



**HAL**  
open science

# Conception de Membranes Semi-perméables aux Gaz par Assemblage Dynamique d'Objets Moléculaires et Macromoléculaires

Thomas Macron

► **To cite this version:**

Thomas Macron. Conception de Membranes Semi-perméables aux Gaz par Assemblage Dynamique d'Objets Moléculaires et Macromoléculaires. Chimie. Univ. Montpellier, 2012. Français. NNT : . tel-01686251

**HAL Id: tel-01686251**

**<https://hal.umontpellier.fr/tel-01686251v1>**

Submitted on 17 Jan 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# **Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier**

Ecole Doctorale 429 : Sciences Chimiques Balard

Thèse présentée pour obtenir le grade de :

**Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier**

Spécialité : Sciences des Matériaux

**par Thomas Macron**

## **Conception de Membranes Semi-perméables aux Gaz par Assemblage Dynamique d'Objets Moléculaires et Macromoléculaires**

Soutenue le 04 Juillet 2012

Après Avis de :

Rapporteur : Andréa PASC

Rapporteur : Pierre AIMAR

- Sylvie CONDOM

- Andréa PASC

- Pierre AIMAR

- Adrian-Mhail STADLER

- Mihai BARBOIU

- Anne JULBE

Directeur de thèse

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

**Institut Européen des Membranes de Montpellier**

**Département : « Design de Matériaux Membranaires et systèmes Multifonctionnels »**

**Equipe : « Nanodispositifs supramoléculaires adaptatifs »**





## **Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier**

Ecole Doctorale 429 : Sciences Chimiques Balard

Thèse présentée pour obtenir le grade de :

**Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier**

Spécialité : Sciences des Matériaux

**par Thomas Macron**

# **Conception de Membranes Semi-perméables aux Gaz par Assemblage Dynamique d'Objets Moléculaires et Macromoléculaires**

Soutenue le 04 Juillet 2012

Après Avis de :

Rapporteur : Andréa PASC

Rapporteur : Pierre AIMAR

- Sylvie CONDOM
- Andréa PASC
- Pierre AIMAR
- Adrian-Mhail STADLER
- Mihai BARBOIU
- Anne JULBE

Directeur de thèse  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur

**Institut Européen des Membranes de Montpellier**

**Département : « Design de Matériaux Membranaires et systèmes Multifonctionnels »**

**Equipe : « Nanodispositifs supramoléculaires adaptatifs »**



## Résumé de la Thèse

La stratégie de Capture et Séquestration du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) (CCS) a pour objectif de récupérer ce gaz en sortie des fumées de combustion des centrales thermoélectriques. La technologie membranaire est une des technologies envisageables. Pour les membranes polymères, de nouvelles voies d'élaboration de matériaux sont entreprises pour la séparation de gaz. Une de ces voies nous a conduits à utiliser le concept de la Chimie Dynamique Combinatoire (CDC) moléculaire. Appliqué au domaine des polymères, ce concept conduit aux polymères dynamiques moléculaires covalents (dynamères). Ils sont rendus dynamiques par création de liaisons covalentes réversibles entre unités monomériques moléculaires ou macromoléculaires, ce qui permet de moduler leurs paramètres intrinsèques et leur donnent un caractère adaptif et évolutif. L'objectif de notre étude a consisté à élaborer des dynamères susceptibles d'être utilisés comme membrane permselective par rapport au dioxyde de carbone.

Dans un premier temps, le changement climatique ainsi que la technologie de séparation membranaire appliquée aux gaz sont exposés. Par la suite, les mécanismes de transferts de gaz à travers une membrane à base de polymères sont développés.

Puis nous avons synthétisé trois séries dynamères par auto-assemblage de monomères et de macromonomères de géométries et de tailles différentes en créant des liaisons imines. La variation des pourcentages en précurseurs nous permet de moduler la géométrie architecturale du système macromoléculaire. Pour vérifier cela, plusieurs méthodes de caractérisation ont été entreprises. Les analyses par spectroscopies IR et RMN <sup>1</sup>H ont permises de mettre en évidence la bonne connexion de nos précurseurs ainsi que le respect des quantités des précurseurs introduites. Les résultats des analyses DSC et de fractions de volumes libres des systèmes macromoléculaires indiquent une évolution dans la géométrie architecturale du système en fonction du pourcentage de précurseurs macromonomériques.

Nous avons déterminé le coefficient de perméabilité, de diffusion et de solubilité de gaz pour les membranes dynamères synthétisées par la méthode dite du temps de retard. Au final, pour évaluer les performances de ces membranes dynamères, les résultats de permselectivité sont reportés sur les diagrammes de Robeson. Ils indiquent que certaines membranes dynamères possèdent des performances en termes de perméabilité et de sélectivité qui sont tout à fait correctes, et ce pour plusieurs couples de gaz et en particulier ceux qui concernent le dioxyde de carbone.

### Mots clés:

Géométrie, architecture, dynamères, membrane, perméabilité, dioxyde de carbone

## Abstract

The strategy of Capture and sequestration of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) (CCS) aims to recover the gases leaving the combustion gases of thermoelectric plants. Membrane technology is one of feasible technologies. For polymeric membranes, new ways of developing materials are undertaken for gas separation. One route led us to use the concept of Dynamic Combinatorial Chemistry (DCC) molecular. When applied to polymers, this concept leads to covalent polymer molecular dynamics (dynamers). They are made dynamic by creating reversible covalent bonds between molecular or macromolecular monomer units, which allows modulating their intrinsic parameters and gives them an adaptive and evolutionary nature. The aim of our study was to develop dynamères could be used as membrane for carbon dioxide separation.

Firstly, climate change and membrane separation technology applied to gases are exposed. Thereafter, the transfer mechanisms of gases through membrane-based polymers are developed.

Then we synthesized three series of dynamers by self-assembly of monomers and macromonomers of geometries and sizes by creating links imines. The percentage change in precursors allows us to modulate the architectural geometry of macromolecular system. To verify this, several methods of characterization were undertaken. Infrared spectroscopic analysis and <sup>1</sup>H NMR allowed us to highlight the good connection of our precursors and respect quantities of precursors introduced. The results of DSC analysis and free volume fraction of macromolecular systems show a marked change in the geometry of the system architecture based on the percentage of precursor's macromonomeric.

We determined the permeability coefficient, diffusion and solubility of gas for dynamères membranes synthesized by the method of said delay. Finally, to evaluate the performance of these membranes dynamers, permselectivity results are shown in the diagrams of Robeson. They indicate that some membranes have dynamères performance in terms of permeability and selectivity are quite correct, and this for several pairs of gases and in particular those concerning carbon dioxide.

### Keywords:

Geometry, architecture, dynamers, membrane, permeability, carbon dioxide

## Remerciements





# Tables des matières

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I.....</b>	<b>1</b>
<b>I. Tenants et Aboutissants concernant le CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1. Généralité sur le changement climatique .....</b>	<b>3</b>
I. 1. 1. Problèmes Climatiques .....	3
I. 1. 2. Corrélation entre changements climatiques et gaz à effet de serre.....	4
I. 1. 3. Origines des gaz à effet de serre.....	5
I. 1. 4. Conclusion .....	7
<b>I. 2. La technologie de capture et de stockage du CO<sub>2</sub> (CCS).....</b>	<b>8</b>
I. 2. 1 Capture du dioxyde de carbone.....	8
I. 2. 2. Transport et séquestration du CO <sub>2</sub> .....	9
<b>I. 3. Les technologies de capture du CO<sub>2</sub> dans le programme CCS .....</b>	<b>12</b>
I.3. 1. L'absorption.....	12
I. 3. 2. L'adsorption.....	13
I. 3. 3. Séparation cryogénique.....	14
I. 3. 4. La séparation membranaire .....	14
<b>II. La technologie de séparation membranaire appliquée aux gaz .....</b>	<b>18</b>
<b>II. 1. Généralités sur la séparation membranaire .....</b>	<b>18</b>
<b>II. 2. Généralités sur les matériaux membranaires .....</b>	<b>20</b>
<b>II. 3. Les différentes classes de membranes pour la séparation de gaz .....</b>	<b>22</b>
II. 3. 1. Les membranes isotropes symétriques.....	22
II. 3. 1. 1. Les membranes non-poreuses ou denses .....	22
II. 3. 1. 2. Les membranes poreuses .....	22
II. 3. 2. Les membranes anisotropes et asymétriques .....	24
II. 3. 2. 1. les membranes anisotropes .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II. 3. 2. 2. Les membranes asymétriques .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II. 3. 2. 3. Les membranes composites .....	25
II. 3. 2. 4. Les membranes à matrices mixtes (MMMs) .....	28
II. 3. 2. 5. Les membranes hybrides .....	29
II. 3. 3. Généralités sur les différents modules membranaires.....	30
II. 3. 3. 1. Les modules plans (Flat Sheets Membranes Modules) .....	30
II. 3. 3. 2. Les modules spiralés (Spiral-Wound Membranes modules) .....	31
II. 3. 3. 3. Les modules tubulaires (Tubulars Membranes Modules).....	31
II. 3. 3. 3. a. Les membranes tubulaires mono canal (Tubulars Membranes) .....	32
II. 3. 3. 3. b. Les membranes tubulaires multicanaux (Tubulars Multichannels Membranes).....	32
II. 3. 3. 3. c. Les membranes capillaires (Capillary Membranes) .....	32
II. 3. 3. 4. Les modules à fibres creuses (Hollow Fibers Membranes Modules) .....	32
<b>II. 4. Mécanisme de transfert de molécules dans une membrane .....</b>	<b>34</b>
II. 4. 1. Les membranes non-poreuses .....	34
II. 4. 2. Mécanisme de transport de gaz selon la nature du polymère.....	36
II. 4. 2. 1. Généralités sur les polymères amorphes .....	37
II. 4. 2. 2. La température de transition vitreuse .....	38
II. 4. 2. 3 Le modèle du volume libre.....	40
II. 4. 2. 4. Phénomènes de relaxation des chaînes macromoléculaires .....	41
<b>II. 5. Le coefficient de solubilité S .....</b>	<b>43</b>
II. 5. 1. Introduction .....	43

II. 5. 2. Les différents modes de sorption .....	43
II. 5. 2. 1. Le mode de Henry .....	44
II. 5. 2. 2. Le mode de Langmuir .....	44
II. 5. 2. 3. Le double mode de sorption .....	45
II. 5. 2. 4. Le mode de Flory-Huggins.....	45
II. 5. 2. 5. Le mode BET (Brunauer, Emmett, Teller).....	45
II. 5. 3. Influence des propriétés physico-chimiques des gaz et du polymère sur la solubilité .....	46
II. 5. 3. 1. Mode de sorption dans les polymères caoutchoutiques .....	46
II. 5. 3. 2. Mode de sorption dans les polymères vitreux .....	47
II. 5. 3. 3. Mode de sorption dans les polymères semi-cristallins .....	50
II. 5. 4. Influence de la nature du gaz .....	50
II. 5. 5. Influence de la nature du polymère.....	52
II. 5. 6. Influence des interactions gaz-polymère.....	53
II. 5. 7. Influence de la température.....	54
<b>II. 6. Le coefficient de Diffusion .....</b>	<b>57</b>
II. 6. 1. Introduction .....	57
II. 6. 2. Principe théorique de la diffusion .....	57
II. 6. 3. Effets influençant la diffusion dans les membranes à base de polymères .....	60
II. 6. 3. 1. Influence de la taille du gaz.....	60
II. 6. 3. 2. Influence de la Température de transition vitreuse et Théorie du volume libre .....	62
II. 6. 3. 3. Influence de la nature du polymère .....	62
II. 6. 3. 4. Diffusion dans les polymères caoutchoutiques.....	65
II. 6. 3. 5. Diffusion dans les polymères vitreux .....	66
II. 6. 3. 6. Diffusion dans les polymères semi-cristallins .....	67
II. 6. 3. 7. Diffusion des mélanges de polymères .....	68
II. 6. 3. 8. Effet de la réticulation sur la diffusion .....	69
II. 6. 3. 9. L'effet de la température sur la diffusion et du volume libre .....	69
II. 6. 3. 10. Effet des liaisons hydrogène.....	69
II. 6. 3. 11. Influence de la concentration et de la pression en gaz.....	70
II. 6. 3. 12. Conclusions .....	72
<b>II. 7. La sélectivité.....</b>	<b>74</b>
<b>II. 8. Relation perméabilité/permsélectivité et structure/propriété .....</b>	<b>75</b>
<b>Chapitre II.....</b>	<b>83</b>
<b>I. Un nouveau concept pour un nouveau domaine de recherche.....</b>	<b>85</b>
<b>I. 1. Nanosciences, nanotechnologies et nanomatériaux .....</b>	<b>85</b>
<b>I. 2. L'approche « Top-Down » et « Bottom-Up » .....</b>	<b>85</b>
<b>I. 3. De la chimie moléculaire classique à la chimie moléculaire dynamique en passant par la chimie supramoléculaire.....</b>	<b>87</b>
<b>I. 4. De la chimie dynamique supramoléculaire à la chimie dynamique constitutionnelle et son application: la chimie dynamique moléculaire .....</b>	<b>89</b>
<b>I. 5. Des nano-objets fonctionnalisés aux nanomatériaux macromoléculaires, en passant par la chimie dynamique constitutionnelle : DYNAMERS .....</b>	<b>90</b>
<b>I. 6. Conclusion .....</b>	<b>94</b>
<b>II. Description des précurseurs macromonomériques.....</b>	<b>94</b>
<b>II. 1. Précurseur porteur des fonctions aldéhyde et amine.....</b>	<b>95</b>
<b>II. 2. Choix du solvant de synthèses .....</b>	<b>96</b>

<b>II. 3. Mode opératoire de synthèse des systèmes macromoléculaires .....</b>	<b>96</b>
<b>II. 4. Mise en forme des systèmes macromoléculaires.....</b>	<b>98</b>
<b>II. 5 Principe de la synthèse.....</b>	<b>99</b>
II. 5. 1 Synthèse de la série C0 .....	100
II. 5. 2. Synthèse de la série C1 .....	100
II 5. 3. Synthèse de la série C2 .....	101
II. 5. 4. Synthèse de la série C3 .....	103
<b>II. 6. Discussions sur les systèmes macromoléculaires synthétisés.....</b>	<b>104</b>
<b>II. 7. Conclusion sur la synthèse des séries.....</b>	<b>105</b>
<b>III. Caractérisation des systèmes macromoléculaires dynamiques.....</b>	<b>106</b>
<b>III. 1. Série C1.....</b>	<b>107</b>
III. 1. 1. Analyses thermiques.....	107
III. 1. 1. a. Analyse thermogravimétrique .....	107
III. 1. 1. b. Profils de dégradation thermique .....	107
III. 1. 1. c. Analyse DSC .....	108
III. 1. 1. d. Description de la technique DSC .....	109
III. 1. 1. e. Mode opératoire de la DSC .....	109
III. 1. 1. f. Résultats de la DSC .....	110
III. 1. 1. h. Conclusion sur les analyses thermiques .....	114
III. 1. 2. Analyse spectrale.....	115
III. 1. 2. a. Analyse Infrarouge .....	115
III. 1. 2. b. Interprétation des résultats .....	116
III. 1. 2. c. Zone comprise entre 3100 et 2700 $\text{cm}^{-1}$ .....	117
III. 1. 2. d. Zone comprise entre 1720 et 1550 $\text{cm}^{-1}$ .....	118
III. 1. 2. e. Zone comprise entre 1550 et 650 $\text{cm}^{-1}$ .....	119
III. 1. 2. f. Analyse RMN .....	119
III. 1. 2. g. Mode opératoire .....	120
III. 1. 2. h. Résultats .....	120
III. 1. 3. Propriétés physiques.....	123
III. 1. 3. a. Mesure de densité.....	123
III. 1. 3. b. Interprétation des résultats .....	123
III. 1. 3. c. Mesure de la Fraction de Volume Libre (FFV) .....	125
III. 1. 3. d. Analyse de diffraction de rayons X.....	126
<b>III. 2. Série C2.....</b>	<b>128</b>
III. 2. 1. Analyse thermique.....	128
III. 2. 1. a Analyse thermogravimétrique .....	128
III. 2. 1. b. Analyse DSC.....	129
III. 2. 1. c. Conclusion sur les analyses thermiques .....	131
III. 2. 2. Analyse spectrale.....	132
III. 2. 2. a. Analyse Infrarouge .....	132
III. 2. 2. c. Zone comprise entre 3100 et 2700 $\text{cm}^{-1}$ .....	132
III. 2. 2. d. Zone comprise entre 1720 et 1550 $\text{cm}^{-1}$ .....	133
III. 2. 2. e. Zone comprise entre 1550 et 650 $\text{cm}^{-1}$ .....	133
III. 2. 2. e. Analyse RMN .....	134
III. 2. 3. Propriétés physiques.....	136
III. 2. 3. a. Mesure de densité.....	136
III. 2. 3. b. Mesure de la fraction de volume libre.....	137
III. 2. 3. c. Analyse de diffraction de rayon X.....	138
<b>III. 3. Série C3.....</b>	<b>140</b>
III. 3. 1. Analyse thermique.....	140
III. 3. 1. a. Analyse thermogravimétrique et profils de dégradation thermique .....	140

III. 3. 1. b. Analyse DSC.....	141
III. 3. 1. c. Conclusion sur les analyses thermiques .....	143
III. 3. 2. Analyse spectrale.....	144
III. 3. 2. a. Analyse Infrarouge .....	144
III. 3. 2. a. Zone comprise entre 3100 et 2700 $\text{cm}^{-1}$ .....	145
III. 3. 2. b. Zone comprise entre 1720 et 1550 $\text{cm}^{-1}$ .....	146
III. 3. 2. c. Zone comprise entre 1550 et 650 $\text{cm}^{-1}$ .....	146
III. 3. 2. d. Analyse RMN .....	147
III. 3. 3. Propriétés physiques.....	149
III. 3. 3. a. Mesure de densité.....	149
III. 3. 3. b. Mesure de la Fraction de Volume Libre (FFV).....	150
III. 3. 3. c. Analyse de diffraction de rayon X.....	151
<b>Conclusions .....</b>	<b>153</b>
<b>Chapitre III.....</b>	<b>158</b>
<b>I. Les membranes denses .....</b>	<b>160</b>
I. 1. Les membranes denses métalliques.....	160
<b>I. 2. Les membranes denses céramiques conductrices .....</b>	<b>160</b>
<b>I. 3. Les matériaux polymériques utilisés pour la séparation du <math>\text{CO}_2</math> .....</b>	<b>161</b>
I. 3. 1. Influence de la structure chimique d'un système macro-moléculaire sur les propriétés de transport de gaz .....	161
I. 3. 2. Influence de l'architecture d'un système membranaire sur les propriétés de transport de gaz.....	162
I. 3. 2. 1 Cas du graphène et des nanotubes de carbone .....	163
I. 3. 2. 2. Cas des systèmes macromoléculaires .....	164
<b>II. Mesure de perméabilité et de diffusion de gaz .....</b>	<b>171</b>
<b>II.1. description de l'appareil .....</b>	<b>171</b>
<b>II. 2. Mode opératoire des analyses.....</b>	<b>171</b>
<b>II. 3. Conditions opératoires.....</b>	<b>171</b>
<b>III. Résultats et discussion des tests de perméation de gaz .....</b>	<b>173</b>
<b>III. 1. Transport de gaz des systèmes macromoléculaires de la série C0 .....</b>	<b>174</b>
III. 1. 1. Propriétés de transport des systèmes macromoléculaires de la série C0 .....	174
<b>III. 2. Transport de gaz des systèmes macromoléculaires de la série C1 .....</b>	<b>175</b>
III. 2. 1. Propriétés de transport des systèmes macromoléculaires de la série C1 .....	175
III. 2. 1. 1. Evolution du coefficient de perméabilité .....	175
III. 2. 1. 2. Evolution du coefficient de diffusion.....	177
III. 2. 1. 3. Evolution du coefficient de solubilité .....	179
III. 2. 2. Discussions sur les propriétés de transport en fonction de l'architecture du système macromoléculaire .....	181
<b>III. 3. Transport de gaz des systèmes macromoléculaires de la série C3 .....</b>	<b>185</b>
III. 3. 1. Propriétés de transport des systèmes macromoléculaires de la série C3 .....	185
III. 3. 1. 1. Evolution du coefficient de perméabilité .....	185
<b>III. 4. Conclusion sur la différence de transport de gaz entre les systèmes macromoléculaires des séries C1 et C3.....</b>	<b>194</b>
<b>III. 5. Transport de gaz des systèmes macromoléculaires de la série C2 .....</b>	<b>194</b>
III. 5. 1. Propriétés de transport des systèmes macromoléculaires de la série C2 .....	194
III. 5. 1. 1. Evolution du coefficient de perméabilité .....	194
III. 5. 1. 2. Evolution du coefficient de diffusion.....	196

