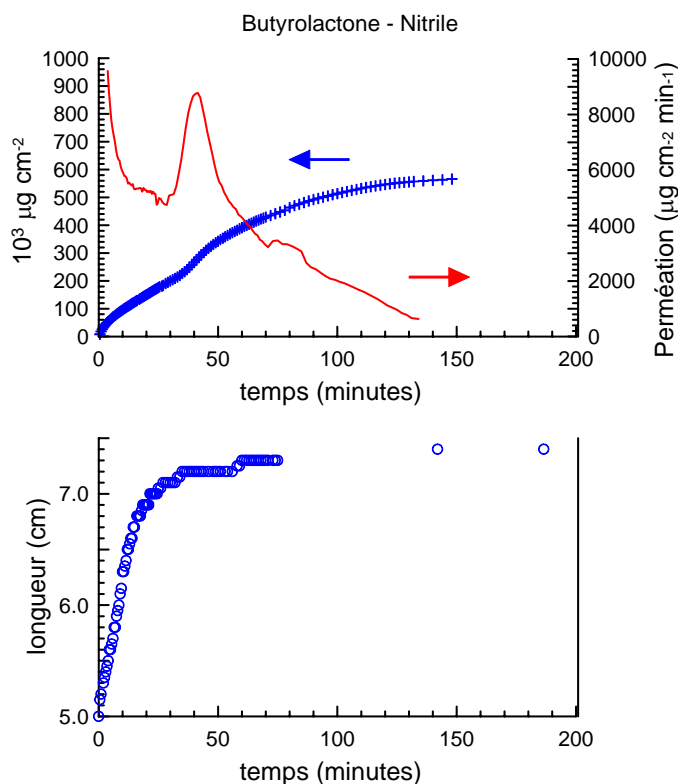


Figure 5.6 : Courbes d'une membrane de nitrile en présence de la γ -butyrolactone.

En résumé :

- Lorsque le taux de perméation est plus petit ou égal au taux d'évaporation, la courbe de volumétrie sera régulière. Le taux de perméation à l'équilibre, τ_p , et le temps de claquage, t_c , pourront être dérivés;
- Lorsque le taux de perméation est supérieur au taux d'évaporation, nous aurons une accumulation de solvant sous la membrane. Si ce processus est lent et que t_c est long, il sera difficile d'extraire t_c d'une mesure de volumétrie;
- La méthode volumétrique se prête bien pour caractériser la résistance des matériaux protecteurs avec des solvants de point d'ébullition élevé. Aux tableaux 5.1 et 5.2, on compare les taux de perméation τ_p et les temps de claquage t_c , obtenus avec les méthodes standards ASTM F 739, gravimétrique ASTM F 1407 et par la méthode volumétrique. La plupart des données de la méthode F 739 proviennent de la littérature et ont été obtenues avec des matériaux équivalents. On constate que les résultats obtenus par la méthode volumétrique se comparent aux résultats mesurés par les méthodes standards;
- La méthode d'allongement nous permet de caractériser la résistance des matériaux aux produits chimiques là où aucune méthode d'essai basée sur la perméation, pourrait être utilisée, notamment dans le cas des solvants à haut point d'ébullition.

Le taux de déformation est une information précieuse pour caractériser le niveau d'interaction solvant - polymère. Nous avons proposé une approche qui consiste à estimer la résistance du matériau à partir de la dérivée de l'allongement en fonction du temps qui a été publié récemment³¹. Cette méthode consiste à extrapoler la dérivée de l'allongement $\partial L/\partial t$ à l'axe de l'abscisse, ce qui correspond approximativement au temps de claquage t_c obtenu par la méthode ASTM F 739. Ce point correspond au temps auquel le maximum de l'allongement est atteint. La valeur obtenue sera inférieure à celles des autres méthodes, car toute la surface du matériau est exposée au solvant au lieu de la surface extérieure seulement, ce qui est le cas des méthodes de perméation. Cette méthode couplée avec la volumétrie sont deux outils qui permettent d'étudier la résistance des matériaux à des solvants à faible tension de vapeur.

Tableau 5.1 – Comparaison des taux de perméation obtenus pour les différentes méthodes

Solvant	Matériel	Compagnie	Gravimétrique	Volumétrique	ASTM
			$\mu\text{g}/\text{min}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{min}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{min}/\text{cm}^2$
Acétone	Néoprène	Fairprene	194	209 ± 6	245 ²⁸ 174 ¹⁷ 202 ³⁰
Acétone	Néoprène	Ansell-Edmont 29-870	291	327 ± 10	334 ³⁴
Cyclohexane	Néoprène	Fairprene	188	238	
Cyclohexane	Néoprène	Ansell-Edmont 29-870	144	130	100
m-Crésol	Néoprène	Fairprene		12	
m-Crésol	Néoprène	Ansell-Edmont 29-870		18	9,6 ³⁴
Nitrobenzène	Néoprène	Fairprene		70	
Nitrobenzène	Néoprène	Ansell Edmont 29-870		295	1,1 ³⁴
Tétrahydrofurane	Butyle	Best 878	741	702	719 106 ³⁴
Chloroforme	Butyle	Best 878	1940	1746	1896 300 ³⁴

Tableau 5.2 – Comparaison du temps de claquage obtenu par les différentes méthodes

Solvant	Matériel	Compagnie	Gravimétrique	Volumétrique	ASTM
			Min	Min	Min
Acétone	Néoprène	Fairprene	14	$10 \pm 0,6$	7,2 ²⁸ 12 ¹⁷ 9,5 ³⁰
Acétone	Néoprène	Ansell-Edmont 29-870	12	$10 \pm 0,6$	14 ³⁴
Cyclohexane	Néoprène	Fairprene	32	32	
Cyclohexane	Néoprène	Ansell-Edmont 29-870	63	60	57 ³⁴
m-Crésol	Néoprène	Fairprene		280	
m-Crésol	Néoprène	Ansell-Edmont 29-870		270	245 ³⁴
Nitrobenzène	Néoprène	Fairprene			22 ³⁴
Nitrobenzène	Néoprène	Ansell-Edmont 29-870		22	45 ³⁴
Tétrahydrofurane	Butyle	Best 878	19	16	20
Chloroforme	Butyle	Best 878	19	15	20 21 ³⁴

6. PARAMÈTRES DE SOLUBILITÉ 3-D DE HANSEN

Nous avons déjà mentionné que la résistance des polymères aux agresseurs chimiques peut être associée aux paramètres de solubilité tridimensionnels de Hansen¹⁹. Il existe des données de paramètres tridimensionnelles (3-D) de Hansen pour environ 700 solvants³². Dans les cas des matériaux polymériques, ces paramètres peuvent être obtenus expérimentalement à partir des tests de gonflement ou des changements de poids des polymères immergés dans des solvants dont les paramètres de Hansen sont connus.

Dans une étude récente, Zellers et al³³ font état de la difficulté à obtenir des paramètres de solubilité fiables suivant la méthode de calcul utilisée. Hansen dans ces premières études avait proposé une méthode graphique de résolution pour obtenir les paramètres 3-D. Les points expérimentaux étaient représentés dans un graphique en trois dimensions et le centre de la sphère correspondant au polymère était déterminé graphiquement (voir figure 2.2). Le principal défaut de cette méthode est que toutes les données expérimentales ont le même poids, peu importe l'effet du solvant sur le polymère. Les études de Zellers ont démontré que cette méthode est très peu précise et aussi peu fiable. Les mêmes données expérimentales ont été traitées par deux autres méthodes, celle des moyennes pondérées, et par la méthode de régression, en utilisant l'équation d'une sphère. Les auteurs de cette étude ont conclu que la meilleure méthode et la plus fiable était celle des moyennes pondérées. Les données de cette étude provenaient du changement de poids des polymères obtenus avec une cinquantaine de solvants.

Dans la présente étude nous avons utilisé les informations du maximum de déformations obtenues par la méthode d'élongation en utilisant une batterie de 50 solvants couvrant un grand domaine de paramètres 3-D de Hansen. Les matériaux de gants caractérisés ont été les suivants; butyle, nitrile, néoprène, latex et Viton. Ces données sont présentées à l'appendice H. Pour calculer les valeurs 3-D de Hansen, nous avons utilisé la méthode de régression non-linéaire basée sur l'équation d'une sphère, représentée par l'équation 2.7 à la section 2, où la valeur A a été remplacée par $1/\Delta L$, soit la réciproque du maximum d'élongation du polymère.

Le tableau 6.1 présente un exemple des résultats obtenus avec un gant en butyle ainsi que les valeurs des paramètres 3-D pour les solvants considérés pour les calculs. Nous avons retenu seulement les résultats avec les solvants dont la déformation du polymère était plus grande que 5 % de sa longueur initiale. Le logiciel utilisé est SOLO et les calculs ont été faits par itération pour obtenir les meilleures valeurs pour le centre de la sphère correspondant aux paramètres 3-D du polymère. Cette façon de procéder correspond à donner une pondération à l'interaction solvant - polymère, une valeur élevée de la valeur de $1/\Delta L$ correspondant à une faible interaction alors qu'une valeur faible correspondant à une forte interaction. La valeur recherchée est le centre de la sphère, donc $1/\Delta L = 0$, soit les coordonnées δ_d , δ_p , δ_h du centre de la sphère du polymère. Les valeurs obtenues pour le butyle, le néoprène, le latex, le nitrile et le Viton sont présentées au tableau 6.2 et comparées avec celles obtenues par Zellers et al. Évidemment, même si nous avons utilisé une batterie de 50 solvants pour chaque matériau, le nombre de solvants retenus pourra varier entre 20 et 40 selon le cas.

Tableau 6.1. Exemple des résultats du maximum d'élongation du butyle exprimé en termes du réciproque du maximum d'élongation et les valeurs des paramètres 3-D de Hansen des solvants utilisés pour les essais.

Solvant	δ_d MPa ^{1/2}	δ_p MPa ^{1/2}	δ_h MPa ^{1/2}	$1/\Delta L$ cm ⁻¹
1,4-Dioxane	19	1,8	7,4	4
Cyclohexanone	17,8	6,3	5,1	2,8571
Acétate de butyl	15,8	3,7	6,3	2,5
Éther diéthylique	14,5	2,9	5,1	1,6667
Dichlorométhane	18,2	6,3	6,1	1
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	18,8	5,1	9,4	1
Benzène	18,4	0	2	0,9091
o-Dichlorobenzène	19,2	6,3	3,3	0,8333
n-Heptane	15,3	0	0	0,6993
Toluène	18	1,4	2	0,6667
Chlorobenzène	19	4,3	2	0,6667
n-Hexane	14,9	0	0	0,625
Xylène	17,6	1	3,1	0,5882
Naphthalène (tétraline)	19,2	2	5,9	0,5882
Tétrahydrofurane	16,8	5,7	8	0,5882
Chloroforme	17,8	3,1	5,7	0,5263
1,1,1-Trichloroéthane	16,8	4,3	2	0,5
Disulfure de carbone	20,5	0	0,6	0,5
Trichloroéthylène	18,6	3,1	5,3	0,4545
Cyclohexane	16,8	0	0,2	0,4167
Tétrachloroéthylène	19	6,5	2,9	0,4167
Tétrachlorure de carbon	17,8	0	0,6	0,4167

La comparaison de résultats démontre que les valeurs de paramètres 3D de Hansen obtenues dans notre étude en utilisant la méthode de régression non linéaire, se comparent très bien avec celles obtenues par Zellers et al. par la méthode des moyennes pondérées. Les différences peuvent provenir de la différence des matériaux utilisés dans ces deux études.

Table 6.2. Comparaison des paramètres de solubilité 3-D déterminés par trois méthodes différentes par Zellers et al.³¹ et ceux obtenus par méthode de régression dans cette étude.

Matériau/ Paramètre 3D	Méthode graphique * (Mpa ^{1/2})	Méthode des moyennes pondérées * (Mpa ^{1/2})	Méthode de régression * (Mpa ^{1/2})	Méthode de régression (cette étude) (Mpa ^{1/2})
Butyle				
δ_d	19,7	17,1	18,4	17,5
δ_p	3,5	2,1	- 5,0	2,7
δ_h	3,6	2,6	- 0,8	3,7
Nitrile				
δ_d	16,9	17,3	18,9	17,1
δ_p	9,7	8,2	8,6	8,0
δ_h	8,6	6,2	6,0	7,2
Néoprène				
δ_d	17,0 (6,3-13)	17,5	19,4	17,5
δ_p	9,3	4,8	3,6	4,9
δ_h	7,6	4,7	4,2	5,5
Latex				
δ_d	17,0	17,2	18,4	17,7
δ_p	6,0	2,9	- 3,7	3,8
δ_h	5,2	3,4	1,4	3,7
Viton				
δ_d		17,0		17,0
δ_p		10,3		8,7
δ_h		6,1		8,2

*Zellers et al.³¹

7. MÉLANGES DE SOLVANTS

7.1- Réorientation du projet

Un des principaux objectifs du projet était d'exploiter et d'améliorer le modèle de Hansen, tel qu'adapté par Lara,⁷ pour la prédiction de la perméation des gants protecteurs aux mélanges de solvants et de développer un guide à cet effet. Les études préliminaires de Lara démontraient que l'approche de Hansen prédisait correctement le signe de la déviation de l'additivité du paramètre A en fonction de la fraction volumique (voir section 2.2.3). En général, la déviation de l'additivité était dans le sens d'une moins bonne protection pour le mélange de solvants. Le but de l'étude était donc de vérifier le modèle de Hansen pour les mélanges en effectuant des études systématiques de différents paramètres reliés à la perméation des liquides pour différentes membranes et différents mélanges de solvants, en particulier du type qu'on retrouve dans les solvants industriels. Suite à ces études, nous devons améliorer le modèle pour le rendre plus quantitatif.

En parallèle avec ces études expérimentales, une réflexion a été amorcée pour améliorer le modèle de Hansen afin de le rendre plus quantitatif. Un aspect intéressant et du même coup un peu inquiétant de cette approche, est que le modèle pour la prédiction des mélanges de solvants n'utilise que des informations générées à partir des solvants purs. Donc, on pourrait améliorer le modèle en tenant compte des interactions entre les solvants. Par analogie avec la définition des paramètres de solubilité, une façon d'améliorer le modèle de Hansen serait de tenir compte de la non-idéalité du mélange de solvants en regardant en particulier les enthalpies et les volumes de mélange. À notre grande surprise, la plupart des études sur la perméation des mélanges de solvants étaient sur des systèmes où les enthalpies et les volumes de mélanges étaient appréciables mais positifs. La question se posait donc, à savoir ce qui arriverait aux paramètres de perméation des mélanges de solvants si ces mélanges avaient, soit des enthalpies de mélange ou soit des volumes de mélange négatifs. Une recherche bibliographique nous a démontré que de façon générale, le signe du volume de mélange est le même que celui de l'enthalpie de mélange. On ne peut donc pas étudier l'influence de ces deux quantités indépendamment.

Le choix des mélanges pour les études de perméation a donc été guidé en grande partie par l'enthalpie de mélange des systèmes. Nous avons donc sélectionné des systèmes ayant des enthalpies de mélanges importantes, endothermiques et exothermiques, et des systèmes ayant de faibles enthalpies de mélanges. Nous avons donc entrepris d'effectuer des mesures de perméation de plusieurs mélanges, en particulier dans le cas où le solvant 1 est le CHCl_3 et le solvant 2 THF, IPE, HEPT et AC, utilisant trois types de matériaux protecteurs (le néoprène, le nitrile et le butyle). Les résultats préliminaires ont rapidement démontré que la perméation des systèmes ayant des enthalpies de mélanges négatives (exothermiques) était moins grande que celle prédite à partir de l'additivité des liquides purs sur une échelle de fraction molaire, c'est-à-dire **une plus grande protection**.

Pour ces systèmes, les prédictions à partir du modèle de Hansen étaient contraires, c'est-à-dire une moins bonne protection. Nous avons effectué des simulations du paramètre A de Hansen pour plusieurs systèmes de solvants ayant des enthalpies de mélange exothermiques et dans tous

les cas, les prédictions indiquaient une déviation négative en fonction de la fraction molaire du mélange. L'explication de ceci est que le concept de paramètres de solubilité est basé sur la théorie de Hildebrand qui ne s'applique qu'à des systèmes qui ont une enthalpie de mélange endothermique²⁴. La plupart des enthalpies d'interaction entre un polymère et un solvant sont endothermiques, ce qui explique le succès de la théorie de Hansen pour la prédiction des temps de claquage des solvants purs. Par contre, pour les mélanges de solvants polaires, il y a beaucoup d'exemples où les enthalpies de mélange sont exothermiques. Il est évident dans ces cas que le modèle de Hansen ne prédit pas du tout le comportement expérimental pour l'effet de mélange.

Un cas extrême où il est facile de comprendre le comportement expérimental est le cas où il se forme un complexe d'association entre les deux solvants (CHCl_3 - THF). Dans ce cas, l'enthalpie de mélange est très exothermique et le temps de claquage t_C du mélange est plus long parce que le complexe, ayant un volume plus important que les deux solvants purs, diffuse plus difficilement dans la membrane.

Nous n'avons pas pu déterminer si le volume de mélange jouait un rôle important dans cette non-idéalité, car il est presque impossible de trouver des mélanges de solvants qui ont des enthalpies de mélanges identiques ou très petites et en même temps des volumes de mélange importants et différents.

Suite à ces observations, nous avons dû réorienter notre projet de façon importante. Au lieu de travailler à améliorer le modèle de Hansen pour les mélanges de solvants, nous devons développer un nouveau modèle basé sur les interactions entre les solvants.

7.2- Résultats expérimentaux

Les valeurs de t_C , τ_P et τ_{GI} ont été mesurées pour différents mélanges de solvants avec des membranes de néoprène, de nitrile et de butyle, en utilisant les différentes approches expérimentales décrites dans la section 3.2. Tous ces résultats sont résumés dans l'annexe E.

Les coefficients de diffusion moyens, D , déterminés à partir des données expérimentales, sont aussi présentés dans l'annexe et dépendent peu de la technique utilisée. À la figure 7.1, la tendance des D , obtenus à partir des mesures d'allongement par la méthode des demi-temps, est représentée.

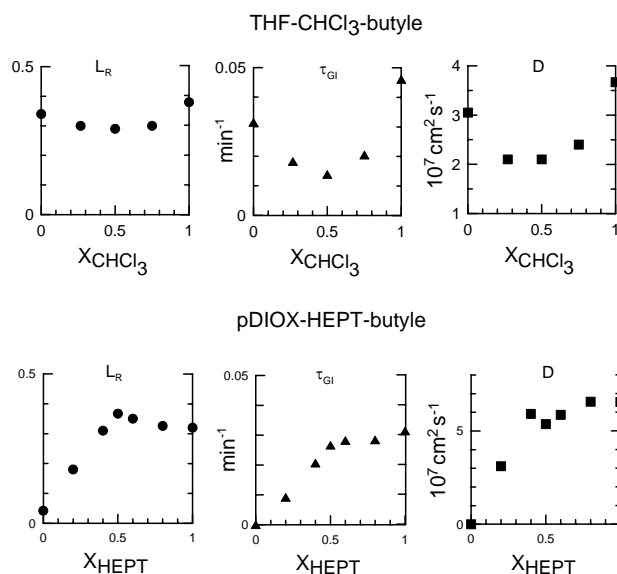


Figure 7.1 : Comparaison des paramètres L_R , τ_{GI} et D pour les mélanges THF-CHCl₃ et pDIOX-HEPT pour une membrane de butyle.

Dans la même figure, sont représentées les valeurs de τ_{GI} et le L_R total en fonction de la composition du mélange. La tendance observée pour ces trois paramètres est la même, négative pour le système CHCl₃ – THF et positive pour le système pDIOX - HEPT avec le butyle. Cette comparaison confirme que les tendances de la solubilité, du taux d'allongement et de la diffusion en fonction de la composition nous donnent essentiellement la même information sur la perméation.

Dans certains cas, dépendant de la technique utilisée, des différences ont été observées dans les valeurs absolues de différents paramètres, mais en général les tendances en fonction de la fraction molaire des solvants sont les mêmes. Ceci est illustré sur la figure 7.2 pour le mélange CHCl₃ – THF avec des membranes de différentes épaisseurs de néoprène et sur la figure 7.3 pour le même système dans le nitrile et le butyle.

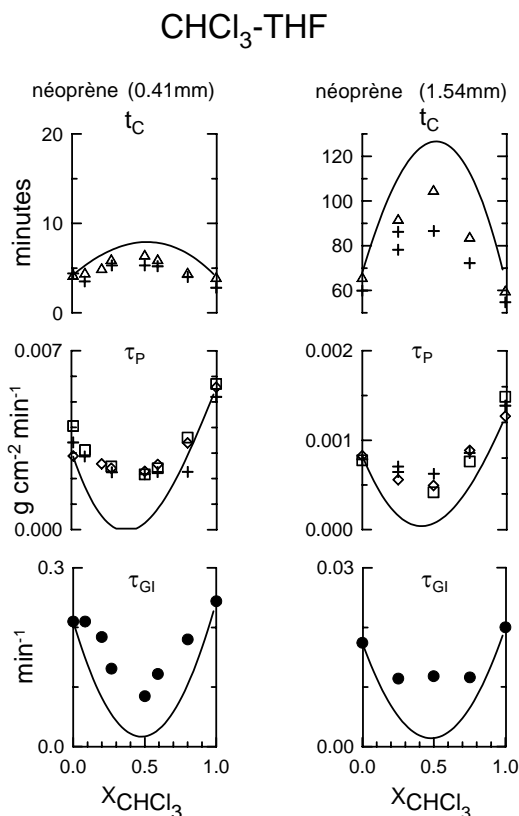


Figure 7.2 : Comparaison du t_c , τ_p et τ_{GI} du mélange THF-CHCl₃ pour deux épaisseurs de néoprène : Δ and \diamond gravimétrique, + ASTM F 739, \square volumétrique.

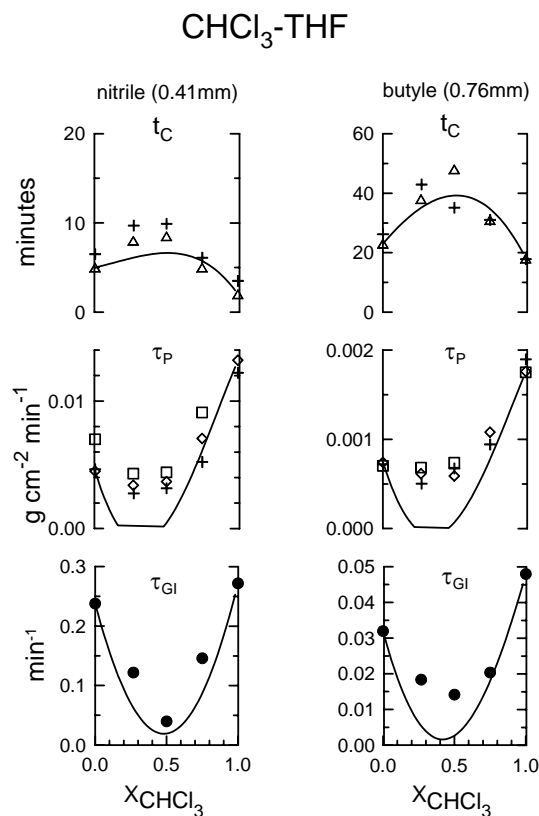


Figure 7.3 : Comparaison du t_c , τ_p et τ_{GI} du mélange THF-CHCl₃ pour des membranes en nitrile et en butyle. Les symboles sont les mêmes qu'à la figure 7.2.

Certaines difficultés sont survenues lorsque des solvants purs ou des mélanges démontraient une très faible perméation. Dans ces cas, lorsque les t_c dépassaient huit heures, on leur a attribué arbitrairement une valeur de 480 minutes et les τ_p ont été présumés égaux à zéro.

7.3- Tendances observées des paramètres de perméation pour les mélanges

Les données pour les t_c , τ_p et τ_{GI} ont été comparées aux tendances prévues à partir de l'additivité des propriétés des liquides purs sur une base de fraction molaire. Ces tendances sont illustrées dans les figures 7.2 et 7.3. À partir de ces tendances et d'un examen de l'ensemble des résultats, on peut tirer trois observations générales :

- 1- Le signe de la déviation de l'additivité est le même pour le taux de perméation, τ_p et pour le taux d'allongement, τ_{GI} , et de signe opposé au temps de claquage, t_c .
- 2- Les déviations de l'additivité sont en grande partie indépendantes de la nature des trois membranes étudiées, pourvu que le matériau ne soit pas dégradé par les solvants.
- 3- Pour les systèmes de solvants qui ont une enthalpie de mélange exothermique élevée, la protection de la membrane est plus grande que prévue par le principe d'additivité, alors que

pour les systèmes ayant une enthalpie de mélange endothermique élevée, la protection est moins grande que prévue.

La première observation était à prévoir puisque τ_P et τ_{GI} dépendent tous les deux de la diffusion dans la membrane et plus la diffusion sera grande plus t_C devrait être petit. Les deux autres observations nous suggèrent que les interactions solvant-solvant jouent un rôle important, sinon prédominant, dans la déviation de l'additivité des propriétés. Il est à noter que dans cette approche les interactions solvant-membrane sont en grande partie prises en considération dans l'utilisation des paramètres expérimentaux pour les solvants purs. Il y a par contre des exceptions à ces observations, comme nous en discuterons plus tard, suggérant que des effets autres que les interactions solvant-solvant peuvent aussi être impliquées dans la déviation de l'additivité des paramètres.

8. MODÈLE THERMODYNAMIQUE

Tel que mentionné auparavant, une importante enthalpie de mélange exothermique entre deux liquides est généralement associée à une forte attraction, telle que la formation d'un complexe. D'un autre côté, une enthalpie de mélanges endothermique correspond à une répulsion effective entre les deux liquides. Donc, une approche possible pour la prédiction de la perméation des mélanges de solvants serait de corriger les paramètres expérimentaux de perméation reliés aux interactions solvant-membrane, pour les interactions attractives et répulsives entre les solvants. Vahdat²³ a développé un modèle pour la solubilité des mélanges de liquides dans des membranes polymériques basées sur les interactions solvant-membrane et solvant-solvant, utilisant la thermodynamique de Flory-Huggins. Puisque notre but est principalement d'évaluer le rôle des interactions solvant-solvant et de développer un modèle simple utilisant des paramètres disponibles, nous avons émis l'hypothèse que les interactions solvant-membrane étaient additives dans un mélange. Considérant les travaux de Vahdat,^{23,34} cette hypothèse est probablement plus douteuse dans les cas où la perméation d'un des liquides est beaucoup plus faible que l'autre. Le modèle retenu est décrit ci-dessous.

Pour un système idéal, la propriété Y d'un mélange est exprimée en termes des propriétés des deux composantes pures par la relation

$$Y = X_1 Y_1 + (1 - X_1) Y_2 \quad (8.1)$$

Des équations semblables peuvent être écrites pour t_c , τ_p , τ_{GI} , D , S ou toute autre propriété qui caractérise l'affinité entre un solvant et un polymère. Comme tous ces paramètres sont essentiellement des propriétés d'équilibre, ils sont fonction de l'enthalpie libre du solvant dans la membrane. La façon la plus simple de tenir compte des interactions entre les solvants est donc de corriger la propriété de chaque solvant i dans la relation 8.1 pour l'enthalpie libre non idéale ou pour le coefficient d'activité, $RT \ln \gamma_i$. Comme τ_p et τ_{GI} sont fonction de l'affinité entre les solvants alors que t_c est inversement proportionnel à cette affinité, le signe de la correction sera différent selon la propriété étudiée. Pour t_c , la relation 8.1 corrigée prend la forme :

$$t_c = X_1 t_{c,1} (1 - \ln \gamma_1) + (1 - X_1) t_{c,2} (1 - \ln \gamma_2) \quad (8.2)$$

Pour les deux autres propriétés, il faut additionner le terme correctif pour la non-idéalité.

Il faut maintenant trouver une façon simple d'estimer l'enthalpie libre non-idéale. Le coefficient d'activité du composant 1 d'un mélange est relié à l'enthalpie libre d'excès G^E par³⁰

$$RT \ln \gamma_1 = \partial(n_1 + n_2)G^E / \partial n_1 = G^E - X_2 \partial G^E / \partial X_2 \quad (8.3)$$

où n_i est le nombre de moles de chaque composant.

La meilleure façon de représenter les quantités thermodynamiques d'excès des mélanges de solvants organiques est de porter en graphique $Y^E/X_1 X_2$ contre X_1 ou X_2 .³⁵ Ceci est illustré à la

figure 8.4 pour deux exemples d'enthalpies de mélange. Les deux paramètres h_{12} et h_{21} sont obtenus par extrapolation de la quantité Y^E/X_1X_2 à $X_1 = 0$ ou $X_2 = 0$ et représentent les enthalpies partielles molaires standards d'excès :

$$h_{12} = H_1^o - H_1^* \quad \text{et} \quad h_{21} = H_2^o - H_2^* \quad (8.4)$$

où H_i^o et H_i^* sont les enthalpies molaires partielles standards du composant i à dilution infinie et dans l'état liquide pur. Le paramètre h_{12} représente donc la différence d'enthalpie du composant 1 entièrement entouré du composant 2 et du composant 1 entièrement entouré du composant 1. Le paramètre h_{21} représente la même quantité pour le composant 2. Comme ces paramètres sont une combinaison de quantités standards, elles devraient démontrer une bonne additivité de groupes. Le paramètre χ de l'approche Flory-Huggins est relié à une moyenne des paramètres h_{12} et h_{21} .

L'enthalpie d'excès ou enthalpie de mélange de plusieurs mélanges de liquides peut être représentée approximativement par

$$H^E / X_1X_2 = h_{12} + X_1(h_{21} - h_{12}) \quad (8.5)$$

(Voir la ligne pointillée dans la figure 8.1). Parmi les exceptions, il y a surtout les systèmes qui s'autoassocient (alcools dans un alcane). Lorsque $X_1 = 0$, $H^E/X_1X_2 = h_{12}$, soit la valeur de CHCl_3 à dilution infinie et lorsque $X_1 = 1$, $H^E/X_1X_2 = h_{21}$, soit la valeur de AC à dilution infinie.

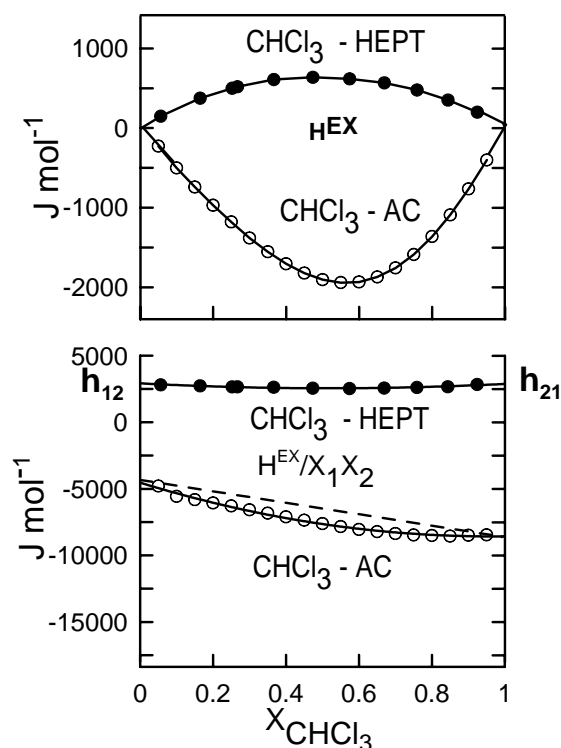


Figure 8.1 : Chaleurs de mélanges de solvants et détermination des enthalpies partielles molaires d'excès de chaque composantes. Les données pour le CHCl_3 -HEPT et le CHCl_3 -AC à 25°C sont de la littérature.

Dans le cas présent, nous avons supposé que la relation 8.5 tenait pour tous les mélanges étudiés et les paramètres h_{12} et h_{21} ont été calculés à partir des enthalpies de mélange prises dans la littérature. Ces paramètres sont donnés dans le tableau 8.1.

Si on fait aussi l'hypothèse que $G^E \approx H^E$ (on néglige l'entropie d'excès), alors, à partir de la relation 8.5, le coefficient d'activité du composant 1 est donné par

$$RT \ln \gamma_1 = X_2^2(2h_{21} - h_{12}) - 2X_2^3(h_{21} - h_{12}) \quad (8.6)$$

Cette relation peut être simplifiée encore plus lorsque h_{12} et h_{21} ne diffèrent pas plus d'un facteur d'approximativement 2. Alors

$$RT \ln \gamma_1 \approx X_2^2 g_{12} \approx X_2^2 h_{12} \quad (8.7)$$

L'équation 8.2 pour t_C devient donc

$$t_C = X_1 t_{C,1} [1 - X_2^2/RT(2h_{21} - h_{12}) + 2X_2^3/RT(h_{21} - h_{12})] + X_2 t_{C,2} [1 - X_1^2/RT(2h_{12} - h_{21}) + 2X_1^3/RT(h_{12} - h_{21})] \quad (8.8)$$

ou dans sa forme simplifiée,

$$t_C = X_1 t_{C,1} (1 - X_2^2 h_{12}/RT) + X_2 t_{C,2} (1 - X_1^2 h_{21}/RT) \quad (8.9)$$

Tel que mentionné auparavant, pour τ_P et τ_{GI} , il faut additionner la correction pour la non-idéalité. Cette façon de corriger les paramètres de perméation pour les interactions solvant-solvant est moins rigoureuse mais plus simple que l'approche de Vahdat.¹⁰

8.1 Vérification du modèle

Même si le modèle a une base thermodynamique, il doit être considéré semi-empirique compte tenu de toutes les hypothèses et approximations qui sont faites. Il devrait quand même être utile pour évaluer l'importance des interactions solvant-solvant dans la perméation des mélanges.

Les tendances générées par ce modèle sont illustrées pour les trois paramètres reliés à la perméation à la figure 8.2. On voit bien que la correction pour la non-idéalité dépend beaucoup du signe et de l'ordre de grandeur des paramètres h_{12} et h_{21} et de l'ordre de grandeur et de la différence entre les paramètres de perméation.

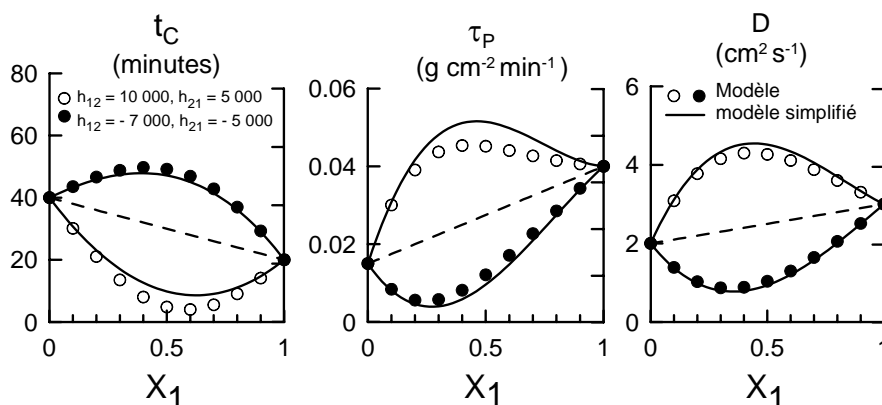


Figure 8.2 : Application du modèle thermodynamique aux paramètres de perméation dans sa forme complète et simplifiée.

