

Détermination des rayons de pore par thermoporométrie en milieu liquide *

par M. Brun *, J. F. Quinson ** et C. Eyraud **

(Équipe de recherche associée au C.N.R.S. n° 300, * Institut National des Sciences Appliquées, Laboratoire de génie électrique et ferroélectricité, 69621 Villeurbanne et ** Université Claude-Bernard, Lyon I, Laboratoire de chimie appliquée et de génie chimique, 69621 Villeurbanne)

M. Brun



I. Introduction

La taille des pores d'un filtre constitue l'un des éléments essentiels de sa caractérisation. Différentes méthodes sont utilisées pour en effectuer la mesure (1) :

- porosimétrie au mercure pour les matériaux peu compressibles et présentant un volume poreux suffisant ;
- désorption d'azote (méthode B.J.H.) pour les produits à très petits pores ;
- microscopie électronique pour les membranes à pores calibrés (Screen membranes) ;
- emploi de molécules calibrées pour les filtres ne pouvant être étudiés par les méthodes précédentes.

Il est apparu intéressant d'appliquer à cette étude une méthode qui puisse recouvrir sensiblement les domaines de l'ultrafiltration et de la microfiltration (particules de tailles comprises entre 1 et 10^3 nm) et qui présente l'avantage d'être réalisée en milieu liquide : la thermoporométrie (2-4).

II. La thermoporométrie

II.1. Rappels théoriques sur le changement d'état des condensats capillaires

II.1.1. Changement d'état des matériaux divisés

A température et pression données un corps pur se trouve généralement dans l'état liquide, solide ou gazeux qui lui confère le plus faible potentiel chimique μ .

Cette fonction thermodynamique μ dépend de la température T suivant la relation :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S \quad (I)$$

où P est la pression de la phase concernée et S son entropie.

Pour un corps pur non divisé en présence de sa vapeur, la variation $\mu = f(T)$ est représentée (Figure 1) par la courbe AB pour la phase solide et par la courbe CD pour la phase liquide.

La division de ce corps fait apparaître entre les deux phases condensées une différence de pression ΔP_{ls} donnée par la relation de Laplace :

$$\Delta P_{ls} = C_{ls} \gamma_{ls} \quad (II)$$

où C_{ls} et γ_{ls} représentent respectivement la courbure et la tension superficielle de l'interphase liquide-solide.

* Conférence présentée à la Journée sur « La filtration en génie biologique médical », organisée le 9 mai 1979, à Villeurbanne, par la Section lyonnaise de la Société Française de Filtration.



J. F. Quinson

C. Eyraud



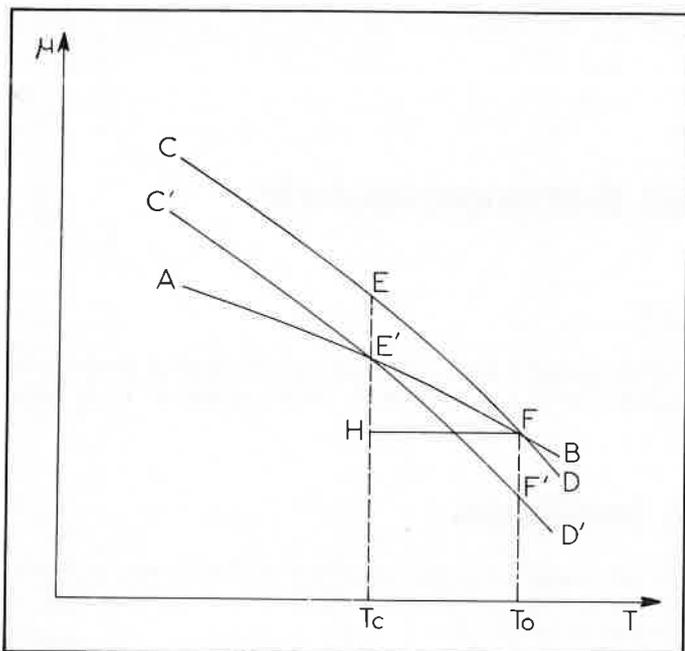


Figure 1.