III. 5. 1. 3. Evolution du coefficient de solubilité .....	197
III. 5. 2. Discussions sur les propriétés de transport en fonction de l'architecture du système macromoléculaire .....	198
<b>III. 4. Conclusions sur les transports de gaz .....</b>	<b>201</b>
<b>IV. Sélectivité et performance des systèmes macromoléculaires .....</b>	<b>202</b>
<b>IV. 1. Sélectivités idéales .....</b>	<b>202</b>
IV. 1. Cas des couples CO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> et CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> .....	202
IV. 1. 2. Cas du couple CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub> .....	203
IV. 1. 3. Cas du couple O <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> .....	204
<b>IV. 2. Performances des membranes dynamères en termes de transport et de séparation de gaz .....</b>	<b>205</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>208</b>
<b>Conclusion Générale et Perspectives .....</b>	<b>213</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>217</b>
<b>Annexe A : Calcul des masses en macromonomères en fonction de leurs % en équivalent ....</b>	<b>217</b>
<b>Annexe B: Techniques d'analyses.....</b>	<b>218</b>
<b>Annexe C: Caractérisation des Dynamères .....</b>	<b>221</b>
<b>Annexe D: données des caractérisations des systèmes macromoléculaires de la série C0.....</b>	<b>237</b>
<b>Annexe E: détermination des intégrations théoriques des systèmes macromoléculaires dans les 3 séries .....</b>	<b>240</b>
<b>Annexe F: Exemple de calcul de la fraction de volume libre.....</b>	<b>247</b>
<b>Annexe G: Détermination expérimentale des coefficients de transport.....</b>	<b>249</b>
<b>Annexe H: Résultats de transport de gaz des séries C1, C2 et C3 .....</b>	<b>252</b>



# Introduction Générale

La révolution industrielle, débutée à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, fut profitable pour la société humaine. Elle a permis de développer et d'améliorer son mode de vie. Or, cette révolution industrielle a trouvé sa pérennité par le biais d'une forte consommation en énergie, qui n'a cessé de croître au fil des décennies. La grande majorité de cette énergie provient de la combustion de pétrole, de gaz et de charbon (matières fossiles). Or, il a été montré qu'il existe un lien direct entre la consommation de matières fossiles et l'augmentation de la teneur des gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère terrestre.

On pourrait croire qu'une solution toute simple serait de remplacer ces méthodes de productions d'énergies par d'autres méthodes plus propres, non productrices de GES. Mais dans la pratique cette logique est difficilement applicable du jour au lendemain, et (ou) bénéficie d'une mauvaise image. Des énergies alternatives sont développées, comme les énergies renouvelables (hydrauliques, éoliennes, solaires et biomasse) ou l'énergie nucléaire. Pour les énergies renouvelables, leur mise en place passe par des échéances de recherches et développements pour l'amélioration des rendements énergétiques, et d'adaptation à la production industrielle qui sont assez longues et onéreuses. Pour l'énergie nucléaire, il suffit de voir les « catastrophes » de Tchernobyl (1986) et de Fukushima (2011) pour comprendre que ce mode de production d'énergie n'est qu'une alternative.

Le but ici n'est pas de trouver des circonstances atténuantes dans l'utilisation de matières fossiles pour produire de l'énergie, mais plutôt de montrer que dans l'état actuel des choses, notre mode de vie demande un fort approvisionnement en énergie et bien que des solutions alternatives existent, celles-ci ne sont pas toujours accessibles ou choisies pour des raisons politiques et financières. De ce fait, l'utilisation des matières fossiles pour produire de l'énergie a encore de beaux jours devant elle.

En partant de ce constat, les politiques et les scientifiques mettent en œuvre des stratégies pour réduire les rejets de GES dans l'atmosphère (Programme CCS : Carbon dioxide Capture and Storage,...). Celles-ci passent par des améliorations des systèmes de fonctionnement des centrales thermoélectriques, au niveau du design ou du mode de combustion, mais surtout au niveau de la réduction des rejets de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère.

Cette thèse s'inscrit dans la stratégie de réduction des émissions de gaz à effet de serre (GES), comme le dioxyde de carbone (gaz carbonique : CO<sub>2</sub>) en utilisant les procédés membranaires. Elle est dans la continuité d'une partie des travaux de recherche initiés pendant la thèse de Gihane Nasr (en 2007). Celle-ci développa une série de systèmes membranaires dynamères à base de précurseurs macromonomériques de dimensionnalité et de géométrie différentes avec des caractéristiques structurales variables. Ceci représente une nouvelle approche dans la conception et la dimensionnalité fonctionnelle de systèmes macromoléculaires en tant que membranes sélectives à la séparation de gaz.

Cette nouvelle approche est basée sur le principe de construction d'édifices moléculaires ou macromoléculaires par le concept « Bottom-up ». Pour justifier notre approche, une présentation du concept de chimie dynamique constitutionnelle (CDC) sera établie. Cette présentation sera axée sur la genèse de ce concept, son évolution ainsi que son application dans la conception de matériaux. Dans notre étude, nous avons choisi d'utiliser la chimie dynamique constitutionnelle



## Introduction Générale

comme outil pour la mise en place de ce concept et la synthèse des macromolécules. Le but est d'utiliser la commutation d'entités moléculaires ou macromoléculaires de géométrie différente afin de pouvoir contrôler la géométrie constitutionnelle du système dynamique covalent et ainsi d'élaborer des systèmes macromoléculaires à géométrie architecturale complexe.

Le contrôle de l'architecture macromoléculaire (degré de réticulation..., dimension du réseau) par le biais des liaisons covalentes réversibles (liaisons fortes mais labiles,) permet au système de contrôler lui-même son organisation pour tendre vers la plus stable thermodynamiquement. Cette approche est différente des autres approches d'élaboration de systèmes macromoléculaires qui utilisent des liaisons covalentes non réversibles. Par conséquent, notre objectif est d'appliquer les concepts de la chimie dynamique constitutionnelle au domaine des membranes perméables de gaz, et plus particulièrement le CO<sub>2</sub>, et d'observer l'évolution de la géométrie architecturale des systèmes macromoléculaires élaborés sur leurs propriétés de transport en gaz. Cela peut constituer une nouvelle manière de penser pour la réalisation de matériaux membranaires perméables aux gaz.

Pour mettre en œuvre cette réflexion, ce mémoire thèse est divisé en trois parties où sont réparties: 1) l'état de l'art ; 2) les différents modes opératoires d'élaboration des systèmes macromoléculaires dynamiques conçus ainsi que les résultats issus des caractérisations expérimentales ; 3) les résultats de transport de gaz au sein des systèmes macromoléculaires.

Le premier chapitre centré sur le contexte et l'état de l'art est divisé en deux parties. La première partie présente les tenants et les aboutissants qu'engendre l'augmentation du taux de gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère et les effets sur le système climatique terrestre. Ensuite, toujours dans cette sous-partie, nous identifierons les sources principales émettrices de GES ainsi que les stratégies et les technologies retenues par les politiques et les scientifiques pour réduire le taux de GES dans l'atmosphère.

La deuxième partie est centrée sur le contenu scientifique des procédés membranaires. Elle donnera, au lecteur, les notions de bases pour différencier les différentes classes de membranes ainsi que les différents systèmes membranaires utilisés pour la séparation de gaz et sur les matériaux polymériques élaborés retenus pour séparer un mélange de gaz contenant du CO<sub>2</sub>.

Le deuxième chapitre est composé de deux parties. La première partie est une introduction sur les nanomatériaux et présente le concept de la chimie dynamique constitutionnelle (CDC). Cette partie montre aussi comment l'application de ce concept permet de mettre en œuvre des systèmes moléculaires et macromoléculaires fonctionnels par le biais de l'approche Bottom-Up. Ceci nous a conduits au développement de polymères dynamiques, « dynamères » et permet de concevoir des matériaux filmogènes fonctionnels par assemblage d'objets moléculaires. La seconde partie de ce chapitre est centrée sur l'élaboration des systèmes macromoléculaires synthétisés en utilisant le concept de la CDC. Ensuite l'analyse des résultats des caractérisations DSC, ATG, IR, RMN, de densité et de DRX a été réalisée pour essayer de mettre en avant l'architecture des systèmes macromoléculaire au niveau nanométrique.

Le troisième chapitre, dans une première partie, présente l'intérêt que porte la science des membranes vers l'application de concepts innovants dans l'élaboration de nouveaux systèmes membranaires à base de macromolécules. Nous développerons, pourquoi lors de la conception des systèmes macromoléculaires, le contrôle de la structure et de l'architecture au niveau moléculaire joue un rôle déterminant sur les propriétés de transport de gaz. Pour cela, seront présentés les résultats de perméation de gaz des différents systèmes macromoléculaires élaborés et leurs performances vis-à-vis de la séparation du dioxyde de carbone vis-à-vis d'autres gaz comme

## **Introduction Générale**

l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, et le méthane. Dans cette partie, nous allons corréler les résultats de perméabilité des gaz en fonction de la géométrie architecturale des systèmes macromoléculaires, ainsi que l'importance de la géométrie et de la structure chimique des précurseurs macromonomériques de départ.

Pour terminer, une conclusion générale présentera de manière concise l'ensemble des résultats marquants obtenus avec des recherches transversales conduites au cours de cette thèse. Il sera question de l'auto-assemblage de molécules, de l'organisation et de la structuration de la matière, mais également les perspectives qu'ouvre la CDC dans la conception et l'exploration de nouveaux systèmes macromoléculaires innovants utilisables en tant que membrane pour le transport et la séparation de gaz.

## **Introduction Générale**

# Chapitre I

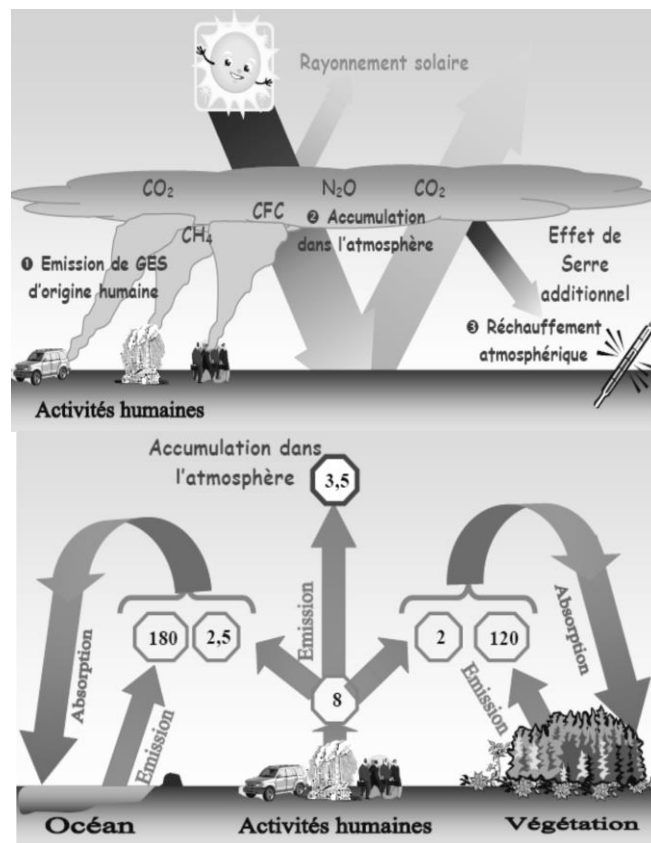
*"Wilhelm Ostwald« On dit "cela va de soi" des choses sur lesquelles on n'a pas réfléchi."*

*Wilhelm Ostwald*

*"La bibliographie se fait après et non avant d'aborder un sujet de recherche"*

*Jean Perrin*

## Contexte et état de l'art



Chiffres d'émission / absorption en milliard de tonnes de carbone par an –Source : BRGM

## Chapitre I

L'objectif de ce chapitre bibliographique est de présenter le contexte général de ces travaux de thèse.

Ce chapitre est séparé en deux grandes parties. La première partie rappelle la situation climatique actuelle ainsi que les problèmes liés au réchauffement climatique. Il sera précisé les sources anthropogéniques émettrices de gaz à effet de serre responsables de leurs augmentation dans l'atmosphère. Nous présenterons ensuite le programme de capture et stockage du CO<sub>2</sub> (*Carbon capture and stockage CCS*) retenu par les instances dirigeantes, les différentes techniques adaptées aux centrales thermiques pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub>, ainsi que les différentes méthodes utilisées pour capturer le CO<sub>2</sub>.

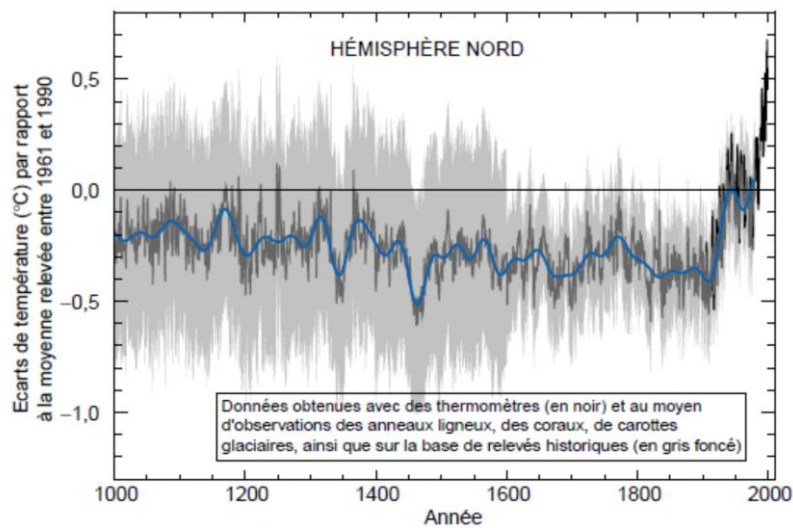
La deuxième partie présente les technologies de séparation membranaire appliquée aux gaz en en démarrant par le principe et les types de matériaux membranaires. Puis, nous nous focaliserons sur les différentes classes de membranes et modules membranaires utilisés dans la séparation de gaz. Ce chapitre s'achèvera sur les mécanismes de transport de gaz mis en jeu au sein d'un matériau dense et polymérique. La conclusion présente les directions envisagées pour développer de nouveaux systèmes macromoléculaires utilisés en tant que matériaux pour la séparation de gaz.

# I. Tenants et Aboutissants concernant le CO<sub>2</sub>

## I.1. Généralité sur le changement climatique

### I. 1. 1. Problèmes Climatiques

La prise de conscience du changement climatique global, généralement appelé le réchauffement climatique, a débuté par le protocole de Kyoto [1]. Ces changements climatiques se manifestent essentiellement par une augmentation mondiale de la température moyenne, comme indiqué par la célèbre courbe en forme de crosse de hockey (**Figure 1**), publiée dans le troisième rapport d'évaluation sur le changement climatique (2001) par le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) [2].



**Figure 1:** Reconstitution des températures de l'hémisphère Nord au cours du millénaire passé (gris foncé - données tirées des cercles de croissances des arbres, des coraux, de carottes glaciaires et de relevés historiques) et données instrumentales (bleu) [1].

Les problèmes climatiques et environnementaux liés au réchauffement climatique ont commencé à être pris au sérieux par les instances dirigeantes mondiales au début des années 80. Le monde scientifique est le premier à s'intéresser au problème de ce réchauffement climatique, en créant en 1988 le Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat. En 1990, le premier rapport du GIEC discréditait les premières études faites sur des carottes glaciaires. Ces dernières concluaient que « la détection grâce aux différentes observations d'une augmentation sans ambiguïté de l'effet de serre est peu probable dans les prochaines décennies ou plus ». En 1995, le second rapport du GIEC précise que « l'étude des preuves suggère une influence détectable de l'activité humaine sur le climat planétaire » [3].

A partir de ces conclusions, le monde politique décide d'agir par la création de la Conférence des Nations-Unies sur les changements climatiques. Le 11 décembre 1997, le protocole de Kyoto est approuvé par les membres des Nations Unies [1]. Celui-ci pose les bases de la réflexion environnementale, qui a pour principe de faire évoluer les comportements et les technologies industrielles et individuelles, pour les rendre propres et respectifs de leurs environnements.

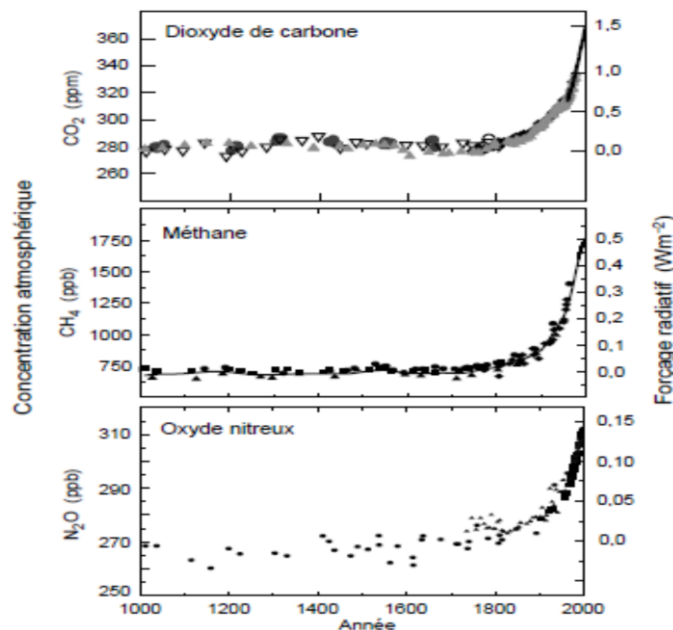
Il s'en suit deux autres rapports qui mettent directement en cause les activités humaines sur l'augmentation des Gaz à Effet de Serre (GES) dans l'atmosphère. L'un, en 2001, déclare qu'« il y a des preuves solides que la tendance au réchauffement climatique observée ces cinquante

## Chapitre I

dernières années est attribuable à l'activité humaine » [3]. L'autre, en 2007, qui conclut que « l'essentiel de l'accroissement constaté de la température moyenne de la planète depuis le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle est « très vraisemblablement » dû à l'augmentation observée des gaz à effet de serre émis par l'Homme » [4]. Le taux de certitude est supérieur à 90 %, contre 66 % en 2001 [2-3].