On peut voir aussi à la figure 8.2, que la différence entre les prédictions à partir des relations 8.8 et 8.9 ne sont pas très importantes même lorsque h_{12} et h_{21} diffèrent par un facteur 2. Il est aussi intéressant de noter que les deux simulations deviennent identiques lorsque les paramètres de perméation des deux liquides purs sont semblables.

Pour comparer les prédictions avec les résultats expérimentaux, tous les systèmes présentés dans l'appendice E sont résumés dans le tableau 8.1. L'accord (O) ou le désaccord (N) entre la prédiction et l'observation de la déviation est indiqué dans tous les cas où il n'y a pas d'ambiguïté. Lorsque la déviation de l'additivité n'est pas évidente à l'intérieur de l'incertitude expérimentale, le symbole « ? » est donné. L'ordre des systèmes suit celui des paramètres h_{21} et les systèmes ombragés sont ceux où la perméation d'un des composés est très faible (t_C très élevé).

Tableau 8.1 : Paramètres enthalpiques et le sommaire des résultats entre le modèle et les tendances expérimentales.

Mélanges de solvants	Paramètre enthalpique			Néoprène			Nitrile			Butyle		
	h_{12} J mol ⁻¹	H_{21} J mol ⁻¹	Ref	t_C	τ_P	τ_{GI}	t_C	τ_P	τ_{GI}	t_C	τ_P	τ_{GI}
HEX-2PrOH	3870 ³	20000 ³	a	O	N	N	O		O	O	N	N
DEC-AC	10000	12000	b				O	N				
HEX-AC	7500	9000	c	O	O	O	O	N	N	O	?	?
HEPT-AC	8060	8880	d	O								
HEPT-pDIOX	10000	8600	e	O	O	O	O	N	?	O	O	O
AC-2PrOH	8206	7185	f	O	?	?	O	?	?			
HEPT-THF	4000	3300	g	O	?	?	O	N	N	O	O	O
HEPT-CHCl ₃	3860	2860	h	O	N	N	O	N	N	O	O	O
HEX-TOL	2680	1980	i	O	O		O	N	N			
HEPT-TOL	2680 ¹	1980 ¹	j	O	O	O						
HEPT-CCl ₄	1830	1160	k	O	?	O						
CCl ₄ - pDIOX	-930	-740	l	O	O	O	O	O	O	O	O	O
CCl ₄ -THF	-3780	-2410	m	?	?	O	N	O	O	O	O	O
CHCl ₃ -AC	-4770	-8590	n	?	O	O	O	O	O	?	O	O
CHCl ₃ -IPE	-9100	-8820	o	O	O	O	N	O	O	O	O	O
CHCl ₃ -THF 1.5 mm	-8530	-9720	p	O	O	O	O	O	O	O	O	O
CHCl ₃ -THF 0.4 mm	-8530	-9720	q	O	O	O	O	O	O	O	O	O
CHCl ₃ -DMSO	-5240	-14860	r	N	O	O	N	O	O	?	O	O
CHCl ₃ -pDIOX	-4870 ²	-10307 ²	s	?	O	O	?	O	O	N	O	O

1) valeur de HEX-TOL

2) T=30°C

3) valeur de HEPT-2PrOH

Sans spécification contraire, tous les résultats proviennent de la compilation de Maczynski and Bok ³⁶: (a) Sakzak, (b) Messow, (c) Shafer, (d) Shen, (e) Inglese, (f) Nagata?? (24), (g) Inglese, (h) Bissel ??(25), (i) Lundberg. (j) Lundberg, (k) Grolier, (l) Murakami, (m) Dincer, (n) Becker, (o) Beath, (p) Dincer, (q) Dincer, (r) Fenby, (s) Van Ness

Quelques exemples représentatifs sont illustrés dans les figures qui suivent. Les t_C de deux systèmes ayant d'importantes enthalpies de mélange, exothermiques et endothermiques, sont donnés dans la figure 8.3. Le modèle appliqué à ces paramètres donne le bon signe et le bon ordre de grandeur pour le système CHCl₃ – THF mais l'accord est moins bon dans le cas du mélange AC-HEX. Dans ce dernier cas, une valeur négative est prédite pour les t_C dans des solutions riches en acétone (X_{AC} élevées). Comme ceci est physiquement impossible, les courbes calculées ont été limitées par l'axe dans tous les cas où des valeurs négatives étaient prédites. Une autre difficulté résulte de l'attribution arbitraire d'une valeur de 480 au t_C pour le HEX pur et une valeur de 0 pour celui de AC. Cette dernière difficulté serait évitée si on utilisait l'approche des paramètres de solubilité pour les solvants purs. Dans le modèle de Hansen (voir section 2.2.1), une faible valeur de A correspond à une grande affinité du solvant pour la membrane alors qu'une valeur élevée indique une faible affinité. L'application du présent

modèle à ce paramètre A dans la figure 8.3, démontre clairement une perméation plus faible (t_c plus élevé) pour les systèmes ayant une enthalpie de mélange exothermique ($\text{CHCl}_3 - \text{THF}$) et une perméation plus grande pour les mélanges ayant une enthalpie endothermique.

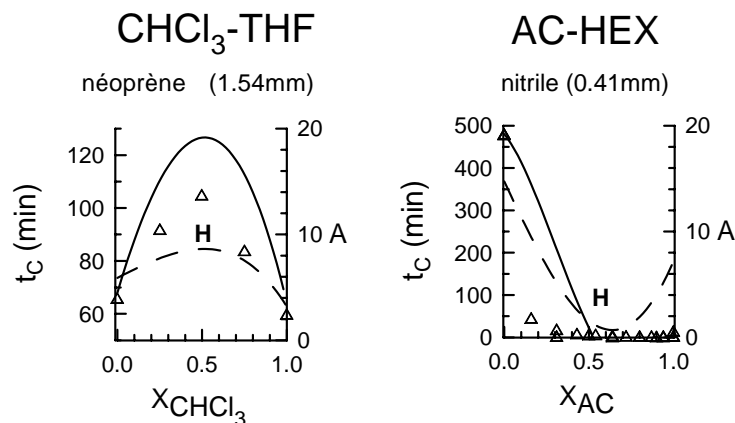


Figure 8.3 : Exemple d'application du modèle thermodynamique à deux systèmes : les prévisions basées sur les t_c (en trait plein) et sur les paramètres de Hansen (en pointillé), ont été calculées à partir des données pour les liquides purs et les paramètres enthalpiques.

Pour aider à l'interprétation des résultats, nous avons analysé la composition des vapeurs perméant pour plusieurs systèmes et des exemples sont présentés à la figure 8.4.

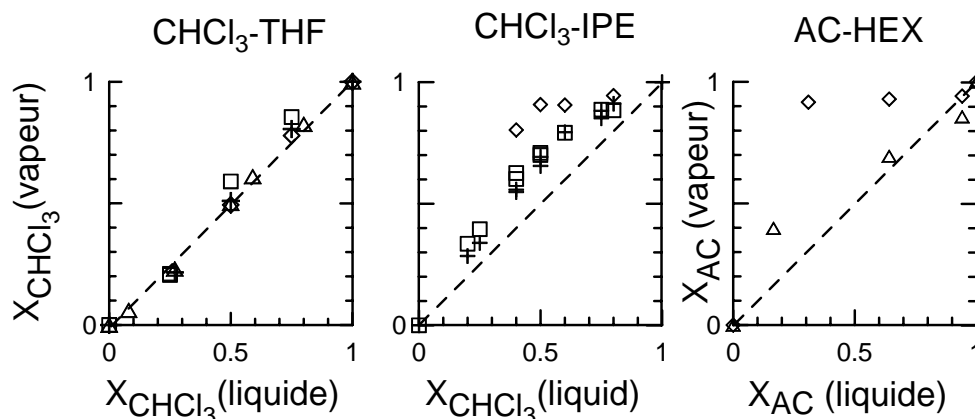


Figure 8.4 : Analyse de la composition du perméant comparée à la composition du mélange liquide : + butyle; Δ \square néoprène 0,41 et 1,5 mm; \diamond nitrile

Dans le cas du système $\text{CHCl}_3 - \text{THF}$ les prédictions sont presque quantitatives pour les trois paramètres et pour les trois membranes. Ici, tous les paramètres ont des valeurs finies. Dans ce système l'enthalpie de mélange est grande et exothermique et la composition de la vapeur à la sortie de la membrane (figure 8.4 à gauche) est la même qu'à l'entrée indiquant que les deux liquides diffusent au même rythme, tel qu'on aurait pu s'attendre d'un système ayant de fortes forces d'attraction.

Le système CHCl_3 – IPE (figure 8.5) est un autre exemple de système ayant une enthalpie de mélange exothermique élevée. L'accord avec le modèle est bon pour τ_P et τ_{GI} , mais moins bon pour t_C avec le nitrile et avec le néoprène, où les t_C d'excès observés sont beaucoup plus faibles et même de signe opposé aux prédictions. Les mesures de t_C dans le nitrile et le néoprène ont été répétées dans les laboratoires de l'IRSST utilisant la méthode ASTM F739 et les tendances ont été confirmées. Un essai a été fait pour obtenir la valeur réelle de t_C du IPE pur mais il n'y avait pas encore de passage de vapeur après 1000 minutes.

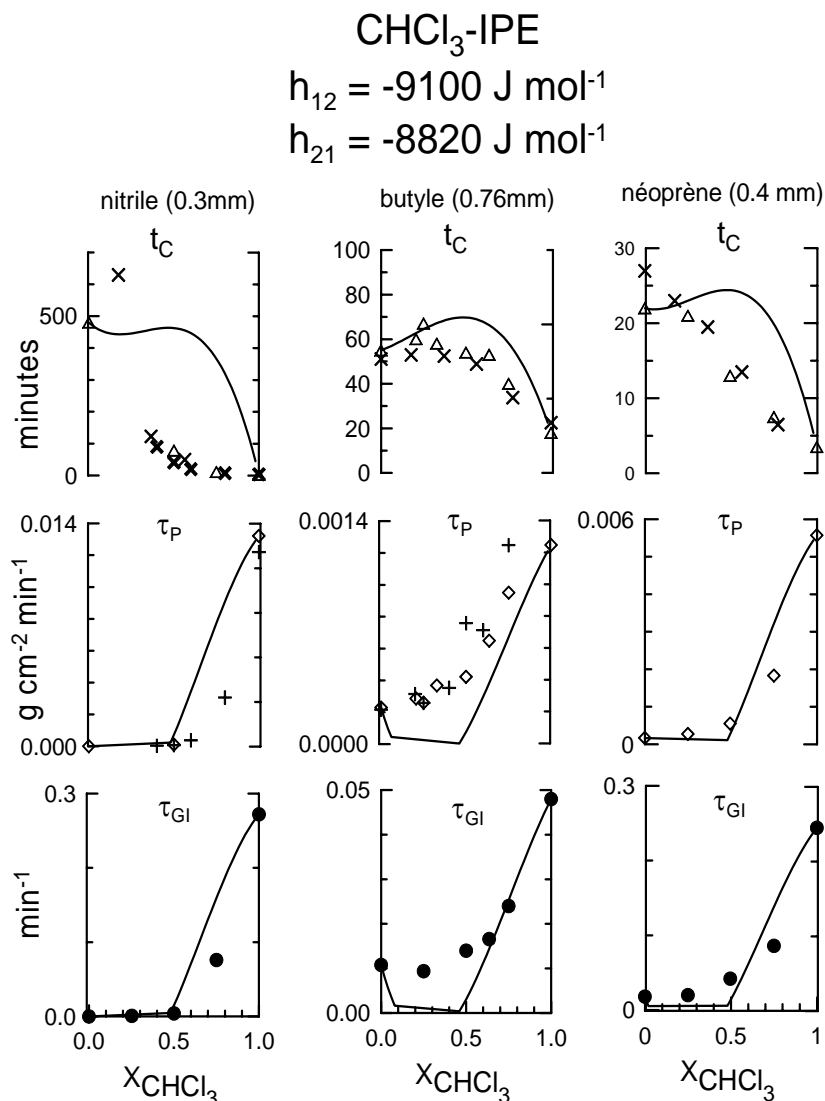


Figure 8.5 : Comparaison du t_c , τ_P et τ_{GI} du mélange IPE- CHCl_3 avec le modèle de prévision enthalpique : Δ , volumétrique; x et +, ASTM F 739; \diamond , gravimétrique.

Tel que démontré dans la figure 8.4 au centre, l'analyse de la composition de la vapeur indique que la composition en CHCl_3 est légèrement plus forte pour la vapeur à la sortie que pour le mélange de liquides à l'entrée de la membrane. Ce comportement non prévisible pour des

systèmes ayant une enthalpie de mélange exothermique suggère, tel que mentionné auparavant, que des facteurs autres que les interactions solvant-solvant influencent probablement certaines des propriétés d'excès.

Le système CHCl_3 – HEPT dans la figure 8.6, est un exemple de systèmes qui ont des enthalpies de mélange endothermiques intermédiaires (3 à 4 kJ mol^{-1}). Le signe des prédictions est bon dans certains cas, mais mauvais dans d'autres (τ_P et τ_{GI} dans le nitrile et le néoprène). Cependant, les résultats expérimentaux confirment qu'avec ces systèmes la déviation de l'additivité ne devrait pas être très importante. Ici aussi, des effets spécifiques pourraient être responsables de certaines tendances. Aussi, le modèle est moins fiable lorsque les paramètres h_{12} et h_{21} sont faibles, car les approximations souvent assez grossières qui ont été faites peuvent invalider les prédictions dans de tels cas comme par exemple, le fait de négliger la contribution venant de l'entropie non-idéale et l'hypothèse d'additivité des interactions solvant-membrane.

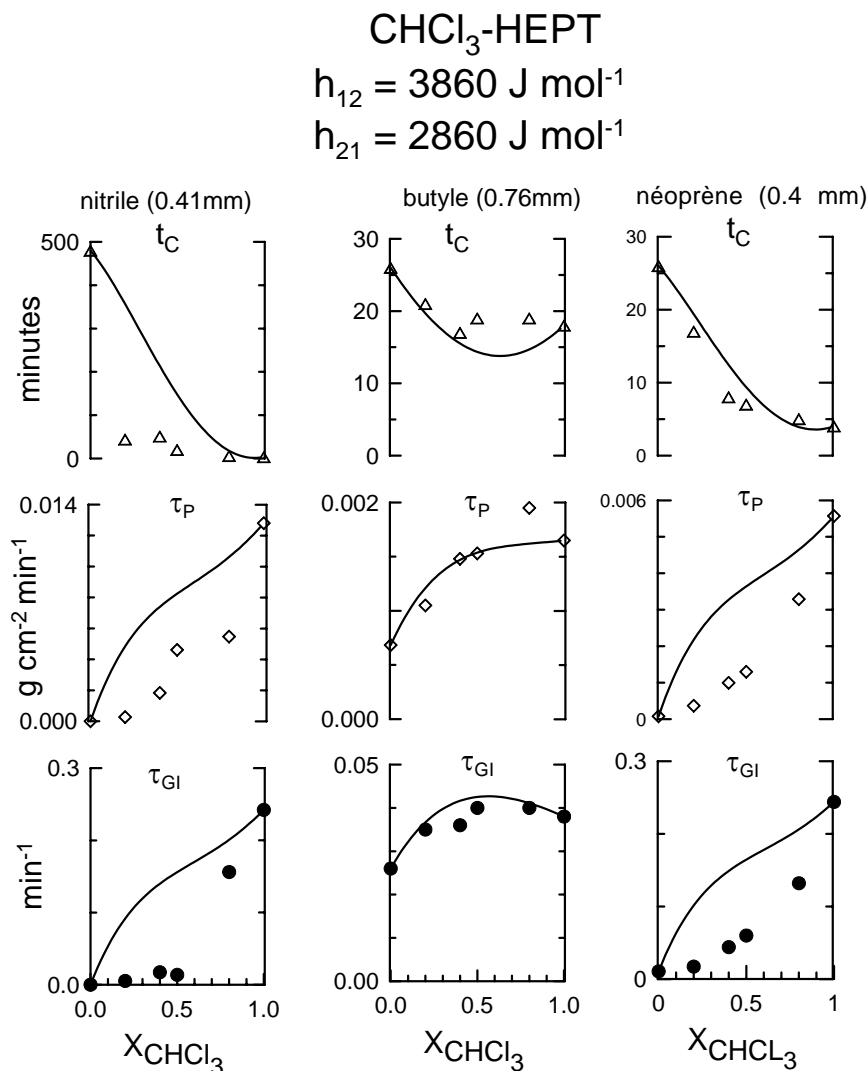


Figure 8.6 : Comparaison du t_c , τ_P et τ_{GI} du mélange HEPT- CHCl_3 avec le modèle de prévision enthalpique.

Le système AC – HEX (figure 8.7) est typique d'une enthalpie de mélange endothermique élevée. Les prédictions de t_c sont très bonnes mais l'accord est moins quantitatif pour τ_p et τ_{GI} . Par exemple, en se basant exclusivement sur les résultats expérimentaux de τ_p et τ_{GI} , on pourrait conclure que le nitrile est un bon matériau pour la protection contre les mélanges AC – HEX alors que la réalité est tout autre. De tels systèmes, où les interactions solvant 1 – solvant 1 et solvant 2 – solvant 2 sont plus importantes que les interactions de type solvant 1 – solvant 2, ont tendance à se démixer. Contrairement aux systèmes ayant une enthalpie de mélange exothermique, l'analyse de la vapeur de ce mélange à la sortie de la membrane indique que l'AC diffuse beaucoup plus rapidement que l'HEX dans le nitrile mais approximativement au même taux dans le néoprène (figure 8.4 à droite). Dans le nitrile, l'affinité de la membrane pour les deux solvants est très différente mais semblable dans le cas du néoprène. Les systèmes AC – HEX et p-DIOX – HEPT dans le nitrile et le butyle sont des exemples typiques de pervaporation^{37,38,39}. La présente étude suggère que les conditions fondamentales pour une bonne pervaporation sont qu'un seul des deux solvants ait une grande affinité pour la membrane et que l'enthalpie d'excès du mélange soit très endothermique.

8.2 Tendances anormales

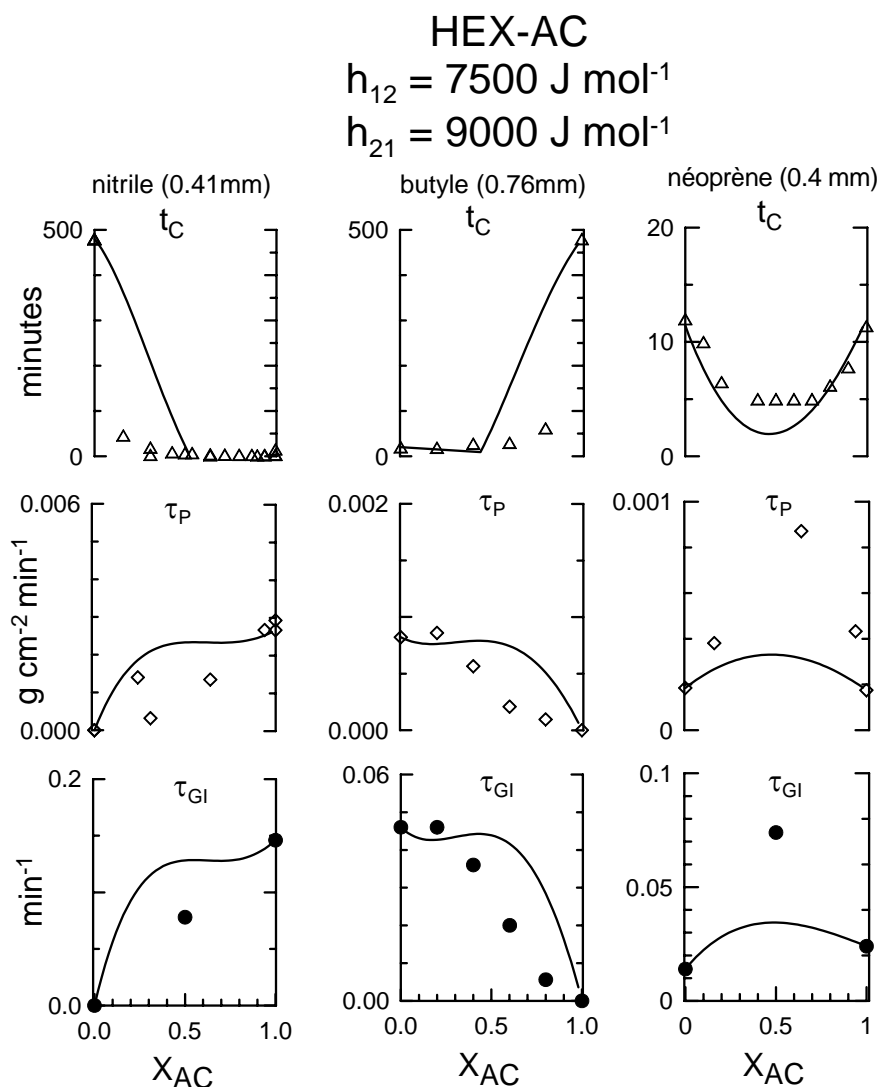


Figure 8.7 : Comparaison du t_c , τ_P et τ_{GI} du mélange HEX-AC avec le modèle de prévision enthalpique.

Le tableau 8.1, où nous avons résumé la correspondance entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux, montre qu'il y a bon accord dans 99 cas, désaccord dans 21 cas et il y a 16 cas où le signe de la tendance des mesures expérimentales d'excès n'est pas évident.

Tout modèle qui est basé sur soit la solubilité ou la diffusion des solvants dans une membrane, prédira que la déviation de l'additivité pour t_c sera contraire à celles des paramètres τ_P et τ_{GI} . Cependant, nous avons trouvé dans cette étude que dans le cas des systèmes binaires où l'affinité d'un des solvants pour la membrane est beaucoup plus grande que l'autre, les signes des déviations de l'additivité sont les mêmes pour les trois propriétés, ce qui est inattendu. La perméation de tels systèmes a été étudiée par Vahdat et al.¹⁰ et ils ont suggéré que la solubilité du

solvant de faible perméation est grandement augmentée par l'autre alors que la solubilité du solvant de grande perméation n'est que faiblement diminuée. Ils attribuèrent cette observation à l'effet plastifiant des liquides et aux limites d'élasticité de la membrane polymérique ramifiée qui ne peut accommoder qu'un certain volume total de solvant.

Toutefois, un examen du tableau 8.1 indique que le désaccord entre les tendances prédites par le modèle enthalpique et celles observées sont plus fortes pour les systèmes où le matériau a une grande résistance à un des solvants et une très faible résistance à l'autre. Une autre observation intéressante est que les mauvaises prédictions sont toujours dans des cas où la prédiction est positive, i.e., pour τ_P et τ_{GI} de mélanges ayant des enthalpies d'excès endothermiques et pour t_C de mélanges ayant des enthalpies d'excès exothermiques.

Il n'y a pas de corrélation évidente avec les volumes de mélange des systèmes puisque, tel que mentionné auparavant (section 7), le signe des volumes d'excès est presque toujours identique à celui des enthalpies d'excès pour la plupart des mélanges.

Le modèle simple que nous présentons dans ce rapport permet de prédire correctement les tendances dans la majorité des cas de perméation aux mélanges de solvants, ce qui est une preuve de l'importance des interactions entre solvants dans la perméation des mélanges. Les déviations du modèle sont probablement reliées à la dégradation du matériau par un des solvants du mélange.

9. SOLVANTS INDUSTRIELS

9.1 Systèmes modèles

Le but du projet était de développer un outil permettant de prédire la résistance des gants aux solvants industriels et permettre ainsi la sélection de la meilleure protection cutanée. Les mélanges industriels étant souvent composés de plusieurs solvants de nature très diverse, la prédiction de la résistance des matériaux s'avère un défi de taille. Pour mieux comprendre l'effet de la composition de solvants sur la résistance des matériaux de protection, nous présentons des exemples de solutions modèles dont nous avons modifié la composition d'une façon contrôlée.

Solution modèle 1 : Mélange ternaire HEX – AC – 2PrOH. Nous avons d'abord caractérisé la résistance d'un gant de nitrile à une solution d'HEX et 2PrOH. On rapporte dans la base des données Instant Gloves + CPC Database⁶ qu'un gant en nitrile Ansell Edmont de 0,30 mm d'épaisseur, offre une protection supérieure à 480 minutes pour HEX et 2PrOH purs. Le modèle prédit que pour une solution avec des paramètres enthalpiques endothermiques importants tels que le mélange HEX + 2PrOH, la résistance du matériau protecteur sera plus faible que celle calculée à partir de l'additivité. Les mesures d'allongement dynamique confirment une protection supérieure à 48 heures pour les deux solvants purs. Par contre, cette protection est réduite à environ 20 heures pour un mélange 1 :1, ce qui est encore une très bonne protection. Les résultats des tests d'allongement sont présentés à la figure 9.1. Cette figure montre que la déformation du nitrile est beaucoup plus rapide avec le mélange que pour chacun des solvants. Dans le cas des gants en nitrile mince tels que N-Dex de la compagnie Best ou Touff and Touch de la compagnie Ansell-Edmont, de 0,11 mm d'épaisseur, l'effet de diminution de la résistance au mélange sera beaucoup plus important. Ceci est un exemple qui démontre que le modèle prédit cette diminution de la résistance du nitrile au mélange.

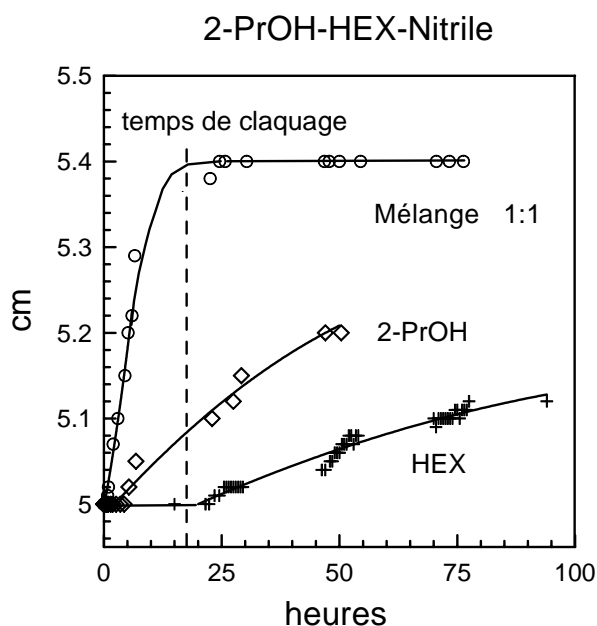


Figure 9.1 : Effet de l'hexane, du 2-propanol et du mélange 1 : 1 sur l'allongement dynamique du nitrile.

Dans le cas où on ajouterait un troisième solvant au mélange comme par exemple l'acétone (AC), la question qui se pose est de savoir si le gant en nitrile offre encore une bonne protection. La consultation de la banque de données⁶ indique que le nitrile est peu résistant à l'AC. Alors, nous avons vérifié le comportement du système ternaire HEX – AC – 2PrOH par rapport au gant de nitrile. Toutes les enthalpies de mélanges des systèmes binaires sont endothermiques. Ce mélange est à la base du nettoyeur GM pour les freins.

Des exemples des résultats obtenus par la méthode d'allongement dynamique et par la méthode de perméation gravimétrique sont présentés au tableau 9.1. Ce tableau montre un allongement du nitrile très faible et un temps de claquage de > 480 minutes pour le 2PrOH et HEX purs, alors que pour AC l'allongement est de 50 % et le temps de claquage est de 3,5 minutes. Aussi le nitrile a une déformation très faible et un temps de claquage de > 480 minutes avec le mélange binaire 2PrOH – HEX. Cependant, avec la solution ternaire de composition de 1/3 de chaque composante la résistance du nitrile décroît d'une façon très marquée, la déformation est de 21,6 % et le temps de claquage de 20 minutes, ce qui est une résistance très faible. L'ensemble des résultats pour ces mélanges est présenté dans l'appendice E pour les gants de nitrile, butyle et néoprène.

La figure 9.2 présente les résultats obtenus pour le même mélange des solvants avec un gant de butyle. Dans ce cas, la protection est supérieure à 480 minutes pour AC et 2PrOH et faible pour HEX. Ces résultats sont présentés en termes de temps de claquage pour les mélanges binaires AC - HEX et HEX - 2PrOH et pour le mélange HEX – AC – 2PrOH de composition 1:1:1.

Tableau 9.1. Évaluation de la résistance du gant de nitrile 37-145 d'Ansell-Edmont à une solution modèle, par les méthodes d'allongement dynamique et de perméation gravimétrique.

Mélanges solvants	Fraction molaire	L _R (%)	t _{c,G} (min)
AC-2PrOH	AC		
	0	4	> 480
	0,5	29	13
	1	50	3,5
2PrOH-HEX	HEX		
	0	4	> 480
	0,5	8	> 480
	1,0	3	> 480
AC-HEX	AC		
	0	3	> 480
	0,24		23
	0,5	27,4	7
	1	50	3,5
AC-HEX-2PrOH	AC		
	0,3333	21,6	20

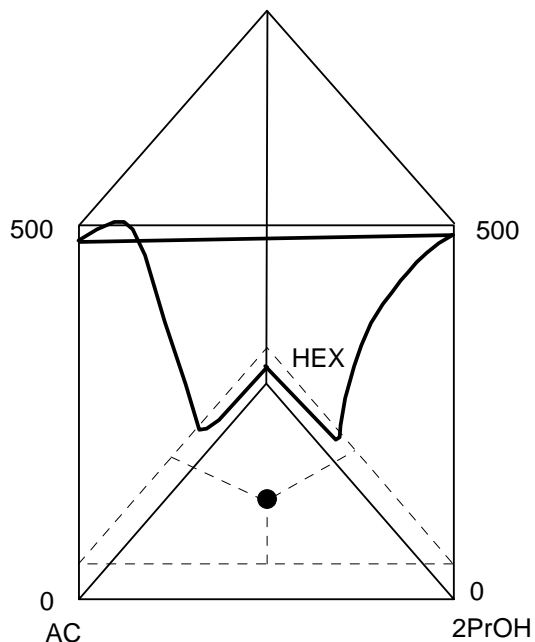


Figure 9.2 : Temps de claquage du mélange ternaire AC-HEX-2PrOH pour un gant de butyle. Chacun des axes du triangle résume le comportement de système binaire correspondant. La hauteur du prisme représente le temps de claquage en minutes.

La figure est un prisme en trois dimensions, dont le point au centre de la base du prisme correspond à la composition d'un mélange ternaire. Cette figure démontre que la protection offerte par le butyle est nulle lorsque la composition du mélange est riche en HEX. De plus, le butyle n'est pas résistant au mélange ternaire de composition 1:1:1. Cependant, le butyle est très résistant au mélange AC - 2PrOH dans tout le domaine des concentrations. En résumé, un gant protecteur devrait être résistant à tous les composants du mélange.

Nous avons aussi confirmé par la méthode d'allongement sur un gant de butyle, que ce gant offre une faible protection contre le solvant industriel, le nettoyeur GM. Donc, ceci nous dit que dans un mélange complexe impliquant des systèmes ayant des enthalpies de mélange endothermiques, il suffit qu'un des composants ait un faible temps de claquage pour que la membrane offre peu de protection au mélange.

Solution modèle 2 : Mélanges Eau – tensioactifs - solvants organiques

L'une des nouvelles tendances industrielles est l'utilisation de solutions de microémulsions, ayant une forte teneur en eau et une quantité minimale de solvant organique, mélanges qui sont aussi efficaces que les solvants purs. À titre exploratoire, nous avons soumis notre méthode d'allongement à l'essai sur un mélange modèle de ce type. Celui-ci est constitué du tensioactif bromure de triméthylhexadécyle d'ammonium et du cotensioactif 2-butoxyéthanol. On ajoute à ce mélange de base, différents pourcentages en poids de TOL. C'est un mélange avec des paramètres enthalpiques endothermiques.

Les résultats obtenus de ce mélange modèle avec le gant de néoprène d'Ansell-Edmont modèle 29-170 sont présentés au tableau 9.2. Les résultats obtenus avec la solution composée d'eau, tensioactif et cotensioactif montrent que le gant de néoprène offre une très bonne protection, aucune déformation du matériau n'est observée et le temps de claquage est > 480 min. L'ajout de 5 % de TOL provoque une déformation du matériau de 10 % et le temps de claquage décroît à 100 minutes, soit une plus faible protection. Lorsque la concentration de TOL est augmentée jusqu'à 20 %, la déformation du matériau atteint 24 % et le temps de claquage décroît à 18 minutes, soit une très faible protection. D'autre part, le néoprène n'est pas résistant au TOL pur, la déformation du matériau étant de 52 % et le temps de claquage de 6 minutes.

Tableau 9.2. Résultats des tests d'élongation et temps de claquage pour le Néoprène Ansell-Edmont 29-170, 0,4 mm d'épaisseur avec une solution modèle

Mélange modèle	% Élongation	Temps de claquage
(Eau+(CTAB+BE) X=0.15)	0.0 %	> 480 min
(Eau+CTAB+BE) + Tol 5%	10 %	100 min
(Eau+CTAB+BE) + Tol 10%	16 %	32 min
(Eau+CTAB+BE) + Tol 20%	24 %	18 min
Tol	52 %	6 min

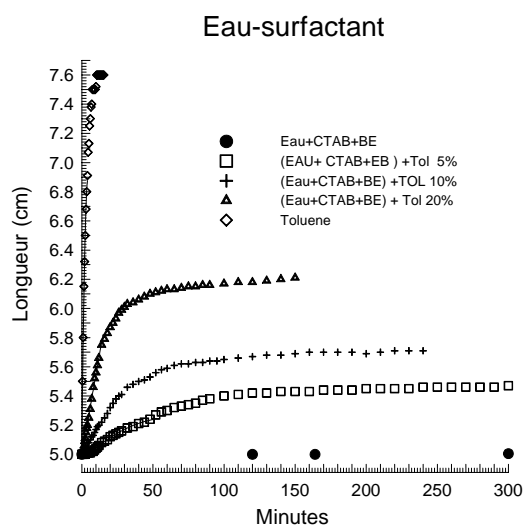


Figure 9.3 : Courbe d'allongement en fonction de la teneur en toluène.

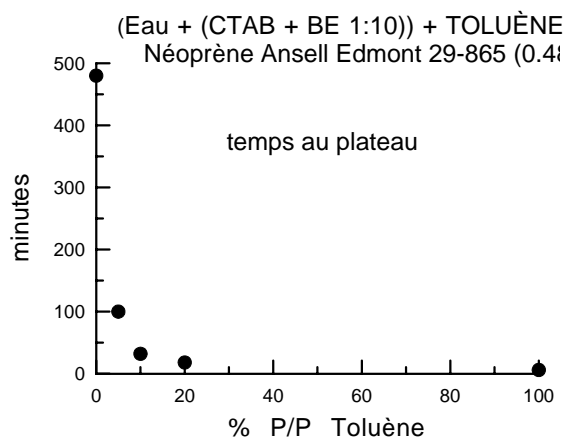


Figure 9.4 : Effet du % P/P de toluène présent dans une solution aqueuse.