Cette variation de pression modifie alors le potentiel chimique suivant la relation :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v \quad \text{(III)}$$

où v est le volume de la phase concernée.

Ainsi, dans le cas d'un corps pur saturant complètement un matériau poreux l'interphase solide gaz reste plane. La pression de la phase solide n'est alors pas modifiée et reste égale à celle du gaz. L'interphase liquide-solide étant concave du côté du solide, c'est donc la pression de la phase liquide qui est diminuée de ΔP_{ls} et son potentiel chimique est représenté par la courbe $C'D'$ décalée de $v_l \Delta P_{ls}$ par rapport à CD . La température d'équilibre T_c de cette phase avec le solide non divisé sera donc inférieure à la température normale de changement d'état T_o .

Il est possible de calculer cet abaissement de température du point triple $\Delta T = T_c - T_o$ en remarquant que si les volumes spécifiques et les entropies varient peu dans ce domaine de température. EF et $E'F'$ peuvent être assimilés à deux segments de droites parallèles.

$$EH - E'H' = -\Delta T(S_l - S_s) \quad \text{d'après (I)}$$

or

$$EE' = v_l \Delta P_{ls} \quad \text{d'après (III)}$$

d'où

$$\Delta T = -\frac{v_l}{\Delta S_F} C_{ls} \gamma_{ls} \quad \text{(IV)}$$

avec

$$\Delta S_F = S_l - S_s : \text{variation d'entropie à la fusion.}$$

Tant que le déplacement du point triple reste faible cette expression est équivalente à la forme intégrale suivante, plus rigoureuse, qui se déduit des équations de Gibbs-Duhem en tenant compte des variations de v_l , de γ_{ls} et principalement de ΔS_F avec la température (4) :

$$\Delta T = -\int \frac{v_l}{\Delta S_F} d(\gamma_{ls} C_{ls}) \quad \text{(V)}$$

II.1.2. Relation entre la température du point triple et le rayon du capillaire

A. Solidification

La solidification d'un condensat saturant totalement un milieu poreux peut se réaliser suivant deux processus :

1. Pénétration progressive de la phase solide externe

Au cours du refroidissement c'est d'abord l'excès de condensat qui se solidifie à l'extérieur du pore. La relation (II) met en évidence une augmentation progressive de la courbure d'équilibre de cette phase avec le liquide capillaire lorsque l'abaissement de température se poursuit. Dès que le rayon de ce ménisque sphérique devient sensiblement égal à celui du pore le solide envahit le capillaire.

2. Germination

Le processus précédent ne peut être le seul invoqué puisque la solidification d'un condensat ne remplissant que partiellement un milieu poreux est également observée. Il faut donc admettre que la solidification se développe au sein du liquide capillaire suivant le processus classique de nucléation avec toutefois une condition restrictive : le rayon du germe supposé sphérique ne peut excéder celui du pore. Il s'ensuit que la germination ne pourra débuter dans un capillaire qu'à une température déterminée par la relation (V) avec pour valeur de C_{sl} la courbure du plus gros germe pouvant se loger dans ce pore.

Quel que soit le mécanisme envisagé, l'interphase solide-liquide est sensiblement sphérique au moment de la solidification et sa courbure a pour valeur dans un pore de rayon R_p :

$$C_{sl} = \frac{2}{R_p - t} \quad \text{(VI)}$$

où t représente l'épaisseur de la couche de condensat lié aux parois et ne subissant pas de changement d'état.

L'expression numérique de la relation (V) conduit alors aux relations suivantes (4) :

Dans le cas de l'eau :

$$R_{pnm} = -\frac{64,67}{\Delta T} + 0,57$$

Dans le cas du benzène :

$$R_{pnm} = -\frac{131,6}{\Delta T} + 0,54 \quad \text{(VII)}$$

B. Fusion

Au cours de la solidification le cristal a progressivement épousé la forme du pore. Lors de sa fusion sa courbure moyenne C'_{ls} sera donc celle de cette cavité.

Dans le cas de pores sphériques la courbure moyenne du cristal sera ainsi la même que celle du germe de solidification : les températures de fusion et de solidification doivent alors être identiques.