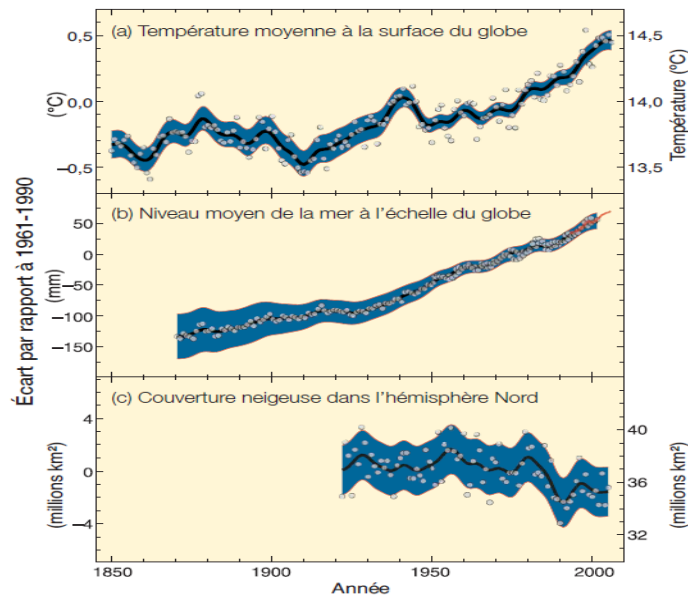
### I. 1. 2. Corrélation entre changements climatiques et gaz à effet de serre

Parmi les questions concernant la production des gaz à effet de serre, la plus récurrente est de savoir comment réduire leurs rejets dans l'atmosphère. Les concentrations des GES tels que le CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O ont commencé à augmenter de façon exponentielle (**Figure 2**) au début de la révolution industrielle (fin 19<sup>ème</sup> siècle) [3].



**Figure 2:** Concentrations atmosphériques de gaz carbonique (CO<sub>2</sub>), de méthane (CH<sub>4</sub>) et d'oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O) ces 1000 dernières années [3].

Les données obtenues de carottes de glace sur plusieurs sites de l'Antarctique et du Groenland et les échantillons provenant de névés sont complétées par celles obtenues lors de l'analyse des échantillons atmosphériques (indiquées par la ligne correspondant au CO<sub>2</sub> et incorporées dans la courbe représentant la moyenne globale de CH<sub>4</sub>) [3]. On remarque que l'évolution de la température moyenne à la surface du globe en fonction du temps (**Figure 1**) suit la même évolution que celles des courbes des concentrations atmosphériques de GES (**Figure 2**). Cette augmentation dans l'atmosphère terrestre engendre des dérèglements d'ordre climatique et environnemental (**Figure 3**) [4].

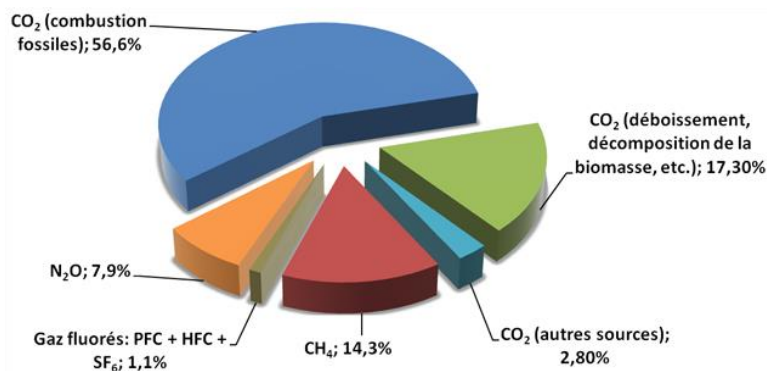


**Figure 3:** Variations observées a) de la température moyenne à la surface du globe, b) du niveau moyen de la mer à l'échelle du globe, selon les données recueillies par les marégraphes (en bleu) et les satellites (en rouge), et c) de la couverture neigeuse dans l'hémisphère Nord en mars-avril. [4]

Les conséquences premières de ces problèmes sont une hausse des températures moyennes de l'atmosphère et des océans, une fonte massive de la neige et de la glace et une élévation du niveau moyen de la mer (**Figure 3**). Ce sont des problèmes réels, globaux et anthropologiques [4].

### I. 1. 3. Origines des gaz à effet de serre

Les six principaux GES couverts par le protocole de Kyoto, sont répertoriés dans la figure A. 4. L'information principale qui en ressort est que les émissions de CO<sub>2</sub> représentent les trois quarts des émissions totales mondiales en 2004 [4].

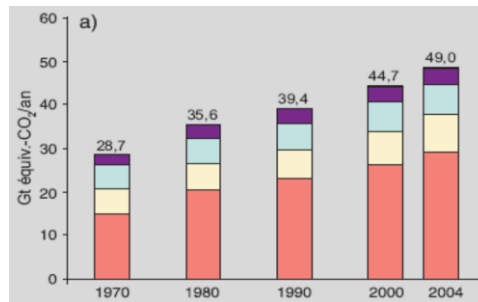


**Figure 4:** Parts respectives des différents GES anthropiques dans les émissions totales de 2004, en équivalent-CO<sub>2</sub> [4].

Les émissions de GES n'ont cessé de progresser aux cours des dernières 30 années +70 % depuis 1970 et +28 % depuis 1990 pour atteindre 49 Gigatonnes (Gt) CO<sub>2</sub> éq. en 2004 [4]. Entre 1970 et 2004, les rejets annuels de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) anthropique sont passés de 21 à 36 gigatonnes (Gt), soit une progression d'environ 80 % et représentaient 77 % des émissions totales de GES anthropiques en 2004 (**Figure 5**).

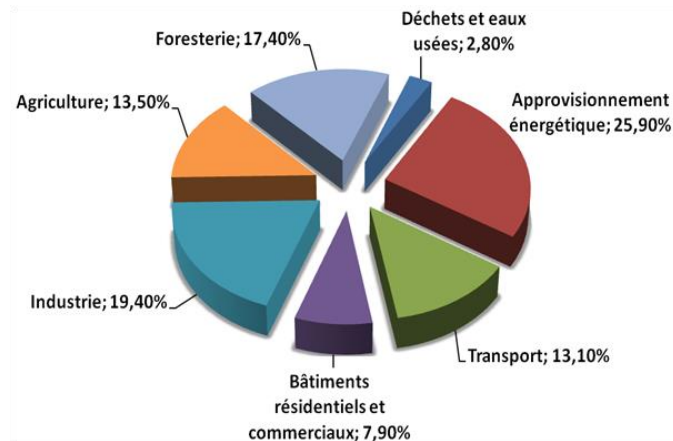


## Chapitre I



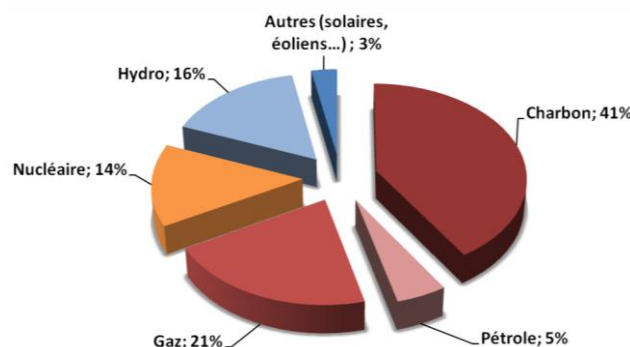
**Figure 5:** Emissions annuelles de GES anthropiques dans le monde, 1970–2004. [4]

Le CO<sub>2</sub> est l'un des principaux GES. Bien que son pouvoir d'effet de serre soit 20 fois moins élevé que celui du méthane (CH<sub>4</sub>), il est celui qui représente la plus grosse part avec 56,6 % de la part totale des gaz à effet de serre (cf **Figure 4**). La grande majorité des émissions de CO<sub>2</sub> vient de l'utilisation des combustibles dits « fossiles » : pétrole, charbon et gaz. Les deux tiers des émissions de CO<sub>2</sub> (**Figure 6**) sont dus aux activités de production d'électricité (centrales thermiques), des installations industrielles et agroalimentaires (cimenteries, raffineries, usines sidérurgiques...), et les installations individuelles (chaudière à gaz ou à fioul et les véhicules de transport).



**Figure 6:** Contribution des différents secteurs aux émissions totales de GES anthropiques en 2004, en équivalent-CO<sub>2</sub> (La foresterie inclut le déboisement) [4].

La production d'électricité est la source principale d'émission de CO<sub>2</sub> (25,9%). Or l'énergie électrique peut être produite à partir de différentes ressources. Il y a celles qui sont renouvelables (panneaux solaires, éoliennes, barrages d'eaux, biomasse, géothermique) et celles qui ne le sont pas comme le nucléaire et les combustibles fossiles (gaz, charbon, pétrole). La majeure partie de la production mondiale d'électricité provient de l'utilisation des combustibles fossiles (gaz naturel, pétrole et charbon) (**Figure 7**) [4].



**Figure 7:** Parts de différentes ressources utilisées pour produire de l'électricité [4].

### I. 1. 4. Conclusion

Le secteur de l'énergie a la part la plus importante dans les émissions de CO<sub>2</sub>. C'est un secteur où la principale ressource d'alimentation est basée sur la consommation de combustibles fossiles. Il a été estimé que la demande énergétique mondiale augmentera de plus de 50 % d'ici 2030, et que les énergies renouvelables ne devraient couvrir qu'un tiers de l'offre énergétique d'ici 2050 [5].

Pour remédier à ce problème, de nouvelles technologies sont envisagées pour réduire le taux d'émission en CO<sub>2</sub> de ce secteur. Sur une échelle de temps longue (50-100 ans), le développement massif des énergies renouvelables comme l'énergie éolienne, photovoltaïque, géothermique, le vecteur hydrogène ainsi que la biomasse apparaît comme une nécessité.

Sur des échelles plus courtes, la mise en place de la technologie de piégeage et stockage du CO<sub>2</sub> (*Carbon dioxide Capture and storage, CCS*) apparaît comme une solution envisageable. Le piégeage et le stockage du CO<sub>2</sub> est un processus consistant à séparer le CO<sub>2</sub> de ses sources industrielles et énergétiques, à le transporter dans un lieu de stockage et à l'isoler de l'atmosphère sur le long terme. L'objectif de cette technologie est de rendre possible l'usage de carburants fossiles pour la production d'électricité, tout en réduisant les émissions de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère et donc de rendre cette technologie plus respectueuse de son environnement.

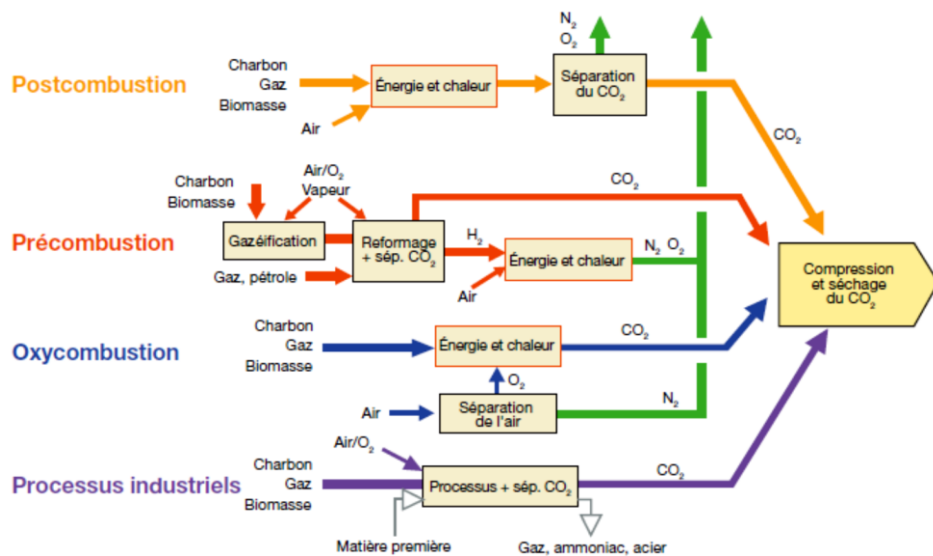
Toutefois, il faut comprendre que la production d'énergie par combustion de matières fossiles ainsi que la technologie CCS sont des technologies de transition. Elles sont développées pour répondre à la forte croissance de la demande en énergie en attendant le développement de nouvelles sources d'énergie. Dans le présent rapport, nous considérons cette technologie comme une option parmi les mesures d'atténuation visant à stabiliser la concentration de gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

## I. 2. La technologie de capture et de stockage du CO<sub>2</sub> (CCS)

Le piégeage et le stockage du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) est un processus consistant à séparer le CO<sub>2</sub> de ses sources industrielles et énergétiques, à le transporter dans un lieu de stockage et à l'isoler de l'atmosphère sur le long terme. Cette technologie est particulièrement adaptée dans le secteur de l'énergie, lors de la production d'électricité et pour les usines de ciment.

### I. 2. 1 Capture du dioxyde de carbone

Trois procédés de production d'énergie ont été conçus pour capturer le CO<sub>2</sub> d'une centrale électrique à combustible fossile : la capture **post-combustion**, la capture **pré-combustion** et la capture d'**oxy-combustion** (Figure 8) [6].



**Figure 8:** Aperçu des différents procédés et systèmes mis au point dans les centrales thermiques pour piéger le CO<sub>2</sub> des fumées de combustion [6].

#### La capture post-combustion

L'étape de capture du CO<sub>2</sub> est réalisée à la fin du procédé de combustion. Le principe est de séparer le CO<sub>2</sub> des fumées de combustion. Celles-ci sont principalement constituées d'azote (70-90%), de CO<sub>2</sub> (4-30%)\*, d'oxygène (≈5%) et d'eau (≈5-12%). Il faut noter la présence de gaz corrosif H<sub>2</sub>S-NO<sub>x</sub>-SO<sub>x</sub>, HCl et de HF, de particules de poussières (carbone et minéraux), de métaux lourds (mercure) et d'autres contaminants qui sont à de très faibles concentrations [7].

\* : les pourcentages sont exprimés en volumes. Les valeurs exprimées pour le CO<sub>2</sub> dépendent du choix de la source émettrice de CO<sub>2</sub>. Pour une centrale électrique, les valeurs sont de 4-15%. Pour les cimenteries, les valeurs tournent aux alentours de 30%.

#### La capture pré-combustion

Pour la capture en pré-combustion, le CO<sub>2</sub> est séparé du combustible (l'hydrogène) avant l'étape de combustion. Le principe est basé sur la conversion de molécules carbonées (en présence de vapeur d'eau et de chaleur) en CO<sub>2</sub> et dihydrogène (H<sub>2</sub>). Le mélange gazeux est ensuite séparé pour obtenir un gaz riche en H<sub>2</sub> qui servira de combustible pour produire de l'électricité. Une centrale type peut contenir approximativement, après décontamination des gaz de synthèse, 50 %mol H<sub>2</sub>, 39 %mol CO<sub>2</sub>, 10 %mol N<sub>2</sub>, 1 %mol CO et des traces de H<sub>2</sub>S et CS<sub>2</sub> [8].

## Chapitre I

### La capture d'oxy-combustion

Le concept de l'oxy-combustion fut proposé en 1982 par Abraham et al. [9]. Ici, le combustible fossile sera brûlé avec de l'oxygène enrichi qui contiendra un peu ou pas du tout de  $N_2$ . Cet oxygène est produit par séparation de l'air en aval de l'étape de combustion. On obtient, après l'étape de combustion, un flux concentré en  $CO_2$  ( $\approx 95$  mol%) [10] qui, après déshydratation, pourra être séquestré.

Ces trois technologies ont leurs avantages et leurs inconvénients. Ceux-ci sont résumés dans le **tableau 1** [11] :

**Tableau 1:** Avantages et inconvénients des 3 technologies pour la capture du  $CO_2$  [11].

	Advantages	Barriers to implementation
Post-combustion	<ul style="list-style-type: none"><li>• Applicable to the majority of existing coal-fired power plants</li><li>• Retrofit technology option</li></ul>	<p>Flue gas is ...</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Dilute in <math>CO_2</math></li><li>• At ambient pressure</li></ul> <p>... resulting in ...</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Low <math>CO_2</math> partial pressure</li><li>• Significantly higher performance or circulation volume required for high capture levels</li><li>• <math>CO_2</math> produced at low pressure compared to sequestration requirements</li></ul>
Pre-combustion	<p>Synthesis gas is ...</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Concentrated in <math>CO_2</math></li><li>• High pressure</li></ul> <p>... resulting in ...</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• High <math>CO_2</math> partial pressure</li><li>• Increased driving force for separation</li><li>• More technologies available for separation</li><li>• Potential for reduction in compression costs/loads</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Applicable mainly to new plants, as few gasification plants are currently in operation</li><li>• Barriers to commercial application of gasification are common to pre-combustion capture</li><li>• Availability</li><li>• Cost of equipment</li><li>• Extensive supporting systems requirements</li></ul>
Oxy-combustion	<ul style="list-style-type: none"><li>• Very high <math>CO_2</math> concentration in flue gas</li><li>• Retrofit and repowering technology option</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Large cryogenic <math>O_2</math> production requirement may be cost prohibitive</li><li>• Cooled <math>CO_2</math> recycle required to maintain temperatures within limits of combustor materials</li><li>• Decreased process efficiency</li><li>• Added auxiliary load</li></ul>

Ces trois technologies pour capturer le  $CO_2$  sont largement étudiées depuis quelques années au niveau international [11-12]. Bien que cette thèse se concentre sur la séparation du  $CO_2$ , son champ d'action se restreindra aux technologies membranaires ainsi qu'aux différentes classes de matériaux utilisés pour séparer le  $CO_2$  des effluents gazeux. Mais avant de traiter cette partie, on établira un bref résumé sur le transport et la séquestration du  $CO_2$ .

### I. 2. 2. Transport et séquestration du $CO_2$

#### Le transport

Le transport du  $CO_2$  se fait souvent sous forme de  $CO_2$  à pression élevée et température ambiante. Dans ces conditions, le  $CO_2$  passe alors dans un état dense appelé état « supercritique », mode caractérisé par une progression continue de la phase gazeuse à la phase liquide, sans changement distinct de phase. Le transport peut se faire par gazoduc, ou par voie maritime [6]. Ces deux voies de transport utilisent des technologies bien connues du monde industriel à l'échelle mondiale et sont arrivées à maturité (transport de gaz naturel par gazoduc, transport de gaz pétroliers liquéfiés par navire-citerne). A titre d'exemple, on peut citer les Etats-Unis qui ont un réseau de gazoduc de 2500 Km qui transporte plus de 40 Mégatonnes de  $CO_2$  chaque année. Il faut noter que la voie maritime n'est pas la voie principale retenue pour transporter le  $CO_2$  provenant des centrales électriques. Dans certains cas, la voie maritime peut être plus

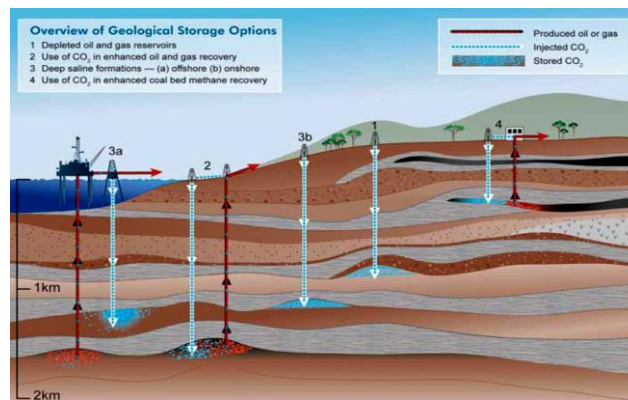
## Chapitre I

économique, par exemple lorsque le CO<sub>2</sub> doit être acheminé sur de grandes distances ou au large des océans.