La figure 9.3 présente les résultats obtenus par la méthode d'allongement dynamique avec la solution modèle. Dans cette figure, on peut voir que le % de déformation du matériau augmente avec la composition de TOL dans le mélange comme on vient de discuter, mais aussi le taux de déformation augmente. La figure 9.4 montre la relation existant entre la composition de TOL dans la solution et le temps pour atteindre le maximum de déformation. Cette figure démontre que la résistance du matériau décroît d'une façon exponentielle avec l'augmentation de la concentration de TOL dans la solution. Cet exemple montre bien que la présence d'un solvant qui est très soluble dans le polymère a un effet très marqué sur la diminution de la résistance du gant au mélange, même si le solvant qui est très soluble dans le polymère est à très faible concentration. Ceci met en relief les paramètres qui doivent être considérés dans le choix de mélanges de substitution.

9.2 Exemples de solvants industriels

Il avait été prévu dans ce projet d'évaluer des solvants industriels provenant de différents milieux de travail. Plusieurs de ces solvants étaient identifiés par un numéro et n'avaient pas de description adéquate. Une analyse qualitative par chromatographie de certains de ces mélanges a dû être faite à l'IRSSST. L'ensemble des informations sur la composition de ces solvants est consigné au tableau 9.1. Le modèle enthalpique que nous avons développé ne peut pas s'appliquer à tous ces mélanges, soit parce que nous n'avons pas encore compilé tous les paramètres d'enthalpies de mélanges concernant ces solvants ou soit que les données enthalpiques ne sont pas disponibles dans la littérature.

Toutefois, en tenant compte des observations présentées à la section 9.1, nous pouvons affirmer que tous les mélanges contenant des solvants polaires avec des non-polaires, exigeront une protection totale vis-à-vis tous les solvants pris individuellement. Dans tous les cas, la protection sera déterminée par le solvant auquel le matériau protecteur est le moins résistant.

Nous avons établi dans le cadre de ce projet que nous pouvions obtenir des informations pertinentes à la résistance des matériaux protecteurs aux agresseurs chimiques, à partir des mesures d'allongement dynamique. Certains solvants industriels fournis par des compagnies ont soit une consistance gélatineuse ou très visqueuse telle que le Vernis U.V, le décapant à cire Cannon et une colle époxy. Pour ces échantillons, nous avons procédé avec une variante de la méthode d'allongement décrite précédemment. L'échantillon est étendu entre deux lamelles de verre pour microscope sur lesquelles nous enduisons une couche du produit. On laisse déborder un bout de membrane à chaque extrémité de la zone enduite par la substance à tester. Nous avons constaté que l'absorption des solvants provoquait l'allongement de la membrane même si la solution était très visqueuse.

Nous avons vérifié cinq solvants industriels avec cinq gants de protection. Les résultats sont présentés au tableau 9.2, en termes de pourcentage d'allongement et de temps pour atteindre le maximum d'allongement. De plus, des exemples de résultats sont présentés aux figures 9.4 à 9.7.

Solvant 1 : Diesel. Les courbes d'allongement en fonction du temps pour cinq gants sont montrées à la figure 9.5. La figure 9.6 détaille les résultats obtenus pour le gant en néoprène avec le diesel. Dans ce cas, on peut voir une rapide déformation initiale jusqu'à environ 3 minutes, et ensuite une déformation graduelle atteignant son maximum à environ 200 minutes avec une déformation relative de 18,4 %. Il est difficile d'établir par cette méthode si la déformation initiale est due à une rapide diffusion d'un solvant ou au stress du matériau. Cependant, la déformation importante nous dit que la résistance du matériau est relativement faible.

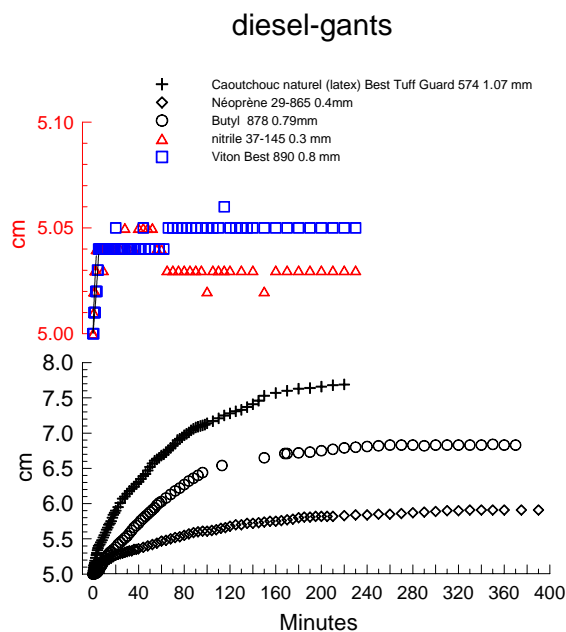


Figure 9.5 : Courbe d'allongement pour différents gants en présence de diesel.

Dans le cas des gants en caoutchouc naturel et butyle, on observe une déformation très importante, 37% et 56% respectivement. Dans le cas du gant de butyle, le maximum de l'élongation est atteint aux environs de 120 minutes. La valeur du coefficient D obtenu par

l'allongement à $t_{1/2}$ est de $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ alors que celle calculée par la valeur moyenne correspondant à la pente initiale de $(L_t/L_\infty)/t^{0,5}$ est de $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$. Le t_C estimé est de 52 et 123 minutes pour ces deux D. Ces deux valeurs sont plus faibles que la valeur de 229 minutes rapportée dans la banque CPC Instant. Les gants de butyle et de caoutchouc naturel ne sont pas recommandables pour la manipulation de diesel.

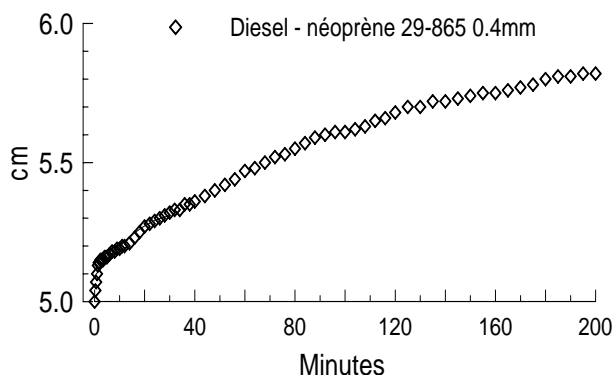


Figure 9.6 : Détail de la courbe d'allongement pour le gant en néoprène avec le solvant diesel.

Finalement, les données du tableau 9.2 montrent que la déformation des gants de Viton et nitrile est très faible, conséquemment ils peuvent être recommandés pour la manipulation du diesel. Dans le cas des gants de Viton et nitrile, la banque de données rapporte un t_C supérieur à 480 minutes. Les courbes d'allongement pour ces deux matériaux présentées à la figure 9.5 montrent une augmentation de 0,05 cm (1 %) en quelques minutes et puis plafonnent (noter que l'échelle de l'axe Y a été amplifiée pour ces deux matériaux). Comme on ne rapporte pas de t_C mesurable pour ce produit, ce faible allongement peut être attribuable à d'autres facteurs tels que l'effet de stress dans le matériau du gant dû au procédé de fabrication. Cette faible augmentation de longueur peut être considérée comme pas significative.

Solvant 2 : Le solvant industriel E129190. Ce solvant est un mélange d'hydrocarbures de type Stoddard. Lors de l'évaluation de la résistance des gants de nitrile et Viton au solvant E129190, aucun allongement n'a été détecté. Avec le gant de néoprène, une déformation très faible d'environ 2 % a été mesurée. En ce qui concerne les gants en butyle et en latex, les déformations sont de 32 % et 48 % respectivement, donc ces gants n'offrent aucune protection au solvant. Selon ces résultats, les gants en nitrile et Viton sont ceux qui protègent le mieux contre le solvant industriel E129190, suivis du gant en néoprène.

Solvant 3 : Solvant Miracle Solv red. L'analyse de la composition de ce solvant montre qu'il contient principalement des composés d'alcane aliphatiques. Les résultats des tests d'allongement présentés au tableau 9.2, montrent que la déformation des gants de Viton et de nitrile est très faible (environ 1 %), ce qui représente une bonne résistance au solvant. Par contre, la déformation des gants en néoprène est de 18,4 %, ce qui représente une faible résistance au solvant. Dans les cas des gants en butyle et latex, la déformation est de 34 % et 56 % respectivement, ils ne protègent pas contre ce solvant industriel.

Solvants 4 et 5 : Les solvants industriels diluants à laque 1263 et Thinrec-00V. Ce sont des mélanges de produits polaires avec des solvants non polaires tel qu'indiqué par la fiche SIMDUT. Nous sommes dans ce cas en présence des paramètres enthalpiques fortement répulsifs et notre modèle prévoit que la perméation sera plus élevée que celle des solvants purs. Les résultats d'allongement présentés au tableau 9.2 confirment d'ailleurs qu'aucun des cinq gants testés offre une bonne protection contre ces mélanges industriels.

Tableau 9.2. Résultats des tests d'allongement pour des gants de protection avec des solvants industriels.

Solvant	Compagnie	Viton Best 0,8mm	Nitrile-Ansell 37-145 0,3mm	Butyle Best 878 0,8mm	Néoprène Ansell 29170 0,4mm	Latex Best 1,07mm
		% Allongement (dL/L) et Temps d'allongement maximum				
Diesel		1% 3 min	0,8% 3 min.	37% ~ 100 min	18,4% 120min	56% ~ 100 min
E129190	Solvant Stoddard	0,0% > 480min	0,0% > 480min	32% ~100min	2% 3 min	48% ~100min
Miracle Solv red	CIR (NCH Can)	1% 25 min	1.2% 30 min	34% ~120 min	12% 100min	56% ~140 min
Thinrec -00V	Chemrec	40% ~40min	48% 8min	18% 20min	46% 12min	52% 25min
Diluant à laque 1263	Safety-Kleen	32% ~30min	57% 7min	15% 15min	48% 10min	52% 20min

Autres solvants industriels

Certains solvants industriels ont été évalués avec un nombre limité des gants et ces résultats sont présentés au tableau 9.5.

En ce qui concerne le produit **580-025 de Sico**, la déformation des gants Viton (68 %) et butyle (39 %) est très importante, conséquemment ils n'offrent pas de protection au solvant.

Le nettoyeur à frein de GM, de l'OTO Quick Degreaser et le produit E128252 #1 utilisé dans les imprimeries, la composition de solvants de ces mélanges exigera l'utilisation d'un gant qui offre une protection totale pour tous les solvants pris individuellement. La déformation totale pour les gants en Viton est de 6,2 %, ce qui donne une résistance au solvant relativement bonne alors qu'avec le gant en nitrile la déformation est de 32 %, indicatif d'une faible résistance au solvant.

Dans le cas des produits **E130537#1, E128097, E130422 CO1, 172742, E125067, SD-740 Cover Coat**, il est possible d'utiliser un gant en nitrile, car on n'observe pas d'allongement avec ces solvants. L'analyse qualitative indiquait une similitude avec le solvant E129190 et nous avons testé seulement le gant en nitrile qui devait avoir une bonne protection, ce qui a été confirmé par les mesures.

Tableau 9.4 Composition de solvants industriels

Solvants Industriels	Compagnie	Analyse	Solvants	Composition (%)	
Diesel		IRSST	C7-C18		
Miracle Solv red	CIR (NCH Can)		D-Limonène Distillat Pétrole Aliphatique	15-40 40-70	Np(65)
580-025 Acrythane	Sico Industries		Xylène MIKB n-Butyl Acétate Glycol Ether EEP	35 20 35 10	
E128252 #1	Imprimerie	IRSST	Butanol Trichloroéthylène Aromatique Toluène		
E130537#1	Solvant Stoddard	IRSST	C7-C11		
E129190	Solvant Stoddard	IRSST	C7-C12		
E128907	Solo (Frekote) FK2500	IRSST	Xylène Toluène Isophorone		
E130422 C01		IRSST			
126972					
172742					
4105S E125067	Rubber Solvant Naphta VMD Solvant Stoddard	IRSST	C6-C8 Solvant Stoddard (C7- C11) Rubber Solvent ; Naphta VMD		
OTO Quick Degreaser	Akzo Nobel Coatings		2-PrOH Ethylbenzene Naphta VMP Xylène Toluène	5-10 15.2 10-30 64.8 0,5	
Thinrec -00V	Chemrec		MeOH 2-PrOH Acétate d'éthyle Acétate Butyle Acétone MethylEthyl cétone MethylisoButyl cétone Toluène Xylène Distillat Pétrole	5-10 7-13 3-7 3-7 3-7 7-13 1-5 30-60 10-30 5-10	
Diluant à laque 1263	Safety-Kleen		Toluène Naphta Aliphatique Léger Acétone 2-PrOH i-Butyle Acétate Methylethyl cétone Xylene Methylisobutyl cétone	10-50 0-35 15-30 5-15 0-5 0-10 0-5 0-5	

Rapport de recherche

SK Gun Wash	Van Waters&Rogers Safety-Kleen		Acétone Toluène Méthyl-i-Butyl cétone Acétate Butyle Méthyle Éthyle cétone Xylène 2-PrOH PropylèneGlycolmonoethylether 2-Methoxy-1-propanol acétate	30-60 5-10 10-30 10-30 10-30 3-7 1-5 1-5 0,1-1	
Méthyl Éthyl Cétone	Van Waters&Rogers				
SD-740		IRSST	Aromatique C9-C10 ?		
GM Breaks Part Cleaner			Heptane Acétone 2-Propanol		
Canne Métallique					
Décapant à cire Canon					
Vernis U.V.					

Tableau 9.5 : Résultats des tests d'allongements sur des solvants industriels

Solvants Industriels	Compagnie	Viton Best 0,8mm	Nitrile Ansell 37145 0,3mm	Butyle Best 878 0,8mm	Néoprène Ansell 29170 0,4mm
E128252 #1	Imprimerie		45% 50m		
E130537#1	Solvant Stoddard		0.0% >480m		
E128907	Solo (Frekote) FK2500		0.0% >480m		
E130422 C01			0.0% >480m		
126972			13% >180m		
172742			0.0% >480 m		
E125067 4105S	Rubber Solvent Naphta VMD Solvant Stoddard		0% >480 m		
580-025 Acrythane	Sico Industries	68% ~60 m		39% 20 m	
SD-740 Cover Coat			10% >480 m		
OTO Quick Degreaser	Akzo Coatings Nobel	6,2% >480	32% ~90 m		
GM Breaks Part Cleaner	2-PrOH, Acétone Hex,	30% 20min	22% 20 min	13% 44 min	11% 11 min
Canne avec celle GM			0,2%		
Décapant à cire Canon			21% >200min		
Vernis U.V.			>15% >480 min		

9.2.3 Essais préliminaires avec une colle utilisée dans l'aéronautique

Ce produit est une colle époxy à base de deux composantes séparées. Nous avons surtout vérifié lors de cet essai préliminaire la partie B qui est une solution liquide visqueuse. Nous avons utilisé la méthode d'allongement avec une pièce d'échantillon déposée entre deux lamelles de microscopes enduites du mélange à vérifier.

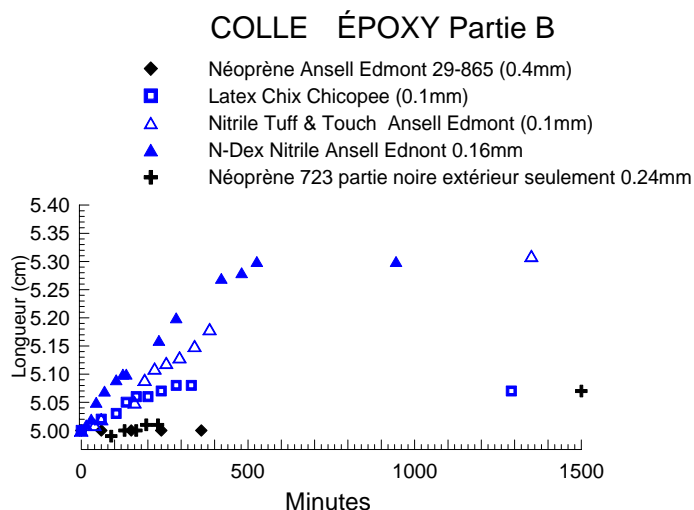


Figure 9.7 : Test d'allongement d'une colle époxy avec différents gants.

La fiche SIMDUT du manufacturier suggère un gant de néoprène ou de caoutchouc pour la protection des mains. Le test d'allongement avec un gant de néoprène Best 723, épaisseur de 0,4 mm, n'a montré aucun allongement sur une période de 500 minutes, figure 9.7. Nous avons vérifié trois autres types de gants qui offrent une meilleure dextérité en raison de leur épaisseur, soit les gants à base de nitrile de Best modèle N-Dex d'épaisseur 0,16 mm, le gant d'Ansell Edmont modèle Tuff & Touch d'épaisseur 0,1 mm, et le gant de latex de la compagnie Chicopee vendu sous le nom commercial Chix, de 0,1 mm d'épaisseur.

Le gant en latex montre un allongement de 1,6 % en 250 minutes. Celui-ci permet donc une protection supérieure à 4 heures de travail. L'allongement est plus important pour les deux gants à base de nitrile, 6 %, mais le temps de protection est supérieur. Ces deux types de gant peuvent se substituer aux gants de néoprène ou caoutchouc pour une meilleure dextérité sur des périodes de 4 heures en contact avec ce produit.

10. PROGICIEL DE PRÉVISION

10.1 Description du progiciel de prédiction

L'un des objectifs de cette étude était d'établir un progiciel de prévision de la résistance de gants aux mélanges de solvants et produits industriels. Le logiciel Gantex a été développé à l'aide de l'outil Visual Basic Professional Version 4.0 de Microsoft. Lors de son élaboration, le modèle de prévision n'était pas encore finalisé et cette partie essentielle doit être incorporée à la structure de Gantex. De plus, il reste à finaliser les banques de données utiles à Gantex. L'approche qui a été adoptée permet toutes ces modifications. Il est divisé en deux modules principaux :

- Le premier module permet à l'utilisateur de vérifier la protection offerte par un gant spécifique vis-à-vis un solvant ou un mélange de solvants. L'utilisateur doit se servir du menu déroulant pour choisir les solvants et le gant. Lorsqu'il termine sa requête, Gantex calcule le temps de protection de la combinaison choisie et affiche une boîte relative à ce temps;
- Le second module permet à l'utilisateur de connaître sur quel type de gant il peut compter lorsqu'il prévoit manipuler un ou des solvants. Il choisit alors le(s) solvant(s) dans la boîte de dialogue prévue à cet effet et Gantex vérifie, avec tous les gants de la base de données, l'étendue de protection qu'offre chacun face au (aux) solvant(s) choisi(s). Il affiche ensuite les gants qui offrent une protection satisfaisante par ordre décroissant de temps de protection. Les gants qui ne sont pas recommandables ne sont pas affichés.

Pour l'instant, le nombre de solvants que peut choisir l'utilisateur pour une même interrogation est limité. La base de données qui contient les informations quant aux solvants, gants, temps de claquage, taux de perméation, etc. est présentée sous la forme d'un chiffrier Microsoft Excel. En tout temps, l'utilisateur peut appuyer sur la touche F1 afin de consulter le module d'aide intégré à Gantex. Le contenu de ce module est d'ailleurs annexé à ce document.

La version actuelle de Gantex requiert un ordinateur de type PC possédant au minimum un microprocesseur 80386DX avec affichage de type VGA. Il doit fonctionner sur Windows 95, Windows 98 ou Windows NT et avoir 4 MB de mémoire vive, 5 MB d'espace sur le disque dur. Comme Gantex est bâti en version 32-bit pour PC, il ne pourra pas fonctionner sur un système équipé de Windows 3.1 ou sur un Macintosh. Ces lacunes pourraient être comblées en compilant le logiciel avec la version 16-bit de Microsoft Visual Basic 4.0 et un équivalent Macintosh, respectivement.

10.2- Banque de paramètres enthalpiques

Nous avons montré au chapitre 8 l'importance des interactions solvant-solvant comme assise du modèle de prévision pour la perméation aux mélanges de solvants. Nous avons utilisé avec succès les paramètres enthalpiques à cet effet. Toutefois, bien que ces paramètres soient des valeurs standards relativement faciles à mesurer à partir d'enthalpies de solution, combinés avec des enthalpies de dilution si nécessaire, relativement peu de telles mesures ont été publiées dans la littérature pour des solutés dans des solvants organiques. Il est donc nécessaire d'extraire ces paramètres des enthalpies de mélanges tel que démontré dans la figure 6.4. Nous avons donc

extrait de tels paramètres à partir de la banque de données TRC⁴⁰ et cette liste est fournie à l'appendice G. Malheureusement, cette banque de données ne couvre qu'une faible proportion des résultats disponibles dans la littérature. Environ 150 mélanges ont été analysés afin d'établir des grandes tendances.

10.2 Prédiction des paramètres d'interactions

Le principal désavantage d'un modèle basé sur des paramètres d'interaction est qu'il faut en principe un paramètre pour chaque paire de solvants des mélanges. Le nombre de paramètres devient donc rapidement très élevé. Par contre, ces paramètres étant reliés à des quantités thermodynamiques standards, il est en principe possible de les prédire par additivité de groupes. On aurait alors besoin que de deux paramètres par familles de mélanges. Ceci est illustré à la figure 10.1 pour quatre solutés organiques dans des alcanes en fonction de la longueur de chaîne des alcanes. À l'intérieur de l'incertitude expérimentale, les paramètres h_{12} et h_{21} varient de façon linéaire avec le nombre de carbones de la chaîne.

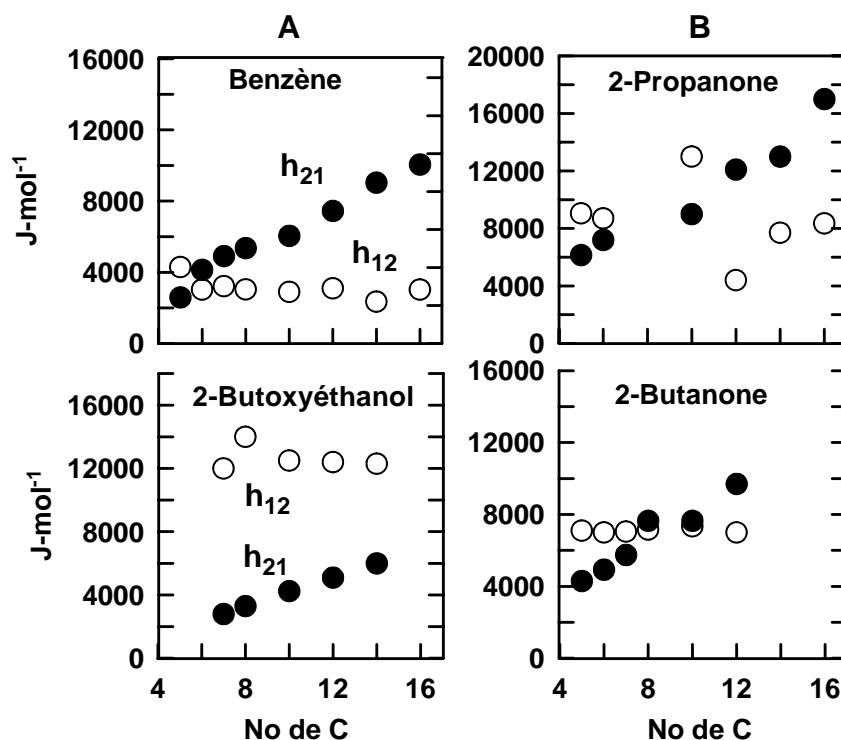


Figure 10.1 : Paramètres enthalpiques du benzène, du 2-butoxyéthanol, du 2-propanone et du 2-butanone dans les alcanes en fonction du nombre d'atomes de carbone de l'alcane à 298 K. Les données utilisées proviennent de International Data series⁴¹.

Pour un solvant, la variation des deux paramètres en fonction de la longueur de la chaîne N_C a été lissée par les deux équations suivantes pour les systèmes présentant un nombre de points suffisants :

$$h_{12} = A_{12} + B_{12} N_C \quad \text{et} \quad h_{21} = A_{21} + B_{21} N_C \quad (10.1)$$

Ces paramètres sont compilés dans le tableau 10.1 pour les mélanges analysés et sont le point de départ pour l'établissement d'un schéma d'additivité de groupes. La variation observée pour les pentes B_{12} et B_{21} est plus systématique que celle des paramètres A . Puisque l'incertitude sur les paramètres B_{12} est d'environ ± 200 , cela signifie que tous les systèmes dont la valeur de B est comprise entre 0 et 200 peuvent avoir une pente similaire. L'analyse des valeurs de B_{12} pour les systèmes acétone-alcanes donne un autre aperçu de l'incertitude. L'omission de l'un des points diminue la pente par un facteur d'environ deux. Afin d'établir des corrélations plus précises, il est essentiel d'avoir des valeurs de paramètres pour une variation plus grande de la longueur de chaînes ou des meilleurs résultats de chaleurs de mélanges. Dans cet optique, il n'est pas nécessaire que les mélanges soient totalement miscibles. Les enthalpies de solution et de dilution peuvent être mesurées avec des mélanges partiellement miscibles.

Tableau 10.1 La variation des paramètres h_{12} et h_{21} en fonction de la longueur de chaîne du composé 2.

Composant 1	Composant 2	A_{12}	B_{12}	A_{21}	B_{21}
CHCl ₃	Dialcoyles d'éther		500		500
CCl ₄	Dialcoyles d'éther	2300	153	2300	153
Éther dibutylique	Alcanes	-524	135	-53	80
Méthanol	Alcoyles d'éthanoate	3269	114	5100	211
Cyclohexane	Alcanes	58	108	10	201
Hexane	Alcanes	-160	57	-160	57
Acétone	Alcanes	8000		1239	905 (550) ^a
2-Butanone	Alcanes	700		642	753
Benzène	Alcanes	3000		69	629
2-Butoxyéthanol	Alcanes	1250 0		-346	454
Propylamine	Alcanes	6500		2297	435
Hexane	Alcoyles d'amine	5545	-473	7730	-461
Heptane	Alcools	4673	-559	22270	369

^a Lissage en omettant 1 point.

On pourrait aussi corrélérer les h_{12} avec des propriétés moléculaires ou molaires soit du composé 1 ou 2. L'une des propriétés qui semble la plus intéressante parmi celles que nous avons regardées est le paramètre de solubilité δ de Hildebrand tel que défini par l'équation 2.5. Ces paramètres de solubilité ont été déterminés pour un grand nombre de liquides³².

Les valeurs de h_{12} d'un grand nombre de solvants dans l'hexane ou l'heptane ont été portées en graphique en fonction de δ à la figure 8.2. Un lissage linéaire représente tous les points incluant le méthanol, ($h_{12} = -2630 + 1600 \delta$). Une aussi bonne corrélation est obtenue en fonction de δ^2 en considérant l'erreur sur la détermination des paramètres h_{12} , ($h_{12} = -8440 + 36,5 \delta^2$). Les alcools autres que le méthanol (+) ne suivent pas cette tendance et reflètent le comportement particulier des alcools dans les alcanes, soit leur autoassociation.

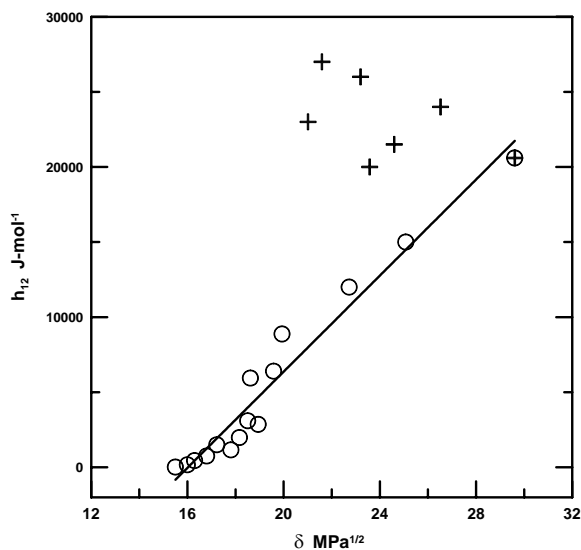


Figure 10.2 : Variation du paramètre h_{12} de solvants polaires dans les alcanes versus le paramètre de solubilité des solvants purs à 298 K; (+) valeurs pour les alcools.

Malgré l'analyse de plus de 150 systèmes pour les enthalpies de mélanges à 298 K, ceci n'est pas suffisant présentement pour développer un schéma d'additivité de groupes fiable. Toutefois, on peut utiliser les règles suivantes comme outil d'analyse initial :

- 1- En première approximation, h_{12} peut-être considéré comme indépendant de la longueur de chaîne de l'alcane pour les molécules polaires lorsque l'enthalpie de mélange endothermique est importante.
- 2- Pour la plupart des systèmes, h_{12} varie linéairement en fonction du nombre d'atomes de carbone pour le soluté 1 ou 2. Les alcools sont l'exception à cette règle due à la tendance à s'autoassocier et de la valeur importante du paramètre h_{12} .
- 3- Les paramètres h_{12} et h_{21} sont généralement différents l'un de l'autre pour tous les systèmes lorsque les enthalpies de mélanges sont très endothermiques mais similaires lorsque les enthalpies de mélanges sont très exothermiques. Ils sont aussi assez semblables s'il n'y a pas d'interactions spécifiques.
- 4- Les paramètres h_{12} sont une fonction linéaire du paramètre de solubilité ou de la racine carrée du paramètre de solubilité du composé 1, du moins lorsque le solvant est un alcane.

11. CONCLUSION ET TRAVAUX FUTURS

Des techniques pouvant mesurer rapidement et à faible coût la perméation de solvants purs et de mélanges de solvants ont été mises au point. En particulier, la méthode d'allongement offre une façon simple d'obtenir t_C et D . Les taux initiaux d'allongement offrent aussi une façon d'obtenir les paramètres de solubilité pour caractériser l'affinité entre un solvant et une membrane polymérique. La méthode volumétrique est surtout intéressante pour l'étude de la perméation de solvants peu volatiles.

D'une façon générale, la perméation d'un liquide pur à travers une membrane dépend de l'affinité entre le solvant et la membrane mais pour un mélange de solvants, le comportement du mélange par rapport à la valeur prédite par additivité, sur une base de fraction molaire, dépend surtout des interactions entre les solvants et est grandement indépendant de la nature de la membrane lorsqu'il n'y a pas de dégradation de la membrane. De même, le signe de la déviation de l'additivité pour le τ_P et τ_{GI} sont contraires à celui des t_C . Le signe et l'ordre de grandeur des tendances sont reliés aux enthalpies de mélange des solvants mixtes.

En se basant sur ces observations, un modèle thermodynamique semi-empirique a été développé pour la prédiction de l'influence des interactions solvant-solvant, en utilisant les valeurs expérimentales des solvants purs et des corrections pour les mélanges basées sur des paramètres enthalpiques standards pour les mélanges. Considérant l'incertitude, parfois élevée, dans la détermination des paramètres de perméation, le modèle prédit généralement assez bien le signe et souvent l'ordre de grandeur des déviations de l'additivité lorsque les paramètres enthalpiques sont élevés. Pour les systèmes où les paramètres sont relativement petits, le modèle prédit correctement que les déviations de l'additivité pour les paramètres de perméation seront faibles. Toutefois, dans plusieurs cas où l'un des solvants est très soluble dans la membrane et l'autre peu soluble, le modèle prédit le mauvais signe de la déviation pour t_C lorsque l'enthalpie de mélange est endothermique et pour τ_P et τ_{GI} lorsque les enthalpies sont exothermiques. Dans ces cas, la prédiction de la déviation est positive. Ceci est probablement relié à une dégradation partielle de la membrane. Alors que le modèle pourrait être amélioré, ceci n'est pas justifié à ce stade-ci considérant l'incertitude dans la détermination des paramètres de perméation et l'origine probable des désaccords.

Une des principales limitations du présent modèle est la disponibilité des paramètres enthalpiques pour les mélanges. Malheureusement, de telles mesures ne sont pas toujours disponibles pour les mélanges de liquides organiques et nous devons calculer ces paramètres à partir des pentes initiales des enthalpies de mélanges. Dans beaucoup de cas, les mesures enthalpiques n'ont pas été faites à des concentrations suffisamment faibles pour permettre d'extraire des valeurs très fiables de paramètres. Aussi, plusieurs des mélanges typiques des solvants industriels n'ont pas été étudiés. L'idéal serait donc de développer un modèle par additivité de groupes des liquides purs pour la prédiction des paramètres enthalpiques.

Un modèle similaire pourrait aussi être développé à partir de paramètres d'interaction basés sur l'équilibre liquide-vapeur. Toutefois, les mêmes difficultés rencontrées ici seront probablement présentes.

L'observation que la déviation de la loi d'additivité pour la perméation des mélanges de solvants était en grande partie indépendante de la nature de la membrane, pourrait être utilisée dans l'étude de la perméation en utilisant une membrane bien caractérisée pour obtenir indirectement les paramètres enthalpiques. Les membranes en butyle semblent intéressantes à cet effet.

La présente étude démontre que les mélanges ayant d'importants paramètres enthalpiques endothermiques causent problème pour la perméation puisqu'il suffit qu'un des composants ait une bonne affinité pour la membrane pour que le matériau offre peu de protection au mélange. Ceci se produit généralement lorsque le mélange contient à la fois des solvants polaires et apolaires, ce qui est souvent le cas des solvants industriels. Dans de telles situations, il devient très difficile de trouver des matériaux uniques qui offriront une bonne protection.

Un logiciel de prédiction a été développé mais ne pourra être utilisé que lorsque la banque de paramètres d'interactions sera beaucoup plus complète ou qu'un modèle de prédiction de paramètres enthalpiques aura été mis au point.

Les travaux futurs envisagés pour compléter ce travail sont donc :

- 1- Le développement d'un modèle théorique pour la prédiction des paramètres enthalpiques. À cet effet, la banque de données que nous avons utilisée pour les enthalpies de mélange, basée sur International Data Series, est trop limitée. Il nous faudra utiliser la banque compilée par DECHEMA⁴¹ qui est beaucoup plus complète.
- 2- Explorer la possibilité de mesurer indirectement les paramètres enthalpiques à partir de mesures de perméation. Ceci implique de choisir une membrane, qui contient peu d'additifs pouvant être extraits par les solvants et ainsi venir fausser les données, et qui possède peu d'interactions spécifiques entre les solvants et la membrane.