Dans le cas de pores cylindriques de longueur infinie la courbure moyenne du cristal est :

$$C'_{ls} = \frac{1}{R_p - t} + \frac{1}{\infty} = \frac{C_{ls}}{2}$$

L'abaissement de température doit être deux fois plus faible à la fusion qu'à la solidification. En supposant que l'épaisseur t reste constante les relations liant ΔT au rayon des pores deviennent (4) :

Dans le cas de l'eau :

$$R_{pnm} = -\frac{32,33}{\Delta T} + 0,68$$

Dans le cas du benzène :

$$R_{pnm} = -\frac{65,8}{\Delta T} + 0,92 \quad \text{(VIII)}$$

II.2. Principe de la méthode

La thermoporométrie repose sur l'exploitation, à l'aide des relations précédentes, du thermogramme délivré par un calorimètre basse température lors du changement d'état d'un fluide retenu dans le matériau poreux à étudier.

Le dépouillement du thermogramme de solidification présente l'avantage de ne pas nécessiter d'hypothèse sur la forme des pores. C'est donc ce procédé qui est retenu pour l'étude de la texture des matériaux mésoporeux.

Dans le cas de matériaux macroporeux il est nécessaire par contre d'utiliser le thermogramme de fusion en raison de la surfusion qui peut s'observer dans les plus gros pores au début de la solidification. Bien que cette seconde manière d'opérer rende nécessaire, comme dans les autres méthodes, une hypothèse préalable concernant la forme des pores, elle conserve néanmoins à la thermoporométrie l'avantage de toujours donner la taille réelle des cavités et non celle de leurs orifices d'accès.

Au refroidissement comme au réchauffement l'enregistrement met en évidence deux domaines distincts :

- un pic étroit dû à la transformation du condensat en excès ;
- un pic plus largement étalé provoqué par le changement d'état du fluide retenu au sein des pores.

Ce dernier pic permet de déterminer à chaque température :

- d'une part la taille des pores où se produit la transformation par les relations (VII) et (VIII) ;
- d'autre part leur volume qui se déduit de l'énergie mise en jeu.

L'expression théorique de cette énergie est de la forme :

$$W_F = T_c \left\{ \Delta S_{F_0} + \int_{T_0}^{T_c} \frac{c_l - c_s}{T} dT + 2 \frac{v_l}{R_p - t} \frac{d\gamma_{ls}}{dT} + 2 \int_0^{\frac{\gamma_{ls}}{R_p - t}} \left[\frac{v_s}{v_s - v_l} \left(\frac{\partial v_l}{\partial T} \right)_p - \frac{v_l}{v_s - v_l} \left(\frac{\partial v_s}{\partial T} \right)_p \right] \frac{\partial \gamma_{ls}}{R_p - t} \right\}$$

ΔS_{F_0} est la variation d'entropie à la fusion du fluide non divisé, c_p , c_s chaleurs spécifiques à pression constante du liquide et du solide.

Les deux premiers termes représentent la chaleur de changement d'état du fluide non divisé, à une température T_c différente de la normale T_0 .

Le troisième terme correspond à la chaleur de transition de la couche superficielle.

Le quatrième terme est la variation de chaleur liée à la modification de pression subie par le fluide au cours du changement de phase.

En tenant compte de la couche d'épaisseur t qui ne change pas d'état la relation précédente permet de déterminer les expressions numériques de l'énergie apparente de transformation W_A :

- à la solidification :

$$W_A = - 5,56 \cdot 10^{-2} \cdot \Delta T^2 - 7,43 \cdot \Delta T - 332 \quad (IX)$$

pour le benzène :

$$W_A = - 8,87 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta T^2 - 1,76 \cdot \Delta T - 127$$

- à la fusion :

$$W_A = - 0,155 \cdot \Delta T^2 - 11,39 \cdot \Delta T - 332 \quad (X)$$

pour le benzène :

$$W_A = - 0,0273 \cdot \Delta T^2 - 2,94 \cdot \Delta T$$

où W_A est exprimé en J/g.