### Le stockage

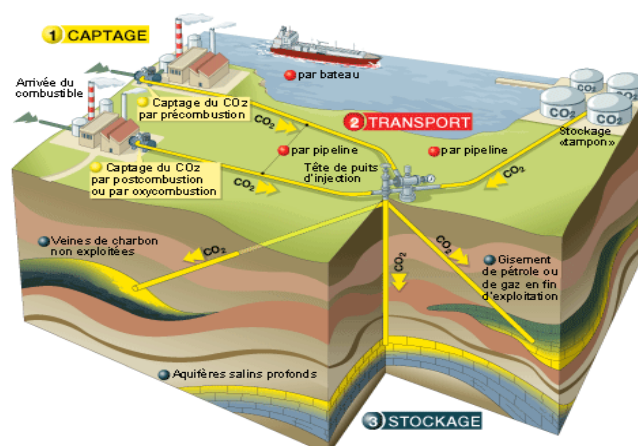
L'étape de « stockage » à proprement parler consiste à séquestrer le CO<sub>2</sub> pendant plusieurs milliers d'années. Les projets envisageables de stockage sont : le stockage géologique et le stockage océanique [6].

Le stockage géologique peut être réalisé dans plusieurs sortes de formations géologiques : soit le stockage dans des gisements de pétrole et de gaz naturel épuisés ou en voie d'épuisement combiné à la récupération assistée de pétrole ou de gaz ; soit le stockage dans les formations salines profondes ; soit le stockage dans des veines de charbons inexploités ; soit utiliser le CO<sub>2</sub> pour la récupération du méthane (**Figure 9**) [6]. Le projet « *Sleipner* », lancé par le groupe pétrolier norvégien **Statoil**, est le premier projet mis en œuvre dans la séquestration géologique du CO<sub>2</sub>. Celui-ci est stocké à l'intérieur d'une couche de grès épaisse de 200 mètres en mer du Nord, à plus de 800 mètres de profondeur (en dessous du niveau de la mer).



**Figure 9** : Méthodes de stockage du CO<sub>2</sub> dans des formations géologiques profondes. Ces techniques peuvent être appliquées à la récupération des hydrocarbures [6].

Le stockage dans les océans offre un potentiel immense puisque ces aquifères se trouvent dans les bassins sédimentaires présents un peu partout dans le monde. Rappelons que les dimensions de ces aquifères peuvent excéder quelques kilomètres d'épaisseur et s'étendre sur des centaines, voire des milliers de km<sup>2</sup>. Dans ce mode de séquestration, le CO<sub>2</sub> serait directement injecté dans l'océan ou déposé à la surface des fonds marins (**Figure 10**).

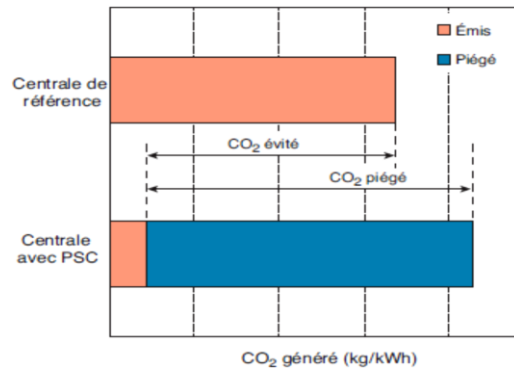


**Figure 10** : Méthodes de stockage dans les océans

## Chapitre I

Des études théoriques de modélisation ou des expériences réalisées à l'échelle du laboratoire ont été entreprises. Mais actuellement, aucun test ou projet n'a été réalisé.

Ceci peut être expliqué par l'opposition vigoureuse que suscite ce mode de séquestration. Il existe encore de grandes incertitudes à la fois sur l'impact à long terme d'une augmentation locale de la concentration de CO<sub>2</sub> sur l'écosystème marin et aussi sur le temps de résidence du CO<sub>2</sub> dans l'océan. Les centrales électriques fonctionnant au charbon, à la lignite ou au gaz naturel et équipées d'un système de CCS pourraient réduire leurs émissions de CO<sub>2</sub> d'environ 90 % [6].



**Figure 11:** Piégeage et stockage du CO<sub>2</sub> émanant de centrales électriques [6].

L'augmentation de la production de CO<sub>2</sub> résultant de la perte d'efficacité globale des centrales due au supplément d'énergie nécessaire au piégeage, au transport et au stockage et à d'éventuelles déperditions pendant le transport entraîne une augmentation de la quantité de CO<sub>2</sub> généré par unité de produit (barre inférieure) par rapport à la centrale de référence (barre supérieure) où on ne procède pas au piégeage (**Figure 11**) [6]. Mais il ne faut pas oublier que la technologie CCS n'est envisagée que pour le court terme. Pour le moyen et le long terme, les énergies renouvelables remplaceront totalement l'utilisation d'énergies fossiles pour la production d'énergie.

### I. 3. Les technologies de capture du CO<sub>2</sub> dans le programme CCS

Il existe plusieurs technologies pour séparer et capturer le CO<sub>2</sub> provenant des procédés de production d'énergie des centrales électriques fonctionnant avec des combustibles fossiles (Figure A. 7.). La séparation peut être réalisée au moyen de solvants physiques ou chimiques, de sorbants solides, d'un procédé cryogénique ou de membranes. Le choix d'une technique de piégeage dépend largement des conditions présentes [6].

L'IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) a estimé que les émissions de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère devront être réduites de 80 à 90% pour les nouvelles générations de centrales thermiques fonctionnant au charbon ou au gaz [6].

#### I.3. 1. L'absorption

Cette technique consiste à utiliser les caractéristiques chimiques ou physiques d'absorption du CO<sub>2</sub> par certains solvants. Pour l'absorption chimique du CO<sub>2</sub>, la technologie utilisant une solution aqueuse d'alcanolamines est la plus utilisée. Cette technologie est implantée depuis plus de 50 ans dans le monde industriel [13].

Le principe de l'absorption chimique avec des alcanolamines, est que le CO<sub>2</sub> réagit chimiquement par réaction acido-basique de Lewis avec l'absorbant (l'alcanoamine). La réaction chimique engendre la création de liaison covalente entre le CO<sub>2</sub> et l'absorbant par formation de carbamates et de contre ions amonium. Parmi les solvants pour l'absorption chimique, les solutions aqueuses d'alcanolamines : monoéthanolamine (MEA) ou le methyldiéthanolamine (MDEA) (généralement 25-30 % massique) sont les plus couramment utilisées dans l'industrie [14-15]. Ces solutions absorbent sélectivement le CO<sub>2</sub> dans des conditions opératoires proches de l'ambiante (40°C). Le mécanisme réactionnel d'absorption du CO<sub>2</sub> dans les amines primaires et secondaires, en présence de H<sub>2</sub>O, donne lieu à la création d'un carbamate et comprend la formation d'un zwitterion (réactions 1 et 2) :



La régénération des amines se fait par distillation sous haute pression ou à pression atmosphérique, dans le cas des amines primaires, ou sous vide pour les amines secondaires. Cette régénération libère le CO<sub>2</sub> qui sera ensuite stocké en vue de sa séquestration. Cependant, cette technique fait face à plusieurs problèmes qui limitent son utilisation [16] : les fumées doivent contenir de faibles taux de CO<sub>2</sub> (autour de 10% en volume), ce qui en limite leurs domaines d'utilisation. Les fumées de combustion à traiter doivent être refroidies entre 40-50°C pour améliorer l'absorption et limiter la perte de solvant par évaporation lors des opérations d'absorption-désorption [17] ; le solvant se dégrade en présence d'atmosphère oxydante (O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>) [18], d'où des problèmes de corrosion des équipements, en présence d'oxygène [19]. Cette technique voit son nombre de cycles d'absorption-désorption limité, ce qui pose un problème pour la capture du CO<sub>2</sub> provenant des fumées de combustion des centrales électriques où le débit est continu. Mais le problème majeur de l'utilisation de ce système vient de l'étape de régénération du solvant aminé. En effet, celle-ci réclame beaucoup d'énergie pour augmenter ou diminuer la

## Chapitre I

pression et la température dans l'étape de régénération (entre 100°C et 140°C) [20], et inclut une pénalité d'énergie et de coût.

L'absorption physique est gouvernée par la loi de Henry. Les interactions entre le CO<sub>2</sub> et l'absorbant sont des interactions de type Van der Waals. La concentration du gaz dans les solvants est directement proportionnelle à sa pression partielle dans le mélange gazeux. L'équilibre liquide-vapeur dépend de la pression partielle du composé dans la phase gazeuse et de la température. Les solvants les plus couramment utilisés dans l'industrie sont le diméthyléther de polyéthylène glycol (Selexol®) ou le méthanol (Rectisol®).

L'avantage de ces solvants est qu'ils sont chimiquement stables et non corrosifs envers les équipements. Par contre, on rencontre plusieurs défauts similaires avec les solvants pour absorption chimique. Une quantité importante de solvant est perdue par évaporation pendant l'opération d'absorption-désorption, ce qui nécessite une constante mise au point. Les fumées doivent contenir de forts taux de CO<sub>2</sub> et l'étape de régénération consomme beaucoup d'énergie.

Plus récemment, des études de capture de CO<sub>2</sub> ont été réalisées avec des liquides ioniques [21]. Ils sont de bons candidats pour remplacer les liquides aminés et les solvants d'absorption physique pour la capture du CO<sub>2</sub> [22]. L'utilisation des liquides ioniques permet de réduire en grande partie les problèmes d'évaporation lors des opérations d'absorption-régénération ainsi que les problèmes de corrosion des équipements.

Les liquides ioniques sont des associations de cations et d'anions. Dans le cas des cations de type dialkylimidazolium, le changement, soit de la longueur des chaînes alkyle du cation, soit de la nature de l'anion permet d'affiner les propriétés du système et de l'interfacer avec des applications bien ciblées [23-26]. La particularité de ces solvants réside dans leurs propriétés physiques. Ils sont inflammables [27] et sont chimiquement et thermiquement stables. Ils sont aussi non volatiles (tension de vapeur négligeable) et ont une faible viscosité [28]. Cette dernière propriété permet de très faibles pertes en solvant dans l'étape de régénération.

Dernièrement, de nouveaux liquides ioniques ont été développés, pour donner les « task specific ionic liquids » [29]. Ce développement consiste en l'introduction de groupes fonctionnels, tels que des groupements amines dans la chaîne alkyle. Un certain nombre de rapports a également démontré des sélectivités élevées en CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. En effet, ces liquides ioniques polymérisés présentent des solubilités accrues en CO<sub>2</sub> par rapport au monomère ionique lui-même [30]. Malgré tout, leur usage industriel est encore limité par un manque de connaissances fondamentales lié, entre autres, à leur énorme variété, et à la sophistication de leurs structures et interactions moléculaires.

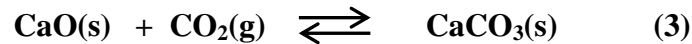
### I. 3. 2. L'adsorption

L'adsorption est un procédé de séparation où des molécules gazeuses se fixent à la surface d'un solide. Pour l'adsorption physique, le CO<sub>2</sub> est fixé à la surface du solide par des interactions de Van Der Waals. Les propriétés des molécules absorbées (taille, poids moléculaire et polarité) et de la surface absorbante (polarité, taille des pores et géométrie) déterminent la qualité de l'adsorption. La plupart des adsorbants sont des matériaux inorganiques poreux possédant une grande surface spécifique. On retrouve ces matériaux sous forme de poudres : les plus utilisés sont l'alumine, la silice, les zéolithes et le charbon actif [31].



## Chapitre I

Pour l'adsorption chimique, le CO<sub>2</sub> est fixé à la surface du solide par des liaisons covalentes. Le procédé de carbonatation-calcination est le plus utilisé pour fixer le CO<sub>2</sub>. La carbonatation est décrite par la réaction (3) suivante :



Comme pour l'absorption, la régénération de l'adsorbant par désorption peut être opérée par une augmentation de la température (TSA process) ou de pression (PSA process) ou par l'application d'un champ électrique (ESA process, seulement pour l'adsorption physique). L'adsorption présente des besoins énergétiques inférieurs en termes de régénération de l'adsorbent et évite les lacunes par rapport aux technologies d'absorption [32].

Durant la dernière décennie, une nouvelle classe de solides poreux adsorbants a vu le jour. Ce sont les Metal-Organic Frameworks (MOFs) [33]. Ces solides hybrides sont constitués de sous-unités (ou briques) inorganiques (clusters, métaux de transition, lanthanides,...) connectées entre elles par des ligands organiques (poly-carboxylates, phosphonates, imidazolates,...) [34]. Ils sont cristallins, présentent une grande diversité structurale [35] et ont des porosités élevées (surface spécifique supérieure à 4500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) [36-37]. Leurs capacités poreuses et/ou leurs propriétés d'adsorption en font des candidats intéressants pour la capture du CO<sub>2</sub>.

### I. 3. 3. Séparation cryogénique

La séparation cryogénique se base sur le fait que chaque gaz, pour une pression donnée, a une température de liquéfaction différente. Cette technique permet de séparer le CO<sub>2</sub> d'autres gaz, sous forme liquide, à l'issue de plusieurs étapes de refroidissement et de condensation [38]. Le principal attrait de cette technique est qu'elle permet de capturer le CO<sub>2</sub> sous forme liquide, ce qui facilite les opérations de transport et de stockage [39-40].

### I. 3. 4. La séparation membranaire

La séparation de gaz à partir de membranes a débuté il y a une trentaine d'années. Les seules membranes réellement industrialisées pour la séparation gazeuse sont des membranes polymériques. Le premier procédé industriel de séparation gazeuse par membrane est le PRISM. Celui-ci a été développé par Monsanto en 1979 pour la séparation de l'hydrogène d'un courant gazeux. Ce procédé a ensuite été modifié pour être appliqué à la séparation de l'azote et de l'oxygène (PRISMAZOTE). La séparation de gaz par membranes polymériques s'avère très compétitive comparée aux technologies d'absorption, d'adsorption et cryogénique. Ses avantages sont inhérents aux techniques membranaires et portent principalement sur la compacité, son fonctionnement en continu et la souplesse des installations, l'automatisation et la sécurité. Ceci donne aux systèmes membranaires un avantage considérable en termes d'entretien et de maintenance, comparé aux autres technologies pour la séparation du CO<sub>2</sub> provenant des centrales électriques [41-46]. Les membranes développées à ce jour sont intrinsèquement plus sélectives et plus robustes que celles des générations précédentes. Celles-ci devraient avoir un plus grand impact pour les applications où l'étape de séparation demande beaucoup d'énergie mais cela seul n'est pas suffisant. En effet, les membranes développées actuellement font appel à de nouveaux matériaux connus pour offrir une plus grande sélectivité et une résistance aux conditions d'exploitation agressive. Mais le coût élevé de production des modules est un frein à leurs utilisations.

## Chapitre I

Cependant, cette technologie n'est pas encore arrivée à maturité dans le domaine de la séparation gazeuse pour la capture du CO<sub>2</sub> des fumées de combustion des centrales thermiques. Elle n'est pas encore capable de déraciner les technologies plus anciennes comme l'absorption par solvant aminé, ce qui suggère la nécessité d'une stratégie plus globale visant à favoriser leur implantation. De plus, le coût de capture par absorption avec des solvants aminés est moins élevé que celui des procédés membranaires, empêchant *in fine* leur adoption et leur implantation à l'échelle industrielle, dans le programme CCS (*Carbon dioxide Capture and storage*) [47].

L'incapacité actuelle des membranes à supplanter les technologies conventionnelles ne vient pas seulement du coût d'élaboration des matériaux membranaires, mais plutôt du couplage matériaux-procédés. En effet, l'utilisation de compresseurs engendre des coûts élevés d'utilisation des systèmes membranaires, comparé au mode de fonctionnement des systèmes d'absorption par solvants aminés qui ne nécessite pas l'utilisation de compresseurs [47].

Au final, l'optimisation du couplage matériaux-procédés membranaires représente un défi majeur pour les scientifiques, qu'ils soient spécialisés dans le génie des procédés, en ingénierie chimique, ou en physico-chimie des matériaux (organiques ou/et inorganiques). Le but final est d'intégrer cette technologie dans les systèmes de capture du CO<sub>2</sub> provenant des centrales thermiques électriques, mais aussi de les intégrer dans les systèmes de traitement du gaz naturel, pour la récupération de l'hydrogène dans les usines pétrochimiques et de raffinage, ainsi que pour la purification de l'O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>.