12. BIBLIOGRAPHIE

- ¹ Lachapelle, J.M., « Principles of prevention and protection in contact dermatitis », en *Textbook of Contact Dermatitis*, Rycroft, R.J.G., Menné, T., Frosh, P.J., and Benezra, C., Eds., Springer-Verlag, Berlin, 1992, 695.
- ² ASTM Standard Test Method for Resistance of Protective Clothing Materials to Permeation by Liquid or Gases under Conditions of Continuous Contact, F 739-96.
- ³ ASTM Standard Test Method for Resistance of Protective Clothing Materials to Liquid Permeation - Permeation Cup Method F 1407-99.
- ⁴ Lara, J., Roberge, B., Velasquez, A. and Nelisse, H. « Chemical Permeation Test of Commercially Available Gloves Using the ASTM F 1001 Standard », IRSST Rapport R-050, Montreal, QC, Canada, 1991.
- ⁵ Johnson, J.S. et Anderson, K.J., Eds., *Chemical Protective Clothing*, Vol. 1, AIHGA, Akron, 1990.
- ⁶ Forsberg K. et Keith, L. H., *Instant Gloves + CPC Database*, version 2.0, Instant Reference Sources Inc and Digital Liaisons, 1999.
- ⁷ J. Lara, « La résistance des gants aux mélanges de produits chimiques ». IRSST R-104, Montréal, QC, Canada., Juin 1995. Rapport IRSST.
- ⁸ H. Okuno, T. Nishida and T. Uragami, *J. Polymer Sci. Part B, Polym. Phys.* **33**, 299 (1995).
- ⁹ N. Vahdat, H. Taylor and A. Alsayegh, *J. Appl. Polym. Sci.* **44**, 1233 (1992).
- ¹⁰ N. Vahdat, *J. Appl. Polym. Sci.* **50**, 1833 (1993).
- ¹¹ R. L. Mickelsen, M. M. Roder and S. P. Berardinelli, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **47**, 236 (1986).
- ¹² K. Forsberg and S. Faniadis, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **47**, 189 (1986).
- ¹³ A. Abu-Isa, *Rubber Chem. And Techn.* **56**, 135, 169 (1983).
- ¹⁴ G.O. Nelson, B.Y. Lum, G.J. Carlson, G.J. Wong and J.S. Johnson, *Am. Ind. Hyg. Associ. J.* **42**, 217 (1981).
- ¹⁵ F. Suzuki and K. Onazato *J. Applied Polym. Sci.* **27**, 4229 (1982); **28**, 1949 (1983).
- ¹⁶ N.N. Li and R.B. Long, *Progress in Separation and Purification*, Ed. Perry C.J. and Van Oss Ed. Vol. 3 p 153 (1970).
- ¹⁷ R.E. Morris and P.T. Wagner, *Ind. And Eng. Chem.* **49**, 445 (1957).
- ¹⁸ J. L. Perkins and A. D. Tippet, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **46**, 455 (1985).
- ¹⁹ Hansen, C.M. et Hansen, K.M., « Solubility Parameter Prediction of the Barrier Properties of Chemical Protective Clothing », *Performance of Protective Clothing: ASTM STP 989*, S.Z. Mansdorf, R. Sager, et A. P. Nielsen, Eds., American Society for Testing and Materials, 1988, p. 197-208.

- ²⁰ Bhow, A. S., Philpot, E. F., Segers, D. P., Sides, G. D., et Spafford, R. B., « Predicting the Effectiveness of Chemical-Protective Clothing : Model and Test Method Development », EPA/600/S2-86/055, (1986).
- ²¹ Goydan, R., Carrol, T. R., Schwoppe, A. D., et Reid, R. C., « Refinement of a Model to Predict the Chemical Permeation of Protective Clothing Materials », EPA/600/S2-90/028 (1990).
- ²² P. Neogi, Ed., Diffusion in polymers, M. Dekker Inc, New York, 1996.
- ²³ N. Vahdat, H. Taylor and A. Alsayegh, J. Appl. Polym. Sci. **44**, 1233 (1992).
- ²⁴ J. H. Hildebrand and R. L. Scott, « The Solubility of Non-Electrolytes », 3^e éd., Reinhold, New York (1949).
- ²⁵ C. M. Hansen, « The Universality of the Solubility Parameter », IEC Product Research and Development, 8 :2-11 (1968).
- ²⁶ C. M. Hansen, Hansen Solubility Parameters : A User's Handbook, CRC Press, Boca Raton, 2000.
- ²⁷ A. F. M. Barton, *Handbook of Polymer-Liquid Parameters and Solubility Parameters*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.
- ²⁸ Fick, A., Ann. Physik, Leipzig, 170, p. 59, 1855.
- ²⁹ D. Bromwich, Am. Ind. Hyg. Ass. J., **59**, 842 (1998).
- ³⁰ J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler and E. G. de Azwedo, Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 2^e Éd., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1985.
- ³¹ G. Perron, T. N. Banh, L. Pelletier, J. E. Desnoyers and J. Lara, in Performance of Protective Clothing: Issues and Priorities for the 21st Century: Vol. 7, ASTM STP 1386, C. N. Nelson and N. W. Henry, Eds., Am. Soc. for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2000.
- ³² C. M. Hansen, Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, CRC Press, Boca Raton, 2000.
- ³³ Zellers, E. T., Anna, D. H., Sulewski, R. and Wei, X., « Improved Methods for Determination of Hansen's Solubility Parameters and the Estimation of Solvent Uptake for Lightly Crosslinked Polymers », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 82, 2081-2098, 1996.
- ³⁴ N. Vahdat, J. Appl. Polym. Sci. **50**, 1833 (1993).
- ³⁵ J. E. Desnoyers and G. Perron, J. Solution Chem., **26**, 749 (1997).
- ³⁶ A. Maczynski and A. Bok, TRC Data Bases for Chemistry and Engineering Floppy Book on Int. Data Ser.. – Selected Data on Mixtures, version 1998-1, TRC, Texas A&M, College Station, TX, USA.
- ³⁷ R. Y. M. Huang, Ed., Pervaporation Membrane Separation Processes. Elsevier Sci. Publ., The Netherlands, 1991.
- ³⁸ J. Néel, Pervaporation, Génie des procédés de l'École de Nancy, Lavoisier Technique et Documentation, Paris, 1997.

- ³⁹ C. Staudt-Bickel and R. N. Lichtenthaler, Pervaporation Thermodynamic Properties and Selection of Membrane Polymers, *Polymer Sci.* **36**, 1628 (1994).
- ⁴⁰ A. Maczynski and A. Bok, TRC Data Bases for Chemistry and Engineering Floppy Book on Int. Data Ser.. – Selected Data on Mixtures, version 1998-1, TRC, Texas A&M, College Station, TX, USA.
- ⁴¹ DECHEMA e.V., Information Systems and Data Bases, Frankfurt Dortmund Data Bank
- ⁴² R. M. Barrer, Diffusion in and Through Solids, 2nd Ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1951.
- ⁴³ J. Crank and G. S. Park, Diffusion in Polymers, Academic Press, New York, 1968.

APPENDICES

Appendice A : Méthode d'allongement

Nous décrivons dans cette section, l'effet de différents facteurs sur l'allongement dynamique d'un échantillon mis en présence d'un solvant. Ces vérifications sont nécessaires puisque nous avons choisi de suivre la dynamique de l'allongement comme méthode de mesure plutôt que l'approche traditionnelle de gain de poids. Cette méthode a été utilisée pour l'obtention des paramètres de solubilité tridimensionnels de Hansen des matériaux des gants, des coefficients de diffusion (D) et pour estimer la résistance des matériaux aux solvants purs et des mélanges de solvants.

Effet de la nature des solvants. La solubilisation d'un solvant dans une membrane polymérique se traduit par un gonflement tridimensionnel du polymère. Dans cette étude nous avons mesuré la déformation d'un pièce de gant en fonction du temps (déformation dynamique). La figure A1 présente un exemple de résultats obtenus par l'allongement dynamique d'une bande de butyle 878 en contact avec des alcanes (HEX, HEPT et DEC). Cette figure montre que le changement de longueur en fonction du temps est similaire pour les trois solvants mais diffère par la vitesse pour atteindre la valeur d'équilibre. La pente de la variation de la longueur en fonction du temps est reliée à D , tel que nous l'avons décrit dans la section 4 du rapport. Cette méthode permet aussi de déduire la solubilité du solvant dans le polymère si toutes les dimensions et les masses de la membrane sont notées au début de l'expérience, une fois imbibée de solvant au maximum de gonflement et après le séchage de la bande. Cette méthode permet de suivre le processus de diffusion du solvant dans la membrane mais ne donne pas d'information sur la perméation. Toutefois, cette méthode nous permet d'obtenir D à partir duquel on peut calculer le temps de claquage t_C . On peut aussi calculer le taux de perméation τ_P à partir de D et de la solubilité.

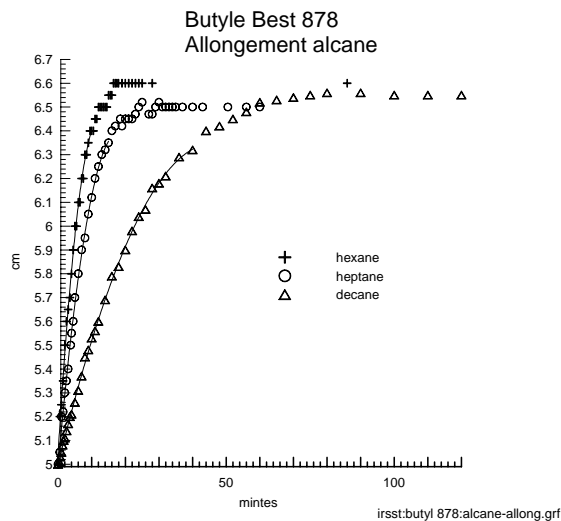


Figure A1 : Effet du solvant sur l'allongement

Effet de l'épaisseur de la membrane. Nous avons caractérisé l'effet de l'épaisseur des matériaux ayant la même formulation. Nous avons utilisé du néoprène de la compagnie Fairprene de trois épaisseurs, 0,48mm, 0,80mm et 1,54mm. Ce matériau contient environ 15% d'additifs qui interfèrent dans le processus de diffusion des solvants. Les résultats obtenus par la méthode

d'allongement démontrent que la déformation totale qu'atteint une pièce rectangulaire de 50 mm de long immergé dans un solvant est identique pour les trois épaisseurs de néoprène. La Figure A2 montre la déformation dynamique pour deux épaisseur de néoprène, 0,37 et 1,53 mm, avec le THF. Dans cette figure on peut voir que l'épaisseur a un effet très important sur le taux de déformation; le taux de déformation du néoprène 0,37 mm d'épaisseur est beaucoup plus élevé que celui du néoprène de 1,57 mm d'épaisseur.

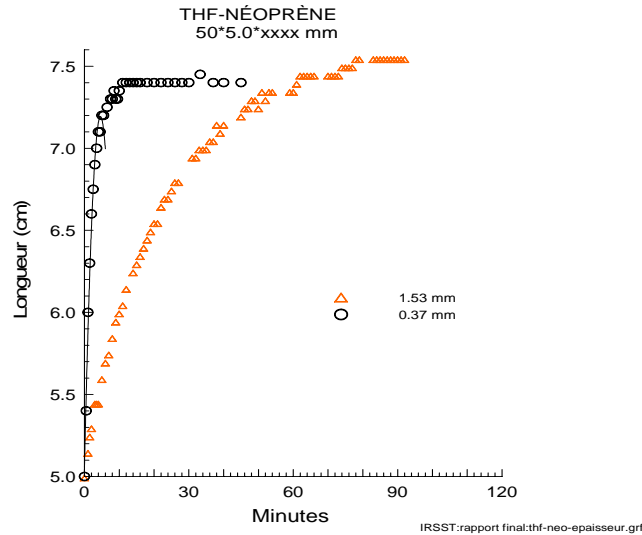


Figure A2 : Effet de l'épaisseur de la membrane

Effet de la température d'ébullition du solvant. La température d'ébullition du solvant n'influence pas le processus de gonflement tel qu'illustré par la figure A3 pour les deux solvants choisis : l'AcPh et le pDIOX. Nous avons regroupé quelques propriétés de ces deux solvants au tableau A1. Nous constatons que la variation de l'allongement en fonction du temps est similaire pour ces deux solvants dans le néoprène Fairprene de 0.4 mm d'épaisseur malgré la différence des températures d'ébullition de ces deux solvants. Ceci illustre que le processus d'allongement est surtout relié au processus de solubilisation.

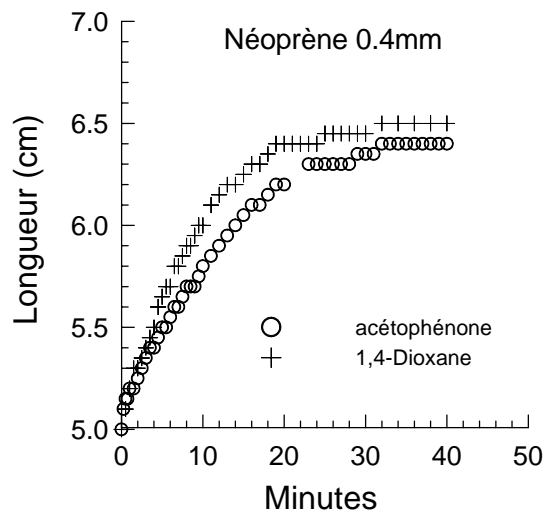


Figure A3: Effet de la température d'ébullition

Tableau A1 : Quelques propriétés de deux solvants purs :

Solvants	T _{éb}	Viscosité	Tension de vapeur	V _m	Paramètre Hansen		
	°C				mPa s	KPa	cm ³ mol ⁻¹
Acétophénone	202	1,68	0,049	116,9	19,6	8,6	3,7
1,4-Dioxane	101,5	1,18	4,95	85,2	19,0	1,8	7,4

Effets des additifs. L'introduction d'additifs dans la fabrication des gants commerciaux est utilisée pour augmenter la résistance à la dégradation (thermique, UV, etc.), pour aider au processus de mise un forme du matériau ou pour améliorer la résistance mécanique des matériaux. Pour déterminer l'effet des additifs sur les propriétés des matériaux, ils ont été extraits par trempage d'un échantillon dans un solvant pendant quelques jours. Après séchage de l'échantillon, on a découpé une pièce ayant les dimensions standards utilisées pour ce test, soit 50mm de longueur et 4mm de largeur. Généralement, l'extraction des additifs se traduit aussi par une coloration du solvant. Nous avons alors caractérisé l'effet d'additifs sur la courbe d'allongement dynamique avec une membrane en néoprène Fairprene de 0,40 mm d'épaisseur. Les figures A4a et A4b illustrent deux courbes d'allongement obtenues avec une membrane de néoprène avec additifs et une autre sans additifs, en contact avec de l'AC et du cHEX. On remarque que la courbe d'allongement dynamique de la membrane avec des additifs passe par un maximum et se stabilise à une longueur plus faible. Par contre, la courbe d'allongement dynamique du néoprène sans additifs atteint alors un plateau sans rétrécir. Il est intéressant de constater que le lissage des deux courbes montre que les pentes initiales de l'allongement sont similaires pour l'AC mais très différentes pour le cHEX. Ceci indique que le processus de diffusion dans la membrane (et aussi d'extraction d'additifs) est fonction du solvant et des additifs présents dans les gants. La valeur de D calculée à partir des données d'élongation, tient compte de la présence d'additifs dans les matériaux.

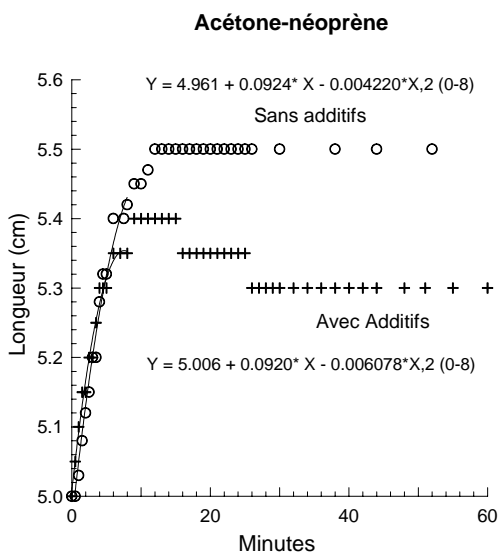


Figure A4a: Effet des additifs sur l'allongement.

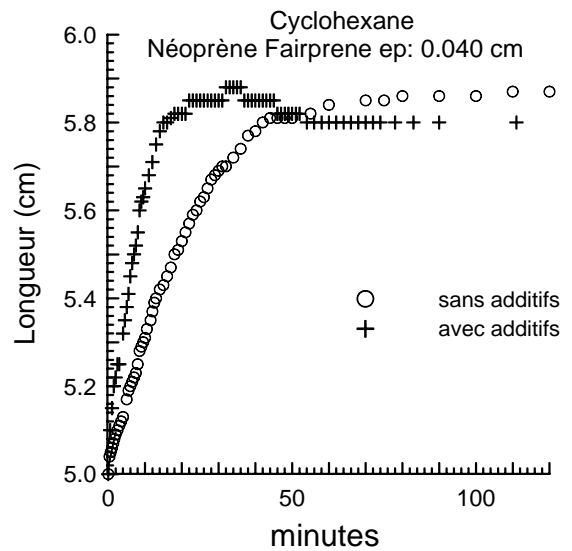


Figure A4b : Effet des additifs sur l'allongement

Reproductibilité des mesures d'allongements. Une pièce de néoprène Fairprene en présence d'AC s'allonge rapidement pendant ~15 minutes, mais son gonflement est relativement faible, ~10%. Ce système a été utilisé pour vérifier la reproductibilité des mesures entre différents expérimentateurs et les résultats sont présentés à la figure A5. Les courbes illustrées sont celles obtenues par trois personnes différentes et l'on constate que la reproductibilité des résultats est très bonne, signe que la technique est simple et se maîtrise rapidement.

La méthode d'allongement nous permet de déduire une valeur associée au t_C qui s'insère dans les limites obtenues par les autres méthodes. Cette approche a été expliquée en détail dans un article que nous avons publié précédemment³¹. La valeur obtenue sera toujours inférieure à celle des autres méthodes.

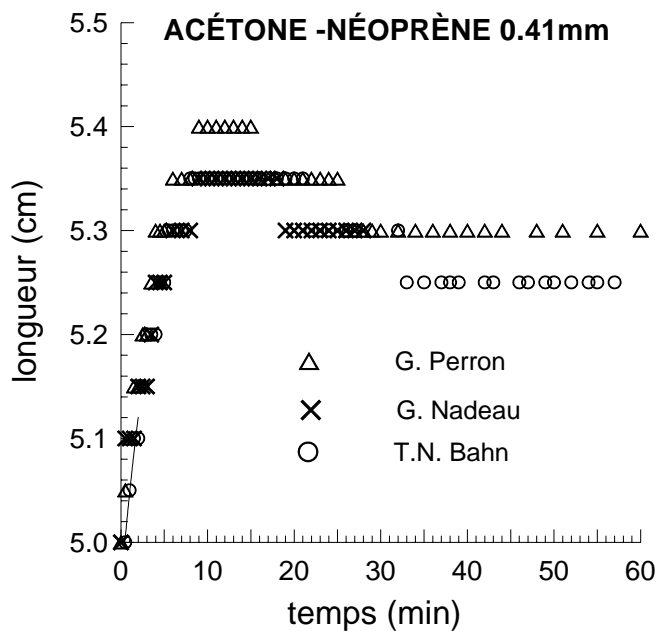


Figure A6 : Reproductibilité des mesures en fonction des expérimentateurs.

Appendice B : Méthode volumétrique

La description de la méthode est présentée à la section 3.3 du rapport. Dans cet appendice nous allons présenter des données sur la stabilité et reproductibilité de la technique.

La figure B1 présente des courbes correspondant à différents tests effectués avec des couples solvant/polymère dont les données dans littérature rapportent des temps de claquage supérieurs à 480 minutes. Les losanges noirs représentent un essai à blanc étalé sur plusieurs jours pour le pDIOX avec une membrane d'aluminium plastifiée. La stabilité du système nous indique une variation de $9.4 \cdot 10^{-7}$ g/min/cm² établie sur une période de 16 jours. La figure B1 illustre seulement la partie de la courbe équivalente à une journée normale de travail. On observe une variation similaire avec plusieurs autres solvants reconnus pour n'avoir aucune interaction avec certains polymères. Quelques exemples de valeurs de τ_p mesurées entre 100 et 400 minutes et entre 500 minutes et plus, sont données au tableau B1. Les pentes établies pour l'AcPh avec une membrane de butyle Best 878 montre un taux légèrement supérieur à celui de la membrane de métal plastifié. Le NB avec le butyle montre un τ_p du même ordre de grandeur que l'essai à blanc.

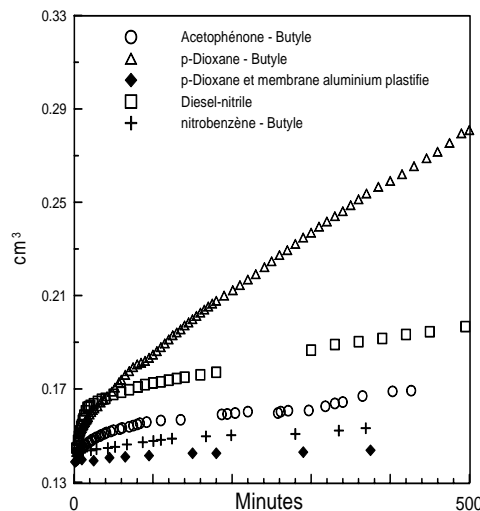


Figure B1 : Stabilité de la méthode volumétrique en fonction du temps.

Tableau B1 : Exemples des taux de perméation obtenus par la méthode volumétrique à différents intervalles de temps (entre 100 et 400 minutes et 500 et 12000 minutes).

Solvants	Membranes	$\tau_{p,v}$ $10^6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$\tau_{p,v}$ $10^6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
1,4-Dioxane	Aluminium Plastifié	1,6 (100-400)	1,0 (500-12000)
Nitrobenzène	Butyle 878	3,1 (100-400)	
Acétophénone	Butyle 878	5,0 (100-400)	
Diesel	Nitrile Ansell-Edmont	11,3 (100-400)	2,8 (1500-7700)
1,4-Dioxane	Butyle 878	64,7 (100-400)	17,9 (3500-8800)

Les résultats des tests faits avec la méthode ASTM F-739 et rapportés dans les bases des données démontrent que les gants de nitrile offrent une bonne protection pour la manipulation du diesel pour une période supérieure à 480 minutes. On peut alors attribuer la variation rapide du volume en fonction du temps ($\partial v/\partial t$) dans les 20 premières minutes, observée dans la courbe représentée par des carrés à la figure B1, à un phénomène de stress induit lors de la fabrication du gant qui s'annihilerait au contact avec le solvant. La variation $\partial v/\partial t$ atteint un régime constant quatre fois plus faible après 1500 minutes.

La courbe correspondant à la variation du volume de pDIOX avec la membrane de butyle est illustrée à la figure B1 par des triangles. On remarque que le taux de diffusion du pDIOX dans ce matériau est le plus important de tous ceux rapportés dans la figure. On ne rapporte pas de valeurs de t_c pour ce système dans les données de la littérature pour une période de 480 minutes. Ce système atteint un taux de perméation constant 3.5 plus petit après 3500 minutes mais supérieures aux autres exemples rapportés au tableau B1.

Considérant tous les essais effectués sur plusieurs systèmes, la méthode volumétrique montre une stabilité dans le temps équivalente à $1 \mu\text{g min}^{-1}\text{cm}^{-2}$. Cette méthode peut s'appliquer à des systèmes dont la perméation peut s'étaler sur plusieurs jours. La technique permet de mesurer la diffusion de solvants peu volatils dont la perméation n'est pas détectable par des méthodes de perméation standards.

Appendice C : Coefficients de diffusion

On a présenté au chapitre 4, l'approche ainsi que les équations qui permettent d'obtenir le coefficient D à partir des mesures d'allongement dynamique. Dans cet appendice, on explique la façon de calculer les coefficients de diffusion à partir des données expérimentales. L'équation suivante déduite des lois de Fick, fut proposée par Barrer⁴² et Crank⁴³ pour décrire le processus d'absorption du solvant par une membrane de géométrie rectangulaire avec un D constant :

$$C1 \quad \frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} (\exp(-D(2m+1)^2 \pi^2 t e^2))$$

M_t et M_∞ sont la masse à un temps t et la masse à un temps infini.

Notre approche a été de substituer le gain de poids en fonction du temps d'une membrane qui absorbe du solvant par une mesure de la variation de longueur d'un échantillon qui trempe dans un solvant. Cette approche est plus simple à mettre en œuvre. La littérature rapporte principalement des mesures de gain de poids. Nous n'avons pas trouvé des travaux de recherche citant la détermination de D par une mesure directe de l'allongement en fonction du temps. Un article fait référence à la variation du gonflement à l'équilibre en fonction de la composition du mélange de solvants par le gain de longueur pour des mélanges eau/alcool³⁹.

Le terme exponentiel de l'équation C1 décroît rapidement avec m . Si on définit une demi-vie telle que $t = t_{1/2}$ lorsque $L_t/L_\infty = 0,5$, alors on obtient l'approximation suivante :

$$C2 \quad \frac{1}{2} \cong 1 - \frac{8}{\pi} \exp\left(-\frac{D\pi^2}{e^2} t_{1/2}\right)$$

Le D moyen se calcule à partir du graphique de L_t/L_∞ versus $t^{0,5}$ lorsque $L_t/L_\infty = 1/2$ par la relation suivante:

$$C3 \quad D \approx \frac{0,04919e^2}{t_{1/2}}$$

On déduit aussi une valeur de D de la pente initial de la variation de L_t/L_∞ en fonction de $t^{0,5}$. Cette valeur de D est calculée à partir de l'approximation suivante :

$$C4 \quad D \approx \frac{\text{pente}^2 \cdot e^2 \cdot \pi}{16 \cdot 60}$$

Ces équations s'appliquent pour les cas où la diffusion est indépendante de la concentration. Notre but était d'avoir l'information la plus pertinente le plus rapidement possible afin de vérifier le modèle de prévision. On a appliqué cette approche à tous les solvants et mélanges de solvants

qu'ils soient fickiens ou non.

Dans la méthodologie d'allongement dynamique, nous mesurons la masse de la pièce de matériau avant l'expérience, à la fin du gonflement et après le séchage. La première vérification a été de comparer les courbes d'allongement et de gain de poids mettant en présence le même solvant et la même membrane pour deux systèmes. Les deux exemples sont l'AC avec le néoprène Ansell-Edmont 29-865 et EtAc avec le nitrile Ansell-Edmont 37-145. Ces deux systèmes sont des exemples de processus de gonflement relativement rapides. Le gain de poids est mesuré avec une bande qui trempe pendant différents intervalles de temps. On retire la pièce du matériau qui est trempée dans le solvant après un intervalle de temps, on éponge le surplus de solvant avec un papier absorbant et on la pèse. Puisque la diffusion est très rapide, nous avons dû analyser la courbe de la perte de poids en fonction du temps de l'échantillon épongé afin d'extraire le poids qui correspond aux différents temps de trempage. Le solvant qui mouille la surface du matériau continue de pénétrer dans l'échantillon entre le laps de temps où l'on retire du réservoir et on enlève le surplus de solvant à la surface. Cet effet est important dans les premières minutes des expériences. L'échantillon est séché à poids constant et on recommence l'expérience avec un nouveau temps de trempage. L'utilisation d'un seul échantillon pour toutes les expériences de gain de poids et d'allongement assure une homogénéité des résultats. Ceci est possible pour des matériaux qui ne sont pas dégradés chimiquement par les solvants.

Nous avons vérifié préalablement que la courbe d'allongement était reproductible sur plusieurs essais pour le même couple solvant - matériau. Les courbes obtenues pour le gain de gain poids et d'allongement des couples EtAc-nitrile et AC-néoprène sont comparées à la figure C1 et C2 sous la forme de $(Y_t - Y_0) / (Y_\infty - Y_0)$. Les symboles Y s'appliquent aux propriétés mesurées par différents méthodes, soit l'allongement, les changements des poids, etc. En cours de projet, le montage de la méthode d'allongement et de la mesure de la valeur d'allongement a été continuellement amélioré en fonction des difficultés rencontrées. Nous mesurons maintenant l'allongement avec une résolution de $\pm 0,02$ cm.

Acétate d'éthyle-Nitrile 37-145
Diffusion Épaisseur: 0.027 cm

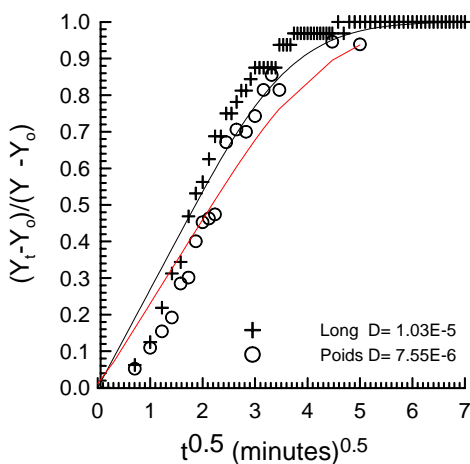


Figure C1 : Comparaison des résultats de gain de poids et d'allongement pour le nitrile et l'acétate d'éthyle.

Acétone - Néoprène 29-865
Diffusion Épaisseur 0.044cm

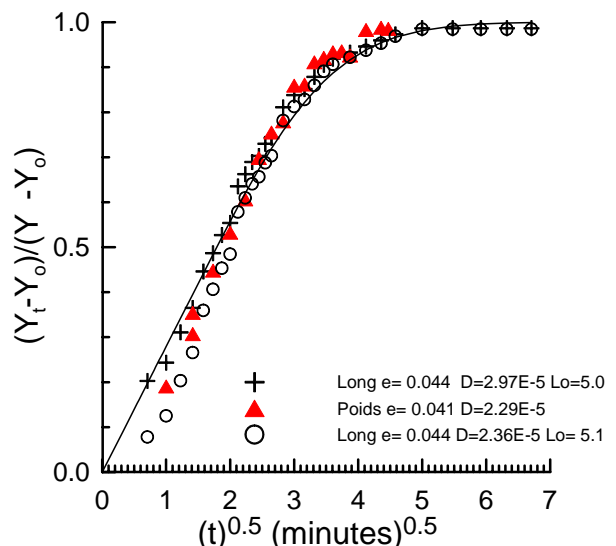


Figure C2 : Comparaison des résultats de gain de poids et d'allongement pour le néoprène et l'acétone

Ces deux exemples mettent en évidence les deux points suivants :

- La mesure d'allongement reproduit la courbe de gain de poids à l'intérieur des incertitudes expérimentales des deux techniques. Le corollaire est que la courbe de gain de poids est prévisible à partir des valeurs d'allongement en fonction du temps si on connaît la différence de masse entre la membrane sèche et celle saturée de solvant.
- Les valeurs de D extraits par ces deux techniques, soit de l'allongement dynamique et de changement de poids, sont équivalentes si on tient compte de l'erreur expérimentale. D est une valeur moyenne opérationnelle tel que reproduit par les courbes en trait plein calculé par l'équation C1. La courbe croise les résultats expérimentaux à la valeur de 0,5, tel que montré aux figures C1 et C2.

Les valeurs de D rapportées dans tous les tableaux correspondent à ce traitement des résultats expérimentaux. La forme de courbe en S est une forme régulièrement rencontrée pour beaucoup de membranes commerciales.

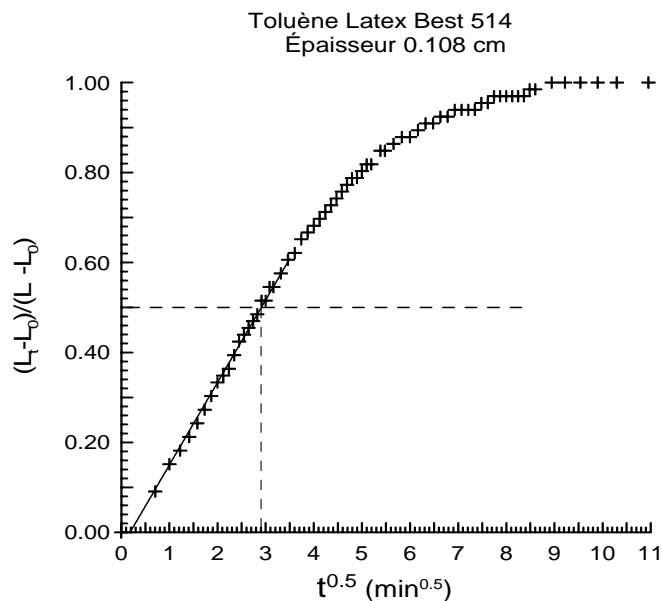


Figure C3 : Courbe d'allongement dynamique relatif (L_t/L_∞) en fonction de $t^{0.5}$ du latex en présence de toluène.

Méthodes de calcul de D . Ici nous décrivons les différentes méthodes utilisées pour l'obtention de valeurs de D . Le premier exemple qui est présenté à la figure C3 montre le résultat du traitement des mesures d'allongement d'une pièce rectangulaire d'un gant en latex de Best modèle 514 avec du toluène. Ce matériel contient environ 1% d'additifs. La forme de la courbe L_t/L_∞ illustre un comportement typique d'une diffusion fickienne, la pente initiale est linéaire jusqu'à une valeur de 0,7 et l'extrapolation passe près de zéro. Au Tableau C1 on retrouve les résultats des calculs de D selon les différentes méthodes de calcul utilisées. Une méthode est celle de calculer D à partir du demi temps de déformation en utilisant l'équation C3. De plus, nous avons utilisé deux autres approches pour calculer les valeurs de D à partir des données de la

déformation du matériau en fonction du temps, l'une où l'on force le passage de la courbe par l'origine et l'autre où l'on considère seulement les valeurs expérimentaux. On constate que les D calculés sont identiques pour les trois méthodes de calcul à l'intérieur de l'erreur expérimentale. Tous les résultats obtenus pour le latex sont de type fickien. Ceci n'est pas le cas pour tous les solvants, mélanges de solvants avec d'autres matériaux de gants.

Tableau C1 : Coefficient de diffusion du toluène dans du latex et du néoprène.

		Épaisseur mm	D $10^7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Latex Best 514			
$T_{1/2}$		1,08	11,4
Pente initiale			
Avec l'origine	0.175* X - 0.022 (0-2.5) 0.183* X - 0.033 (0-3.5)		11,7 12,8
Sans l'origine	0.186* X - 0.044 (0.1-2.5) 0.189* X - 0.049 (0.1-3.5)		13,3 13,6
Néoprène Fairprene		0,40	
$T_{1/2}$			4,28
Pente initiale			
Avec l'origine	0.330* X - 0.0945 (0-2)		5,70
Sans l'origine	0.395 * X - 0.191(0.1-2)		8,17
Néoprène Fairprene		1,51	
$T_{1/2}$			7,69
Pente initiale			
Avec l'origine	0.0958 * X - 0.061 (0-3.8)		6,85
Sans l'origine	0.103* X - 0.081 (0.1-3.8)		7,92

Le deuxième exemple montre les courbes obtenues pour deux épaisseurs d'une membrane de néoprène Fairprene trempée dans le TOL, figure C4. Les additifs de cette membrane ont été extraits préalablement par trempage dans HEX et séchage à poids constant. La perte de poids observée correspond à ~12-13% d'additifs. Ce système n'a pas la signature d'une courbe fickienne, le lissage de la section linéaire des valeurs expérimentales n'extrapole pas à zéro comme dans le cas présenté à la figure C3. Cet effet est en apparence plus marqué pour la membrane la plus mince. Dans ce cas, les valeurs de D calculées à partir de la pente initiale sont différentes de celles obtenues à partir du $t_{1/2}$, tel que montré au tableau C1. La différence est moins importante pour la membrane la plus épaisse. On note que les valeurs de D obtenues pour les néoprènes de 0,40 et 1,51 mm d'épaisseur à partir de la méthode du $t_{1/2}$, diffèrent, soit 4,3 et 7,7 $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, alors que D devrait être indépendant de l'épaisseur. Cependant, les valeurs de D calculées par la méthode de la pente initiale sans les données à l'origine, sont équivalentes et environ deux fois celles obtenus à partir de $t_{1/2}$.