II.3. Protocole expérimental

II.3.1. Relevé du thermogramme de changement d'état

Un à deux grammes de l'échantillon à étudier, placés dans une nacelle en cuivre, sont dégazés, puis saturés par immersion dans l'adsorbat choisi (généralement eau ou benzène). La quantité totale de liquide

introduite dans la cellule est déterminée de manière rigoureuse en pesant celle-ci avant et après remplissage.

La nacelle est ensuite introduite dans un calorimètre différentiel utilisant un détecteur à thermorésistances de platine. Cet appareil fonctionne en programmation linéaire de température entre 120 et 600 K, à des vitesses pouvant aller de 20 K/h à 0,1 K/h. Il délivre ainsi le thermogramme de changement d'état dont peut se déduire la

courbe de distribution des rayons de pore $\frac{\Delta V}{\Delta R_p} = f(R_p)$.

II.3.2. Exploitation des thermogrammes

L'ordonnée y du thermogramme correspond à la déviation de l'enregistreur sous l'effet de la puissance dégagée par la transformation. L'abscisse, proportionnelle au temps t , est également proportionnelle à la température en raison de la programmation linéaire.

Au cours d'un intervalle de temps dt l'énergie dégagée est proportionnelle à l'élément d'aire $y dt$. Le volume dV des pores où se produit alors le changement d'état, proportionnel à cette énergie et inversement proportionnel à l'énergie apparente de transformation, s'exprime par :

$$dV = k'' \frac{y}{W_A} dt = k' \frac{y}{W_A} d(\Delta T)$$

Le rayon R_p étant lié à la température T par une expression de la forme :

$$R_p = - \frac{A}{\Delta T} + B$$

sa différentielle est :

$$dR_p = \frac{A}{(\Delta T)^2} d(\Delta T)$$

L'équation de la courbe de répartition est donc :

$$\frac{dV}{dR_p} = k \frac{(\Delta T)^2}{W_A} y$$

k étant un facteur de proportionnalité lié au mode opératoire.

II.4. Précision de la méthode

Trois sources essentielles d'erreur peuvent être envisagées dans la mise en œuvre de la thermoporométrie :

- l'incertitude sur l'épaisseur t de la couche qui ne change pas d'état ;
- la connaissance de la température réelle en tout point de l'échantillon ;
- la présence d'impuretés.

La première cause d'erreur n'est sensible que dans le domaine des mésopores. Elle conduit à une incertitude sur la taille de leur rayon égale à celle commise sur l'évaluation de t . Cette dernière peut être effectuée en mesurant, au moyen d'un calorimètre et pour un matériau parfaitement calibré, la fraction de condensat qui change d'état au cours d'un cycle de température. Cette imprécision conduit à limiter raisonnablement le domaine d'emploi de la thermoporométrie à des pores de rayon supérieur à 2 nm.

Les deux autres sources d'erreur ne sont à prendre en considération que dans le cas de la fusion d'un condensat retenu dans des macropores. Leurs influences respectives peuvent être analysées séparément.

II.4.1. Détermination de la température

Les abaissements de température observés lors de la fusion du condensat retenu dans une matrice macroporeuse pouvant être

extrêmement faibles, il est nécessaire que la température de l'échantillon soit uniforme et connue avec une très grande précision (5).

L'utilisation d'une sonde thermorésistante, placée au centre de l'échantillon, et son étalonnage au point triple du condensat permettent de mesurer cette température à 1/100 °C près. Par contre, l'évolution de la température $T_b(t)$ du bloc calorimétrique d'une part, la puissance volumique $W(t)$ mise en jeu lors du changement d'état d'autre part, ont pour effet de créer un gradient de température au sein de la cellule. Le calcul de la répartition de température s'avère complexe dans le cas général. Toutefois, pour déterminer l'influence de $T_b(t)$ et de $W(t)$ nous avons recherché successivement l'effet de chacun d'eux à l'aide de l'équation de distribution de la température. Celle-ci se déduit de l'expression générale de la conduction de la chaleur. Au sein d'une cellule cylindrique de rayon r_0 , la température, à une distance r de l'axe, s'écrira :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r}(t, r) + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}(t, r) + \frac{W}{\lambda}(t) = \frac{\rho c}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t}(t, r) \quad (\text{XI})$$

où λ est la conductibilité thermique de l'échantillon, ρ la masse volumique, c la capacité calorifique, $a = \frac{\lambda}{\rho c}$ la diffusivité thermique, $\frac{\partial T}{\partial t}$ la vitesse de variation de la température et $W(t)$ la puissance absorbée par unité de volume.