# Bibliographie :

- [1] United Nations Framework Convention of Climate Change: KYOTO Protocol, **1997**.
- [2] IPCC; Third Assessment Report: *Climate Change*, **2001** (Technical Summary of Working Group I: The scientific Basis). www.ipcc.ch
- [3] IPCC, Second Assessment Report: *Climate Change*, **1995**. www.ipcc.ch
- [4] IPCC, Four Assessment Report: *Climate Change*, **2007** (Synthesis Report). www.ipcc.ch
- [5] IEA, World Energy Outlook, **2007**. www.iae.org
- [6] IPCC Special Report: *Carbon Dioxide Capture and Storage*, **2005** (Summary for Policymakers). www.ipcc.ch
- [7] Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption ?, Eric Favre, *Journal of Membrane Science*, **2007**, 294, 50-59.
- [8] IGCC Puertollano: *A clean coal gasification power plant*. ELCOGAS Report, **2000**.
- [9] Coal-Oxygen Process Provides CO<sub>2</sub> for Enhanced Recovery, B.M. Abraham, et al, *Oil and Gas Journal*, **1982**, **80**, 68–70.
- [10] Characterization of the flue gas in oxy-coal combustion processes for CO<sub>2</sub> capture, Y. Hu and J. Yan, *Applied Energy*, **2012**, 90, 113-121.
- [11] Advances in CO<sub>2</sub> capture technology - The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program, J. D. Figueroa et al, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2008**, 2, 9-20.
- [12] Recent developments on carbon capture and storage: An overview, J. C. M. Pires, et al, *Chemical Engineering Research and Design*, **2011**, 89, 1446-1460.
- [13] Amine Scrubbing for CO<sub>2</sub> Capture, G. T. Rochelle, *Science*, **2009**, 325, 1652-1654.
- [14] A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO<sub>2</sub> Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control, A. B. Rao and E. S. Rubin, *Environmental Science & Technology*, **2002**, 36, 4467-4475.
- [15] Absorber model for CO<sub>2</sub> capture by monoethanolamine-application to CASTOR pilot results, R. Dugas, et al, *Energy Procedia*, **2009**, 1, 103-107.
- [16] Experience with CO<sub>2</sub> capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents, J. N. Kundsén, et al, *Energy Procedia*, **2009**, 1, 783-790
- [17] Integration of a chemical process model in a power plant modelling tool for the simulation of an amine based CO<sub>2</sub> scrubber, P. G. Cifre et al, *Fuel*, **2009**, 88, 2481-2488.
- [18] Corrosion Behavior of Carbon Steel in the Monoethanolamine-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> System, N. Kladaew et al, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2009**, 48, 8913-8919.
- [19] *Corrosion in MEA units for CO<sub>2</sub> capture: Pilot plant studies*, J. Kittel et al, *Energy Procedia*, **2009**, 1, 791-797.
- [20] Evaluation of potential cost reductions from improved amine-based CO<sub>2</sub> capture systems, A. B. Rao et al, *Energy Policy*, **2006**, 34, 3765-3772.
- [21] Thermodynamic Properties and Solubilities of Gases in 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, J. L. Anthony et al, *Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, 106, 7315-7320.
- [22] Solubility of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> in 1-Hexyl-3-methylpyridinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to Other Ionic Liquids, J. L. Anderson, et al, *Accounts of Chemical Research*, **2007**, 40, 1208-1216.
- [23] Feasibility of Using Ionic Liquids for Carbon Dioxide Capture, J. L. Anthony et al, *International Journal of Environmental Technology and Management*, **2004**, 4, 105-115.
- [24] Examination of the Potential of Ionic Liquids for Gas Separations, R. E. Baltus et al, *Separation Science and Technology*, **2005**, 40, 525-541.
- [25] Improving Carbon Dioxide Solubility in Ionic Liquids, M. J. Muldoon et al, *Journal of Physical Chemistry B*, **2007**, 111, 9001-9009.
- [26] Guide to CO<sub>2</sub> Separations in Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids, J. E. Bara, D. L. Gin, R. D. Noble, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2009**, 48, 2739-2751.
- [27] Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth?, M. Smiglak, et al, *Chemical Communications*, **2006**, 24, 2554.

## Chapitre I

- [28] The distillation and volatility of ionic liquids, M.J. Earle, et al, *Nature*, **2006**, 439, 831-834.
- [29] CO<sub>2</sub> capture by a task-specific ionic liquid, E. D. Bates et al., *Journal of American Chemical Society*, **2002**, 124, 926–927.
- [30] Poly(ionic liquid)s: a new material with enhanced and fast CO<sub>2</sub> absorption, J. Tang et al, *Chemical Communications*, **2005**, 26, 3325-3327.
- [31] Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents, Z. Zhao et al, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2007**, 1, 355-359.
- [32] Development of adsorbent technologies for post-combustion CO<sub>2</sub> capture, T. C. Drage et al, *Energy Procedia*, **2009**, 1, 881-884.
- [33] The Pervasive Chemistry of Metal-Organic Frameworks, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chemical Society Review*, **2009**, 38, 1213-1214.
- [34] Reticular synthesis and the design of new materials, O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, *Nature*, **2003**, 423, 705-714.
- [35] Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks, D. J. Tranchemontagne, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chemical Society Reviews*, **2009**, 38, 1257-1283.
- [36] Metal–Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature, A. R. Millward, O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127 (51), 17998-17999.
- [37] A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area, G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, *Science*, **2005**, 309, 2040-2042.
- [38] CO<sub>2</sub> Capture and Development of an Advanced Pilot-Scale Cryogenic Separation and Compression Unit, K. E. Zanganeh et al, *Energy Procedia*, **2009**, 1, 247-252.
- [39] Comparative thermodynamic analysis and integration issues of CCS steam power plants based on oxy-combustion with cryogenic or membrane based air separation, I. Pfaff, A. Kather, *Energy Procedia*, **2009**, 1, 495-502.
- [40] Cryogenic CO<sub>2</sub> capture in natural gas, A. Hart, N. Gnanendran, *Energy Procedia*, **2009**, 1, 697-706.
- [41] Evolution of membranes in commercial air separation, R. Prasad, F. Notaro, D.R. Thompson, *Journal of Membrane Science*, **1994**, 94, 225-248.
- [42] Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?, W. J. Koros, R. Mahajan, *Journal of Membrane Science*, **2000**, 175, 181-196.
- [43] Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption?, E. Favre, *Journal of Membrane Science*, **2007**, 294, 50-59.
- [44] Capturing CO<sub>2</sub>: Membrane Systems Move Forward, S. Shelley, *Chemical Engineering Progress*, **2009**, 105, 42-47.
- [45] Comparison of CO<sub>2</sub> removal systems for fossil-fuelled power plant processes, G. Göttlicher, R. Pruschek, *Energy Conversion and Management*, **1997**, 38, 173-178.
- [46] CO<sub>2</sub> capture from pre-combustion processes—Strategies for membrane gas separation, C. A. Scholes et al, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2010**, 4, 739-755.
- [47] 'Economies of CO<sub>2</sub> and mixed gas geo-sequestration of flue gas using gas separation membranes, M. T. Ho et al, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **2006**, 45, 2546-2552.

## Chapitre I

Dans cette deuxième partie, nous présenterons la technologie de séparation membranaire appliquée aux gaz en se basant, dans un premier temps, sur le principe d'une séparation de gaz par membranes ainsi que sur les différents types matériaux membranaires. Nous nous focaliserons ensuite sur les différentes classes de membranes et sur les différents modules membranaires utilisés dans la séparation de gaz. Cette partie s'achèvera sur une présentation des mécanismes de transport de gaz mis en jeu au sein d'un matériau dense et à base de macromolécules. Les mécanismes de transport au sein d'un matériau poreux seront présentés en annexes de manière succincte.

## II. La technologie de séparation membranaire appliquée aux gaz

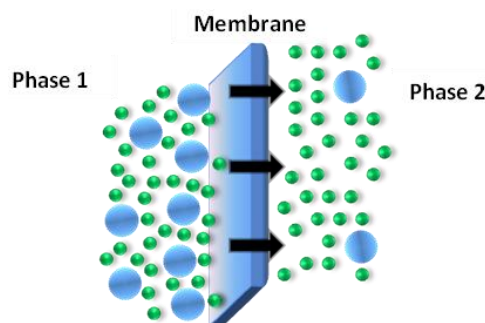
Les membranes utilisées pour séparer le CO<sub>2</sub> peuvent être inertes ou catalytiquement actives, denses ou poreuses, métalliques, céramiques ou macromoléculaires. Elles peuvent être uniformes en composition, hybrides ou composites avec une structure dense ou poreuse, homogènes ou asymétriques. La membrane est la partie centrale du procédé membranaire appliqué à la séparation de gaz.

Outre la perméance, la permselectivité et la réactivité de la membrane vont dépendre des mécanismes de transport définis par la texture, dense ou poreuse, de la membrane.

### II. 1. Généralités sur la séparation membranaire

Les procédés de séparation membranaire ont pour objectif de séparer, isoler ou de concentrer des molécules, des espèces ioniques, des particules et des microorganismes. Pour ce faire, des membranes sélectives sont mises au point. Elles sont utilisées pour la séparation : solides-liquides (filtration), sels - liquides (osmose) ou liquides - sels (osmose inverse), gaz - liquides (pervaporation), et gaz - gaz (séparation gazeuse) [1].

Une membrane est une très fine couche de matière solide ou liquide [100 nm-1mm], qui contrôle le transfert d'espèces chimiques entre les deux phases (source et réceptrice) qu'elle sépare. Cette interface membranaire peut être homogène au niveau moléculaire, uniforme en composition et structure, ou chimiquement et physiquement hétérogène. Elle peut être symétrique ou asymétrique, chargée ou non chargée, dense ou poreuse. Sous l'action d'une force motrice, elle réalise une séparation des espèces traversant différemment la barrière membranaire (**Figure 12**).

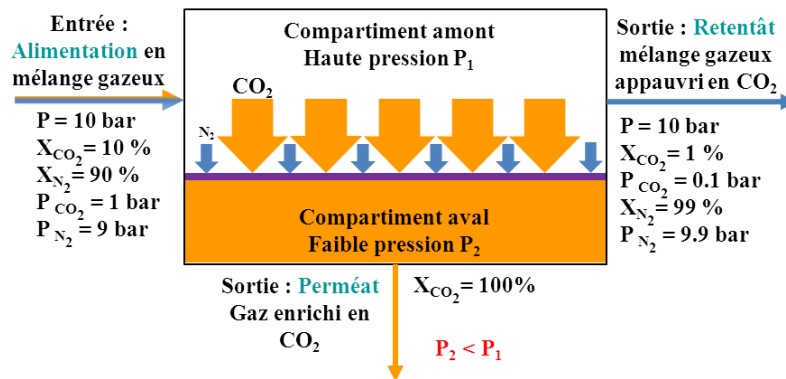


**Figure 12** : Représentation schématique du procédé de séparation membranaire.

La force motrice peut être : un gradient de pression (ou plus exactement, fugacité) ( $\Delta P$ ), de potentiel électrique ( $\Delta E$ ), de potentiel chimique (ou de concentration) ( $\Delta C$ ) ou de température ( $\Delta T$ ) de part et d'autre de la membrane [1].

## Chapitre I

On peut résumer le principe d'une membrane comme tel (**Figure 13**) : un mélange de gaz est utilisé comme gaz d'alimentation et s'écoule le long de la surface amont de la membrane. Durant ce processus, le gaz qui aura le plus d'affinité avec le matériau membranaire sera transporté à travers la couche dense de la membrane (face aval). Le gaz résiduel qui aura traversé la membrane est appelé perméat. Le gaz qui n'aura pas traversé la membrane est appelé retentat. Il faut retenir que la force motrice est égale à la différence des pressions partielles en amont et en aval de la membrane.



**Figure 13** : Présentation du principe de séparation d'un mélange de gaz par membrane

## II. 2. Généralités sur les matériaux membranaires

Les matériaux membranaires pour la séparation des gaz couvrent un large domaine de matériaux qui va de l'organique (avec les polymères), à l'inorganique (avec les céramiques, les oxydes métalliques et les métaux), en passant par les matériaux composites, à matrices mixtes et les hybrides qui résultent d'une combinaison de plusieurs matériaux différents (organiques et/ou inorganiques). Cependant, ces différentes classes de matériaux comportent des avantages et des inconvénients, dus à leurs propriétés physico-chimiques intrinsèques et sont résumées dans le **tableau 2**.

**Tableau 2:** Avantages ou inconvénients des propriétés des membranes organiques et inorganiques

Propriétés	Membranes Inorganiques	Membranes Organiques/polymères
<b>Effet thermique :</b> - Stabilité - expansion	<b>grand domaine d'utilisation (jusqu'à 1000°C)</b> élevée (fissure, craquelures, ...)	<b>faible domaine d'utilisation (&lt; 200 °C)</b> -élevée
<b>Effet mécanique :</b> -résistance aux hautes pressions -résistance aux chocs	élevée faible, fragile	<b>faible à modéré (limité)</b> élevée à modéré selon le type de polymères
Résistance gaz acides Résistance solvants organiques	élevée à modéré élevée	<b>faible à modéré</b> <b>faible à modéré</b>
Perméance Sélectivité	élevée à faible faible à élevée	<b>faible à modéré</b> élevée à modéré
Coût	élevée à modéré	<b>faible à modéré</b>

Les membranes polymères comportent plusieurs avantages qui font que ce sont les matériaux les plus utilisés par le secteur industriel pour la séparation des gaz. Elles sont relativement faciles à mettre en œuvre, ont un faible coût de fabrication et leur reproductibilité (qualité du produit final, perméabilité et sélectivité) est aisée.

Toutefois, les membranes polymères ne tolèrent que de faibles flux et se dégradent facilement à haute température (> 250 °C). De plus, l'efficacité des membranes polymères diminue avec le temps à cause de leurs dégradations chimiques face aux gaz corrosifs et aux solvants organiques (effet de gonflement ou de plastification) et à leur instabilité thermique et mécanique (compaction due à la pression hydrostatique de gaz). En raison de cette stabilité thermique limitée et des attaques chimiques, les membranes à base de polymères sont utilisées dans les processus de séparation de gaz où les conditions opératoires sont douces.

Les membranes inorganiques utilisées pour la séparation des gaz sont capables d'être utilisées dans des conditions de travail agressives. Ceci est dû à leurs propriétés chimiques (résistances aux gaz acides et aux solvants organiques) et physiques (stabilité thermique et résistance aux hautes pressions). Leurs principaux inconvénients proviennent de la faible reproductibilité, du coût de fabrication élevée, de leurs faibles compacités (rapport S/V Surface de la membrane par rapport au Volume du module membranaire) et de l'étanchéité à haute température (> 600°C).

Les membranes inorganiques poreuses considérés pour la séparation de gaz sont généralement microporeuses (diamètre de pores inférieur à 2 nm). Ceci restreint le choix de ces

## **Chapitre I**

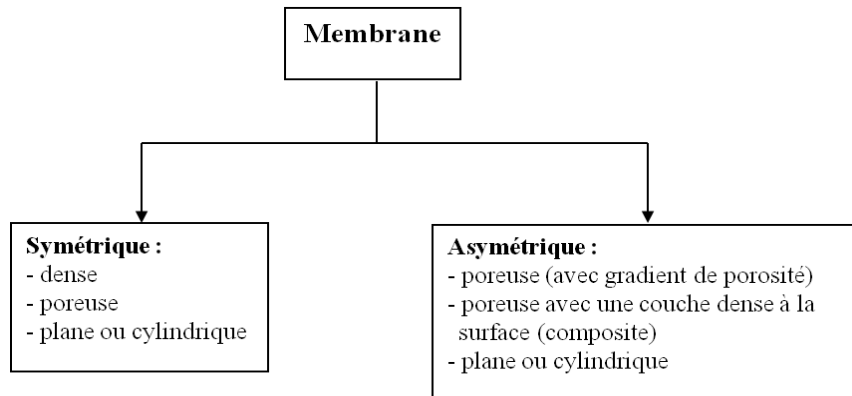
matériaux qui s'orientera vers des matériaux microporeux (oxydes mixtes, non-oxydes, MOFs et ZIFs, zéolithes, membranes à base de carbone, MCM, composites (céramiques/métal, hybrides...)

Les membranes denses à bases de céramiques conductrices ioniques ou mixtes ioniques/électroniques sont exclusivement considérés pour la séparation de l'hydrogène ou de l'oxygène.



### II. 3. Les différentes classes de membranes pour la séparation de gaz

Ces matériaux membranaires sont classifiés (**Figure 14**) en fonction de leurs microstructures (poreuses, non poreuses ou denses) ou en fonction de leurs isotropies (symétriques ou isotropes, asymétriques ou anisotropes).



**Figure 14** : Classification des membranes pour la séparation de gaz

#### II. 3. 1. Les membranes symétriques

Les membranes symétriques ont une structure homogène et isotrope sur toute leur épaisseur. Les deux faces de la membrane sont indiscernables et celle-ci peut fonctionner dans un sens comme dans l'autre. Ces membranes peuvent être poreuses ou non poreuses (denses).

##### II. 3. 1. 1. Les membranes non-poreuses ou denses

Les membranes denses sont définies comme non-poreuses quand les interstices entre les constituants de la matrice membranaire ont une taille voisine de celle d'une molécule de gaz. On ne parle plus de pores et on qualifie la membrane de dense. On peut citer les matériaux macromoléculaires, métalliques (palladium et ses alliages ainsi que l'argent et ses alliages) et les céramiques d'oxydes conductrices poly-cristallines de type pérovskite.

##### II. 3. 1. 2. Les membranes poreuses

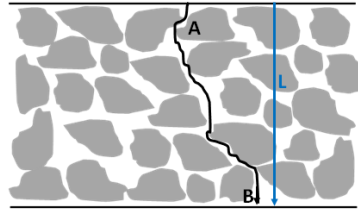
Le **pore** est défini comme un interstice entre les constituants solides du matériau membranaire. La porosité d'une membrane est définie comme le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice. Cette grandeur dépend de la taille des constituants élémentaires de la matrice mais également du procédé d'élaboration de la membrane. Les membranes poreuses sont classées en fonction de la structure physique de leurs systèmes poreux. Il existe plusieurs paramètres qui définissent la texture d'un milieu poreux [2].

La porosité  $\varepsilon$ , qui est le rapport du volume poreux sur le volume total, ( $\varepsilon = V_p/V$ ), la surface spécifique qui est la surface accessible du solide par unité de masse ( $m^2/g$ ), la tortuosité qui est un facteur géométrique tenant compte de la disposition des pores les uns par rapport aux autres, et la tailles des pores (largueur des pores) qui est la distance entre les deux parois du pore. Les mesures des valeurs de la porosité sont déterminées par différentes techniques telles que la porosimétrie au

## Chapitre I

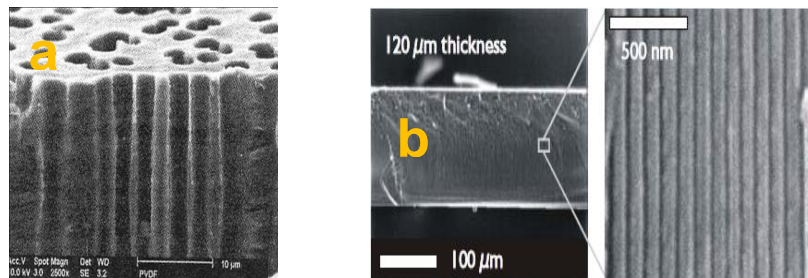
mercure, l'adsorption/désorption de diazote, la microscopie électronique, la microscopie à force atomique...

La plupart des matériaux poreux appliqués à la séparation de gaz sont caractérisés par un réseau de pores tortueux et interconnectés. La notion de **tortuosité** permet de définir un paramètre géométrique pour quantifier l'accroissement du trajet parcouru par le gaz dans une membrane poreuse. Il s'agit du rapport entre la longueur du trajet moyen parcouru dans la membrane (longueur AB, sur la **Figure 15**) et le trajet direct le plus court entre les extrémités (longueur L).



**Figure 15:** Visualisation de la tortuosité d'un réseau poreux.

Cependant, il existe quelques types de membranes ayant des pores réguliers et avec une géométrie cylindrique linéaire. Un exemple existe pour les matériaux macromoléculaires avec le polycarbonate [3] (**Figure 16 a**), et les matériaux inorganiques tels que les couches poreuses d'oxyde d'aluminium [4], (**Figure 16.b**).



**Figure 16:** a) Observation au microscope électronique à balayage (MEB) d'une vue en coupe d'une membrane en polycarbonate poreuse préparée par le processus « track-etched » qui consiste en un bombardement ionique suivi d'une étape de révélation des traces par attaque chimique [3], b) Cliché MEB d'une vue en coupe d'une membrane nanoporeuse d'alumine (Anodic), SYNKERA TECHNOLOGIES, INC.

Le diamètre des pores va déterminer les mécanismes ainsi que l'application à la membrane poreuse. Selon le type de membranes, le diamètre moyen des pores peut varier de quelques Ångström jusqu'à quelques dizaines de micromètres. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [5] distingue trois catégories de pores selon leur taille et recommande d'adopter la terminologie suivante [6] :

- **micropores** pour les diamètres inférieurs à **2 nm** ;
- **mésopores** pour les diamètres compris entre **2 et 50 nm** ;
- **macropores** pour les diamètres supérieurs à **50 nm**.