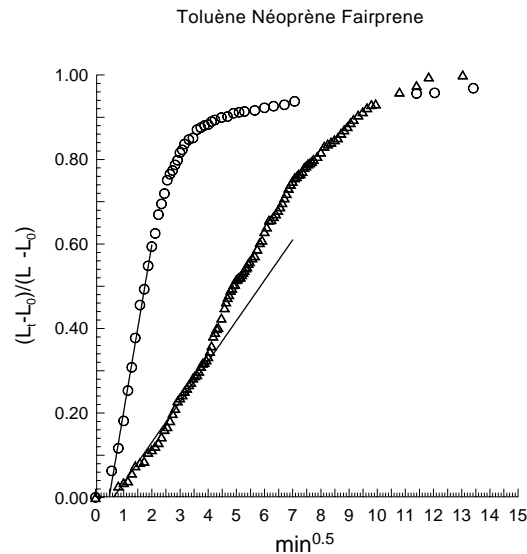


Figure C4 : Courbe de L_t/L_∞ du néoprène Fairprene en fonction de la racine carrée du temps en présence de toluène. Épaisseur de 0,40 mm (cercle) et de 1,51 mm (triangle)

La question qui se pose est :

Le D calculé par la méthode d'allongement dynamique est-il comparable à celui obtenu par les méthodes standards basées sur la diffusion dans la direction de l'épaisseur?

Une des méthodes utilisées pour obtenir le coefficient D est celle de perméation ASTM F739. Cette méthode détecte les vapeurs de solvant qui traversent une membrane dont l'une des surfaces est exposée au pénétrant. Des tests de perméation avec du néoprène Fairprene de trois épaisseurs, 0,40, 0,78 et 1,51 mm avec le TOL et le HEX ont été réalisées à l'IRSST. À partir de ces mesures, les coefficients D ont été déterminés par la méthode du time-lag. Ces valeurs ont été comparées avec celles obtenues par la méthode d'allongement dynamique sur un large domaine de temps, soit de 6 à 800 minutes.

La solution de l'équation de Fick pour le transport des vapeurs de solvant à travers une membrane, tenant compte des conditions limites, permet d'extraire D à partir de la relation suivante

$$C5 \quad \frac{Q(t)}{ec} = \frac{Dt}{e^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \exp\left[\frac{-Dm^2\pi^2t}{e^2}\right]$$

Q est le flux de vapeur cumulatif au temps t , c étant la concentration du pénétrant dans la couche membranaire en amont en équilibre avec le liquide.

$$C6 \quad Q(t) = \frac{Dc}{e} \left[t - \frac{e^2}{6D} \right]$$

Dans la mesure où D ne dépend pas de la concentration du perméant, la courbe Q vs t tend vers une droite dont la pente est le τ_p et l'abscisse à l'origine est le t_l (time-lag) deux quantités reliées à D . On calcule D à partir des deux relations suivantes

$$C7 \quad D = \frac{e^2}{6 \cdot t_l \cdot 60} \quad D = \frac{\text{pente} \cdot e}{c \cdot 60}$$

Toluène

La méthode du time-lag permet de calculer directement D alors que pour l'obtenir à partir de τ_p implique la détermination de la solubilité du solvant dans le polymère (S_V). La figure C5 montre la courbe obtenue pour le TOL avec une membrane de néoprène d'une épaisseur de 1,51 mm. La solubilité a été déterminée sur trois échantillons à poids trempé constant. Les résultats obtenus pour le toluène et le cHEX sont comparés au tableau C2 pour les différentes méthodes utilisées.

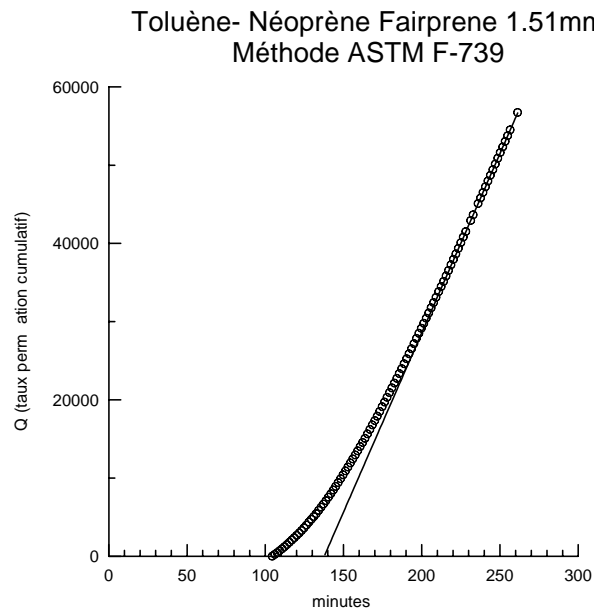


Figure C5: Exemple de courbe du taux cumulatif ASTM F-739 appliqué pour la méthode du time-lag.

On constate que les valeurs de D obtenues pour TOL et cHEX par la méthode du time-lag sont indépendantes de l'épaisseur du matériel. De plus, D déduit de τ_p et de S_V pour le TOL est cohérent avec celui du time-lag pour les trois épaisseurs de membranes. La valeur moyenne de D est de $4.5 \pm 0.8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour l'ensemble de ces mesures.

Les résultats présentés au tableau C2 démontrent les valeurs de D déduit du $t_{1/2}$ obtenue par la méthode d'allongement, est cohérent avec les résultats obtenus par la méthode du time-lag et de perméation pour les deux épaisseurs minces de néoprène, $4,8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Cependant, cette valeur est plus élevée pour le néoprène le plus épais, $7,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. On peut conclure que dans un processus de gonflement rapide, la méthode du $t_{1/2}$ basée sur les mesures d'allongement donne

des valeurs de D comparables à celles obtenues par les méthodes standards de perméation.

Cyclohexane

Les valeurs de D pour CHEX avec le néoprène, est environ 10 fois plus faible que celles obtenues pour TOL. Tel qu'observé pour le TOL, les courbes de L_t/L_∞ ne sont pas fickiennes. On remarque que les D calculés selon les différentes approches ne sont pas aussi cohérents que ceux du TOL. La méthode du time-lag donne un D moyen de $0,54 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour les deux néoprènes d'épaisseurs plus faibles et de $0,69 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour le néoprène de 1,51 mm d'épaisseur. La valeur de D calculée à partir du τ_P mesuré par la méthode ASTM F739 et de S_V , donne une valeur moyenne de $0,87 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Les valeurs de $\tau_{P,A}$ sont inférieures à $150 \text{ ug cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$, ceci pourrait se traduire par une erreur plus grande sur la détermination du D. Tous ces résultats ne sont pas aussi cohérents que ceux obtenus pour le TOL. On aurait dû observer une meilleure cohérence des résultats pour le CHEX avec la membrane la plus mince puisque sa valeur de tl, 76 minutes, est inférieure à celui du TOL pour la membrane la plus épaisse, 137 minutes.

Le D calculé par la méthode du demi-temps sur les mesures d'allongement donne une valeur moyenne de $0,92 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour les deux épaisseurs plus minces et de $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour la membrane de 1,51 mm. Les valeurs de D calculés à partir de la pente initiale sont inférieures à celles calculées par la méthode de $t_{1/2}$. Les valeurs déduites de la pente initiale sont du même ordre de grandeur que celles calculées par la méthode du time-lag, mais elles ne sont pas indépendantes de l'épaisseur. Elles varient entre $0,28$ et $0,72 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Ces valeurs sont très dépendantes du domaine de temps sélectionné pour calculer la pente.

Afin de contourner le problème de choisir subjectivement le nombre de points pour calculer le D à partir de la pente initiale, nous avons opté par une méthode d'analyse alternative. En effet, nous avons remarqué que le graphique de la courbe $(L_t/L_\infty)/t^{0.5}$ en fonction du temps avait toujours la même forme, figure C6. La courbe passe par un maximum.

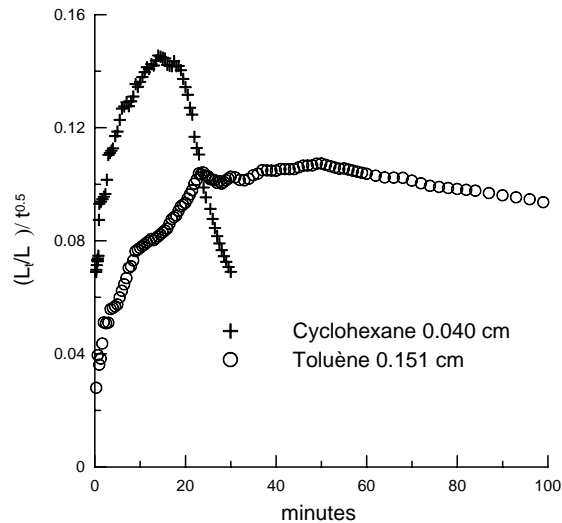


Figure C6: Courbe de $(L_t/L_\infty)/t^{0.5}$ en fonction du temps pour le néoprène en présence de toluène et de cyclohexane

- Si on fait la moyenne de toutes les valeurs à partir du début jusqu'au maximum de cette courbe, on obtient une valeur de D équivalent à la pente initiale. Cette approche permet alors d'appliquer une moyenne statistique sur les valeurs.

Les valeurs calculées suivant cette approche, apparaissent dans le tableau C2 sous le nom de moyenne. Cette procédure est une approche technique qui permet d'extraire un D équivalent à la diffusion initiale d'une courbe non-fickienne.

En conclusion, les D obtenus par la méthode d'allongement et des mesures de perméation couplés à la solubilité sont des coefficients qui sont comparables à ceux obtenus par d'autres méthodes. L'avantage de la méthode d'allongement dynamique est qu'elle permet de caractériser les propriétés des matériaux par rapport à tous les liquides indépendamment de la tension de vapeur de ceux-ci. On mesure aussi la solubilité du liquide dans le polymère qui, combiné à D , permet de déduire le τ_p de liquides qui ne sont pas volatiles. On peut aussi estimer une valeur de t_c . D'un point de vue de l'hygiéniste œuvrant dans les milieux industriels, cela aurait l'avantage de surestimer les paramètres plutôt que de les sous-estimer. Nous avons utilisé cette approche pour étudier un ensemble de paramètres en vue d'établir un modèle de prévision de la protection de gants commerciaux contre les mélanges de solvants. De plus, nous avons validé la méthode d'allongement avec des mélanges industriels pour lesquels il est difficile d'obtenir de l'information sur sa composition.

L'avantage de l'approche peut se résumer comme suit;

- une meilleure cohérence des résultats
- une meilleure indépendance de l'épaisseur des matériaux
- une valeur de D équivalente à celle calculée par la méthode du time-lag.

Tableau C2 : Coefficients de diffusion calculés à partir de différentes méthodes.

Solvant/Matériel	Méthode	Épaisseur mm	τ_p ug cm ⁻² min ⁻¹	D 10 ⁷ cm ² s ⁻¹	tl min.	S _p g/g	S _v g/cm ³
Néoprène Sans additif							
<i>Toluène</i>						1,49	2,27
	ASTM F-739 Time-lag (IRSST)	0,38 0,71 1,50		3,73 3,81 4,55	10,8 36,8 137,4		
	ASTM F-739 Perméation (IRSST)	0,38 0,71 1,50	1581 1077 459	4,41 5,61 5,08			
	Gonflement t _{1/2}	0,36 0,38 0,71 1,51		4,46 4,33 5,49 7,69			
	Pente initiale Sans origine	0,38		5,70 8,17			
	Sans origine	0,71					
	Sans origine moyenne	1,51		6,85 7,92 4,1			
Avec additif							
	Gravimétrie	0,40 0,41 0,42 0,41	1760 1647 1220 1250	5,30 4,86 3,83 4,36			
	Grav time-lag	0,40 0,41 0,42 0,41		6,43 6,96 6,73 6,91	7,26 6,45 7,56 6,76		
	ASTM F-739 (IRSST)	0,37	1640	4,46			
	Time-lag (IRSST)			5,08	7,50		
	Volumétrie	0,40 0,41	1626 1032	5,04 5,86			
	Gonflement t _{1/2}	0,40 0,40		6,51 6,95 6,63			
	Pente initiale Sans origine			7,01 12,5			
Neoprene Sans additif							
<i>Cyclohexane</i>						0,505	0,754
	ASTM F-739 Perméation	0,38 0,69 1,50 0,37	109 56 25 146	0,92 0,85 0,83 1,20			
	ASTM F-739 Time-lag (IRSST) (INRS)	0,38 0,69 1,50 0,37		0,52 0,55 0,69 0,62	76,6 241,4 907,0		

**Appendice D : Paramètres de perméation des liquides purs
Gant Latex Best Tuff Guard 574 1,0 mm**

	$t_{c,G}$ min	$t_{c,V}$ min	L_R	τ_{GI} min^{-1}	$\tau_{P,G}$ $\text{ug min}^{-1} \text{cm}^{-2}$	$\tau_{P,V}$ $\text{ug min}^{-1} \text{cm}^{-2}$	S_p g/g	S_v g/cm ³	D_s $10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	D_G $10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	D_V $10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	D_{IG} $10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
Acétone		50	0.06	0.003		101	0.125	0.123	6.8		12.5	
Acétonitrile							0.01	0.01				
Acétophénone	140	130	0.19	0.0034		292	0.680	0.668	0.86		6.36	
Acétate d'éthyle												
Aniline							0.103	0.102				
Acétate de butyl	44	45	0.40	0.032	440	428	1.668	1.639	5.04	4.74	4.05	
Benzène	30	22	0.70	0.104	1230	1390	2.99	2.94	10.1	8.34	8.43	
Benzaldéhyde							1.041	1.023				
Butanol							0.073	0.072				
Butanediol*							0.011	0.011				
Butoxy éthanol							0.283	0.278				
Butyrolactone							0.017	0.017				
Carbone tétrachloride	34	38	0.78	0.10	1800	2640	7.46	7.33	6.97	4.13	5.70	
Carbone disulfide			0.78	0.31			4.85	4.76	18.4			
Chlorobenzene	24	24	0.70	0.11	1090	1490	4.58	4.50	8.58	4.16	5.35	
Chloroforme	22	20	0.79	0.122	2780	3860	5.62	5.52	13.3	10.2	12.1	
Cyclohexane	42	58	0.64	0.07	439	1300	2.09	2.05	5.84	4.07	9.72	
Cyclohexanol*							0.269	0.264				
Cyclohexanone	140		0.488	0.019	145		2.95	2.90	2.05	0.72		
Crésol							0.218	0.214				
Décane												
Diacétone alcohol							0.14	0.14				
Dichlorobenzene	52	61	0.68	0.076	166	1380	5.30	5.20	4.60	0.56	4.65	4.63
Dichloroéthane	34	40	0.40	0.044	633	1210	2.11	2.07	6.51	5.50	10.4	
Dichlorométhane	14	13	0.61	0.12	2721	3250	3.62	3.56	14.5	14.8	16.0	14.7
Diméthylformamide							0.098	0.097				
Dimethylsulfoxide							0.11	0.11				
Dioxane-p							1.07	1.05				
Di(propylene glycol)*							0.01	0.01				
Ethanolamine							0.02	0.02				
Ether diéthylique	14	12	0.44	0.098	1250	1070	1.15	1.13	16.4	19.7	13.7	13.5
Ether diisopropylique												
Ethoxyéthanol							0.07	0.06				
Ethylenglycol							0.01	0.01				
Glycérine*							0.03	0.03				
Heptane												
Hexane	31	19	0.49	0.088	665	974	1.07	1.05	11.3	12.9	14.5	9.87
Isophorone							1.47	1.44				
Isopropanol							0.03	0.03				
4-Méthyl-2-pentanone							1.09	1.06				
Méthyl-2-pyrrolidone							0.20	0.20				
Méthanol							0.03	0.03				
Méthoxyéthanol							0.05	0.05				
Nitrobenzene							0.99	0.97				
Nitrométhane							0.02	0.02				
Nitropropane							0.23	0.22				
i-Propylether												
Propylène carbonate							0.00	0.00				
Tétrachloroéthane	92		0.72	0.05	369		7.36	7.23	2.96	1.03		
Tétrachloroéthylène	34	31	0.78	0.078	1589	2665	7.38	7.25	6.90	4.46	6.37	
Tétrahydrofuranne	29	21	0.68	0.094	1520	1880	3.20	3.14	11.1	9.36	10.4	9.22
Toluène	22	24	0.66	0.098	1407	1628	3.31	3.25	11.5 11.8 13.3	7.12 7.53	8.29	10.2 9.26

Trichloroéthylène	15	15	0.88	0.12	3570	4330	6.14	6.03	9.88	11.3	12.8	
Trichloroéthane	53	45	0.72	0.064	1140	1710	4.91	4.82	5.97	4.69	5.85	
Tétralin	102		0.69	0.048	37		4.01	3.93	2.69	0.16		2.60 2.38
Xylène	28	26	0.65	0.082	665	1220	3.38	3.32	8.25	3.64	6.02	

Gant butyle Best 878, 0,78 mm

	$t_{C,G}$ min	$t_{C,V}$ min	L_R	τ_{GI} min ⁻¹	$\tau_{P,G}$ ug cm ⁻² min ⁻¹	$\tau_{P,V}$ ug cm ⁻² min ⁻¹	S_p g/g	S_v g/cm ³	D_S 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹	D_G 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹	D_V 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹
Acétone							0.046				
Acétonitrile							0.010				
Acétophénone							0.106	0.119			
Acétate d'éthyle							0.029				
Aniline							0.024				
Acétate de butyl	175	130	0.13	0.0024	37.2	39.2	0.297	0.305	1.38	1.40	1.39
Benzène	32	26	0.28	0.03	455	430	0.708	0.800	5.82	6.13	5.38
Benzaldéhyde							0.093				
Butanol							0.006				
Butanediol*							0.003				
Butoxy éthanol							0.015				
Butyrolactone							0.003				
Carbone tétrachloride	48	43	0.530	0.024	1070	1330	3.26	3.68	3.10	3.10	3.91
Carbone disulfide	5	5	0.46	0.13	3950	3650	1.43	1.61	33.6	25.7	25.3
Chlorobenzene	28	23	0.34	0.03	659	469	1.59	1.80	5.32	3.91	3.08
Chloroforme	21	15	0.42	0.044	1940	1760	2.29	2.59	7.51	8.00	7.59
Cyclohexane	55	66	0.51	0.024	542	454	1.67	1.88	3.27	3.28	2.89
Cyclohexanol*							0.015				
Cyclohexanone							0.214	0.242			
Crésol							0.014				
Décane			0.342	0.046			1.28	1.45	3.12		
Diacétone alcool							0.048				
Dichlorobenzene	82	53	0.26	0.0086	143	308	1.67	1.89	2.16	0.88	1.82
Dichloroéthane	98	80	0.07	0.0028	86	87	0.295	0.325	2.59	2.68	2.99
Dichlorométhane	23	23-26	0.26	0.028	805	579-642	0.917	1.04	7.95	8.99	7.72
Diméthylformamide							0.036				
Dimethylsulfoxide							0.216				
Dioxane-p		~1400	0.042	0.000008		0.89	0.234	0.264	0.28		0.19
Di(propylene glycol)*							0.005				
Ethanolamine							0.005				
Ether diéthylique	23	16	0.17	0.026	462	416	0.354	0.400	9.97	15.1	11.4
Ether diisopropylique	46	45	0.21	0.0108	243	202	0.579	0.649	3.77	3.99	3.47
Ethoxyéthanol							0.033				
Ethylenglycol							0.002				
Glycérine*							0.001				
Heptane	27	29	0.366	0.024	683	1027	1.22	1.38	6.4;4.6	5.78	9.55
Hexane	19	12	0.36	0.048	822	783	0.778	0.892	8.84	11.1	10.1
Isophorone							0.070				
Isopropanol							0.004				
4-Méthyl-2-pentanone							0.186	0.210			
Méthyl-2-pyrrolidone							0.032				
Méthanol							0.009				
Méthoxyéthanol							0.016				
Nitrobenzene							0.053				
Nitrométhane							0.007				
Nitropropane							0.016				
i-Propylether	45	46	0.25	0.011	286-184	207	0.582	0.658	3.77	4.4;3.0	4.87
Propylène carbonate							0.003				
Tétrachloroéthane	180	165	0.22	0.0036	136	111	1.25	1.41	1.14	1.18	0.94
Tétrachloroéthylène	24	23	0.5	0.0378	1650	1370	3.65	4.13	5.09	4.46	3.87
Tétrahydrofuranne	32	21	0.38	0.03	751	702	1.21	1.36	6.02	6.72	5.94
Toluène	22	20	0.36	0.03	809	574	1.21	1.36	5.99	6.35	4.43
Trichloroéthylène	13	11.5	0.5	0.064	2850	2540	3.48	3.94	8.95	8.32	7.41
Trichloroéthane	62	68	0.44	0.0186	800	526	2.33	2.63	3.03	3.55	2.47
Tétralin		106	0.4	0.0086		394	1.73	1.95	1.43		2.39
Xylène	36	25	0.4	0.028	498	623	1.46	1.65	5.45	3.52	3.90

Gant néoprène Best 723 0,48mm

	$t_{C,G}$ min	$t_{C,V}$ min	L_R	τ_{GI} min ⁻¹	$\tau_{P,G}$ ug cm ⁻² min ⁻¹	$\tau_{P,V}$ ug cm ⁻² min ⁻¹	S_p g/g	S_v g/cm ³	D_S 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹	D_G 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹	D_V 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹
Acétone			0.10	0.0153			0.286	0.319	5.35		
Acétonitrile			0.02				0.065	0.073			
Acétophénone			0.48				1.67	1.87			
Acétate d'éthyle			0.25				1.04	1.16			
Aniline			0.17				0.669	0.747			
Acétate de butyl	15		0.40	0.0425	609		1.42	1.58	2.09	3.73	
Benzène	7		0.67	0.102	2243		2.74	3.07	3.36	6.94	
Benzaldéhyde	20		0.44	0.035	94		1.80	2.01	1.44	0.43	
Butanol			0.02				0.098	0.109			
Butanediol*			0.0				0.079	0.088			
Butoxy éthanol			0.066				0.220	0.245			
Butyrolactone			0.048				0.135	0.150			
Carbone tétrachloride			0.80				6.00	6.70			
Carbone disulfide	1.4		0.675	0.345	7776		4.23	4.73	17.2	14.3	
Chlorobenzene	8		0.70	0.108	1032 1400		4.01	4.48	5.29	2.23 3.02	
Chloroforme			0.78				6.15	6.87			
Cyclohexane			0.54				1.83	2.04			
Cyclohexanol*			0.082				0.309	0.346			
Cyclohexanone	36		0.60	0.025	230		2.60	2.91	1.42	0.69	
Crésol			0.16				0.641	0.716			
Décane											
Diacétone alcool			0.10				0.314	0.350			
Dichlorobenzene			0.70				4.61	5.15			
Dichloroéthane	7.5		0.47	0.058	1715		2.56	2.86	4.94	5.20	
Dichlorométhane	4		0.57	0.20	4847		3.75	4.19	12.2	10.8	
Diméthylformamide			0.092				0.420	0.470			
Dimethylsulfoxyde			0.03				0.186	0.208			
Dioxane-p			0.41				1.82	2.03			
Di(propylene glycol)*			0.008				0.063	0.071			
Ethanolamine											
Ether diéthylique			0.29				1.12	1.25			
Ether diisopropylique			0.26				0.825	0.921			
Ethoxyéthanol			0.052				0.141	0.158			
Ethylenglycol											
Glycérine*											
Heptane			0.38				0.898	1.003			
Hexane			0.30	0.036			0.828	0.925	4.44		
Isophorone			0.49				2.01	2.25			
Isopropanol											
4-Méthyl-2-pentanone			0.34				1.03	1.15			
Méthyl-2-pyrrolidone			0.23				1.13	1.26			
Méthanol			0.02				0.056	0.062			
Méthoxyéthanol			0.02				0.086	0.096			
Nitrobenzene			0.45				1.63	1.83			
Nitrométhane			0.01				0.056	0.062			
Nitropropane			0.15				0.451	0.504			
i-Propylether			0.26				0.825	0.921			
Propylène carbonate			0.0				0.050	0.056			
Tétrachloroéthane			0.74				6.33	7.07			
Tétrachloroéthylène			0.72				5.82	6.50			
Tétrahydrofuranne			0.72				3.50	3.91			
Toluène	7		0.64	0.19	1357		2.90	3.24	6.90	3.63	
Trichloroéthylène			0.76				5.58	6.24			
Trichloroéthane			0.71				4.54	5.08			
Tétralin			0.78				3.53	3.94			
Xylène			0.70				2.94	3.28			

Gant néoprène Ansell Edmont 29-870

	$t_{C,G}$ min	$t_{C,V}$ min	L_R	τ_{GI} min ⁻¹	$\tau_{P,G}$ ug cm ⁻² min ⁻¹	$\tau_{P,V}$ ug cm ⁻² min ⁻¹	S_p g/g	S_v g/cm ³	D_S 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹	D_G 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹	D_V 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹
Acétone	12	11	0.137	0.018	299	325	0.368	0.425	5.09	5.16	5.61
Acétonitrile			0.028				0.240	0.277			
Acétophénone			0.493				2.20	2.53			
Acétate d'éthyle			0.257				1.01	1.17			
Aniline			0.217				0.874	1.01			
Acétate de butyl			0.397				1.38	1.59			
Benzène	6		0.577	0.134	2246		2.46	2.83	4.51	6.02	
Benzaldéhyde			0.51				2.37	2.73			
Butanol			0.022				0.077	0.089			
Butanediol*			0.004				0.074	0.085			
Butoxy éthanol			0.095				0.426	0.491			
Butyrolactone			0.060				0.259	0.299			
Carbone tétrachloride			0.585				3.97	4.58			
Carbone disulfide			0.538				3.00	3.47			
Chlorobenzene			0.653				3.39	3.91			
Chloroforme			0.637				4.67	5.39			
Cyclohexane	64	63 70	0.303	0.021	144	128	0.773	0.993	1.29	1.11	0.95
Cyclohexanol*			0.069				0.251	0.289			
Cyclohexanone			0.617				2.61	3.01			
Crésol		650	0.205	0.00062		26	0.723	0.834	0.052		0.22
Décane											
Diacétone alcool			0.121				0.378	0.436			
Dichlorobenzene			0.668				3.93	4.53			
Dichloroéthane			0.443				2.34	2.71			
Dichlorométhane			0.542				3.24	3.74			
Diméthylformamide			0.167				0.601	0.694			
Dimethylsulfoxyde			0.064				0.271	0.313			
Dioxane-p			0.465				1.98	2.28			
Di(propylene glycol)*			0.005				0.089	0.099			
Ethanolamine											
Ether diéthylique			0.231				0.662	0.764			
Ether diisopropylique	90		0.170		35		0.465	0.537	2.15	0.50	
Ethoxyéthanol			0.071				0.304	0.351			
Ethylenglycol											
Glycérine*											
Heptane			0.103				0.353	0.407			
Hexane			0.092				0.357	0.412			
Isophorone			0.595				2.31	2.67			
Isopropanol											
4-Méthyl-2-pentanone			0.369				1.18	1.37			
Méthyl-2-pyrrolidone			0.523				2.27	2.62			
Méthanol											
Méthoxyéthanol			0.004				0.151	0.174			
Nitrobenzene		27	0.455	0.026		294	1.94	2.24	1.97		1.05
Nitrométhane			0.030				0.172	0.198			
Nitropropane			0.179				0.590	0.680			
i-Propylether											
Propylène carbonate			0.023				0.136	0.157			
Tétrachloroéthane			0.733				5.70	6.56			
Tétrachloroéthylène			0.572				3.95	4.56			
Tétrahydrofuranne			0.691				2.96	3.42			
Toluène	7	6	0.598	0.18	2033	2477	2.34	2.70	6.20	5.15	6.27
Trichloroéthylène			0.629				4.17	4.82			
Trichloroéthane			0.574				3.35	3.87			
Tétralin			0.676				3.13	3.61			
Xylène			0.603				2.40	2.77			

Membrane de néoprène Fairprene 0,41mm

	$t_{C,G}$ min	$t_{C,V}$ min	L_R	τ_{GI} min ⁻¹	$\tau_{P,G}$ ug cm ⁻² min ⁻¹	$\tau_{P,V}$ ug cm ⁻² min ⁻¹	S_p g/g	S_v g/cm ³	D_S 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹	D_G 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹	D_V 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹	D_{TG} 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹
Acétone	14	12	0.10	0.024	185	181	0.196	0.302	5.31	4.08	4.00	
Acétophénone	32		0.350	0.022	43.7				1.47			1.30
Acétate d'éthyle	8.5		0.18	0.030	564				4.94			4.06
Aniline	80		0.16	0.0024	23.6				0.54			0.48
Acétate de butyl	14		0.330	0.040	414				3.64			2.78
Benzène	6		0.490	0.138	1923		1.26	1.94	7.60	6.61		6.30
Benzaldéhyde	21		0.440	0.032	77.6				7.56			1.81
Butanol			0.020				0.056	0.086				
Butanediol*			0.010				0.017	0.026				
Butoxy éthanol			0.120				0.269	0.413				
Butyrolactone			0.040				0.109	0.167				
Carbone tétrachloride	12	13	0.460	0.062	1778	1440	2.38	3.67	3.58	3.23	2.72	2.92
Carbone disulfide	1.5		0.480	0.40	6046; 5041				17.3			27.5
Chlorobenzene	5.5		0.50	0.14	1028				6.38			5.82
Chloroforme	3.5	3.5	0.55	0.24	5600	5950	2.54	3.79	10.0	9.79	10.0	11.6
Cyclohexane	33	31	0.24	0.016	177	158	0.508	0.781	2.13	1.55	1.38	1.20
Cyclohexanol*			0.060				0.106	0.163				
Cyclohexanone	33		0.480	0.030	214				1.72			1.22
Crésol	~300		0.20	0.00090	19	14	0.531	0.817	0.099	0.16	0.12	
Décane	68		0.046	0.0017	26.3		0.139	0.214	0.74	0.84		0.54
Diacétone alcohol			0.070				0.128	0.197				
Dichlorobenzene	13		0.475	0.049	178				2.83			2.20
Dichloroéthane	8		0.366	0.076	1531				4.97			4.83
Dichlorométhane	2.3		0.480	0.25	4817 3729		1.51	2.32	12.8	13.8 10.7		17.8
Diméthylformamide	37; 42		0.150	0.0070	87.9 79.0		0.254	0.391	1.71	1.54 1.38		0.97 1.04
Dimethylsulfoxyde	>480		0.050	0.00021			0.216	0.332	0.088			
Dioxane-p	20	20	0.39	0.028	533		1.18	1.82	2.16	2.02		1.77
Di(propylene glycol)*			0.02				0.02	0.03				
Ethanolamine							0.02	0.03				
Ether diéthylique	5	5	0.17	0.06	1022; 870	1272			10.4			8.04
Ether diisopropylique Sans additif	25	22 33	0.11	0.018	240 168	121 174	0.215	0.331	4.34	4.83 3.38	2.44 3.24	1.90
Ethoxyéthanol			0.07									
Ethylenglycol			0.02				0.04	0.06				
Heptane	26	27	0.07	0.011	78	118	0.122	0.188	4.05	2.76	4.18	3.28
Hexane	16 20	19	0.13	0.0090	140 114		0.115	0.177	3.92	5.31 4.29		2.03
Isophorone	75	83	0.44	0.0113	4.5	415	1.41	2.17	0.73	0.01	1.30	0.57
Isopropanol			0.02				0.032	0.05				
4-Méthyl-2-pentanone	16.5		0.30	0.034	473				3.48			2.27
Methyl-2-pyrrolidone	38	38	0.45	0.019		472	1.36	2.10	1.12		1.53	
Méthanol			0.03									
Méthoxyéthanol			0.04				0.078	0.12				
Nitrobenzene	28		0.373	0.018	27.3	61	1.64	2.53	1.72	0.07	0.16	1.43
Nitrométhane			0.026				0.035	0.054				
Nitropropane	35		0.14	0.006	133		0.39	0.60	1.56	1.29		0.85
Propylène carbonate							0.026	0.039				
Tétrachloroéthane			0.496	0.06			3.32	5.11	2.96			
Tétrachloroéthylène	8.5		0.430	0.09	804				5.05			3.93
Tétrahydrofuranne Sans additif	4		0.48	0.21	3183 2854	4050	1.66	2.48	10.2 6.32	8.56 7.67	10.9	
Toluène	5.5	6	0.37	0.112	1690	1630	1.50	2.24	7.18	5.28	5.09	6.76
Trichloroéthylène	3.5		0.45	0.15	4812 3738		2.48	3.81	8.23 5.96	8.88 6.12		10.1
Trichloroéthane	13		0.45	0.07	1613; 1481				3.77			
Tétralin	35	29	0.48	0.032	22.4	471	1.53	2.36	1.67	0.06	1.38	1.30
Xylène	7		0.43	0.11	675				6.62			4.32

Gant Viton Best 870 0,76 mm

	$t_{C,G}$ min	$t_{C,V}$ min	L_R	τ_{GI} min ⁻¹	$\tau_{P,G}$ ug cm ⁻² min ⁻¹	$\tau_{P,V}$ ug cm ⁻² min ⁻¹	S_p g/g	S_v g/cm ³	D_S 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹	D_G 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹	D_V 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹	D_{TG} 10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹
Acétone			0.720				2.27	3.91				
Acétonitrile			0.488				1.09	1.88				
Acétophénone			0.396				1.06	1.83				
Acétate d'éthyle			0.768				2.50	4.30				
Aniline			0.042				0.132	0.227				
Acétate de butyl			0.788				2.63	4.52				
Benzène			0.10				0.223	0.383				
Benzaldéhyde			0.266				0.707	1.21				
Butanol			0.002				0.006	0.011				
Butanediol*			0.020				0.091	0.156				
Butoxy éthanol			0.080				0.213	0.367				
Butyrolactone			0.440				1.38	2.37				
Carbone tétrachloride			0.034				0.130	0.223				
Carbone disulfide			0.014				0.029	0.049				
Chlorobenzene			0.068				0.188	0.323				
Chloroforme			0.079				0.266	0.456				
Cyclohexane			0.022				0.090	0.154				
Cyclohexanol*			0.001				0.005	0.009				
Cyclohexanone			0.677				2.21	3.80				
Crésol			0.024				0.094	0.161				
Décane												
Diacétone alcool			0.705				2.19	3.77				
Dichlorobenzene			0.028				0.112	0.192				
Dichloroéthane			0.078				0.254	0.436				
Dichlorométhane			0.107				0.333	0.573				
Diméthylformamide			0.760				2.69	4.62				
Dimethylsulfoxide			0.482				1.68	2.88				
Dioxane-p			0.494				1.53	2.63				
Di(propylene glycol)*			0.018				0.096	0.164				
Ethanolamine												
Ether diéthylique			0.246				0.542	0.931				
Ether diisopropylique			0.072				0.169	0.290				
Ethoxyéthanol			0.643				2.04	3.51				
Ethylenglycol												
Glycérine*												
Heptane			0.019				0.083	0.143				
Hexane			0.018				0.084	0.144				
Isophorone			0.784				2.72	4.68				
Isopropanol												
4-Méthyl-2-pentanone			0.784				2.32	3.98				
Méthyl-2-pyrrolidone			0.799				3.13	5.38				
Méthanol			0.417				0.989	1.70				
Méthoxyéthanol			0.644				2.06	3.54				
Nitrobenzene			0.175				0.501	0.860				
Nitrométhane			0.322				0.976	1.68				
Nitropropane			0.654				2.18	3.75				
i-Propylether												
Propylène carbonate			0.438				1.45	2.49				
Tétrachloroéthane			0.030				0.128	0.220				
Tétrachloroéthylène			0.029				0.119	0.204				
Tétrahydrofuranne			0.440				1.11	1.90				
Toluène			0.092				0.207	0.356				
Trichloroéthylène			0.058				0.191	0.328				
Trichloroéthane			0.082				0.256	0.440				
Tétralin			0.020				0.089	0.153				
Xylène			0.074				0.177	0.303				