a. Effet de l'évolution de température du bloc calorimétrique

En l'absence de réaction au sein de la cellule $W = 0$, l'équation (XI) s'écrit, en régime permanent, au cours d'une montée linéaire de température à la vitesse V_b :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r}(t, r) + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}(t, r) = \frac{V_b}{a}$$

Elle admet pour solution

$$T_c(r, t) = V_b t - \frac{V_b}{4a} (r_0^2 - r^2)$$

L'écart de température entre la périphérie et le centre de la cellule est alors :

$$\Delta T_c = \frac{V_b}{4a} r_0^2$$

Il est difficile de la calculer lorsque la nacelle est remplie d'un corps poreux saturé en condensat, car la diffusivité thermique d'un tel échantillon est mal connue. Deux cas limites peuvent toutefois être envisagés pour le calcul :

- le condensat et la matrice poreuse ont une conductibilité voisine et la diffusivité, a , est déterminée avec cette valeur commune ;
- les deux composants ont des conductibilités très différentes et seul celui qui a la conductibilité la plus élevée est à prendre en compte pour obtenir la valeur de a .

Dans le cas général, la dernière méthode de calcul conduira au gradient de température maximal susceptible de se produire.

A titre d'exemple, pour un filtre en papier de porosité 0,7 et qui présente une conductibilité thermique voisine de celle du benzène utilisé comme condensat ($\lambda = 0,132 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$), on obtient :

$$\Delta T_c = 3,96 \cdot 10^6 \cdot V_b \cdot r_0^2$$

où V_b est exprimé en $\text{°C} \cdot \text{s}^{-1}$ et r_0 en m.

Dans une cellule de rayon $r_0 = 5 \text{ mm}$ et pour des vitesses de variation de température ne dépassant pas $0,4 \text{ °C} \cdot \text{h}^{-1}$ on constate que l'écart reste inférieur au 1/100 de degré.

b. Effet de la puissance mise en jeu par la transformation au sein de la cellule.

Si on considère maintenant un fonctionnement isotherme du calorimètre et que la puissance volumique $W(t)$ est constante,

l'équation (XI) s'écrit, en régime permanent :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{W}{\lambda} = 0$$

Elle admet pour solution :

$$T_w(r) = \frac{W}{4\lambda} (r_0^2 - r^2)$$

Dans l'exemple précédent, la fusion du benzène provoquerait au sein de la cellule un écart maximal de température de :

$$\Delta T_w = 1,894 \cdot W \cdot r_0^2$$

où W est exprimé en $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$ et r_0 en m.

Si on désire limiter l'écart à 1/100 °C avec ce condensat, la puissance volumique W mise en jeu dans une nacelle de 5 mm de rayon ne devrait pas excéder $211 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$. Pour un échantillon de 2 cm^3 la puissance correspondante serait de 0,42 mW. On constate que pour ne pas dépasser cette puissance, la fusion de 120 mg de benzène devrait s'étaler uniformément sur 10 heures. Cette limitation de la puissance constitue une contrainte expérimentale sévère et entraîne une diminution de la précision des thermogrammes.

Pratiquement les écarts de température dus à la chaleur de transformation, beaucoup plus importants que ceux dus à l'évolution de la température du bloc calorimétrique, pourront toutefois conserver une valeur acceptable :

- en limitant la vitesse de montée en température ;
- en utilisant une cellule à faible section et éventuellement cloisonnée par un matériau conducteur qui uniformise sa température ;
- et en employant un condensat dont le rapport $\frac{W}{\lambda}$ soit le plus faible possible.