Il faut avoir à l'esprit que dans la réalité, un matériau poreux a une distribution de taille des pores qui peut être plus ou moins large. Le diamètre des pores est le paramètre le plus important à prendre en compte pour la séparation de gaz. A cause de la taille de pores trop importante par rapport au diamètre cinétique des gaz, les membranes macroporeuses offrent trop peu d'interactions avec les gaz pour obtenir un effet de séparation. Les membranes utilisées pour la séparation des gaz sont donc à base de matériaux essentiellement méso et microporeux.

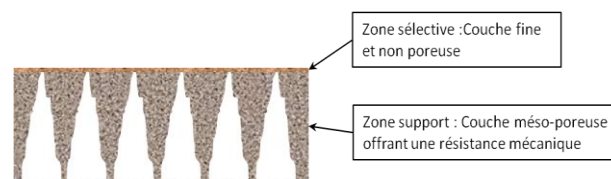
## II. 3. 2. Les membranes anisotropes et asymétriques

### II. 3. 2. 1. Les membranes asymétriques

Les membranes asymétriques sont des membranes dont au moins une propriété a une valeur très différente selon la face considérée et présente une structure hétérogène. L'asymétrie porte sur une caractéristique quelconque de la membrane, comme **la porosité, le diamètre de pore, la nature des groupements fonctionnels**.

Ces membranes ont un sens préférentiel d'utilisation.

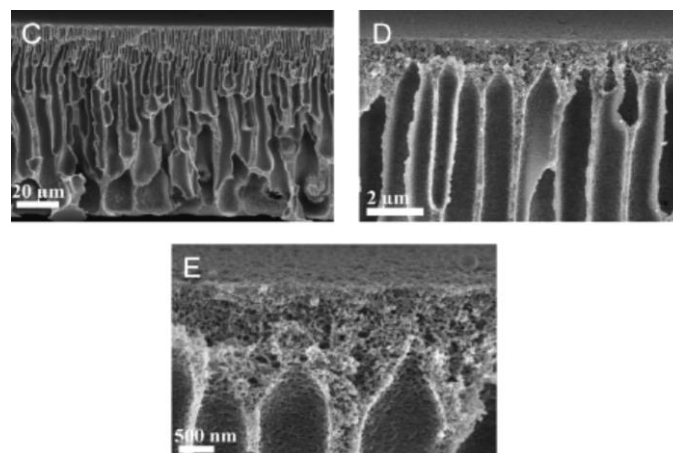
Les membranes anisotropes sont fabriquées avec des polymères et sont généralement constituées d'une fine couche dense et sélective supportée par une couche poreuse provenant du même matériau que la couche fine (**Figure 17**).



**Figure 17** : Schéma simplifié d'une membrane anisotrope.

La première membrane macromoléculaire asymétrique a été développée par Loeb et Sourirajan à la fin des années 1960 [7]. Ils utilisèrent de l'acétate de cellulose comme polymère et la méthode d'inversion de phase comme technique pour produire de telle membrane. Cette méthode d'inversion de phase est la plus utilisée pour préparer ces membranes polymériques avec une telle morphologie.

Pour réaliser cette méthode, on peut utiliser la technique de précipitation par immersion ou utiliser les propriétés thermodynamiques d'un système ternaire comprenant le polymère, un bon solvant (solvant organique) et un non solvant (généralement de l'eau) [8]. Le cliché MEB ci-dessous (**Figure 18**) est un exemple de membrane macromoléculaire anisotrope préparée par inversion de phase avec la technique de précipitation.



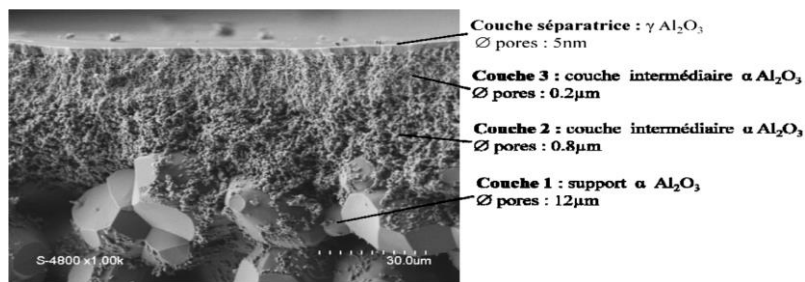
**Figure 18** : Cliché MEB, à différents grossissements, d'une vue en coupe de la morphologie d'une membrane poreuse anisotrope d'un copolymère dibloc amphiphile de polystyrène-block-poly(N,N-diméthylaminoéthyl méthacrylate) (PS-b-PDMAEMA) [9] .

## Chapitre I

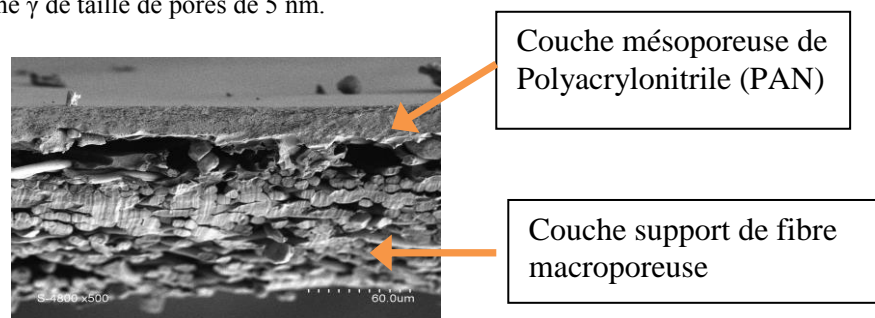
Cependant, la méthode de séparation de phase utilisée pour préparer de telles membranes limite le nombre de polymères à utiliser [10]. Pour cette raison, les fines couches de polymères sont supportées par des couches poreuses de matériaux céramiques ou macromoléculaires, pour obtenir des matériaux composites [10].

Les membranes asymétriques sont des membranes dont au moins une propriété à une valeur très différente selon la face considérée et présente une structure hétérogène. L'asymétrie porte sur une caractéristique quelconque de la membrane, comme **la porosité, le diamètre de pore, la nature des groupements fonctionnels**.

Une membrane asymétrique est anisotrope. Les deux termes sont généralement confondus. Ces membranes présentent généralement une structure hétérogène et sont parfois constituées de plusieurs couches. Les différentes couches peuvent provenir du même matériau (**Figure 19**) ou de matériaux différents (**Figure 20**). Pour ce dernier cas, on parlera de **membrane composite**.



**Figure 19** : Cliché MEB d'une vue en coupe d'un support tubulaire poreux d'alumine (Pall, Exekia Division) possédant un gradient de taille de pore. Ce support est constitué de plusieurs (3) couches d'alumine  $\alpha$ , où chaque couche possède une porosité et une taille de pore différentes (12  $\mu\text{m}$ , puis 0.8  $\mu\text{m}$ , 0.2  $\mu\text{m}$ ). La couche interne finale est composée d'alumine  $\gamma$  de taille de pores de 5 nm.



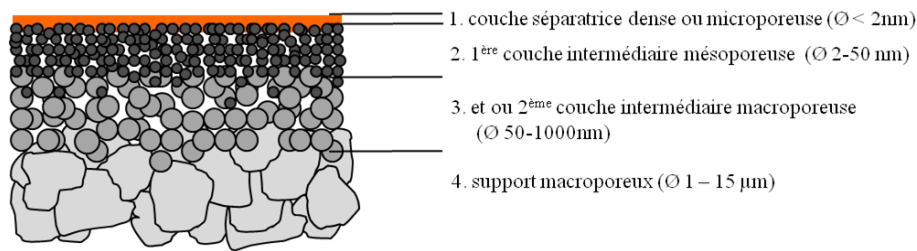
**Figure 20**: Cliché MEB d'une vue en coupe d'une membrane asymétrique PAN HV (III) (polyacrylonitrile, GKSS) avec sur la face supérieure une couche mésoporeuse de poly (acrylonitrile) et sur la face inférieure, un assemblage macroporeux de fibre de polypropylène.

### II. 3. 2. 3. Les membranes composites

La plupart de ces membranes sont déposées sur des supports poreux (verres, céramiques ou polymères), ceci afin d'augmenter le flux de matière qui les traverse. La perméance est un paramètre clef dans l'efficacité d'une membrane et elle est fonction de l'épaisseur de celle-ci.

Les membranes composites pour la séparation de gaz présentent une structure multicouche (2 couches au minimum) multimatériaux où chaque couche joue son rôle précis (**Figure 21**). Dans la plupart des cas, on a un support macroporeux suivi par plusieurs couches intermédiaires macro ou mésoporeuses, qui séparent le support de la couche dense ou microporeuse séparatrice : une couche sélective appelée peau, une couche plus épaisse mésoporeuse qui supporte la peau et une dernière couche macroporeuse qui confère au système une résistance mécanique.

## Chapitre I



**Figure 21:** Représentation schématique d'un système membranaire composite.

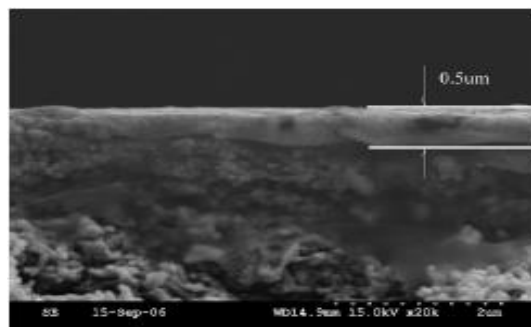
Généralement, la couche sélective (la peau) peut être un matériau dense (polymère, métallique ou oxyde) ou un matériau poreux (mésoporeux ou microporeux). Elle doit posséder la plus fine épaisseur possible (10 nm à 20  $\mu\text{m}$ ) et doit intrinsèquement posséder une grande perméance vis-à-vis du gaz à séparer, ainsi qu'une grande sélectivité.

Les sous-couches non sélectives sont formées par des matériaux macro ou mésoporeux. Elles doivent avoir une porosité élevée, prévenir l'infiltration de la peau lors de leur son dépôt et être inertes chimiquement pour éviter une altération de la couche sélective par le support. La géométrie des supports peut être soit plane, soit tubulaire (capillaire ou multi-canaux), soit sous formes de fibres creuses. Ces sous-couches vont assurer le transport de gaz ayant traversé la couche sélective sans perturber sa perméance et sa sélectivité, et offrir au système une bonne résistance mécanique face à la pression hydrostatique due aux gaz.

En général, les sous-couches macroporeuses sont utilisées comme couche support du système membranaire composite. Ces couches poreuses peuvent être un matériau céramique ( $\text{SiO}_2$  amorphe,  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\alpha$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , métal fritté) ou un matériau macromoléculaire (Polyester, cellulose ou polypropylène).

Les sous-couches mésoporeuses peuvent être formées à base de céramique ( $\text{SiO}_2$  à porosité architecturées,  $\text{SiO}_2$  amorphe,  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\alpha$  et  $\gamma$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ ) et sont utilisées comme couche pouvant prévenir l'infiltration de la couche sélective lors de l'étape du dépôt. La prévention de l'infiltration se fait pour deux raisons majeures : 1) les pores du support macroporeux ne seront pas tous bouchés par la peau, ce qui va engendrer une sélectivité nulle et de haute perméance,

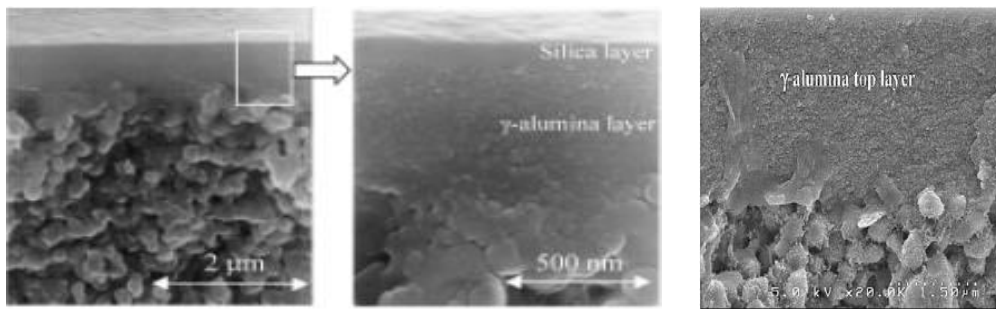
2) l'épaisseur de la peau va être augmentée, ce qui va diminuer et modifier les perméances de gaz ainsi que les sélectivités [11] (**Figure 22**).



**Figure 22:** Support en polysulfone mésoporeux (seuil de coupure de 50000 Da) infiltré par un mélange de poly (vinylamine) /poly (vinylalcool) [11].

Il arrive que la couche intermédiaire mésoporeuse soit infiltrée dans la porosité du support (**Figure 22-23**) qui constitue la peau. Bien que cela puisse diminuer la perméance en gaz par augmentation de l'épaisseur de la couche sélective, le remplissage de la porosité du substrat minimise les risques de défauts majeurs dans la barrière de filtrage [12].

## Chapitre I



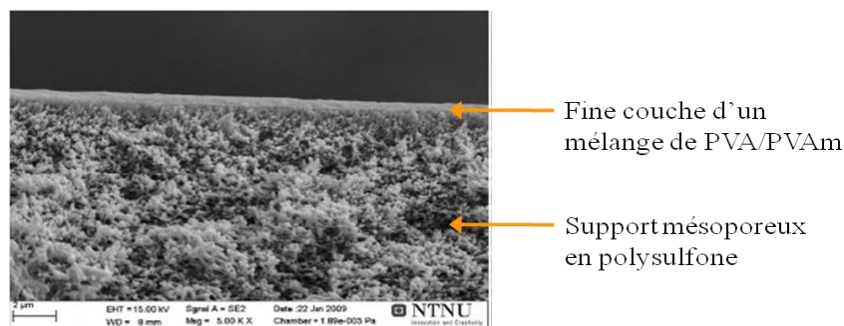
**Figure 23** : couche de silice déposée sur une sous-couche d'alumine  $\alpha$  d'un support tubulaire poreux [13].

Il existe aussi des cas de membranes composites où la couche mésoporeuse ou la peau peuvent être recouvertes d'une très fine couche de polymère. Pour ce cas-là, la sous-couche de polymère peut être placée au-dessus de la peau, ceci afin d'en masquer les défauts de surface apparus lors de son dépôt sur le support poreux [14,15] ou de la protéger de l'environnement extérieur. Cette couche peut aussi être placée en dessous de la peau, et donc au-dessus du support poreux, pour prévenir de l'infiltration du polymère lors de son dépôt [16] et (ou) augmenter le flux de gaz [17]. Le polymère qui compose la couche fine doit posséder une perméabilité élevée et une faible sélectivité vis-à-vis des gaz à séparer, ceci pour ne pas trop perturber les propriétés de perméabilité et de sélectivité en gaz de la peau [18].

Ces systèmes membranaires sont élaborés pour optimiser la perméance en gaz. Toutefois, pour que cette configuration soit optimum, les sous-couches du support poreux doivent présenter le minimum de résistance au flux de gaz pour ne pas perturber et diminuer la perméance de la peau, ainsi que sa sélectivité.

Le point essentiel des matériaux composites se trouve dans la qualité de l'**adhésion interfaciale** entre la couche sélective et la couche macro ou mésoporeuse intermédiaire. Des craquelures, des fissurations ou une perte d'adhérence peuvent intervenir lors du traitement thermique. Ceci va endommager la peau en faisant apparaître des défauts de surfaces (trous) et rendre le système non sélectif. Cette configuration, appliquée aux matériaux denses métalliques, céramiques ou macromoléculaires, sert à augmenter la résistance mécanique de la couche séparatrice pour en diminuer l'épaisseur et ainsi en augmenter le flux de gaz (**Figure 24**) [11].

Ceci s'applique surtout pour les matériaux macromoléculaires dont la résistance à la pression est limitée et les flux de gaz sont faibles. Pour le cas des couches denses métalliques ou d'oxyde céramique, cette configuration a aussi pour objectif d'abaisser leurs coûts de fabrications [19].



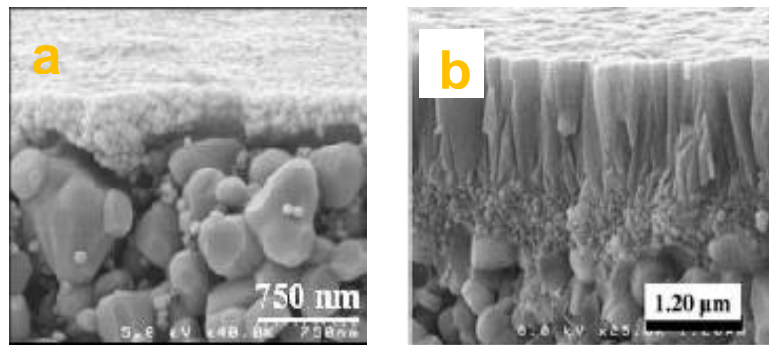
**Figure 24**: Cliché MEB montrant la tranche d'une membrane composite composée en a) d'une couche de polysulfone mésoporeux (seuil de coupure de 50000 Da) et en b) d'une fine couche d'un mélange de poly (vinylamine) /poly (vinylalcool) qui n'a pas infiltré la sous-couche mésoporeuse [20].

Pour les matériaux poreux, cette configuration va servir à former de fines couches microporeuses sélectives **de silice, de zéolithe ou de MOF et ZIF**. Toutefois, malgré la forte

## Chapitre I

expansion du domaine des **membranes zéolithes et des MOF composites**, un nombre important de points restent encore à maîtriser pour améliorer leurs performances : la reproductibilité des synthèses, l'épaisseur ainsi que la localisation (à la surface ou à l'intérieur du support poreux) de la peau, la qualité et l'homogénéité de la structure, la détection de microdéfauts et leur influence sur la séparation, le contrôle de l'orientation cristallographique des cristaux de zéolithe.

Une stratégie prometteuse pour maîtriser ces différents points a été récemment mise en œuvre. C'est une méthode basée sur la synthèse, puis le dépôt sur le support poreux de germes de zéolithe, suivi par une croissance secondaire de cette couche de germes [21]. En couplant cette méthode au chauffage micro-ondes, il est alors possible d'élaborer des membranes homogènes (**Figure 25**) en seulement quelques heures [22,23].



**Figure 25:** Observation au microscope électronique à balayage (MEB) d'une coupe d'un support d'alumine  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  (taille de pores : 200 nm) recouvert avec (a) une couche de germes de silicalite-1 préparés par chauffage micro-ondes, et en b) une membrane silicalite-1 obtenue par croissance secondaire assistée par micro-ondes (150°C, 2.5h, 400 W) à partir de la couche présentée en (a) [22].

### II. 3. 2. 4. Les membranes à matrices mixtes (MMMs)

Les Membranes à Matrices Mixtes (MMMs) sont une classe de membranes qui résulte de l'association de systèmes organiques et de systèmes inorganiques au sein d'une même structure. Les propriétés des deux types d'entités peuvent être ainsi couplées ou combinées conduisant à une nouvelle classe de membranes aux fonctionnalités améliorées [24]. En effet, **les membranes inorganiques** ont de bonnes propriétés de séparation de gaz et sont stables chimiquement et thermiquement. Cependant, elles possèdent de faibles propriétés mécaniques, sont fragiles au choc, et leur élaboration est coûteuse et peu reproductible. **Les membranes** à base de polymères possèdent de faibles propriétés de séparation de gaz et une faible stabilité thermique et chimique. Cependant, leur élaboration est peu coûteuse, et possèdent une bonne résistance mécanique aux chocs.