APPENDICE E : Paramètres de perméation des mélanges de solvants

Matériel : Néoprène

Mélanges solvants		L_R	τ_{GI} min ⁻¹	$t_{C,G}$ min	$\tau_{P,G}$ g/cm ² /min	$\tau_{P,V}$ g/cm ² /min	S_p g/g	S_v g/cm ³	D_S 10 ⁷ cm ² /s	D_G 10 ⁷ cm ² /s	D_V 10 ⁷ cm ² /s
THF-CHCl₃	X CHCl ₃										
Fairprene 1,54 mm	0	0.51	0.0174	66	0.000826	0.000774	1.74	2.64	13.1	7.9	7.4
	0.2514	0.45	0.0114	92	0.000557		1.83	2.86	9.4	4.7	
	0.5020	0.44	0.0118	105	0.000493	0.000417	1.72	2.83	9.6	4.2	3.6
	0.7514	0.44	0.0116	84	0.000885	0.000761	1.38	2.25	10.6 9.2	6.60	5.88
	1	0.51	0.02	60	0.00127	0.00148	2.54	3.88	12.5	8.0	9.3
THF-CHCl₃	X CHCl ₃										
Fairprene 0,41 mm	0	0.44	0.21	4.25	0.00318 0.00285	0.00405	1.66	2.48	10.2 6.32	8.56 7.67	10.9
	0.0831	0.466	0.21	4.5		0.00311	0.99	1.48	9.06		14.0
	0.1993	0.44	0.184	5	0.00257		2.16	3.23	8.2	5.25	
	0.2671	0.41	0.131	6	0.00240	0.00247	1.12	1.67	7.24	9.38	9.65
	0.5005	0.3	0.0848	6.5	0.00228	0.00216	1.65	2.46	4.98	6.25	5.92
	0.5914	0.38	0.122	6.0	0.00255	0.0024	1.11	1.65	6.59	10.2	9.60
	0.8003	0.44	0.180	4.5	0.00339	0.00360	2.06	3.07	10.5 6.37	8.10	8.60
		1	0.51	0.244	3.5	0.00557	0.0059	2.54	3.79	9.51	9.79
AC-CHCl₃	X CHCl ₃										
	0	0.08	0.024	12	0.000185	0.000181	0.196	0.302	5.31	4.08	4.00
	0.2504	0.14	0.034	10	0.000523	0.000408	0.365	0.545	5.28	6.33	4.94
	0.4759	0.24	0.074	9	0.00106		0.657	0.981	5.39	7.20	
	0.7485	0.36	0.094	6	0.00247	0.00244	0.927	1.38	6.69	11.9	11.8
	1	0.51	0.244	3.5	0.00557	0.0059	2.54	3.79	9.51	9.79	10.4
DMSO-CHCl₃	X CHCl ₃										
	0	0.05	0.00021	480	0		0.216	0.322	0.088		
	0.1402	0.03	0.00042	240	0.000080	0.000191	0.266	0.397	0.35	1.40	3.34
	0.21985	0.058	0.00092	125	0.000137		0.231	0.345	0.37	2.76	
	0.3041	0.062	0.0024	94	0.000034	0.000282	0.479	0.715	0.81	0.32	2.62
	0.4672	0.15	0.0194	38	0.000213		0.578	0.863	1.67	1.65	
	0.5487	0.164	0.0116	28	0.000247	0.000331	0.525	0.784	1.67	2.17	2.91
	0.7238	0.29	0.046	12	0.00143	0.00115	0.925	1.38	4.02	7.18	5.77
	1	0.5	0.244	3.5	0.00557	0.0059	2.54	3.79	9.51	9.79	10.4
IPE-CHCl₃	X CHCl ₃										
	0	0.11	0.018	25	0.000168	0.000174	0.215	0.331	4.34	3.38	3.24
	0			27							
	0.1737			23							
	0.25	0.13	0.020	21	0.000273		0.315	0.470	3.8	3.85	
	0.3659			19.5							
	0.5006	0.184	0.042	13	0.000553	0.000494	0.553	0.826	4.75	4.43	3.96
	0.5641			13.5							
	0.6397				0.00128		0.890	1.33	5.3	6.33	
	0.7503	0.296	0.086	7.5	0.00183	0.00195	0.996	1.49	6.22	8.18	8.72
	0.7997			6.5							
	1	0.51	0.244	3.5	0.00557	0.0059	2.54	3.79	9.51	9.79	10.4
pDIOX-CHCl₃	X CHCl ₃										
	0	0.39	0.028	20	0.00533		1.18	1.82	2.16	2.02	
	0.5	0.358	0.05	12.5	0.00119	0.00106	1.75	2.61	3.45	3.04	2.71
	1	0.5	0.244	4	0.00557	0.0057	2.54	3.79	9.51	9.79	10.0
HEPT-CHCl₃	X CHCl ₃										
	0	0.07	0.0106	26	0.000078	0.000118	0.122	0.188	4.05	2.76	4.18
	0.2	0.12	0.0172	17	0.000366		0.280	0.418	4.29	6.42	
	0.4	0.20	0.044	8	0.000997		0.458	0.684	5.79	10.4	
	0.5	0.22	0.060	7	0.00130		0.751	1.12	8.66	8.89	
	0.8	0.36	0.132	5	0.00329		1.51	2.26	8.15	9.97	
	1	0.5	0.244	4	0.00557	0.0057	2.54	3.79	9.51	9.79	10.0

THF-CCl₄	X CCl ₄										
	0	0.484	0.21	4	0.00320	0.00405	1.66	2.48	7.21	8.61	10.9
	0.20029	0.46	0.20	5	0.00318	0.00340	1.02	1.52	9.27	14.3	15.3
	0.45663	0.44	0.128	8	0.00261	0.00276			6.05		
	0.83359	0.368	0.072	12	0.00215	0.00200	1.77	2.64	4.01	5.41	5.03
	1	0.460	0.062	12	0.00178	0.00144	2.38	3.67	3.58	3.23	2.72
pDIOX-CCl₄	X CCl ₄										
	0	0.39	0.028	20	0.00533		1.18	1.82	2.16	2.02	
	0.469	0.355	0.046	15	0.00122		1.20	1.80	2.53	4.52	
	1	0.460	0.062	12	0.00178	0.00144	2.38	3.67	3.58	3.23	2.72
HEPT-CCl₄	X HEPT										
	0	0.460	0.062	12	0.00178	0.00144	2.38	3.67	3.58	3.23	2.72
	0.09969	0.3	0.08	14	0.00123	0.00109					
	0.1413	0.32	0.046	15	0.00119	0.00135	1.38	2.06	4.13	3.99	4.53
	0.39703	0.19	0.098	13	0.000626	0.000572	0.764	2.06	3.52	2.10	1.92
	0.7693	0.106	0.0154	23	0.000131	0.000105	0.239	0.357	3.19	2.50	2.01
	0.9	0.068	0.006	28	0.000086	0.000067	0.157	0.234	1.92	2.53	1.97
	1	0.07	0.0106	26	0.000078	0.000118	0.122	0.188	4.05	2.76	4.18
TOL-HEPT	X HEPT										
	0	0.37	0.112	6	0.00169	0.00163	1.50	2.24	7.2	5.28	5.09
	0.09435	0.35	0.122	7	0.00164	0.00184	1.19	1.77	8.48	6.45	7.24
	0.18727	0.33	0.118	7	0.00145	0.00192	1.04	1.55	8.04	6.42	8.50
	0.42037	0.23	0.054	8	0.000821	0.000851	0.704	1.05	5.61	5.14	5.33
	0.78537	0.104	0.022	17	0.000199	0.000142	0.198	0.296	5.12	4.62	3.30
	0.89201	0.080	0.0134	22	0.000100	0.000081	0.158	0.236	4.25	2.93	2.37
	1	0.07	0.0106	26	0.000078	0.000118	0.122	0.188	4.05	2.76	4.18
pDIOX-HEPT	X HEPT										
	0	0.39	0.028	20	0.00533		1.18	1.82	2.16	2.02	
	0.06579	0.3	0.05	16	0.000660	0.000624	1.12	1.67	3.9	2.69	2.54
	0.14152	0.35	0.054	14	0.000813	0.000798	1.15	1.72	3.7	3.22	3.17
	0.5	0.22	0.05	11	0.000839	0.000787	0.94	1.40	3.43	4.02	3.77
	0.78391	0.18	0.046	15	0.000360	0.000230	0.406	0.606	5.52	4.11	2.62
	0.89602	0.104	0.024	21	0.000118	0.000127	0.197	0.294	6.10	2.76	2.97
	1	0.07	0.0106	26	0.000078	0.000118	0.122	0.188	4.05	2.76	4.18
AC-HEPT	X AC										
	0	0.07	0.0106	26	0.000078	0.000118	0.122	0.188	4.05	2.76	4.18
	0.5			8			0.417	0.623	6.93		
	0.6649						0.420	0.627	7.40	8.17	
	1			13			0.192	0.287	5.31	4.30	4.21
THF-HEPT	X HEPT										
	0	0.484	0.21	4	0.00319	0.00405	1.66	2.48	7.21	8.58	10.9
	0.5	0.224	0.07	7.5	0.000796	0.000798	0.595	0.888	6.59	6.03	6.05
	1	0.07	0.0106	26	0.000078	0.000118	0.122	0.188	4.05	2.76	4.18
AC-2PrOH	X AC										
	0										
	0.5	0.052	0.005	35	0.000060		0.134	0.199	4.14	2.06	1.15
	1	0.08	0.024	12	0.000185	0.000181	0.196	0.293	5.31	4.21	4.12
AC-HEX-2PrOH	X AC										
	0.3333	0.11	0.0268	11	0.000356 0.000294	0.000256	0.276	0.412	6.13	6.05 5.00	4.24
2PrOH-HEX	X HEX										
	0										
	0.5	0.05	0.0058	26	0.000066	0.000043	0.128	0.191	2.18	2.36	1.54
	1.0	0.13	0.0090	16	0.000141		0.115	0.177	3.92	5.31	

HEX - AC	X AC										
	0	0.13	0.0090	16	0.000141		0.115	0.177	3.92	5.31	
	0.5	0.208	0.074				0.393	0.587	8.46		
	1	0.08	0.024	12	0.000185	0.000181	0.196	0.293	5.31	4.21	4.12
	0			10.1	0.000185						
	0.16			6.2	0.000381						
	0.64			3.4	0.000871						
	0.94			8.2	0.000433						
	1			12.3	0.000175		0.196	0.293	5.31	3.99	
	0			11.4							
	0.16			7.8							
	0.31			6.3							
	0.43			5.0							
	0.54			5.2							
	0.6			5							
	0.73			5							
	0.81			5.2							
	0.88			6.5							
	0.94			10.0							
	1			12.0							
Fairprene 0,8mm	0	0.07	0.0048								
	0.08610	0.11	0.008								
	0.1659	0.14	0.0116								
	0.3091	0.18	0.018								
	0.6416	0.22	0.024								
	0.8774	0.14	0.013								
	0.9416	0.10	0.0084								
	0.9714	0.09	0.0072								
	1	0.07	0.0040	53							
Fairprene 1,7mm	0			163	0.000057						
	0.16			121	0.000110						
	0.64			74	0.000306						
	0.94			107	0.000175						
	1.0			196	0.000053						
TOL-HEX	X HEX										
Fairprene 0,41 mm	0			4.8	0.001693		1.5	2.24		5.29	
	0.08			2.8	0.001643						
	0.43			4.0	0.001298						
	0.88			7.0	0.000335						
	1.0	0.13	0.0090	16	0.000141		0.115	0.177	3.92	5.31	
	0			4.4							
	0.08			3.8							
	0.18			3.7							
	0.26			3.5							
	0.36			3.8							
	0.43			4.3							
	0.56			5.3							
	0.66			6.2							
	0.77			7.5							
	0.88			8.0							
	1.0			11.4							

Matériel : Nitrile

Mélanges solvants		L _R	τ _{GI} min ⁻¹	t _{C,G} min	τ _{P,G} g/cm ² /min	τ _{P,V} g/cm ² /min	S _p g/g	S _v g/cm ³	D _S 10 ⁷ cm ² /s	D _G 10 ⁷ cm ² /s	D _V 10 ⁷ cm ² /s
THF-CHCl₃	X CHCl ₃										
Solvex 37-145 0,40 mm	0	0.68	0.238	5	0.0045	0.007	3.05	3.20	3.81 5.31	6.56	9.84
	0.2677	0.54	0.122	8.	0.00339	0.00444	1.67	1.76	2.62	8.62	11.3
	0.5	0.532	0.04	8.5	0.00368	0.00512	1.98	2.08	1.81 2.10	8.33	11.6
	0.75	0.62	0.146	5.	0.00706	0.00940	3.12	3.27	2.82	9.99	13.3
	1	0.86	0.272	2.5	0.0132	0.0216	4.34	4.55	4.32	13.5	22.1
AC-CHCl₃	X CHCl ₃										
	1	0.50	0.19	3.5	0.003338	0.003467	4.34	4.55	4.32	3.33	3.54
	0.2504	0.53	0.238	5	0.00355	0.00513	1.19	1.25	4.11	12.5	18.1
	0.4759	0.57	0.162	6	0.00415	0.00565			2.92		
	0.7485	0.71	0.204	5	0.00778	0.0105	3.63	3.81	3.65	9.85	13.3
	1	0.85	0.272	3.5	0.0132	0.0216	4.34	4.55	4.32	13.5	22.1
DMSO-CHCl₃	X CHCl ₃										
	0	0.36	0.022	44		0.00153	1.44	1.51	0.55		4.90
	0.1791	0.522	0.024	30		0.00468	2.14	2.25	0.67		9.93
	0.4672	0.66	0.044	19	0.00242				1.02		
	0.4953	0.686	0.044	19	0.00210	0.00651	4.25	4.46	1.14	2.27	7.04
	0.6043	0.686	0.034	13	0.00288	0.0112	2.67	2.80	1.43	4.99	19.4
	0.7238	0.66	0.076	8	0.00552	0.0147	3.84	4.03	2.56	6.58	17.5
	0.8548	0.81	0.174	5	0.00984	0.0293	3.48	3.65	3.15	12.8	38.0
	1	0.85	0.272	2	0.0132	0.0216	4.34	4.55	4.32	13.5	22.1
IPE-CHCl₃	X CHCl ₃										
	0	0.054	0.00006	480	0		0.114	0.120	.0094		
	0.1737			630							
	0.25	0.082	0.00092	480							
	0.3659			123							
	0.5	0.198	0.0042	78	0.000098		0.821	0.861	0.22	0.512	
	0.5641			50							
	0.75	0.462	0.076	11		0.00249					
	1	0.85	0.272	2	0.0132	0.0216	4.34	4.55	4.32	13.5	22.1
PDIOX-CHCl₃	X CHCl ₃										
	0	0.66	0.028	28	0.000885		2.26	2.37	1.10	1.74	
	0.5	0.57	0.072	17.5	0.00215	0.00235	3.12	3.27	1.23	2.95	3.23
	1	0.85	0.272	2	0.0132	0.0216	4.34	4.55	4.32	13.5	22.1
CHCl₃-HEPT	X CHCl ₃										
	0	0	0	480	0	0					
	0.2	0.10	0.0052	44	0.00027		0.411	0.431	0.425	3.44	
	0.4	0.21	0.0172	51	0.00183		0.878	0.921	0.77	9.93	
	0.5	0.28	0.0136	20	0.00461		1.19	1.25	0.97	19.6	
	0.8	0.574	0.156	6	0.00547		2.58	2.71	3.51	10.1	
	1	0.84	0.242	3.5	0.0128	0.0057	4.34	4.55	4.32	13.1	58.4
THF-CCl₄	X CCl ₄										
	0	0.64	0.13	5	0.00452		3.05	3.20	3.81 5.31	6.59	
	0.5	0.46	0.022	22	0.000968				6.89		
	1	0.17	0.002	160	0.000027	0.00054	0.193	0.202	0.057	0.62	12.4
PDIOX-CCl₄	X CCl ₄										
	0	0.66	0.028	28	0.000885		2.26	2.37	1.1	1.80	
	0.469	0.35	0.0128	84G 48V	0.000314		2.28	2.39	0.76	0.65	
	1	0.17	0.00172	~160		0.000540	0.193	0.202	0.057	0.62	12.4
AC-2PrOH	X AC										
	0	0.04	0.000018	480							
	0.5	0.29	0.076	13	0.000688 0.000453	0.000469 0.000361	0.717	0.752	2.42	4.42 2.91	3.12 2.40
	1	0.50	0.19	3.5	0.003338	0.003467	4.34	4.55	4.32	3.33	3.54
AC-HEX-2PrOH	X AC										
	0.3333	0.216	0.032	20	0.000349	0.000432	0.495	0.519	1.65	3.47	3.61

2PrOH-HEX	X HEX										
	0	>0.04	0.000018	480							
	0.5	0.08	0.00014	480			0.170	0.178	0.019		
	1.0	0.03	0.000006	480							
AC-HEX	X AC										
	0	0.03	0.000006	480							
	0.24			23		0.000115					
	0.5	0.274	0.078	7							
	0.9			2.2							
	1	0.50	0.19	3.5	0.003338	0.003467	4.34	4.55	4.32	3.33	3.54
	0			480	0						
	0.31			15.4	0.000316						
	0.64			3.2	0.001343						
	0.94			2.2	0.002658						
	1.0			3.2	0.002650						
	0			480							
	0.16			46							
	0.31			19.3							
	0.43			9.2							
	0.54			7.2							
	0.64			4.8							
	0.72			3.7							
	0.80			3.5							
	0.87			3.3							
	0.94			2.2							
	1.0			3.5							
Solvex37-165 0,63 mm	0										
	0.7286	0.38	0.0092						4.49		
	0.8774	0.44	0.024						5.01		
	1	0.46	0.034								
AC-DEC	X AC										
Solvex 37-145 0,40 mm	0			480							
	0.2			72	0.000040						
	0.5			11	0.000699						
	1	0.50	0.19	3.5	0.003338	0.003467	4.34	4.55	4.32	3.33	3.54
THF-HEPT	X HEPT										
	0	0.686	0.252	5.5	0.00521	0.000720	3.05	3.20	3.81 5.31	7.59	1.05
	0.5	0.18	0.032	50	0.000095	0.000327	0.252	0.264	1.25	1.52	5.22
	1	0	0	480	0	0					
PDIIX- HEPT	X HEPT										
	0	0.66	0.028	28	0.000885		2.26	2.37	1.1	1.74	
	0.1999	0.37	0.024	32	0.000587	0.000803	1.38	1.45	0.838	1.94	2.65
	0.4	0.28	0.002	55	0.000229	0.000292	0.911	0.956	0.56	1.14	1.46
	0.5	0.23	0.01	58	0.000173	0.000213	0.669	0.702	0.65	1.02	1.26
	0.6	0.20	0.009	60	0.000099	0.000125	0.599	0.628	0.50	0.70	0.89
	0.8	0.12	0.003	480	0.0000076		0.35	0.367	0.13	0.098	
	1	0	0	480	0	0.0					
TOL-HEX	X HEX										
	0	0.35	0.032	14.8							
	0.09			20.5							
	0.18			28.0							
	0.26			41.0							
	0.36			51.0							
	1.0			480							
	0			14.3	0.000681		0.93	0.976	1.47	3.26	
	0.08			20.7	0.000388						
	0.36			32.6	0.000141						
	0.46			51.6	0.000103						
	1.0			480	0.0						
Solvex 37-165 0,60 mm	0	0.32	0.0066						1.50		
	0.0823	0.26	0.0042						1.25		
	0.1680	0.21	0.0032						1.67		
	0.2571	0.16	0.0024						1.15		

Matériel : Butyle

Mélanges solvants		L _R	τ_{GI} min ⁻¹	t _{C,G} min	$\tau_{P,G}$ g/cm ² /min	$\tau_{P,V}$ g/cm ² /min	S _p g/g	S _v g/cm ³	D _S 10 ⁷ cm ² /s	D _G 10 ⁷ cm ² /s	D _V 10 ⁷ cm ² /s
THF-CHCl₃	X CHCl ₃										
	0	0.34	0.032	23	0.000741	0.000702	1.21	1.36	6.02	6.78	5.91
	0.267	0.30	0.0184	38	0.000614	0.000682	1.32	1.49	4.27	4.92	5.46
	0.5	0.284	0.0142	48	0.000588	0.000737	1.40	1.58	4.23 3.96	4.66	5.84
	0.75	0.30	0.0204	31	0.00108		1.55	1.75	4.60	7.29	
	1	0.38	0.048	18	0.00194	0.00175	2.29	2.59	7.51	8.85	7.54
AC-CHCl₃	X CHCl ₃										
	0			480	0		0.046	0.052			
	0.1727	0.02	0.00007	480		(0.000081)	0.103	0.117	0.29		
	0.3007			480							
	0.4759	0.066	0.00092	172	0.000023	0.000095	0.247	0.280	1.39	1.02	4.20
	0.5662	0.084	0.00248	127	0.000030	0.000193	0.364	0.412	2.09	0.87	5.57
	0.6606	0.116	0.0052	69	0.000200	0.000119	0.564	0.638	2.65	3.38	2.01
	1	0.376	0.044	15	0.00194	0.00175	2.29	2.59	7.51	8.85	7.98
DMSO-CHCl₃	X CHCl ₃										
	0			480							
	0.3956			480							
	0.6043			480							
	0.6622	0.052	0.0024	290	0.0000063		0.198	0.224	0.81 0.55	0.30	
	0.7238	0.064	0.00102	145	0.000044	0.000108	0.388	0.439	1.17	1.15	2.83
	0.8548	0.16	0.0126	40	0.000461	0.000432	0.813	0.920	4.69	5.29	4.96
	1	0.38	0.048	18	0.00194	0.00175	2.29	2.59	7.51	8.85	7.98
IPE-CHCl₃	X CHCl ₃										
	0	0.21	0.0108	45	0.000243	0.000202	0.575	0.649	3.77	3.99	3.47
	0			51.1							
	0.1772			53							
	0.25	0.216	0.0094	67	0.00025	0.000406	0.748	0.847	3.04	3.56	5.78
	0.3710			52.5							
	0.5	0.254	0.014	54	0.00043	0.000357	1.04	1.18	3.97	4.62	3.84
	0.5611			48.9							
	0.6355	0.30	0.0166	53	0.0007	0.000628	1.39	1.57	3.46	5.20	4.66
	0.75	0.344	0.024	40	0.00095		1.93	2.19	5.27	5.60	
	0.4450			33.8							
1			22.6			2.29	2.59	7.51			
1	0.38	0.048	18	0.00194	0.00175	2.29	2.59	7.51	8.85	7.98	
PDIOX-CHCl₃	X CHCl ₃										
	0	0.042	0.000008	480		0.0000089	0.234	0.265	0.28		0.19
	0.5	0.122	0.0036	150	0.000056	0.000056					
	1	0.38	0.048	18	0.00194	0.00175	2.291	2.593	7.51	8.85	7.98
HEPT-CHCl₃	X CHCl ₃										
	0	0.32	0.032	26	0.000683	0.00103	1.36	1.54	6.40	5.10	8.59
	0.2			21	0.00105		1.33	1.51	8.38	8.71	
	0.4	0.40	0.036	17	0.00148		1.79	2.03	8.40	8.99	
	0.5	0.384	0.040	19	0.00153		2.36	2.67	9.27	7.73	
	0.8	0.42	0.0406	19	0.00195		2.49	2.82	7.78	8.88	
	1	0.38	0.048	18	0.00194	0.00175	2.29	2.59	7.51	8.85	7.98
	1										
THF-CCl₄	X CCl ₄										
	0	0.34	0.032	23	0.000741	0.000702	1.21	1.36	6.02	6.78	5.91
	0.5	0.40	0.024	43	0.000709	0.000683	2.08	2.35	4.44	3.68	3.55
	1	0.48	0.024	44	0.00107	0.00133	3.26	3.69	1.55	3.66	3.90
PDIOX-CCl₄	X CCl ₄										
	0	0.042	0.000008	480		0.0000089	0.234	0.265	0.28		0.18
	0.49997	0.334	0.00174	225	0.000080	0.000051	0.676	0.765	1.20	1.25	0.79
	0.79934	0.314	0.011	78	0.000450	0.000532	1.93	2.19	2.56	2.45	2.90
1	0.480	0.0214	44	0.00107	0.00136	3.26	3.69	1.55	3.66	3.99	
THF-HEPT	X HEPT										
	0	0.34	0.032	20	0.000764	0.000702	1.21	1.36	6.02	7.00	5.91
	0.5	0.36	0.0472	21	0.00103	0.00194	1.44	1.64	7.46	7.22	13.6
	1	0.32	0.032	26	0.000683	0.00103	1.36	1.54	6.40	5.10	8.59

Fraction molaire du mélange Chloroforme-Étherdiisopropylique dans la charge liquide et dans la phase vapeur perméante.

Gants	Fraction Molaire	$\tau_{P,A}$				
		chloroforme		isopropyléther		X CHCl ₃ vapeur
	X CHCl ₃ Liquide	($\mu\text{g} / \text{cm}^2 / \text{min}$)	($\mu\text{mol} / \text{cm}^2 / \text{min}$)	($\mu\text{g} / \text{cm}^2 / \text{min}$)	($\mu\text{mol} / \text{cm}^2 / \text{min}$)	
Butyl 878	0			238	2.33	0.00
				215	2.10	0.00
	0.2	100	0.84	215	2.10	0.28
		93	0.78	200	1.96	0.28
	0.25	97	0.81	162	1.59	0.34
	0.4	211	1.77	143	1.40	0.56
	0.4	194	1.63	137	1.34	0.55
	0.5	309	2.59	139	1.36	0.66
		474	3.97	179	1.75	0.69
	0.5	492	4.12	187	1.83	0.69
	0.6	586	4.91	130	1.27	0.79
		502	4.21	122	1.19	0.78
		0.75	1360	11.39	203	1.99
	0.75	1123	9.41	128	1.25	0.88
	0.8	1289	10.80	107	1.05	0.91
		1175	9.84	99	0.97	0.91
	1	2277	19.07			1.00
Neoprene 29-865	0			109	1.07	0.00
	0.2	72	0.60	122	1.19	0.34
	0.25	81	0.68	106	1.04	0.40
	0.4	247	2.07	126	1.23	0.63
	0.4	226	1.89	128	1.25	0.60
	0.5	322	2.70	118	1.15	0.70
	0.5	450	3.77	158	1.55	0.71
	0.6	724	6.06	163	1.60	0.79
	0.75	1510	12.65	165	1.61	0.89
	0.8	2338	19.58	262	2.56	0.88
	1	4550	33.11			1.0
nitrile Ansell Edmont 37-145	0					
	0.2	0	0	0	0	
	0.4	33	0.28	6.9	0.07	0.80
	0.5	69	0.58	6	0.059	0.91
	0.6	349	2.92	31	0.30	0.91
	0.8	2828	23.69	141	1.38	0.94
	1	2042	17.11			1

Fraction molaire du mélange Chloroforme-Tétrahydrofurane dans la charge liquide et dans la phase vapeur perméante.

Gant	Fraction molaire	$\tau_{P,A}$				X CHCl ₃
		chloroforme		tétrahydrofurane		
	liquide	$\mu\text{g} / \text{cm}^2 / \text{min}$	$\mu\text{mol} / \text{cm}^2 / \text{min}$	$\mu\text{g} / \text{cm}^2 / \text{min}$	$\mu\text{mol} / \text{cm}^2 / \text{min}$	vapeur
Butyl 878	0	0	0	719	9.97	0.00
	0.27	156	1.31	341	4.73	0.22
	0.5	426	3.57	247	3.43	0.51
	0.75	822	6.89	120	1.66	0.81
	1	1896	15.88			1.00
Neoprene Fairprene (0.40mm)	0	0	0	3411	47.30	0.00
	0.08	276	2.31	2588	35.89	0.06
	0.27	744	6.23	1498	20.77	0.23
	0.5	1354	11.34	816	11.32	0.50
	0.59	1626	13.62	627	8.70	0.61
	0.8	2807	23.51	358	4.96	0.83
	1	5196	43.52			1.00
Nitrile Ansell Edmont 37-145	0	0	0.00	4652	64.51	0.00
	0.27	896	7.51	1851	25.67	0.23
	0.5	1946	16.30	1206	16.72	0.49
	0.75	4458	37.34	764	10.59	0.78
	1	12216	102.33			1.00
Neoprene Fairprene (1.5mm)	0	0	0.00	786	10.90	0.00
	0.25	197	1.65	446	6.18	0.21
	0.25	212	1.78	494	6.85	0.21
	0.5	392	3.28	233	2.28	0.59
	0.75	748	6.27	109	1.07	0.85
	1	1386	11.61			1.00

Appendice F : Autres figures de vérification du modèle pour les mélanges.

Cet appendice présente les figures dans lesquelles on compare les prédictions issues du modèle de prévision enthalpique pour les mélanges de solvants et les résultats expérimentaux, qui ont été rapportés au tableau 8.1 et qui n'ont pas fait l'objet de discussion au chapitre 8. Chacun de ces graphiques compare la courbe de prévision pour le temps de claquage, le taux de perméation et le taux de gonflement initial avec les résultats expérimentaux pour les membranes de nitrile, de butyle et de néoprène.

Figure F1 : Comparaison des valeurs expérimentales du t_c , du τ_P et du τ_{GI} pour le mélange pDIOX- CCl_4 et les prédictions faites avec le modèle thermodynamique pour nitrile, butyle et néoprène.

pDIOX- CCl_4

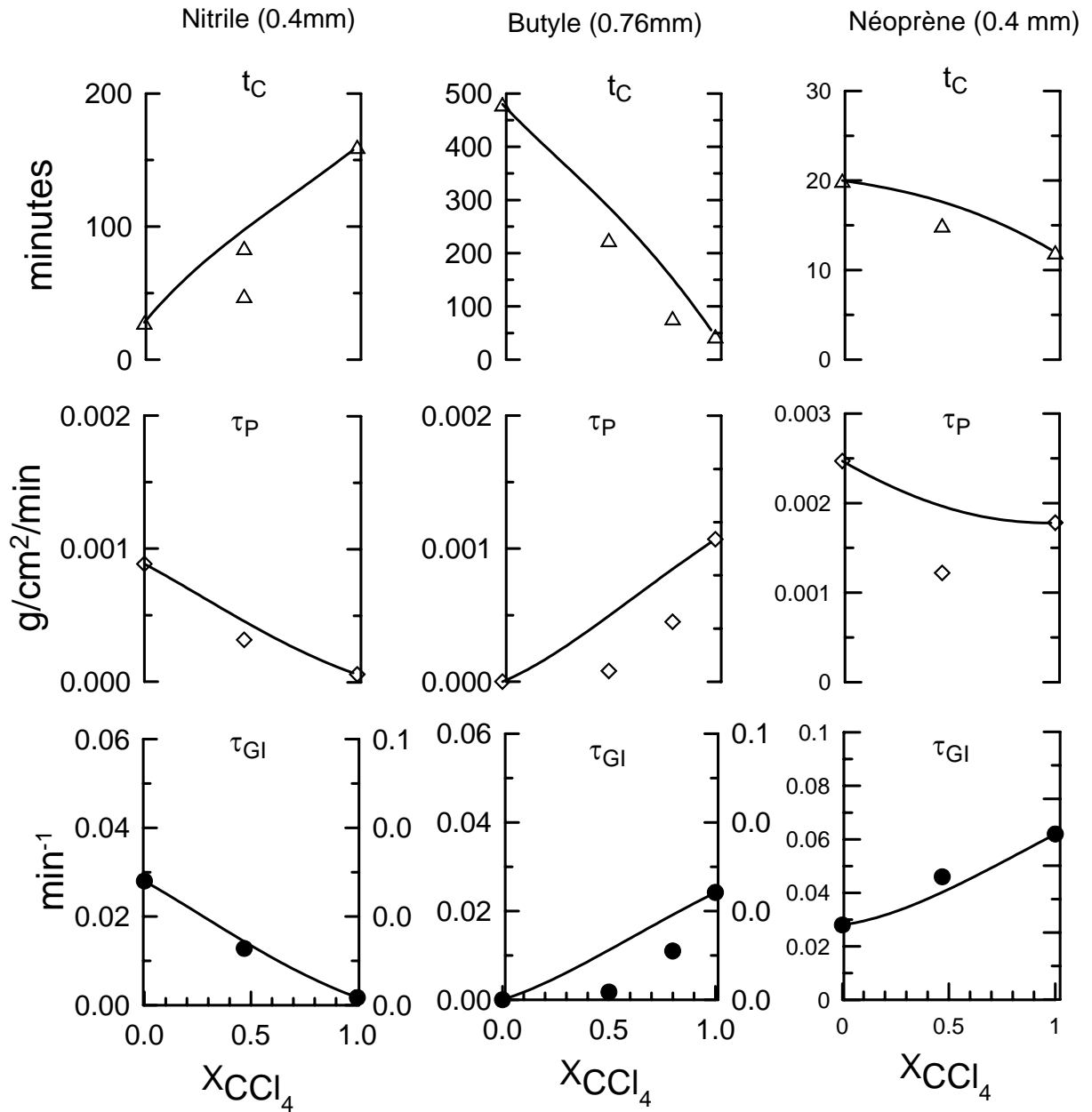


Figure F2 : Comparaison des valeurs expérimentales du t_c , du τ_P et du τ_{GI} pour le mélange pDIOX- CHCl_3 et les prédictions faites avec le modèle thermodynamique pour nitrile, butyle et néoprène.