II.4.2. Influence des impuretés

La présence d'impuretés dissoutes abaisse la température de fusion du condensat et rend délicate l'application de la thermoporométrie. Lorsque leur concentration entraîne un abaissement appréciable de la température du point triple du condensat en excès, il convient de purifier au maximum l'échantillon avant de réaliser son étude texturale par thermoporométrie. Il peut subsister alors des impuretés résiduelles qui provoquent un abaissement de l'ordre de la précision de la mesure de température (6). Nous avons tenté, dans ces conditions, d'évaluer l'erreur que leur présence entraîne sur nos résultats expérimentaux.

En nous reportant à un diagramme de phase très simple, sans solution solide, on constate au réchauffement, que pour une concentration en impuretés C_1 inférieure à celle de l'eutectique C_E , la fusion commence par celle de l'eutectique formé et se poursuit par celle du solvant. Ainsi la transformation est étalée sur tout l'intervalle de température compris entre T_E et T_I ; T_E et T_I étant respectivement les températures de l'eutectique et de fin de fusion de la solution.

Dans le cas d'une solution faiblement concentrée en impuretés, la quantité d'eutectique est négligeable. A chaque température T , la quantité de solvant, m , qui fond peut être calculée à partir d'une relation approchée déduite du diagramme des phases :

$$m = M \frac{(T_0 - T_I)}{T_0 - T}$$

où M est la masse totale du solvant
 T_0 sa température normale de fusion.

$(T_0 - T_I)$ peut être calculé par la loi de Raoult pour une impureté donnée, ou déterminé sur un thermogramme de fusion.

La thermoporométrie relie l'abaissement de la température du point triple au rayon des pores par l'équation $(T_0 - T) \neq \frac{A}{B}$. L'application

de cette méthode à un matériau exempt de toute porosité, mais noyé dans un volume V de condensat renfermant les impuretés résiduelles

précédemment envisagées, conduirait à établir une courbe des volumes cumulatifs fictive tracée à partir de la relation :

$$v' = V \frac{(T_o - T_1)}{A} R$$

III. Exemples d'application

La thermoporométrie a déjà été appliquée à l'étude de nombreux échantillons. A titre d'exemple nous présentons, figure 2, les résultats relatifs à un matériau mésoporeux granulaire (alumine γ), un matériau macroporeux (filtre Millipore VSW 01300) et une membrane d'ultrafiltration (membrane Iris 3042).

Les méthodes traditionnelles ne sont applicables qu'aux deux premiers échantillons. La comparaison de leurs résultats avec ceux de la thermoporométrie apparaît dans le tableau ci-dessous où figurent :

- le volume poreux total V de l'échantillon,
- le rayon de pore $R_{V/2}$ correspondant à 50 % du volume poreux.

Matériau	Méthode	V mm ³ /g	$R_{V/2}$ nm
Alumine γ	Thermoporométrie au benzène	390	7,1
	B.J.H.	380	7,2
Filtre Millipore	Thermoporométrie à l'eau	1 150	95
	Porosimétrie au mercure	980	55

Pour chaque taille de pore, cette expression donne l'erreur maximale commise sur la courbe des volumes cumulatifs $\Sigma v = f(R)$ d'un matériau poreux de volume total V.

Dans le cas considéré, c'est-à-dire $T_o - T_1 = 0,01$ °C l'erreur maximale reste inférieure à 5 %, pour des pores de 329 nm de rayon.

Cette comparaison appelle les observations et explications suivantes :

- pour l'alumine γ l'accord entre les deux méthodes est très satisfaisant : le rapport des températures de fusion et de solidification du condensat capillaire permet de vérifier en effet que les pores du matériau sont assimilables à des cylindres et la méthode B.J.H. qui donne seulement la taille des orifices conduit alors aux mêmes résultats que la thermoporométrie.

- pour le filtre Millipore les valeurs plus fortes des rayons données par thermoporométrie correspondent à la taille réelle des pores, section par section, et non à celle des étranglements mesurée par porosimétrie au mercure. Cette explication est justifiée par la comparaison des courbes d'intrusion et d'extrusion du mercure. Ces courbes manifestent, en effet, un phénomène d'hystérésis très important qui montre qu'à la pression atmosphérique 70 % du mercure demeure encore retenu à l'intérieur des pores, très probablement par ces étranglements.