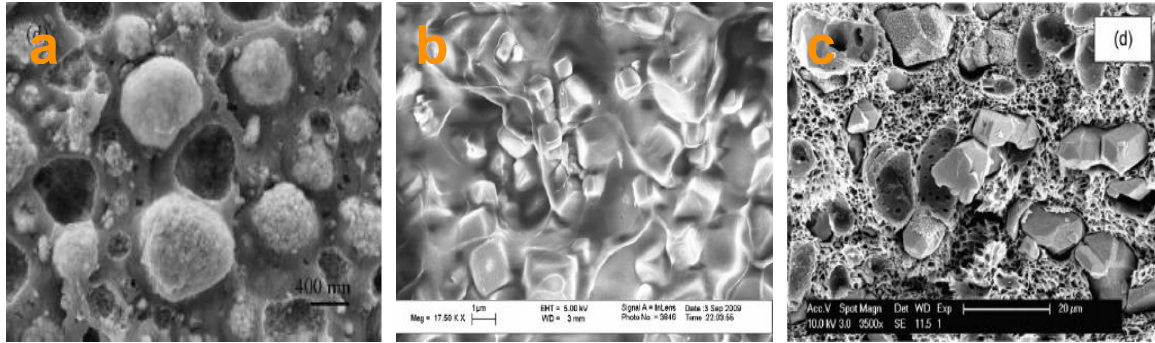
Le premier cas de membranes à matrices mixtes pour la séparation de gaz date de 1955 [25,26]. Il y a une certaine confusion dans la dénomination de ce type de membranes. En effet, certains auteurs les appellent sous le nom de **membranes hybrides** ou de **membranes nanocomposites**. Tout d'abord, il existe deux classes de matériaux hybrides : **la classe I et la classe II**. Lorsque les phases organiques et inorganiques sont physiquement en contact intime et qu'il existe des interactions de faible énergie (interactions de Van der Waals, liaison hydrogène, interaction  $\pi$ - $\pi$ , liaison ionique) entre elles, on parle de matériaux hybrides de classe I [27].

En considérant la définition des **matériaux hybrides de classe I**, on peut dire que les membranes à matrices mixtes sont des membranes hybrides de classe I. Toutefois, le terme nanocomposite est souvent employé pour qualifier les membranes à matrice mixte. Une définition désormais largement répandue retient qu'un nanocomposite est un matériau qui est composé ou

## Chapitre I

constitué de **nano-objets**, dont la taille est comprise entre **1 et 100 nanomètres** (ou du moins que sa taille est inférieure à 100 nm dans une dimension), et qui présentent des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique.

Les matériaux inorganiques les plus étudiés peuvent être des particules denses (métalliques, SiO<sub>2</sub>, argiles) ou poreuses (SiO<sub>2</sub> mésoporeuses, zéolithes, nanotube de carbone, MOF, ZIF...) (**Figure 26**).



**Figure 26:** Observation au microscope électronique à balayage (MEB) d'une coupe de membrane a) mélange ORMOCER (matrice macromoléculaire) et de particules de zéolithe Beta (charge minérale) à 40 wt.% [26], b) mélange de polyacétate de vinyle (matrice macromoléculaire) et de particules de zéolithe 4A (charge minérale) à 50 vol.% [29], c) mélange PI Matrimid®9725 et du MOF HKUST-1 à 30 wt% [30] nano-composite.

La taille des particules, les interactions entre la phase organique et inorganique ainsi que les phénomènes d'agglomération et de sédimentation des particules inorganiques sont des paramètres qui vont influencer les propriétés de transport de gaz [31]. On retrouve ces membranes sous forme de films supportés sur un support poreux ou déposés sous forme de films denses à la surface interne ou externe d'un support poreux (membranes composites).

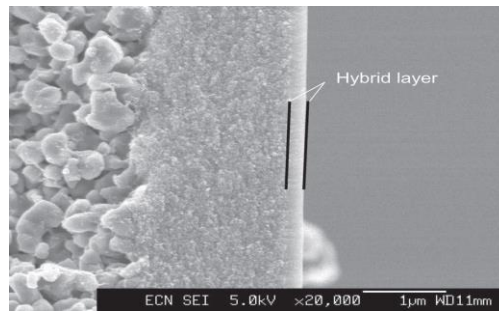
### II. 3. 2. 5. Les membranes hybrides

La deuxième classe de matériaux membranaires à matrice mixte pour la séparation des gaz est celle des matériaux hybrides. Comme pour les matériaux à matrice mixte, les matériaux hybrides sont des matériaux dans lesquels une des deux composantes est de taille nanométrique. Ces matériaux hybrides sont de classe II où la partie organique est intimement liée à la partie inorganique par des liaisons covalentes fortes [27]. Les stabilités chimique et thermique de telles liaisons jouent un rôle primordial lors de la synthèse de tels matériaux.

La synthèse de tel matériaux peut se faire selon deux méthodes : soit en créant un pontage entre les deux réseaux après leurs formations, soit en utilisant des précurseurs déjà porteurs d'une partie organique et d'une partie minérale. Cependant que l'on choisisse la première ou la deuxième méthode, le procédé SOL-GEL intervient dans la synthèse [32, 33, 34, 35]. Ces matériaux permettent d'allier les propriétés des systèmes inorganiques avec celles des systèmes organiques. On obtient de nouveaux matériaux aux propriétés que les composantes seules ne possèdent pas.

Ce type de membranes se retrouve sous forme de films supportés ou déposés à la surface interne ou externe d'un support poreux (membranes composites). Ces membranes hybrides peuvent être formées sous forme de matériaux denses [36, 37, 38] ou de matériaux poreux [39,40] (**Figure 27**).





**Figure 27:** Observation au microscope électronique à balayage (MEB) d'une coupe de membrane M qui, de gauche à droite, montre la couche support macroporeux d' $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$ , la sous-couche intermédiaire mésoporeuse d' $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$  et la couche microporeuse hybride séparatrice. La couche hybride organo-silicée a une épaisseur de 60 nm [40].

### II. 3. 3. Généralités sur les différents modules membranaires

Les performances en termes de sélectivité et de séparation vont être influencées par le choix du matériau membranaire, de sa structure, de son épaisseur, de sa configuration (plan, fibre creuse...) et de la géométrie du module utilisé [41].

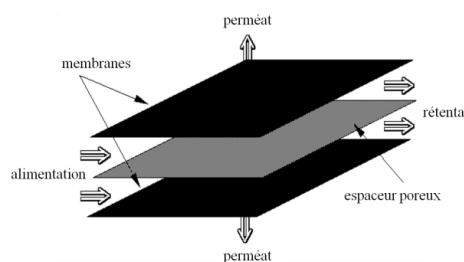
Les membranes utilisées pour la séparation des gaz peuvent avoir des configurations géométriques et des formes diverses. Elles peuvent être planes, tubulaires (monocanal ou multicanaux), capillaires ou sous forme de fibres creuses.

Les membranes sous forme d'une grande surface plane sont peu utilisées dans l'industrie, car le rapport surface de la membrane sur le volume du système membranaire est faible, ce qui a pour conséquence des coûts d'investissement et d'entretien important ainsi qu'une faible compacité.

C'est pourquoi les modules membranaires sont construits de façon très compacte pour permettre de placer une grande surface de membrane dans le plus petit volume possible. Pour cela deux types d'assemblages sont utilisés : les systèmes membranaires spiralés et les systèmes membranaires tubulaires. Au niveau industriel, les membranes sont montées dans différents types d'assemblage que l'on appelle modules. Ceux considérés ici dérivent des deux géométries initiales pour la membrane : plane ou tubulaire. Suivant la mise en forme, on distingue alors quatre catégories de modules.

#### II. 3. 3. 1. Les modules plans (Flat Sheets Membranes Modules)

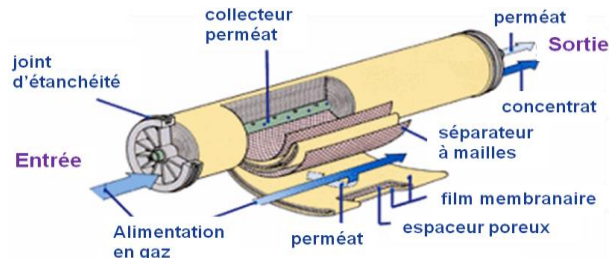
Les *modules plans* sont les plus anciens et les plus simples. Il s'agit d'un empilement en mille-feuilles de plaques séparatrices et de plaques porte-membranes qui assurent la circulation des fluides. Ce type de module présente un faible rapport S/V ( $100-400 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ), d'où une faible densité de conditionnement et des installations peu compactes. Le principal inconvénient est le colmatage par les poussières (**Figure 28**).



**Figure 28:** Exemple d'un module plan. Chaque face des membranes est séparée par des espaceurs poreux qui vont collecter le perméat.

### II. 3. 3. 2. Les modules spiralés (Spiral-Wound Membranes modules)

Au sein des *modules spiralés*, la membrane est enroulée sur elle-même autour d'un tube poreux qui recueille le filtrat. Les espaceurs (support poreux) permettent l'écoulement du gaz et servent aussi de promoteur de turbulence. Les modules spiralés les plus couramment employés ont un diamètre de 0,2 m, une longueur de 1 m et contiennent environ 40 m<sup>2</sup> de membrane (**Figure 29**).



**Figure 29:** Exemple d'un module plan spiralé. Dans cette configuration, chaque face des membranes est séparée par des espaceurs poreux qui vont collecter le perméat.

Ces modules possèdent un bon rapport S/V (300-1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>), ce qui procure une bonne densité de conditionnement et des installations compactes. Leurs manutentions ainsi que les opérations de maintenance sont relativement faciles mais leur principal inconvénient vient de leur difficulté à être nettoyés, ainsi qu'une sensibilité à se colmater.

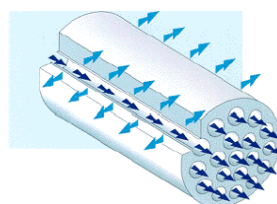
### II. 3. 3. 3. Les modules tubulaires (Tubulars Membranes Modules)

Les *modules tubulaires* sont constitués par assemblage de plusieurs membranes tubulaires mono ou multi-canaux (**Figure 30**). Ces membranes sont souvent en céramique et parfois en polymère.



**Figure 30:** Exemple de modules tubulaires formés a) par des membranes tubulaires en céramique, b) par des membranes en polymère.

L'alimentation dans cette configuration est faite à un bout du module et le gaz circule à l'intérieur du ou des tubes ; le rétentat ressort à l'autre bout. Le perméat traverse la membrane, circule au travers du corps du tube ou du monolithe pour ressortir à l'extérieur du tube. Les tubes constituent des canaux d'écoulement tangentiel (**Figure 31**).



**Figure 31:** Représentation d'une filtration tangentielle au sein d'une membrane tubulaire multi-canaux.

## Chapitre I

Les *modules tubulaires mono ou multicanaux* possèdent un très faible rapport S/V (10 à 300 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) et une compacité très faible, la plus faible de tous les types de modules. Cependant, les modules tubulaires capillaires possèdent un rapport S/V plus grand (600-1200 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>). Toutefois, ils sont chers à produire et leur manutention est délicate du fait de la fragilité intrinsèque des membranes céramiques bien qu'ils soient facilement nettoyables (possibilité d'utilisation de nettoyage mécanique).

### II. 3. 3. 3. a. Les membranes tubulaires mono canal (Tubulars Membranes)

Elles ont un diamètre d'environ 5 à 15 mm. Du fait de la taille de la surface de la membrane, l'obstruction de la membrane est peu probable. Un inconvénient des membranes tubulaires est une densité du conditionnement faible, un faible rapport S/V (10 à 300 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) et par conséquent un prix par module élevé (**Figure 32**).

### II. 3. 3. 3. b. Les membranes tubulaires multicanaux (Tubulars Multichannels Membranes)

Elles présentent les mêmes avantages et inconvénients que les membranes tubulaires mono canal. Cependant, ces membranes ont un plus grand rapport S/V (600-1200 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) que les membranes tubulaires mono canal. (**Figure 32**).



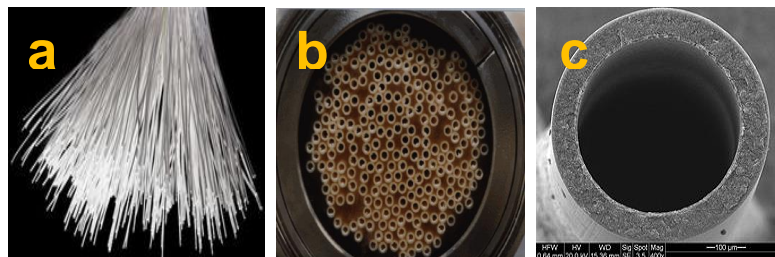
**Figure 32:** Membrane tubulaire mono ou multicanaux de géométrie variée.

### II. 3. 3. 3. c. Les membranes capillaires (Capillary Membranes)

Elles ont un diamètre beaucoup plus petit que celui des membranes tubulaires, entre 0,5 et 5 mm. Du fait du diamètre plus petit, les risques d'obstruction sont beaucoup plus élevés, mais la densité de conditionnement ainsi le rapport S/V (1000-30000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) est plus grand.

### II. 3. 3. 4. Les modules à fibres creuses (Hollow Fibers Membranes Modules)

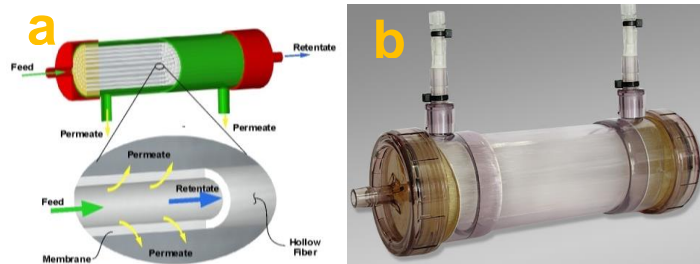
Les membranes à fibres creuses sont des membranes avec un diamètre inférieur à 0,1 μm (**Figure 33**). Par conséquent il y a de forts risques d'obstruction. Toutefois, le rapport S/V est beaucoup plus grand que dans les membranes capillaires et la densité de conditionnement est très élevée.



**Figure 33:** a) Photo de fibres creuses b) Photo de la disposition d'un faisceau de fibres creuses dans un module, c) observation au microscope électronique à balayage (MEB) d'une fibre creuse.

## Chapitre I

Les fibres sont disposées en faisceaux de plusieurs dizaines, voire de centaines d'unités (**Figure 34 b**). Le gaz à filtrer s'écoule à l'intérieur du canal de la fibre. Le perméat traverse la membrane, circule au travers de la paroi de la fibre creuse pour ressortir à l'extérieur du celle-ci. Les fibres creuses constituent des canaux d'écoulement tangentiel (**Figure 34 a**).



**Figure 34:** a) Schéma de principe d'un module à fibres creuses, b) Photo d'un module à fibres creuses.

Ce type de module (**Figure 34 b**) possède un rapport S/V le plus grand de tous les modules (1 000 à 30 000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> en fonction du diamètre des fibres creuses). Cela en fait un module très compact et offre une grande zone interfaciale, ce qui permet un transfert plus élevé. Il est possible de faire des rétrolavages (nettoyage à contre-courant). Cependant, ces modules sont sensibles au colmatage, et il est difficile de changer les membranes altérées.

La description des modules décrit au dessus est donnée dans le tableau 3 :

Tableau 3 : caractéristiques principales des modules membranaires []

Paramètre	Type de module				
	Plan	Spiralé	Tubulaire	Capillaire	Fibres creuses
cout de fabrication (euro/m <sup>2</sup> )	40-150	4-75	40-150	7,5-40	4-15
rapport Surface / volume (m <sup>2</sup> / m <sup>3</sup> )	100-400	300-1000	< 300	600-1200	< 30000
Surface de module (m <sup>2</sup> )	5-10	20-40	5-10	50-100	100-300
compacité	Faible	Bonne	Faible	Meilleur que tubulaire	Elevée
perte de pression	Base	Modérée	Base	Modérée	Elevée
résistance au haute pression	Oui	Oui	Limitée	Non	Oui
avantage	système souple et modulable	système plus souple et plus modulable, cout moindre	utilisation en milieu agressif	utilisation en milieu agressif	compacité élevée, fabrication simple en grande quantité et reproductible
inconvenient	montage délicat	remplacement des membranes difficile	installation couteuse, faible reproductibilité	installation couteuse, faible reproductibilité	sensible au colmatage, système fragile

### II. 4. Mécanisme de transfert de molécules dans une membrane

La perméabilité, la permselectivité et la réactivité de la membrane vont dépendre des mécanismes de transport définis par la texture, dense ou poreuse, de la membrane.

Les phénomènes ainsi que les mécanismes de transport de gaz sont différents dans les membranes poreuses et non poreuses. Dans les membranes poreuses, les mécanismes de transport vont varier en fonction de la géométrie et du diamètre moyen des pores ainsi que de la porosité.

Ces mécanismes, qui reposent sur des modèles mathématiques, ne seront pas abordés au cours de ce mémoire car ils ne sont pas l'objet de l'étude.

Pour les membranes non poreuses, les mécanismes de transport dépendent de la nature du gaz (condensable ou non) ainsi que de sa taille (diamètre cinétique, volume critique...) et de sa géométrie (sphérique, oblongue), des interactions polymère-polymère, polymère/gaz et gaz-gaz, de la température, de la pression, de la concentration et de la composition du mélange gazeux.

Pour la famille des membranes denses non poreuses, plusieurs matériaux sont utilisés. Les plus répandus sont les matériaux à base de polymères car ils présentent une large diversité, qu'ils soient de nature chimique (par rapport aux atomes qui composent et structurent les chaînes macromoléculaires), ou de nature physique (amorphe vitreux ou caoutchoutique, ou semi-cristallin).

#### II. 4. 1. Les membranes non-poreuses

Il existe plusieurs modèles pour décrire le transport de gaz à travers une membrane dense à base de polymère [42]. A l'échelle macroscopique, le modèle de solubilisation-diffusion a été adopté [43]. A l'échelle microscopique, les modèles de transport et de diffusion sont basés sur les théories du volume libre et d'activation thermique [44]. A l'échelle moléculaire, plusieurs modèles ont aussi été proposés et reposent sur des outils simulateurs. Ils utilisent les techniques Monte-Carlo, de dynamique moléculaire et brownienne. Ces modèles reposent sur les propriétés intrinsèques des matériaux macromoléculaires (caoutchoutique ou vitreux) et de la nature du gaz (condensable ou non condensable).

Ces modèles prennent en compte la mobilité de la chaîne polymérique dans l'espace ainsi que son degré de liberté, sa conformation, sa densité et les interactions intermoléculaires pour prédire la diffusion du gaz, mais ils ont besoin de paramètres ajustables [42].