1,4-Dioxane- CHCl_3

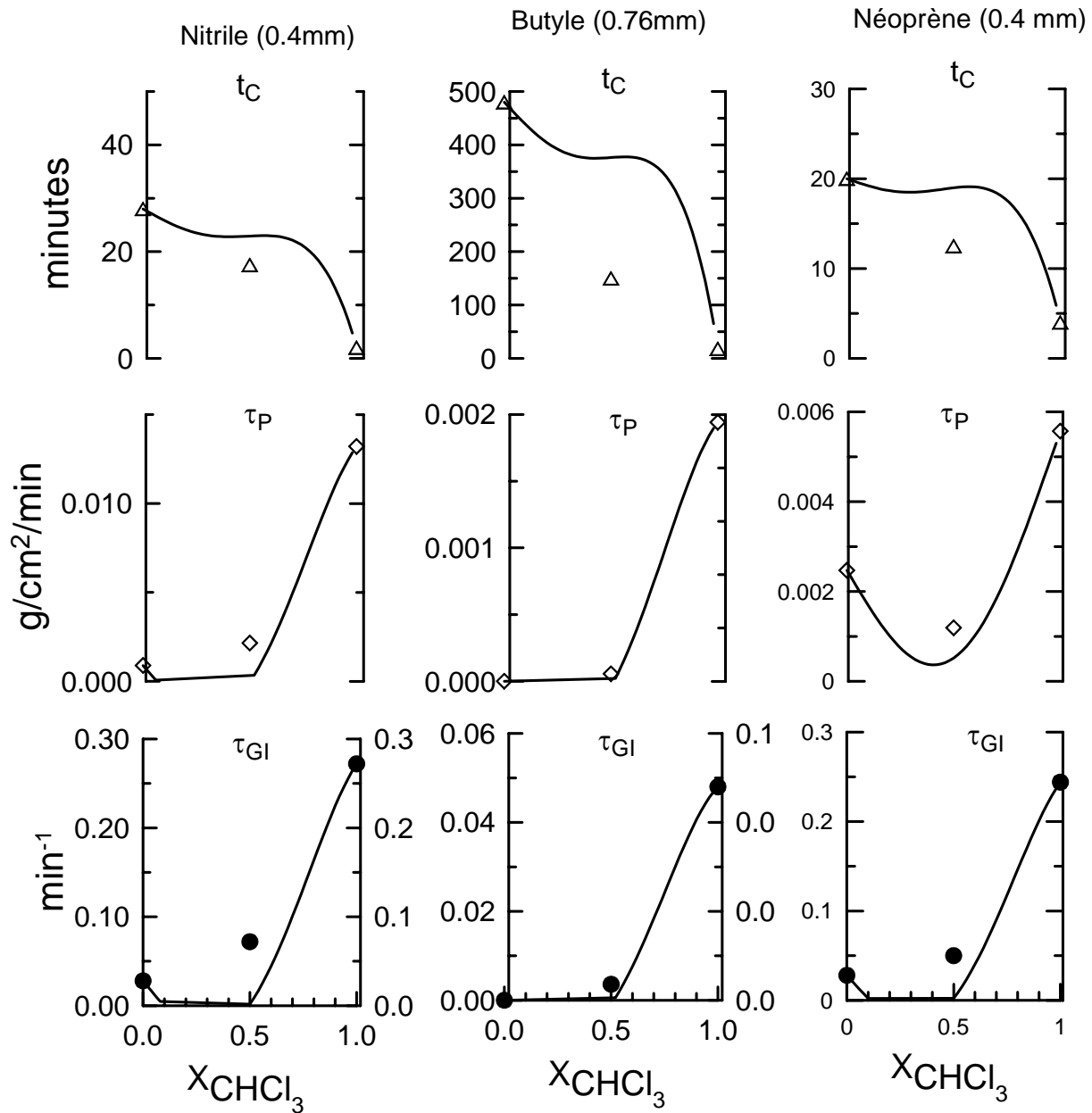


Figure F3 : Comparaison des valeurs expérimentales du t_c , du τ_P et du τ_{GI} pour le mélange pDIOX-HEPT et les prédictions faites avec le modèle thermodynamique pour nitrile, butyle et néoprène.

pDIOX-HEPT
 $h_{12} = 10000 \text{ J mol}^{-1}$
 $h_{21} = 8600 \text{ J mol}^{-1}$

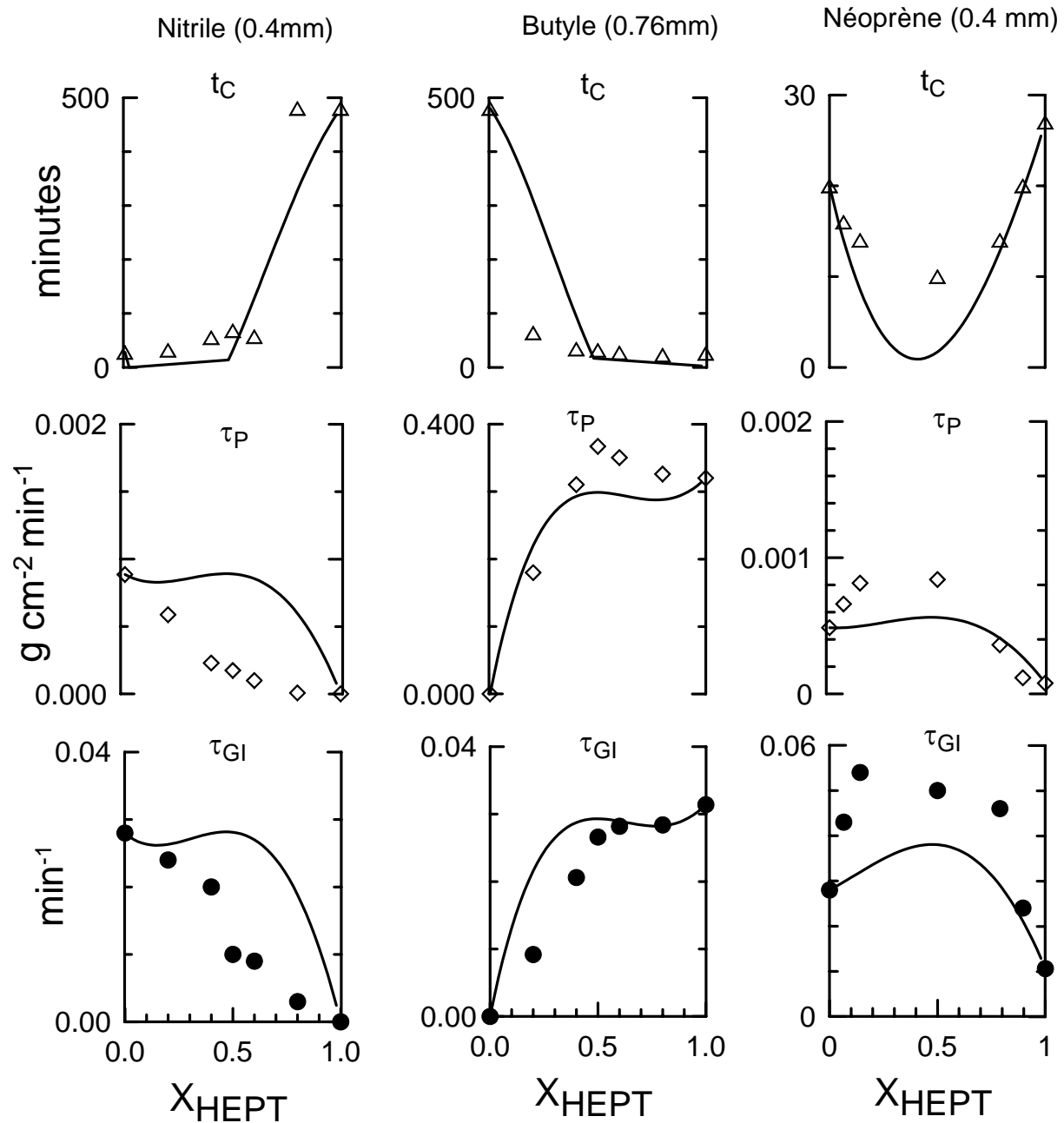


Figure F4 : Comparaison des valeurs expérimentales du t_c , du τ_P et du τ_{GI} pour le mélange CHCl_3 -AC et les prédictions faites avec le modèle thermodynamique pour nitrile, butyle et néoprène.

CHCl_3 -AC

$$h_{12} = -4770 \text{ J mol}^{-1}$$

$$h_{21} = -8590 \text{ J mol}^{-1}$$

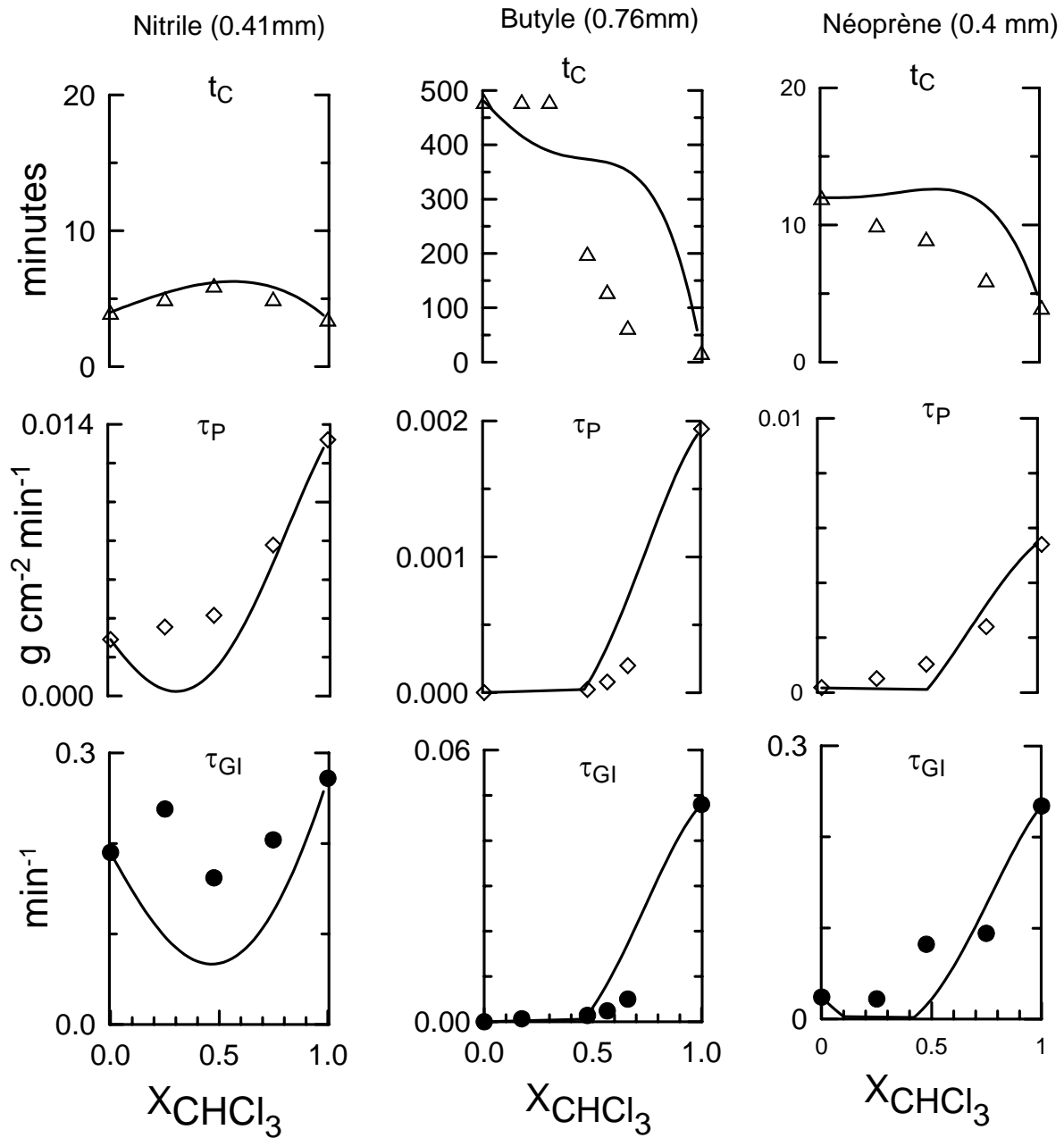


Figure F5 : Comparaison des valeurs expérimentales du t_C , du τ_P et du τ_{GI} pour le mélange HEPT- CCl_4 et les prédictions faites avec le modèle thermodynamique pour le néoprène

Heptane- CCl_4

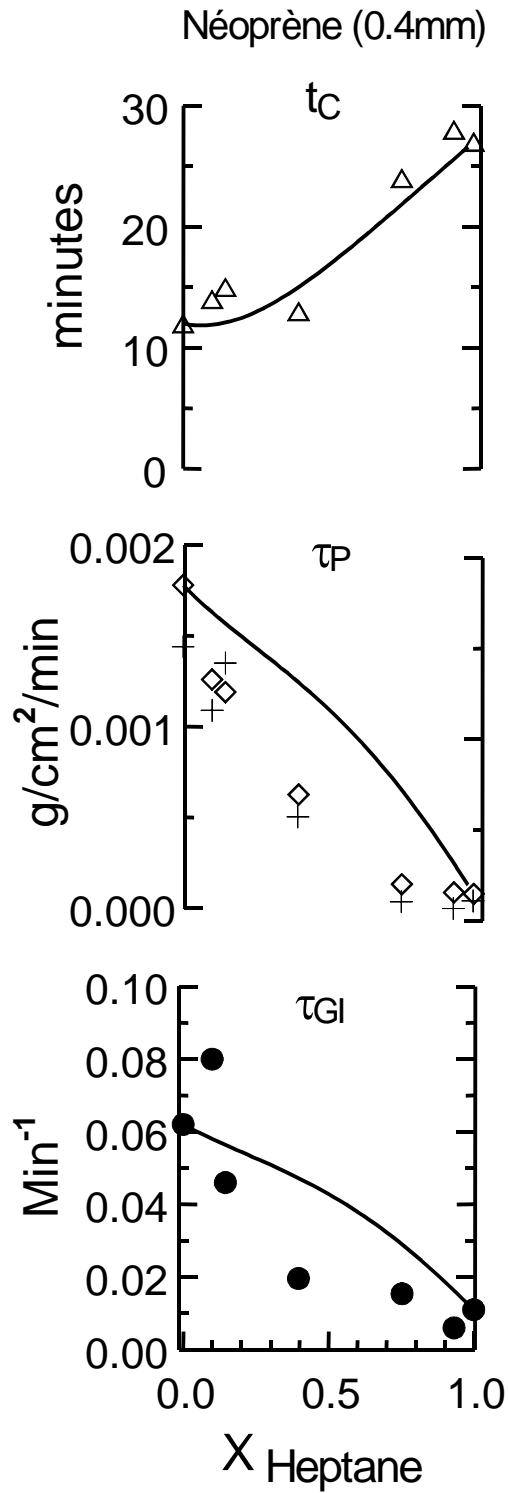


Figure F6 : Comparaison des valeurs expérimentales du t_c , du τ_P et du τ_{GI} pour le mélange THF- CCl_4 et les prédictions faites avec le modèle thermodynamique pour nitrile, butyle et néoprène.

THF- CCl_4

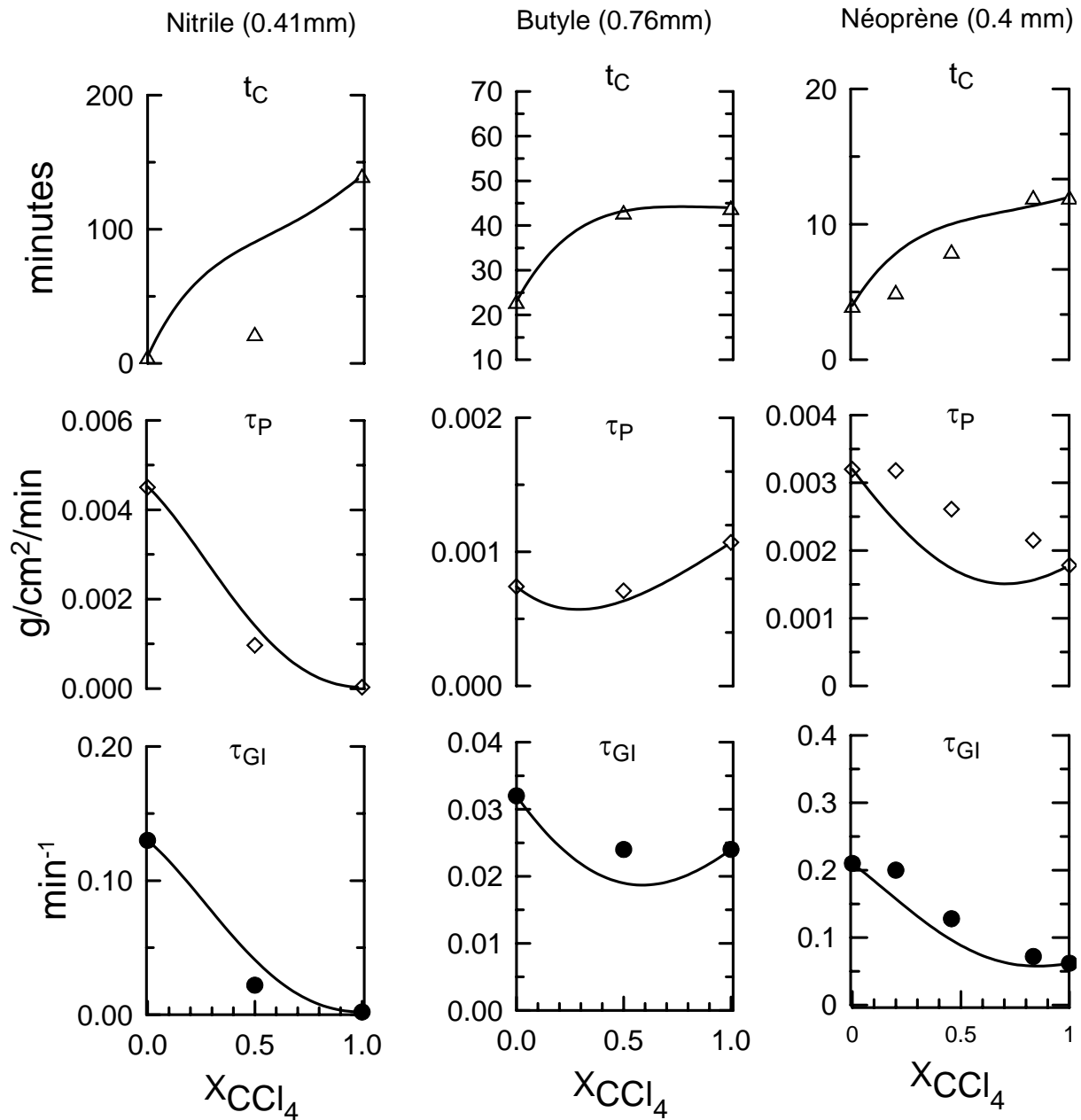


Figure F7 : Comparaison des valeurs expérimentales du t_c , du τ_P et du τ_{GI} pour le mélange DMSO- CHCl_3 et les prédictions faites avec le modèle thermodynamique pour nitrile, butyle et néoprène.

DMSO- CHCl_3

$$h_{12} = -5240 \text{ J mol}^{-1}$$

$$h_{21} = -14860 \text{ J mol}^{-1}$$

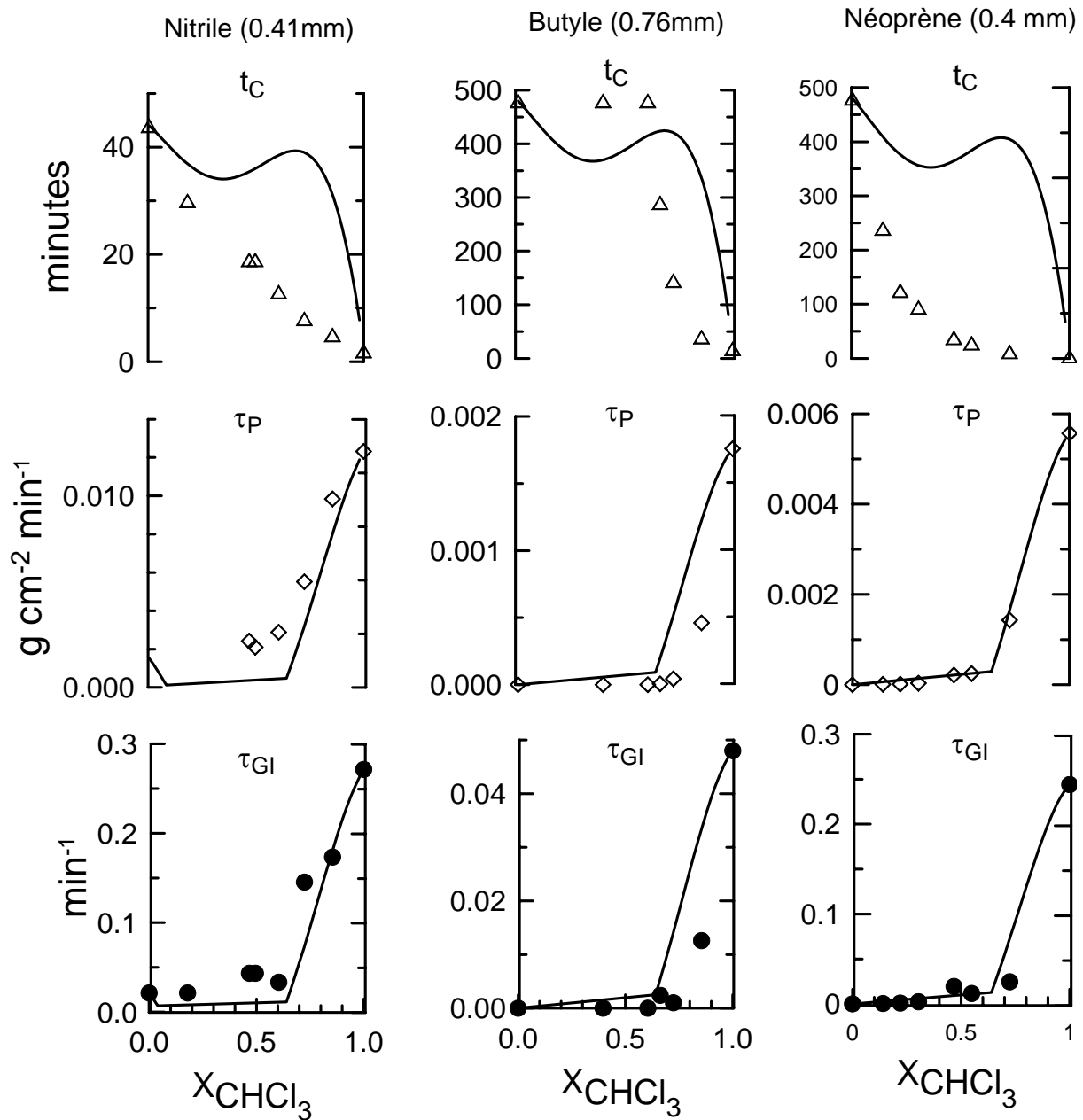


Figure F8 : Comparaison des valeurs expérimentales du t_c , du τ_P et du τ_{GI} pour le mélange THF-HEPT et les prédictions faites avec le modèle thermodynamique pour nitrile, butyle et néoprène.

THF-Heptane

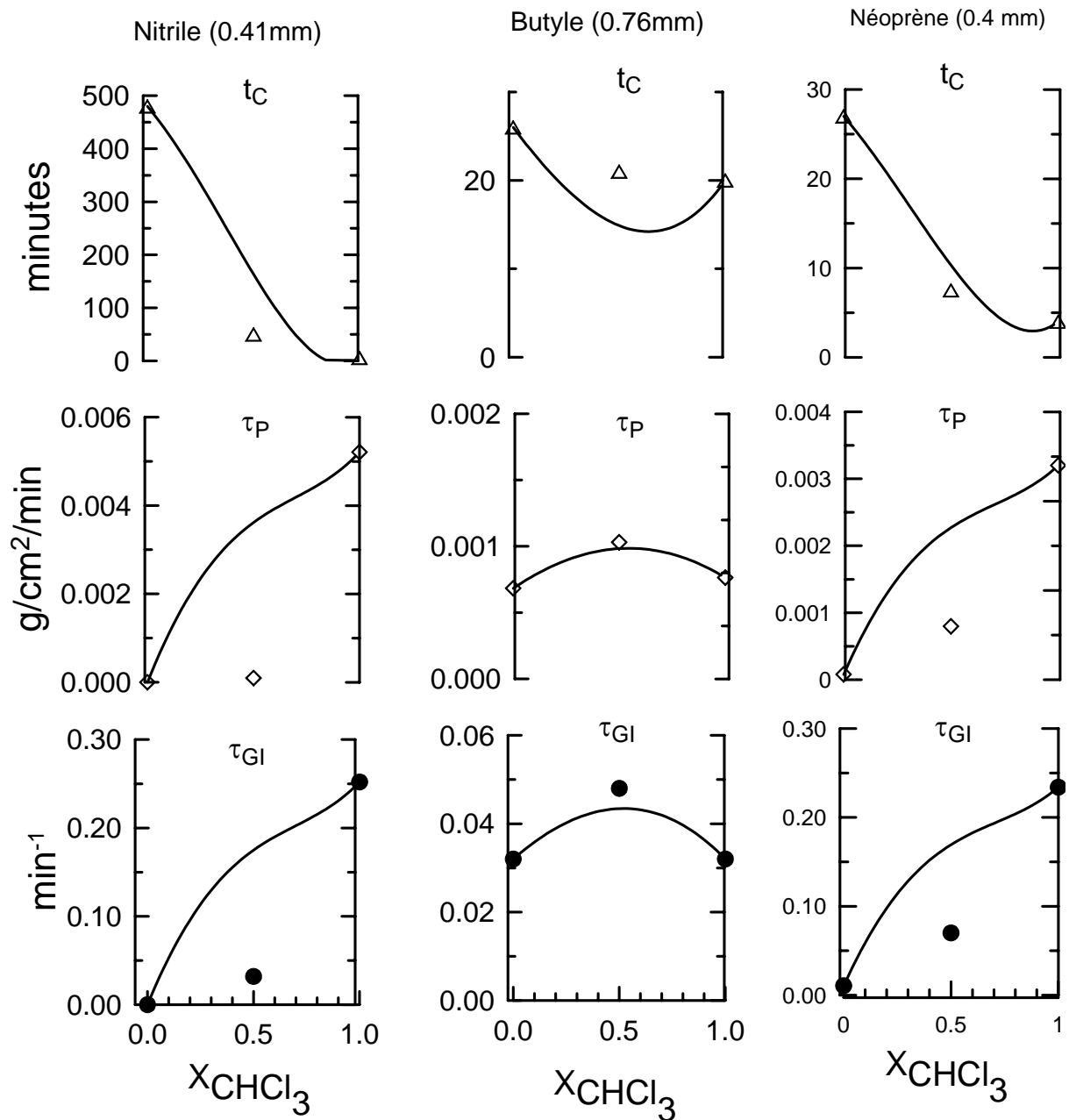


Figure F9 : Comparaison des valeurs expérimentales du t_c , du τ_P et du τ_{GI} pour le mélange HEX-TOL et les prédictions faites avec le modèle thermodynamique pour nitrile, butyle et néoprène.

Hexane-Toluène

$$h_{12} = 2680 \text{ J/mol}$$

$$h_{21} = 1980 \text{ J/mol}$$

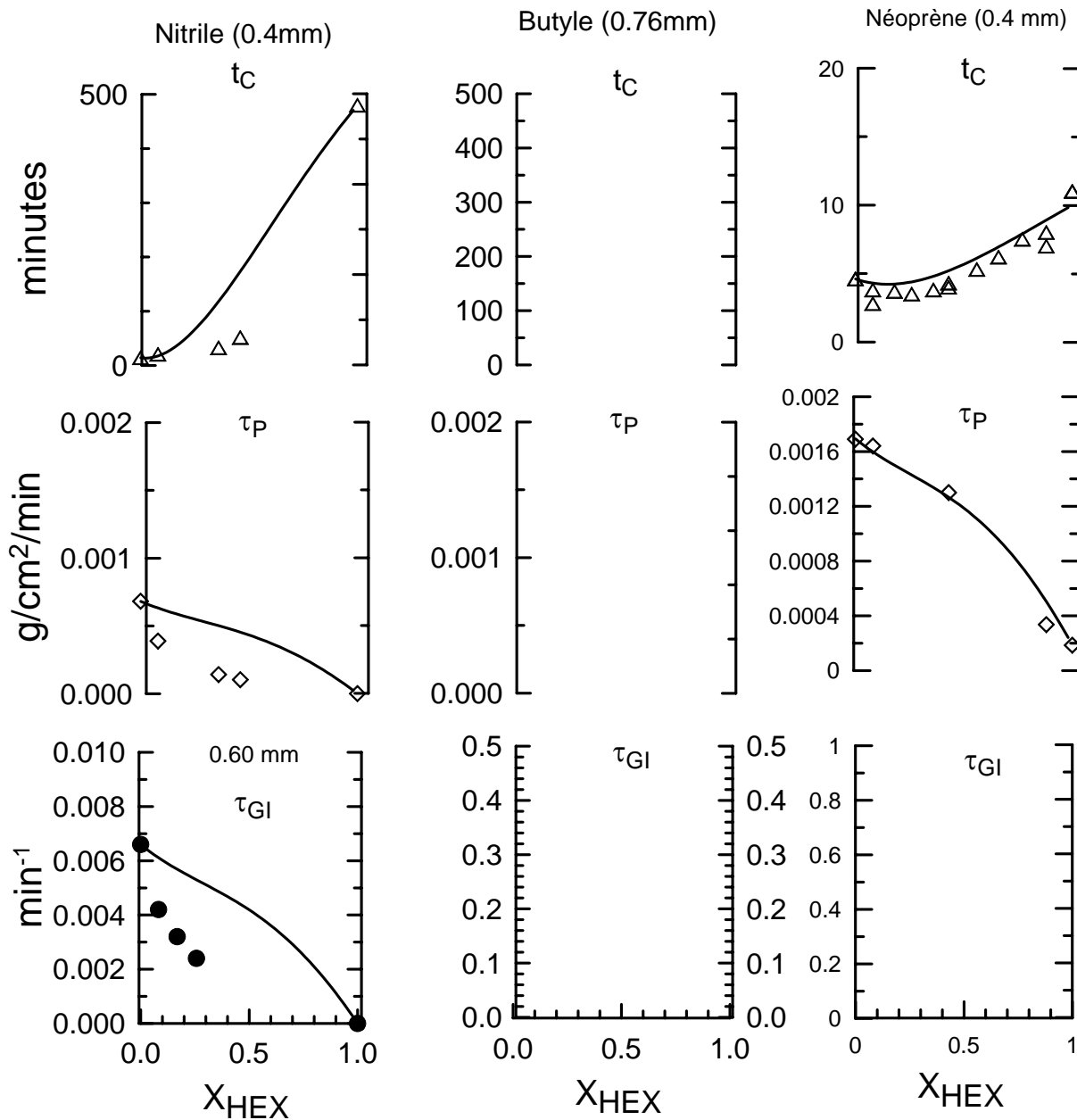


Figure F10 : Comparaison des valeurs expérimentales du t_C , du τ_P et du τ_{GI} pour le mélange HEPT-TOL et les prédictions faites avec le modèle thermodynamique pour nitrile, butyle et néoprène.

Heptane-Toluène

$$h_{12} = 2680 \text{ J/mol}$$

$$h_{21} = 1980 \text{ J/mol}$$

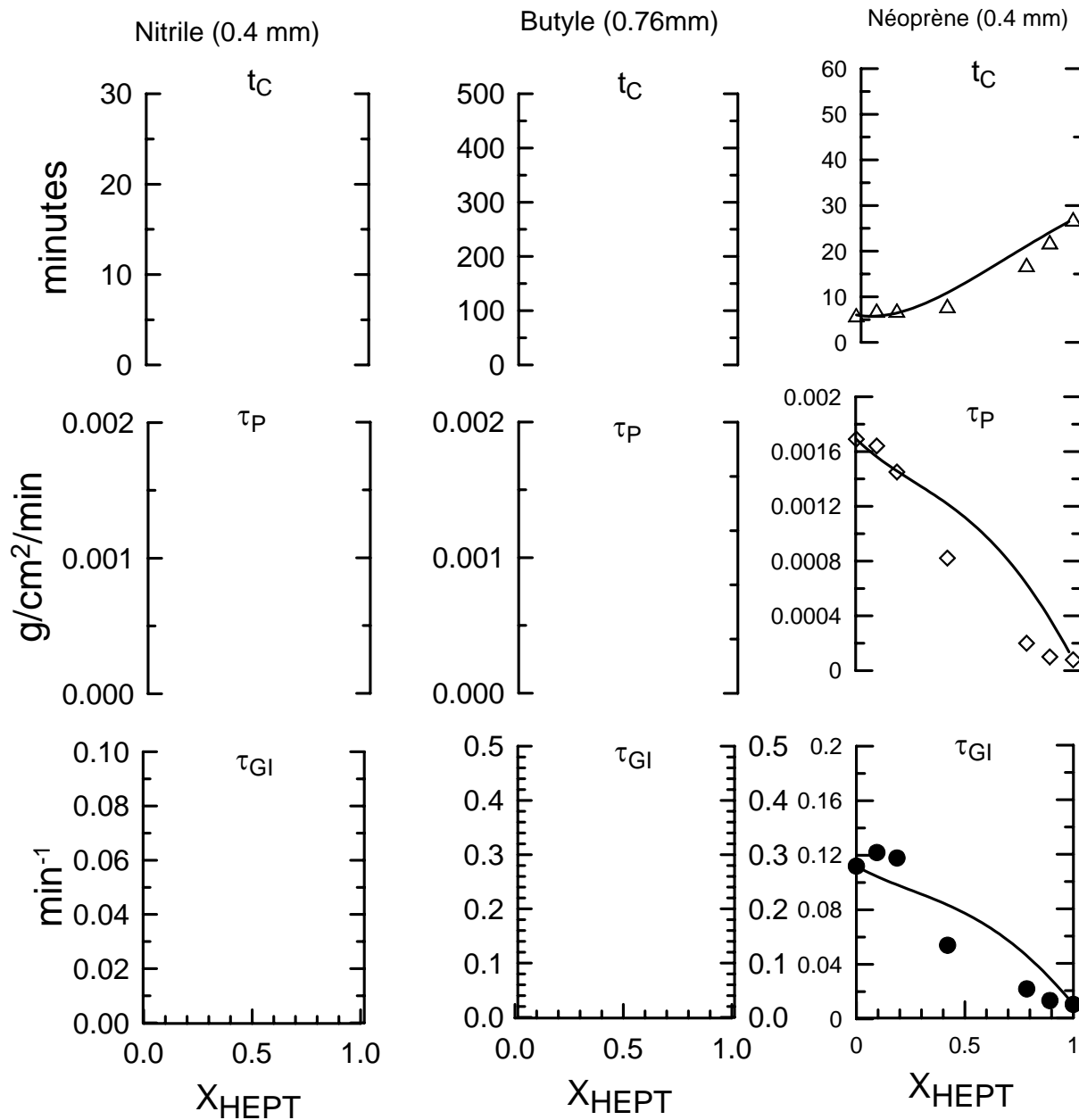


Figure F11 : Comparaison des valeurs expérimentales du t_C , du τ_P et du τ_{GI} pour le mélange 2PrOH-AC et les prédictions faites avec le modèle thermodynamique pour nitrile, butyle et néoprène.