- la membrane Iris ne peut être étudiée qu'en milieu liquide puisque ses propriétés texturales sont modifiées au cours d'une dessiccation. La méthode retenue généralement consiste en la détermination d'un seuil de coupure du filtre à l'aide de molécules calibrées. La thermoporométrie met en évidence une porosité de 460 mm³/g dont 51 % environ correspond à une gamme de pores dont la taille s'étage

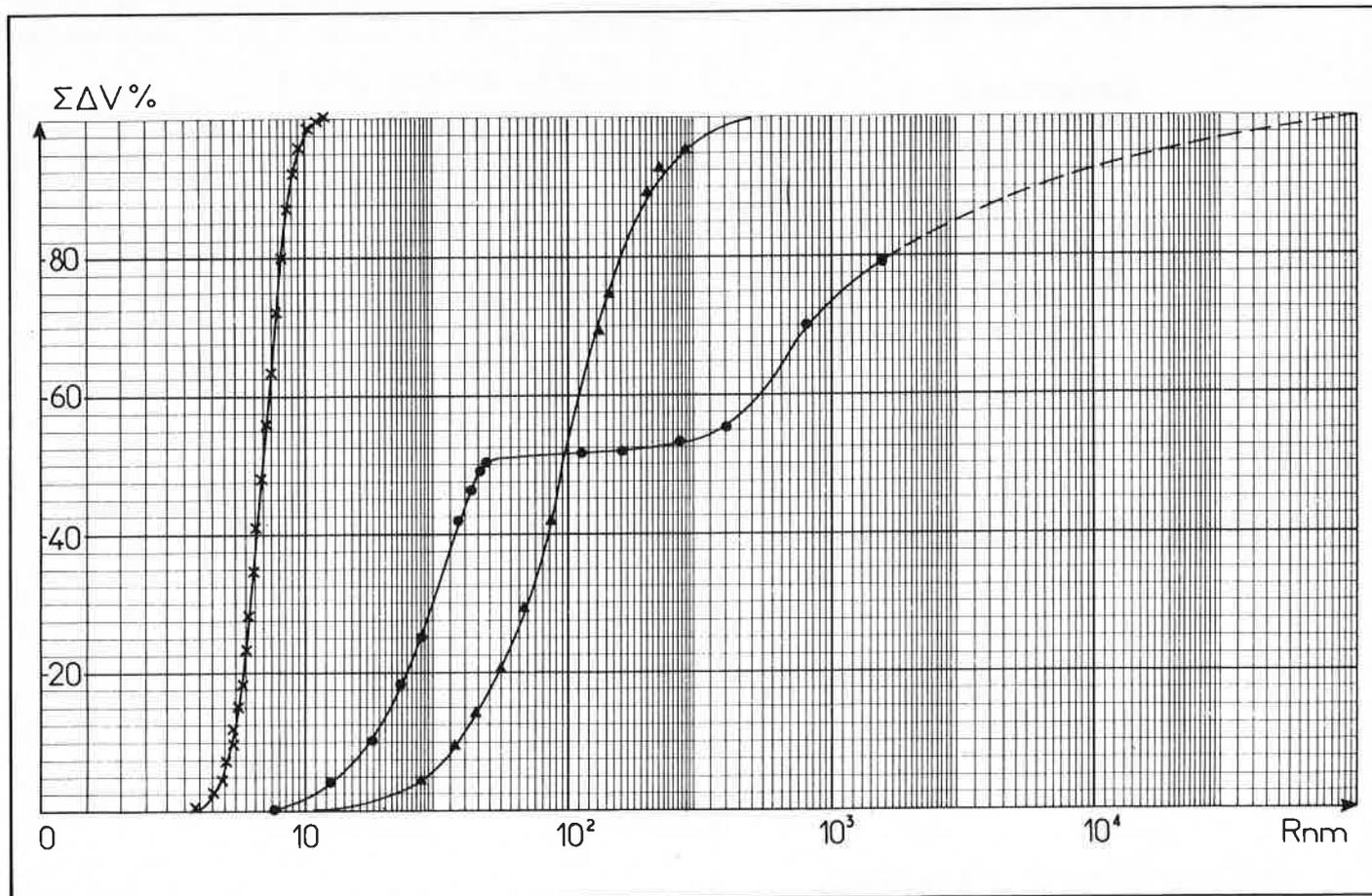


Figure 2. Thermoporométrie.

- Membrane Iris.
- ▲ Filtre millipore.
- × Alumine.

inserm



LES ÉDITIONS DE
L'INSTITUT NATIONAL DE LA SANTÉ
ET DE LA RECHERCHE MÉDICALE

NUCLÉOSIDES, NUCLÉOTIDES

APPLICATIONS BIOLOGIQUES

BIOLOGICAL APPLICATIONS

Publié sous la direction de
J.-L. BARASCUT et J.-L. IMBACH

Vol. 81, 300 pages, 60 Francs

Compte-rendu
de la 3^e table ronde internationale
tenue à Montpellier en octobre 1978

10 Conférences en anglais — avec résumés en français — sur les aspects chimiques et biologiques des nucléosides, nucléotides et de leurs biopolymères.

par

M. J. Robins (*Canada*), L. B. Townsend (*USA*),
M. N. Preobrazhenskaya (*URSS*),
J. M. J. Tronchet (*Suisse*),
A. Holy (*Tchécoslovaquie*), C. B. Reese (*Angleterre*),
W. Pfeleiderer (*RFA*), M. Ikehara (*Japon*),
R. E. Parks Jr (*USA*) et J. J. Fox (*USA*).

INSERM - PUBLICATIONS

101, rue de Tolbiac, 75654 Paris Cedex 13
Tél. : 584.14.41, poste 229.

Règlement à joindre à toute commande :
chèque bancaire à l'ordre de l'INSERM
ou chèque postal : CCP Paris 9062 38 X

depuis 7,8 nm jusqu'à 48 nm. Cette répartition peut être due au mode de préparation des membranes asymétriques qui provoque un rétrécissement progressif des pores d'une face à l'autre. Cette interprétation conduit à penser que les plus petits pores ainsi mesurés sont ceux situés du côté de la surface active généralement désignée sous le terme de « peau » et correspondent donc à la taille limite des molécules susceptibles de traverser la membrane.

IV. Conclusion et bibliographie

Les essais sur une alumine γ à pores cylindriques ont bien mis en évidence la validité et la précision de la thermoporométrie. L'étude du filtre Millipore a fait apparaître un écart avec les résultats de la porosimétrie au mercure qui permet de vérifier que notre méthode donnait la taille réelle des cavités élémentaires et non celle des ouvertures comme les méthodes d'intrusion. Enfin la caractérisation de la membrane Iris fait ressortir que la thermoporométrie est particulièrement bien adaptée à ces types de filtres puisqu'elle en permet l'étude en milieu liquide. D'une manière générale cette méthode permet de mesurer *in situ* la taille des ouvertures qui déterminent le seuil de coupure, mais aussi de prévoir les possibilités de débit de la membrane ainsi que sa durée de vie (7), à partir du profil de la courbe des volumes cumulatifs $\Sigma\Delta V = f(R)$.

Bibliographie

- (1) J. Fripiat, J. Chaussidon et A. Jelli, Chimie physique des phénomènes de surface, Masson, 1971.
- (2) C. Eyraud, M. Brun, L. Eyraud, A. Lallemand et P. Eyraud, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 1971, 273 B, 645.
- (3) C. Eyraud, M. Brun, A. Lallemand, J.F. Quinson et L. Eyraud, Pore structure and properties of material, Compte Rendu du Colloque international RILEM/IUPAC, Academia Prague, 1973.
- (4) M. Brun, A. Lallemand, J.F. Quinson et C. Eyraud, *Thermochimica Acta*, 1977, 21, 59.
- (5) B. Martinie, *Thèse*, Lyon, 1978.
- (6) Thermal Analysis Newsletter n° 5 et 6, Analytical Division, Perkin Elmer Corporation.
- (7) P. Schaegeis, *Revue Française des Corps Gras*, 1965, p. 13.