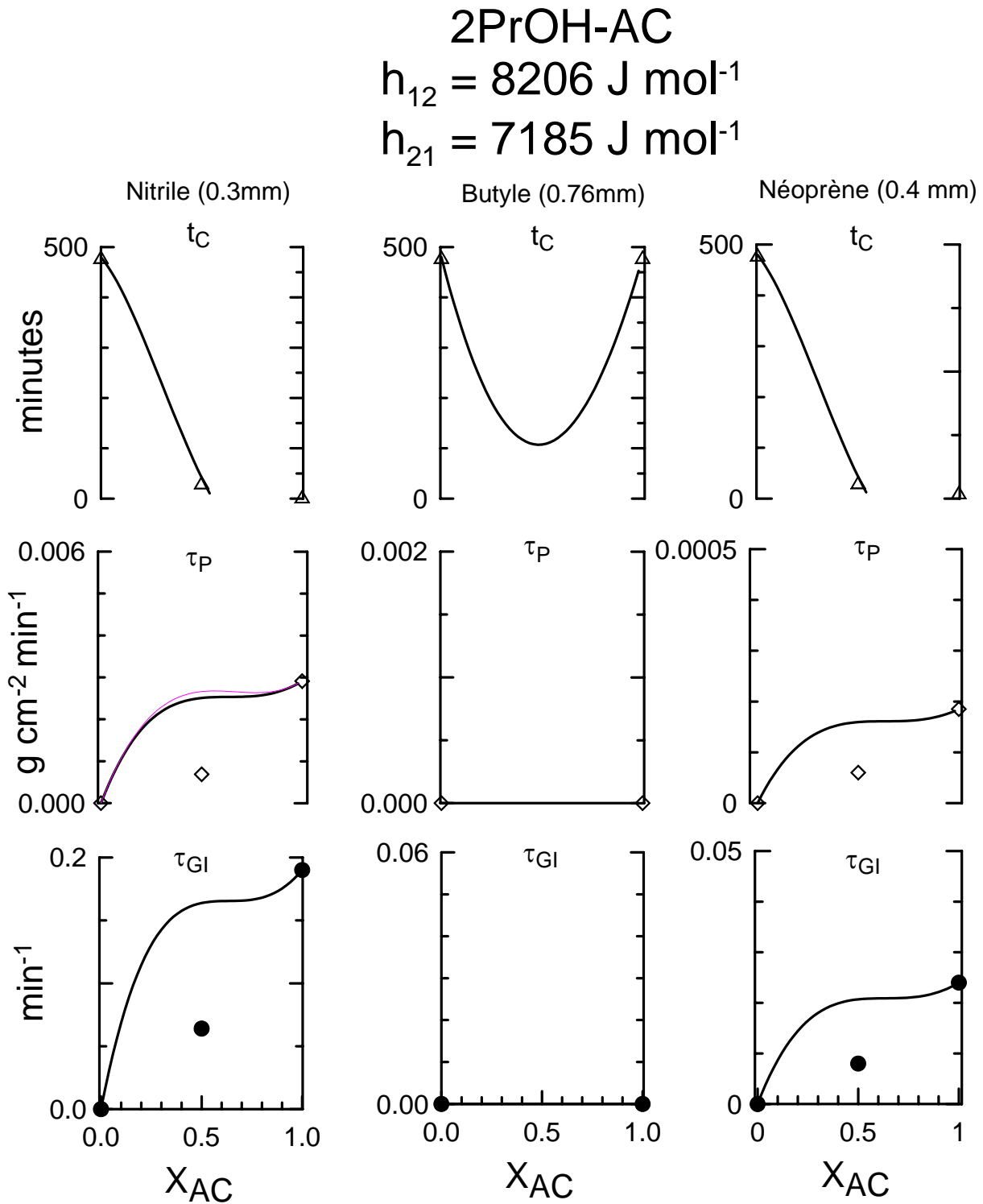


Figure F12 : Comparaison des valeurs expérimentales du t_C , du τ_P et du τ_{GI} pour le mélange HEX-2PrOH et les prédictions faites avec le modèle thermodynamique pour nitrile, butyle et néoprène.

Hexane-2-PrOH

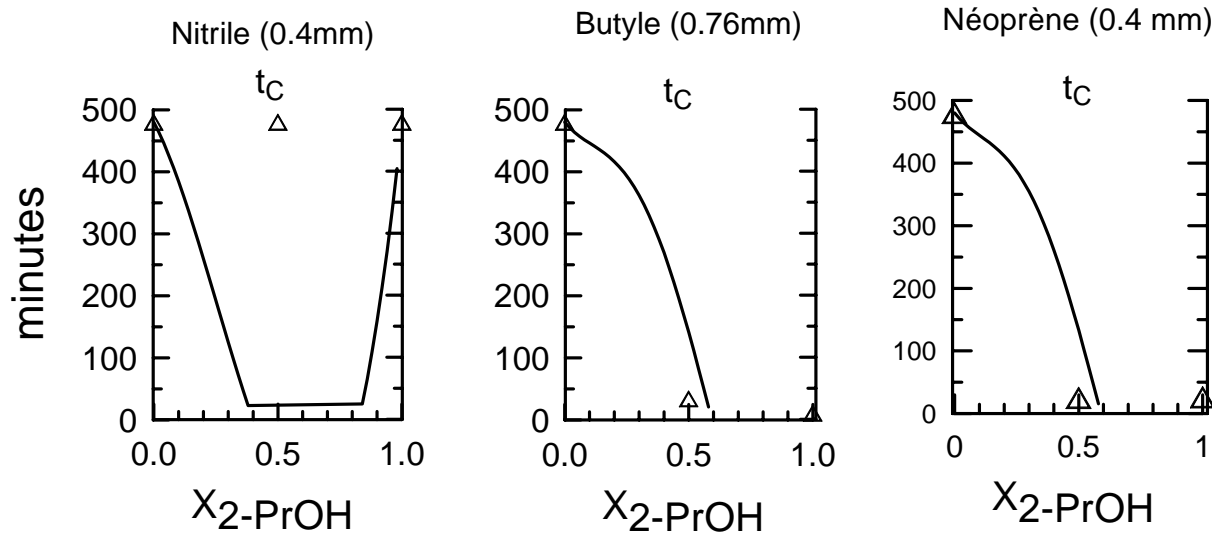
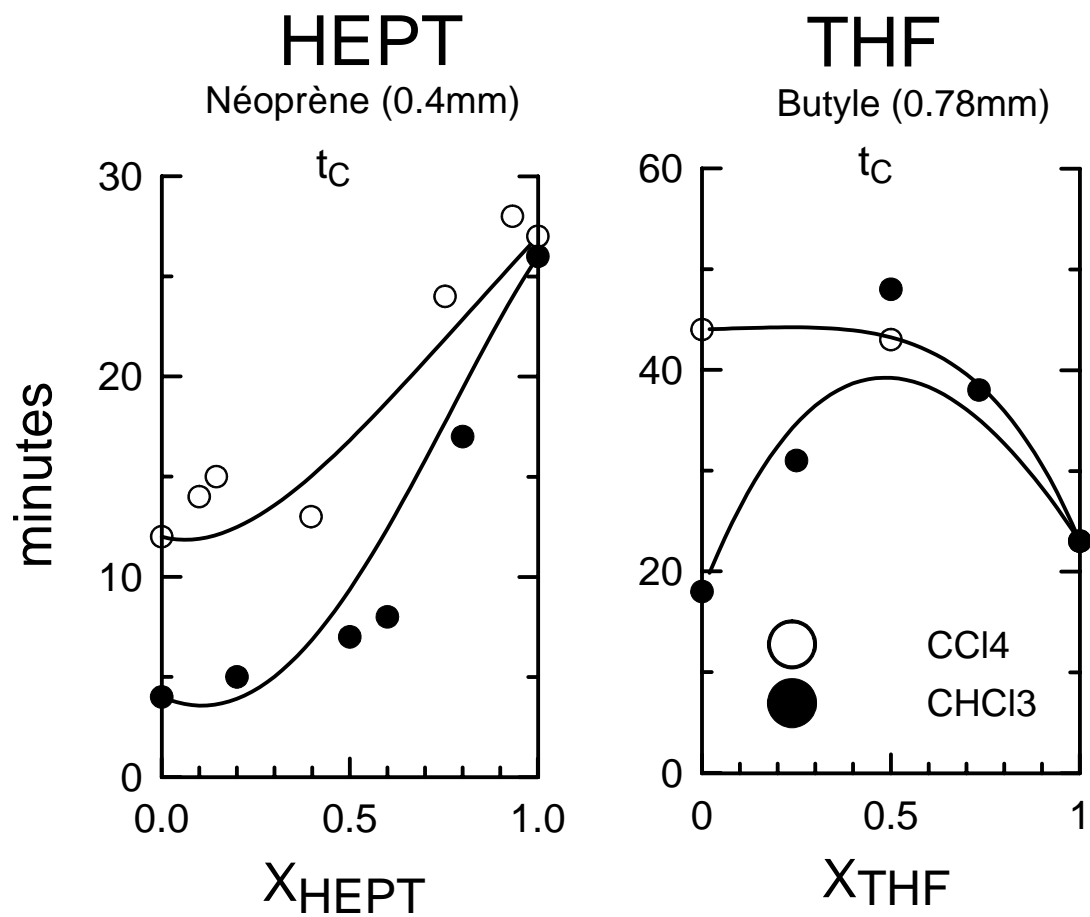


Figure F13 : Comparaison de l'amplitude des paramètres enthalpiques sur les t_c : le modèle thermodynamique et les résultats expérimentaux pour les mélanges HEPT- CCl_4 ; HEPT- CHCl_3 ; THF- CCl_4 et THF- CHCl_3 .



Appendice G : Paramètres enthalpiques

Paramètres enthalpiques des mélanges de solvants à 298 K de la banque IDS

Solvant 1	Solvant 2	h_{12}	Référence
1,4-Dimethylbenzène	Nitroéthane	1940	IDS-Marsh
1,4-Dimethylbenzène	Nitrométhane	6700	IDS-Marsh
1,4-Dioxane	Décane	8900	IDS-Inglese
1,4-dioxane	Dibutylamine	4000	IDS-Letcher
1,4-Dioxane	Éthanenitrile	-260	IDS Letcher
1,4-Dioxane	Heptane	8600	IDS-Inglese
1,4-Dioxane	n-Butylamine	2000	IDS-Letcher
1,4-Dioxane	Tétrachlorométhane	-727	IDS-Murakami
1,4-Dioxane	Tétradécane	7000	IDS-Inglese
1-Butanol	2-Butanone	6400	IDS-Nagata
1-Butanol	Éthylméthanoate	7600	IDS Nagata
1-Butanol	Heptane	26000	IDS-Savini 303
1-Butanol	N,N-méthylbutylamine	-11800	IDS-Pintos
1-Butanol	Nitrométhane	15000	IDS-Feng 294
1-Chlorobutane	Benzène	340	IDS-Garcia-Lisbona
1-Chlorobutane	Éthanoate d'éthyle	855	IDS-Avadis
1-Chlorobutane	Heptane	1500	IDS-Munoz-Embid
1-Octanol	Heptane	23000	Savini 318*
1-Pentanol	Benzène	15230	IDS-Mrazek
1-Pentanol	Éther dipropylique	6460	IDS-Pintos
1-Pentanol	Éthylbenzène	15500	IDS-Mrazek
1-Pentanol	Heptane	27000	IDS-Haman
1-Pentanol	Toluène	15400	IDS-Mrazek
1-Propanol	Benzène	17000	IDS-Mrazek
1-Propanol	Éthylbenzene	16800	IDS-Mrazek
1-Propanol	Heptane	21500	IDS-Savini 303
1-Propanol	Toluene	16500	IDS-Mrazek
2-Butanol	Trichloromethane	8188	Jian-Ping
2-Butanone	1-Butanol	5900	IDS-Nagata
2-Butanone	2-Propanone	146	IDS-Ramalho
2-Butanone	Decane	7340	IDS-Kiyohara
2-Butanone	Dodecane	9700	IDS-Messow*
2-Butanone	Heptane	7050	IDS-Kiyohara
2-Butanone	Hexane	7000	IDS-Kiyohara
2-Butanone	Octane	7160	IDS-Kiyohara
2-Butanone	Pentane	7100	IDS-Kiyohara
2-Butoxyethanol	Decane	12500	IDS-Cobos
2-Butoxyéthanol	Dodécane	12400	IDS-Cobos
2-Butoxyéthanol	Heptane	12000	IDS-Cobos

2-Butoxyéthanol	Octane	14000	IDS-Cobos
2-Butoxyethanol	Tetradecane	12300	IDS-Cobos
2-Heptanone	2-Propanone	1486	IDS-Ramalho
2-Octanone	2-Propanone	2206	IDS-Ramalho
2-Pentanone	2-Propanone	472	IDS-Ramalho
2-Propanol	2-Propanone	7185	Nagata (2)
2-Propanol	Benzène	16000	IDS-Mrazek
2-Propanol	Heptane	20000	IDS-Sockzak
2-Propanone	2-Butanone	109	IDS-Ramalho
2-Propanone	2-Heptanone	885	IDS-Ramalho
2-Propanone	2-Octanone	1075	IDS-Ramalho
2-Propanone	2-Pentanone	379	IDS-Ramalho
2-Propanone	2-Propanol	8206	Nagata (2)
2-Propanone	Aniline	-3974	Nagata (3)
2-Propanone	Benzène	817	IDS-Mattingley
2-Propanone	Decane	12000	IDS-Messow
2-Propanone	dichlorométhane	-3552	IDS-Winterhalter
2-Propanone	Dodécane	4400	IDS-Shen 313
2-Propanone	Éthanediol	7633	IDS-Villamanan
2-Propanone	Éthanol	5062	Nagata (1)
2-Propanone	Heptane	8877	IDS-Shen
2-Propanone	Hexadécane	8350	IDS-Messow 313
2-Propanone	Hexafluorobenzène	307	IDS-Mattingley
2-Propanone	Hexane	8700	IDS-Schafer 293
2-Propanone	Pentane	9050	IDS-Schafer 293
2-Propanone	Tétrachlorométhane	-8400	IDS-Handa
2-Propanone	Tétradécane	7700	IDS-Shen 313
2-Propanone	Trichlorométhane	-8591	IDS-Becker
Aniline	2-Propanone	-5550	Nagata (3)
Benzène	1-Pentanol	2460	IDS-Mrazek
Benzène	1-Propanol	2120	IDS-Mrazek
Benzène	2-Propanol	3850	IDS-Mrazek
Benzène	2-Propanone	601	IDS-Mattingley
Benzène	Chlorobutane	-80	IDS-Garcia-Lisbona
Benzène	Cyclohexane	3105	IDS-Stokes
Benzène	Décane	2900	IDS-Diaz-Pena
Benzène	Dodécane	3100	IDS-Diaz-Pena
Benzène	Fluorobenzène	50	IDS-Fenby
Benzène	Heptane	3220	IDS-Lundberg
Benzène	Hexadécane	3030	IDS-Diaz-Pena
Benzène	Hexafluorobenzène	-2400	IDS-Fenby
Benzène	Hexane	3030	IDS-Romani
Benzène	Nitrométhane	4560	IDS-Marsh
Benzène	Octane	3040	IDS-Diaz-Pena
Benzène	Pentane	4295	IDS-Diaz-Pena

Benzène	Tétrachlorométhane	474	IDS-Stokes
Benzène	Tétradécane	2350	IDS-Diaz-Pena
Butyléthanoate	Hexane	4720	IDS-Grolier
Butyléthanoate	Méthanol	3813	IDS-Ortega*
Buylamine	Hexane	5940	IDS-Fernandez 303
Cyclohexane	Benzène	3451	IDS-Romani
Cyclohexane	Dodécane	1420	IDS-Vesely
Cyclohexane	Heptane	827	IDS-Lundberg
Cyclohexane	Hexadécane	1750	IDS-Lundberg
Cyclohexane	Hexane	680	IDS-Marsh
Cyclohexane	Octane	910	IDS-Vesely
cyclohexane	Trichlorométhane	2875	Conti
Décane	1,4-dioxane	10000	IDS-Inglese
Décane	2-Butanone	7650	IDS-Kiyohara
Décane	2-Butoxyéthanol	4250	IDS-Cobos
Décane	2-Propanone	10000	IDS-Messow
Décane	Benzène	6050	IDS-Diaz-Pena
Décane	Dibutyléter	780	IDS-Benson
Dibutylamine	1,4-dioxane	3300	Letcher
Dibutyléter	Décane	650	IDS-Benson
Dibutyléter	Dodécane	910	IDS-Benson
Dibutyléter	Éthanenitrile	7400	IDS Letcher
Dibutyléter	Éthanol	3000	IDS-Villamanan
Dibutyléter	Heptane	550	IDS-Villamanan
Dibutyléter	Hexadécane	1260	IDS-Benson
Dibutyléter	Hexane	430	IDS-Marsh
Dibutyléter	n-Butylamine	2200	IDS-Letcher
Dibutyléter	Octane	614	IDS-Kuus
Dibutyléter	Tétrachlorométhane	-1128	IDS-Beath
Dibutyléter	Trichlorométhane	-7200	IDS-Beath
Dichloroéthane	Tétrachlorométhane	3260	IDS-Marongiu
Dichlorométhane	2-Propanone	-4679	??
Dichlorométhane	Éthanenitrile	-1750	IDS Nagata
Dichlorométhane	Heptane	5000	Bissel
Dichlorométhane	Méthyléthanoate	-2780	IDS Avadis
diéthyléter	Tétrachlorométhane	-1942	IDS-Gray
Diéthyléter	Trichlorométhane	-8600	IDS-Beath
Dihexyléter	Tétrachlorométhane	-460	IDS-Beath
Diisopropyléter	Tétrachlorométhane	-777	IDS-Beath
Diméthylsulfoxyde	Trichlorométhane	-14863	IDS-Fenby
Dipentyléter	Tétrachlorométhane	-750	IDS-Beath
Dipentyléter	Trichlorométhane	-6250	IDS-Beath
Dipropyléter	1-Pentanol	2020	IDS-Pintos
Dipropyléter	Tétrachlorométhane	-1162	IDS-Beath
Dipropyléter	Trichlorométhane	-6500	IDS-Beath

Dodécane	2-Butanone	7000	IDS-Messow*
Dodécane	2-Butoxyéthanol	5100	IDS-Cobos
Dodécane	2-Propanone	12100	IDS-Shen 313
Dodécane	Benzène	7450	IDS-Diaz-Pena
Dodécane	Cyclohexane	2500	IDS-Vesely
Dodécane	Dibutyléther	1045	IDS-Benson
Dodécane	Hexane	165	IDS-Ott
Dodécane	Propylamine	7300	IDS-Otin 303
Éthanediol	2-Propanone	3308	IDS-Villamanan
Éthanenitrile	1,4-Dioxane	260	IDS Letcher
Éthanenitrile	Dibutyléther	4000	IDS Letcher
Éthanenitrile	Dichlorométhane	-700	IDS Nagata
Éthanenitrile	Oxolane	-240	IDS Letcher
Éthanenitrile	Tétrachlorométhane	-360	IDS Nagata
Éthanenitrile	Trichlorométhane	-1700	IDS Nagata
Éthanol	2-Propanone	5521	Nagata (1)
Éthanol	Dibutyléther	6714	IDS-Villamanan
Éthanol	Éthylbenzène	15000	IDS-Mrazek
Éthanol	Éthylméthanoate	4235	IDS Nagata
Éthanol	Heptane	24000	IDS-Savini 303
Éthanol	Toluène	16400	IDS-Mrazek
Éthylbenzène	1-Pentanol	2220	IDS-Mrazek
Éthylbenzène	1-Propanol	2200	IDS-Mrazek
Éthylbenzène	Éthanol	2000	IDS-Mrazek
Éthyléthanoate	1-Chlorobutane	1070	IDS-Avedis
Éthyléthanoate	Hexane	6220	IDS-Grolier
Éthyléthanoate	Méthanol	5658	IDS-Grolier
Éthylméthanoate	1-Butanol	6600	IDS Nagata
Éthylméthanoate	Éthanol	5500	IDS Nagata
Éthylméthanoate	Hexane	8530	IDS Nagata
Éthylméthanoate	Tétrachloroéthane	-3500	IDS Ortega
Éthylpropionate	Hexane	5400	IDS-Grolier
Fluorobenzène	Benzène	-53	IDS-Fenby
Furanne	Trichlorométhane	-1017	IDS-Becker
Heptane	1,4-Dioxane	10000	IDS-Inglese
Heptane	1-Butanol	1680	IDS-Savini 303
Heptane	1-Chlorobutane	1450	IDS-Munoz-Embid
Heptane	1-Octanol	1169	IDS-Savini 303*
Heptane	1-Pentanol	1300	IDS-Haman
Heptane	1-Propanol	2135	IDS-Savini 303
Heptane	2-Butanone	5750	IDS-Kiyohara
Heptane	2-Butoxyéthanol	2800	IDS-Cobos
Heptane	2-Propanol	3870	IDS-Sockzak
Heptane	2-Propanone	8059	IDS-Shen
Heptane	Benzène	4910	IDS-Lundberg

Heptane	Cyclohexane	1390	IDS-Lundberg
Heptane	Dibutyléther	450	IDS-Vilamanan
Heptane	Dichlorométhane	7200	Bissel
Heptane	Éthanol	3100	IDS-Savini 303
Heptane	Méthanol	5800	IDS-Savini 303
Heptane	Oxolane	4000	IDS-Inglese
Heptane	Tétrachlorométhane	1832	IDS-Grolier
Heptane	Toluène	2684	IDS-Lundberg
Heptane	Trichlorométhane	3857	Bissel
Heptylamine	Hexane	4581	IDS-Fernandez 303
Hexadécane	2-Propanone	17000	IDS-Messow 313
Hexadécane	Benzène	10060	IDS-Diaz-Pena
Hexadécane	Cyclohexane	3190	IDS-Lundberg
Hexadécane	Dibutyléther	1700	IDS-Benson
Hexadécane	Hexane	445	IDS-Larkin
Hexadécane	Propylamine	9400	IDS-Fernandez 303
Hexafluorobenzène	Benzène	750	IDS-Fenby
Hexafluorobenzène	2-Propanone	563	IDS-Mattingley
Hexane	2-Butanone	4930	IDS-Kiyohara
Hexane	2-Propanone	7200	IDS-Schafer 293
Hexane	Benzène	4140	IDS-Romani
Hexane	Butyléthanoate	3300	IDS-Grolier
Hexane	Buylamine	3780	IDS-Fernandez 303
Hexane	Cyclohexane	1240	IDS-Marsh
Hexane	Dibutyléther	330	IDS-Marsh
Hexane	Dodécane	129	IDS-Ott
Hexane	Éthyléthanoate	5500	IDS-Grolier
Hexane	Éthylméthanoate	7050	IDS Nagata
Hexane	Éthylproprionate	4300	IDS-Grolier
Hexane	Heptylamine	2356	IDS-Fernandez 303
Hexane	Hexadécane	450	IDS-Larkin
Hexane	Hexylamine	2350	IDS-Fernandez 303
Hexane	Nitroéthane	8700	IDS-Clever
Hexane	Nitrométhane	15000	IDS-Gmehling 263
Hexane	Octane	6	IDS-Lam
Hexane	Octylamine	1835	IDS-Fernandez 303
Hexane	Pentylamine	3200	IDS-Fernandez 303
Hexane	Propylamine	5000	IDS-Valasco 303
Hexane	Propyléthanoate	4030	IDS-Grolier
Hexane	Undécane	82	IDS-Marsh
Hexylamine	Hexane	4695	IDS-Fernandez 303
i-Butanol	Trichlorométhane	8089	Jian-Ping
i-Propyléther	Trichlorométhane	-8823	IDS-Beath
Méthanol	Butyléthanoate	6595	IDS-Ortega*
Méthanol	Éthyléthanoate	3305	IDS-Grolier

Méthanol	Heptane	20600	IDS-Savini 318K
Méthanol	Méthyléthanoate	3641	IDS-Grolier
Méthanol	Pentyléthanoate	6000	IDS-Ortega*
Méthanol	Propyléthanoate	5000	IDS-Ortega*
Méthyléthanoate	Dichlorométhane	-2700	IDS Avadis
Méthyléthanoate	Méthanol	5414	IDS-Grolier
N,N-méthylbutylamine	1-Butanol	-7750	IDS-Pintos
n-Butanol	Trichlorométhane	7270	Jian-Ping
n-Butylamine	1,4-dioxane	3500	IDS-Letcher
n-Butylamine	Dibutyléther	2450	IDS-Letcher
Nitroéthane	1,4-Diméthylbenzène	2110	IDS-Marsh
Nitroéthane	Hexane	12000	IDS-Clever
Nitroéthane	Tétrachlorométhane	2460	IDS-Marsh
Nitrométhane	1,4-Diméthylbenzène	3780	IDS-Marsh
Nitrométhane	1-Butanol	10000	IDS-Feng 294
Nitrométhane	Benzène	2900	IDS-Marsh
Nitrométhane	Hexane	15000	IDS-Gmehling 263
Octane	2-Butanone	7650	Kiyohara
Octane	2-Butoxyéthanol	3300	Cobos
Octane	Benzène	5360	IDS-Diaz-Pena
Octane	Cyclohexane	1580	IDS-Vesely
Octane	Dibutyléther	550	IDS-Kuus
Octane	Hexane	13	IDS-Lam
Octane	Tributylamine	224	IDS-Budoo
Octylamine	Hexane	4163	IDS-Fernandez 303
Oxolane	Éthanenitrile	80	IDS Letcher
Oxolane	Heptane	3300	IDS-Inglese
Oxolane	Tétrachlorométhane	-2407	IDS-Inglese
Oxolane	Trichlorométhane	-9719	IDS-Dincey 303
Pentane	2-Butanone	4300	IDS-Kiyohara
Pentane	2-Propanone	6150	IDS-Schafer 293
Pentane	Benzène	2590	IDS-Diaz-Pena
Pentylamine	Hexane	5412	IDS-Fernandez 303
Pentyléthanoate	Méthanol	3955	IDS-Ortega*
Propylamine	Dodécane	5960	IDS-Otin 303
Propylamine	Hexadécane	6400	IDS-Fernandez 303
Propylamine	Hexane	6400	IDS-Velasco 303
Propyléthanoate	Hexane	5375	IDS-Grolier
Propylethanoate	Methanol	3337	IDS-Ortega*
t-Butanol	Trichlorométhane	8320	Jian-Ping
Tétrachloroéthane	Éthylméthanoate	-4600	IDS Ortega
Tétrachlorométhane	1,4-Dioxane	-927	IDS-Murakami
Tétrachlorométhane	2-Propanone	-4550	IDS-Handa
Tétrachlorométhane	Benzène	520	IDS-Stokes
Tétrachlorométhane	Dibutyléther	-935	IDS-Beath

Tétrachlorométhane	Dichloroéthane	2620	IDS-Marongiu
Tétrachlorométhane	Diéthyléther	-1955	IDS-Gray
Tétrachlorométhane	Dihexyléther	-500	IDS-Beath
Tétrachlorométhane	Diisopropyléther	-796	IDS-Beath
Tétrachlorométhane	Dipentyléther	-700	IDS-Beath
Tétrachlorométhane	Dipropyléther	-1038	IDS-Beath
Tétrachlorométhane	Éthanenitrile	-510	IDS Nagata
Tétrachlorométhane	Heptane	1158	IDS-Grolier
Tétrachlorométhane	Nitroéthane	7152	IDS-Marsh
Tétrachlorométhane	Oxolane	-3782	IDS-Inglese
Tétradecane	1,4-Dioxane	12000	IDS-Inglese
Tétradecane	2-Butoxyéthanol	6000	IDS-Cobos
Tétradecane	2-Propanone	13000	IDS-Shen 313
Tétradecane	Benzène	9040	IDS-Diaz-Pena
Toluène	1-Pentanol	2000	IDS-Mrazek
Toluène	1-Propanol	1950	IDS-Mrazek
Toluène	Éthanol	1505	IDS-Mrazek
Toluène	Heptane	1982	IDS-Lundberg
Tributylamine	Octane	97	IDS-Budoo
Trichlorométhane	2-Butanol	500	Jian-Ping
Trichlorométhane	2-Propanone	-4766	IDS-Becker
Trichlorométhane	Cyclohexane	2918	Conti
Trichlorométhane	Dibutyléther	-7000	IDS-Beath
Trichlorométhane	Diéthyléther	-9000	IDS-Beath
Trichlorométhane	Diméthylsulfoxyde	-5240	IDS-Fenby
Trichlorométhane	Dipentyléther	-5250	IDS-Beath
Trichlorométhane	Dipropyléther	-6400	IDS-Beath
Trichlorométhane	Éthanenitrile	-4450	IDS Nagata
Trichlorométhane	Furanne	-450	IDS-Becker
Trichlorométhane	Heptane	2860	Bissel
Trichlorométhane	i-Butanol	-2312	Jian-Ping
Trichlorométhane	i-Propyléther	-9100	IDS-Beath
Trichlorométhane	n-Butanol	-4800	Jian-Ping
Trichlorométhane	Oxolane	-8526	IDS-incer 303
Trichlorométhane	t-Butanol	1900	Jian-Ping
Undécane	Hexane	110	IDS-Marsh

* X1 et X2 semblent avoir été inversés.

T.G. Bissell, G.E. Okafor, A.G. Williamson J. Chem. Thermodynamics 1971, 3, 393

C. Jian-Ping, Z. Fu-Qiang, D. Ming, J. Chem. Thermodyn., 24, 823 (1992).

G. Conti, P. Gianni, M. Tramati, L. Lepori, E. Matteoli, J. Chem. Thermodyn., 29, 865 (1997).

(1) I. Nagata, A. Ksiazczak, J. Chem. Thermodyn., 26, 165 (1994).

(2) I. Nagata, J. Chem. Thermodyn., 26, 691 (1994).

(3) I. Nagata, A. Ksiazczak, J. Chem. Thermodyn., 27, 1235 (1995).

Appendice H : Module d'aide de Gantex

#^KGantex

Gantex est un logiciel qui a été conçu afin de vous éclairer dans le choix de votre protection lors de l'utilisation et la manipulation de produits chimiques. Nous avons tenté de mettre à votre disposition un logiciel adapté aux besoins de l'industrie chimique. Toutefois, bien que l'information extraite de ce logiciel soit correcte, elle doit être utilisée avec discernement par des gens qui ont reçu une formation adéquate en santé et sécurité au travail.

Ce module d'aide a été conçu afin de vous présenter les différentes caractéristiques du logiciel *Gantex*. Il vous guidera et vous indiquera les étapes à suivre.

Gantex est subdivisé en deux sections:

{bmc bullet.bmp} Compatibilité d'un modèle de gant face à un solvant (ou un mélange)

{bmc bullet.bmp} Détermination d'un type de gant à utiliser avec un solvant (ou un mélange).

PRINC

\$ Aide de Gantex – page principale

^K Gantex;Introduction;Compatibilité;Type

#^KCompatibilité

Ce module a été développé dans le but de déterminer le temps de protection d'un gant face à un solvant ou à un mélange de solvants.

{bmc compa.bmp}

Dans un premier temps, il vous suffit de choisir, dans la base de données déjà existante, le nom du solvant que vous désirez utiliser. Si vous comptez travailler avec un mélange de solvants, choisissez de la même façon votre deuxième solvant. Lorsque vous sélectionnez plus d'un solvant, vous aurez à déterminer la proportion, en pourcentage volumique, de l'un d'eux dans le mélange. Le calcul se fera automatiquement pour le deuxième solvant.

Par la suite vous aurez à choisir, toujours dans la base de données, le type du gant que vous désirez utiliser. L'un n'allant pas sans l'autre, il vous faudra spécifier le modèle et le nom du fabricant de ce gant.

En tout temps, vous pouvez modifier votre choix de solvant(s) ou de gant. [Il n'est cependant pas possible de modifier les bases de données des solvants ou des gants. De la même façon, vous ne pouvez entrer manuellement le nom d'un produit dans la case prévue.](#)

Vous pouvez revenir au menu principal en tout temps.

Le bouton OK ne sera accessible qu'après avoir entré tous les paramètres demandés. En appuyant sur ce bouton, la [fenêtre des résultats](#) sera affichée.

COMPA

\$ Test de compatibilité

^K Gantex;Compatibilité;Solvant;Fraction;Gant;Fabricant

#\$^K Recherche d'un gant

Ce module a été développé dans le but de trouver les gants qui vous donneront la meilleure protection face à un solvant ou à son mélange.

{bmc gant.bmp}

Tout d'abord, vous devez choisir dans la base de données déjà existante, le nom du solvant que vous désirez utiliser. Si vous comptez travailler avec un mélange de solvants, choisissez de la même façon votre deuxième solvant. Lorsque vous sélectionnez plus d'un solvant, vous aurez à déterminer la proportion, en pourcentage volumique, de l'un d'eux dans le mélange. Le calcul se fera automatiquement pour le deuxième solvant.

Vous pouvez modifier en tout temps votre choix de solvant(s). **Il n'est cependant pas possible de modifier la base de donnée des solvants. De la même façon, vous ne pouvez entrer manuellement le nom d'un produit dans la case prévue.**

Vous pouvez revenir au menu principal en tout temps.

Le bouton OK ne sera accessible qu'après avoir entré tous les paramètres demandés. En appuyant sur ce bouton, la fenêtre des résultats sera affichée.

DETER

\$ Détermination du gant à utiliser

^K Gantex;Solvant;Fraction

#\$^KRésultats du test de compatibilité

Après avoir sélectionné le(s) solvant(s) et le gant désirés, le logiciel détermine l'étendue de la protection dont vous pouvez profiter en utilisant cette combinaison. Il affiche alors le temps de claquage, qui correspond au temps nécessaire au liquide pour atteindre votre peau.

{bmc res_comp.bmp}

Une fenêtre dans laquelle on retrouve les informations toxicologiques des solvants sélectionnés est aussi affichée.

RESCOMP

\$ Résultats du test de compatibilité

^K Gantex;résultats;compatibilité;claquage;temps

#\$^KRésultats de la recherche d'un gant

Après avoir sélectionné le solvant (ou les solvants) désiré, le logiciel parcourt la base de données des gants et vérifie pour chacun la protection qu'il offre. Il affiche ensuite, en commençant par le meilleur, les gants pour lesquels la protection est satisfaisante.

{bmc res_gant.bmp}

La fenêtre est divisée en deux zones. La zone supérieure (texte vert) contient les gants recommandés pour l'utilisation des solvants choisis et le temps de protection qu'ils offrent. La zone inférieure contient, quant à elle, des gants de protection intermédiaire, qui peuvent être utilisés pour des manipulations de courte durée seulement.

Une fenêtre dans laquelle on retrouve les informations toxicologiques des solvants sélectionnés est aussi affichée.

RESGANT

\$ Résultats de la recherche d'un gant

^K Gantex;résultats;recherche;claquage;temps;liste

#\$^K Informations toxicologiques

Lors de l'affichage de résultats, Gantex indique aussi, dans une fenêtre distincte, les informations toxicologiques disponibles sur les solvants utilisés.

{bmc toxico.bmp}

Ces informations sont présentées sous forme d'icônes conformes au système d'identification des matières dangereuses utilisées au travail (SIMDUT). Leur signification est:

{bml simdut.bmp}

B – Matières inflammables

C – Matières comburantes

D1 – Matières toxiques ayant des effets immédiats et graves

D2 – Matières toxiques ayant d'autres effets

D3 – Matières infectieuses

E – Matières corrosives

F – Matières dangereusement réactives

TOX

\$ Informations toxicologiques

^K Gantex;résultats;toxicologie;SIMDUT;symboles