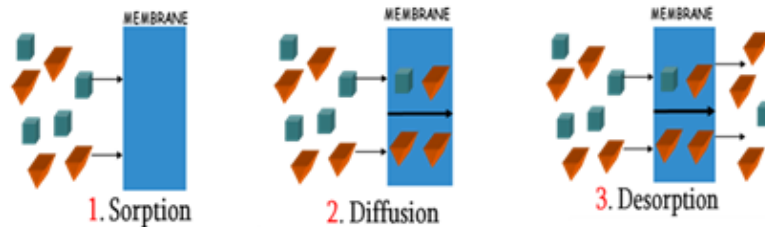
La perméabilité des gaz à travers une couche dense et homogène de polymères dépend de la nature du polymère, de la nature du gaz, des interactions gaz/polymère, de la température, de la pression de la concentration ainsi que de la composition du mélange gazeux. Notre étude se limitera à l'influence de la nature du gaz, de la nature du polymère et de la température sur la perméabilité.

Les premières observations de transferts de molécules de gaz à travers un matériau dense et non poreux ont été faites par J. K. Mitchell, T. Graham et S. von Wroblewski [43,45,46], au début du 19<sup>ème</sup> siècle. En 1855, Fick proposa une description quantitative du flux de gaz à travers une membrane [47]. Cette description est analogue à la description quantitative de Fourier sur la diffusion de chaleur dans un matériau dense. Elle est représentée par l'**équation 4**, dans un cas unidirectionnel.

## Chapitre I

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (4)$$

Cette loi sera détaillée plus en détail dans la section sur la diffusion des gaz dans les polymères. En 1866, Graham postule que le processus de transport d'un gaz à travers une couche dense et non poreuse de polymère, peut être décrit par le modèle de « solution-diffusion » [48]. Ce processus peut être décomposé en trois étapes (**Figure 35**) :



**Figure 35:** 1) sorption du soluté sur la face amont de la membrane, 2) diffusion du soluté à l'intérieur de la membrane, 3) désorption du soluté de la surface aval de la membrane

Le transfert est réalisé lorsqu'on applique un gradient de pression entre la surface amont et la surface aval de la membrane. La première et la dernière étape sont considérées comme instantanées par rapport à l'étape de diffusion. Celle-ci devient l'étape limitante, d'un point de vue cinétique, pour le transport.

En 1870, Stefan et Exner ont démontré que la *perméabilité* ( $P_e$ , **équation 5**) d'une paroi dense de matériaux à un gaz est proportionnelle au produit du *coefficient de solubilité* du gaz dans le matériau ( $S$ , paramètre thermodynamique) et du *coefficient de diffusion* (donné par la loi de Fick) du gaz dans le matériau ( $D$ , paramètre cinétique).

$$P_e = D \cdot S \quad (5)$$

Le coefficient  $P_e$  peut être défini comme le coefficient de perméabilité. Ce terme définit le transport de gaz comme une propriété physique intrinsèque du couple matériau polymère/gaz. Cette expression permet de capturer l'essence du processus, mais ne permet pas de quantifier le flux de gaz à travers la membrane et ne donne aucune information sur la contribution des processus de solution et de diffusion. Von Wroblewski [S. von Wroblewski, Annal. Phys. Chem. 1879, 8, 29.] observe que le flux d'un gaz, dans son état d'équilibre, est dépendant de l'épaisseur de la couche dense ainsi que de la différence de pression appliquée en amont et en aval de la couche dense. Il développe alors une expression qui permet de calculer la quantité de gaz transmise à travers une surface par unité de temps, de pression et d'épaisseur. Cette expression (**équation 6**) est basée sur le modèle de solution-diffusion de Graham [46] et intègre l'expression de la perméabilité donnée par Stefan et Exner :

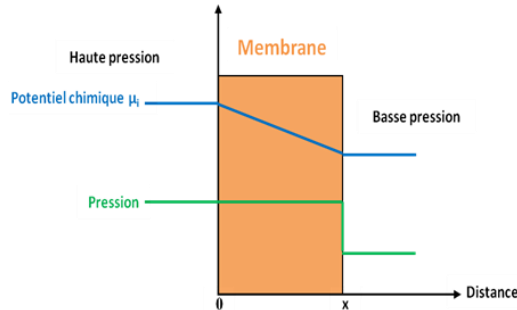
$$J = \frac{P_e \cdot \Delta P}{l} \quad (6)$$

Où,  $J$  est le flux de gaz qui passe à travers la membrane,  $P_e$  la perméabilité du gaz à travers la membrane,  $l$  l'épaisseur de la couche sélective et  $\Delta P$  la différence de pression entre la face amont et la face aval de la membrane.

Ce modèle de solution-diffusion repose sur plusieurs hypothèses vérifiées par Wijmans et Baker [49]. Il n'est applicable que s'il y a un équilibre thermodynamique qui s'établit entre la face

## Chapitre I

amont et la face aval de la membrane; un gradient de concentration continu (différence des activités thermodynamiques) existe entre la face amont et la face aval de la membrane (**Figure 36**) ; une pression uniforme est appliquée dans la membrane (la pression à travers cette membrane est constante et égale à sa valeur la plus élevée) (**Figure 36**) [49]. Sur ce dernier point, il est convenu d'exclure l'existence d'un gradient de pression à l'intérieur de la membrane, même si parfois cela n'est pas le cas (**Figure 36**) [50].



**Figure 36:** Evolution du potentiel chimique et de la pression en gaz au sein de la membrane.

### II. 4. 2. Mécanisme de transport de gaz selon la nature du polymère

Dans cette partie, nous considérerons le cas idéal où la membrane est isotrope et où le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration (pression).

En régime stationnaire (état d'équilibre), le flux à travers la membrane est constant. Ceci a pour conséquence que les concentrations sur la face amont et sur la face aval de la membrane sont constantes.

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = 0 \quad (7)$$

L'intégration de la 1<sup>ère</sup> loi de Fick (**équation 7**) conduit à l'**équation 8** :

$$J = -D \frac{(C_2 - C_1)}{e} \quad (8)$$

où  $e$  (cm) est l'épaisseur du film,  $C_1$  et  $C_2$  (mol/L) les concentrations de gaz sur les faces amont et aval de la membrane et  $J$  la densité de flux de gaz dans le film

Si la sorption du gaz est basée sur la *loi de Henry* (**équation 9**), la concentration en gaz dans la membrane est directement proportionnelle à la pression appliquée.

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (9)$$

$$J = -\frac{DS(P_2 - P_1)}{e} = -\frac{Pe(P_2 - P_1)}{e} \quad (10)$$

On a donc l'**équation 10** :

Cette expression indique que la quantité de gaz qui passe à travers la membrane par unité de surface et de temps est proportionnelle de la différence de pression entre la face amont (haute pression) et la face aval (basse pression) de la membrane, et inversement proportionnelle à l'épaisseur de la membrane. On obtient donc l'**équation 11** :

$$P_e = D_i \cdot S_i \quad (11)$$

**Le coefficient de perméabilité** est un paramètre qui quantifie le flux (ou transfert) de gaz qui passe à travers la membrane soumise à un gradient de pression. Cette grandeur est intrinsèque au

## Chapitre I

matériau et ne dépend pas de l'épaisseur de la membrane. C'est une grandeur intensive. Le coefficient de perméabilité  $Pe$  varie en fonction de la pression, de la nature du gaz choisie (polaire ou non polaire ; diamètre cinétique ; coordonnée du point critique) ainsi que de la nature chimique (fonction ayant des affinités ou non avec le gaz) et physique (cristallin, semi-cristallin, amorphe, vitreux ou élastique). A partir de ces résultats, le coefficient de perméabilité dépend de deux facteurs : le premier est un **facteur thermodynamique  $S$**  qui caractérise la quantité de molécules de gaz sorbées ou dissoutes à l'intérieur de la matrice macromoléculaires. Le deuxième est un **facteur cinétique  $D$** , qui caractérise la mobilité des molécules de gaz diffusant à travers la matrice polymérique.

Ces deux coefficients sont fonction de plusieurs paramètres et leur mise en commun peut amener à des raisonnements complexes. L'influence de ces paramètres sur ces deux coefficients va être développée dans les sections suivantes. Toutefois, on peut retenir que le paramètre qui influence le plus ces deux coefficients est la nature chimique et physique du polymère.

### II. 4. 2. 1. Généralités sur les polymères amorphes

Les polymères ont des états solides qui présentent différentes formes : cristallin, semi-cristallin ou amorphe.

La plupart des polymères utilisés pour la séparation de gaz sont à l'état amorphe. Les polymères amorphes présentent un certain nombre de propriétés particulières qui sont essentiellement dues à la nature des liaisons mises en jeu et à la complexité de l'architecture moléculaire. La structure d'un polymère amorphe est comparable à celle des liquides, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'arrangement spatial régulier (ordre) des macromolécules à grande distance. Cela veut dire que les macromolécules sont entrelacées les unes aux autres comme un plat de spaghettis. En effet, les chaînes macromoléculaires se replient/déploient dans l'espace pour adopter une configuration de pelote statistique dans lesquelles on ne distingue aucun ordre à grande échelle. Les pelotes correspondant à des chaînes voisines sont étroitement imbriquées et enchevêtrées. Par contre, la distance entre atomes voisins présente une certaine régularité et on parle d'ordre à courte distance (inférieure à 1 ou 2 nm pour de longues chaînes moléculaires).

Cette absence d'ordre donne au polymère amorphe les principales caractéristiques suivantes :

- pas de point de fusion  $T_f$ ,
- existence d'un point de transition vitreuse  $T_g$  marquant le passage de l'état liquide/caoutchoutique à l'état vitreux,
- transparence dans le visible,
- existence d'une mobilité résiduelle dans un intervalle plus ou moins large de température au-dessous de  $T_g$ .

Par refroidissement d'un liquide en dessous de sa température de fusion  $T_f$ , on obtient généralement le cristal correspondant. Cependant, si l'on refroidit le liquide suffisamment rapidement, la cristallisation peut être évitée. Le système reste liquide à température inférieure à  $T_f$  : il est alors dans un état métastable appelé liquide surfondu. Si l'on diminue encore la température du système, sa viscosité augmente très fortement et il devient solide. D'un point de vue macroscopique, le système se fige. Il est hors d'équilibre dans un état appelé état vitreux. Le passage de l'état liquide à un état solide vitreux peut être suivi par la mesure de grandeurs thermodynamiques en fonction de la température ; ce peut être le volume  $V$  ou l'enthalpie  $H$  qui ne présente pas de discontinuité lors de la transition vitreuse.



### II. 4. 2. 2. La température de transition vitreuse

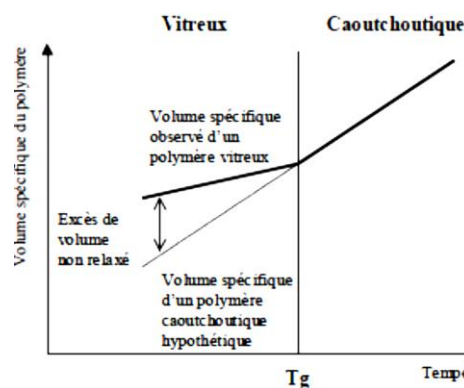
La transition vitreuse est un phénomène cinétique lié au gel progressif de certains degrés de liberté des segments des chaînes macromoléculaires du système. Ce gel conditionne le changement de comportement physique en fonction de la température des polymères amorphes ou semi-cristallins. Naturellement, seule la phase amorphe des polymères semi-cristallins subit une transition vitreuse. La température de transition vitreuse dépend de la structure du polymère. Deux facteurs influencent la structure d'un polymère à l'état solide : la nature du monomère et la structure des chaînes macromolécules. La nature du monomère détermine les forces intermoléculaires entre les macromolécules qui peuvent être :

- des forces de Van der Waals (quelques  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
- des liaisons hydrogène ( $20\text{-}30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
- des forces électrostatiques lorsque le polymère porte des groupements chargés (ionomères)

L'architecture des chaînes macromoléculaires (linéaire, ramifiée, réticulée,...) ainsi que l'organisation locale (configuration, conformation) influencent la structure des macromolécules.

Les polymères amorphes ont des propriétés viscoélastiques qui dépendent de la température à laquelle ils se trouvent. Il existe une température dite de transition vitreuse, à laquelle on observe un changement des propriétés viscoélastiques du polymère. Elle correspond au passage d'une agitation/mobilité moléculaire locale de faible amplitude que l'on peut associer à un état de liquide figé ou solide vitreux ( $T < T_g$ ), à une agitation importante s'étendant sur l'ensemble des chaînes macromoléculaires correspondant à un état de liquide surfondu ou caoutchoutique ( $T > T_g$ ).

Cette particularité a conduit par le passé certains auteurs à considérer cette transition comme une transition thermodynamique de second ordre au sens d'Ehrenfest. Il n'en est rien. C'est un phénomène cinétique où l'on passe d'un état stable d'équilibre à un état métastable, hors d'équilibre. Bien que ce phénomène ne corresponde pas à une transition de phase au sens thermodynamique du terme, il se manifeste par une évolution des propriétés telles que la chaleur spécifique ( $C_p$ ), le coefficient thermique de dilatation volumique ( $\alpha$ ) ainsi qu'une évolution des propriétés thermomécaniques et diélectriques (**Figure 37**).



**Figure 37** : schéma de l'évolution de la grandeur thermodynamique de volume spécifique d'un polymère en fonction de la température.

Pour les températures au-dessus et au-dessous de la température de transition, il y a une variation quasi-linéaire du volume spécifique avec la température, mais à proximité de  $T_g$  il y a un changement de la pente sur la courbe. La température  $T_g$  est fixée conventionnellement au point auquel les extrapolations des deux lignes se coupent.

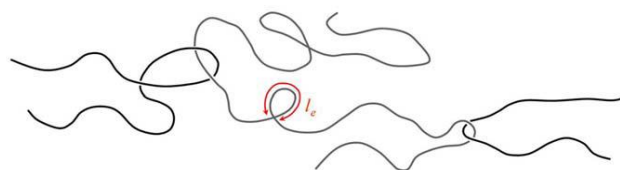
## Chapitre I

Cette transition vitreuse présente des effets qui peuvent être analysés selon l'échelle où on les observe. D'un point de vue macroscopique et mécanique, on peut observer que lorsqu'un polymère amorphe à l'état fondu (liquide) est refroidi, il devient visqueux et s'écoule moins facilement. Aux températures supérieures à la  $T_g$ , la viscosité du système macromoléculaire est faible. Il est mou et flexible, a un comportement mécanique de type caoutchouteux. On assimile souvent son état à celui d'un liquide. Lors du refroidissement, la viscosité augmente jusqu'à la zone de transition vitreuse, le système tend à se figer. Aux températures inférieures à la  $T_g$ , les polymères amorphes sont durs et cassants. Ils ont un comportement mécanique de type rigide.

D'un point de vue microscopique, le changement des propriétés viscoélastiques d'un polymère est expliqué par la dynamique ou la mobilité des segments des chaînes macromoléculaires. Le changement du comportement visqueux du système macromoléculaire est la conséquence de la réduction de la mobilité des chaînes les unes par rapport aux autres et correspond à des mouvements avec déplacement de leur centre de gravité. Lorsqu'un système macromoléculaire se trouve à  $T > T_g$ , les segments de chaînes des macromolécules possèdent une mobilité coopérative de translations (reptation) et de rotations très rapide qui modifie instantanément, à l'échelle de la macromolécule, les distances interatomiques et crée une distorsion des angles de valence des liaisons covalentes. Cette mobilité offre aux segments de chaînes un grand nombre de degrés de liberté, ce qui permet au système de s'écouler.

Lorsque la température d'un système macromoléculaire diminue, la mobilité des segments de chaînes décroît, et pour  $T < T_g$ , cette mobilité devient très lente pour des échelles de temps longues, ou figée pour des échelles de temps courtes. La diminution de température du système s'accompagne d'un gel progressif des degrés de liberté des segments des chaînes macromoléculaires. Les segments de chaînes macromoléculaires deviennent moins mobiles et seuls des déplacements non coopératifs, et donc locaux sont encore possibles. Le système tend à se figer et entre ainsi dans son état vitreux. La viscosité locale augmente progressivement.

D'un point de vue moléculaire et dynamique, lorsque le système macromoléculaire est analysé à  $T < T_g$ , les mouvements des chaînes macromoléculaires du polymère sont limités par les interactions faibles de type Van der Waals ou hydrogène, et par les enchevêtrements entre les chaînes. Les degrés de liberté des chaînes macromoléculaires sont « gelés ». Ceci a pour conséquence le maintien de la cohésion du système macromoléculaire. Lorsque la température augmente, on se rapproche de la  $T_g$  ; le polymère devient souple. En effet, les interactions de Van-der-Waals sont du même ordre de grandeur que l'énergie cinétique des fluctuations thermiques ( $K_b.T$ ) des segments des chaînes macromoléculaires. Elles peuvent donc être « cassées » par l'agitation thermique. Une fois la  $T_g$  dépassée, les interactions faibles inter-chaînes sont cassées, mais l'enchevêtrement des molécules est encore présent (voir **Figure 38**). En effet, l'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires contribue fortement à l'énergie de cohésion totale du système et réduit le glissement des chaînes. Ces enchevêtrements sont analogues à une réticulation physique [51] telle que les chaînes du polymère ne s'écoulent pas. Le polymère a un comportement de liquide visqueux (il flue avec le temps).



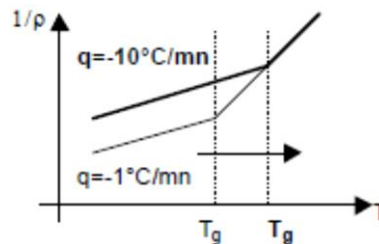
**Figure 38:** Représentation schématique de chaînes de polymère enchevêtrées les unes dans les autres (formations de nœuds d'enchevêtrement).

## Chapitre I

Considérons maintenant le polymère linéaire en écoulement au-dessus de  $T_g$ . Le mouvement d'une chaîne quelconque est gêné par la présence de ses voisines. Ces contraintes topologiques ont reçu le nom d'enchevêtrements. Les enchevêtrements forment un réseau temporaire, dont l'influence sur la rhéologie du matériau est fonction de la température. A haute température, leur durée de vie est brève et le polymère est un fluide viscoélastique.

Le passage de cette température n'est donc pas un changement d'état, ni de structure, mais une augmentation de la vitesse des mouvements moléculaires des macromolécules.

La température influence la mobilité moléculaire des macromolécules (degrés de libertés) et ainsi conditionne les propriétés physiques des polymères amorphes. La transition vitreuse présente un caractère cinétique très marqué : on peut observer expérimentalement une forte dépendance de la température de transition vitreuse avec la vitesse de refroidissement ou de chauffage (**Figure 39**).



**Figure 39:** Effet de la vitesse de refroidissement sur la température de transition vitreuse.

### II. 4. 2. 3 Le modèle du volume libre

Un certain nombre de modèles de la transition vitreuse provient d'études sur la dynamique des chaînes macromoléculaires du polymère.

Le modèle du volume libre est le phénomène le plus pris en compte pour expliquer et décrire quantitativement le transport de petites molécules dans les polymères. Toutefois, des preuves de plus en plus récentes indiquent que le modèle du volume libre et le modèle de diffusion activée peuvent donner une description microscopique adéquate de la diffusivité et des phénomènes observés. De même, la théorie thermodynamique de Gibbs et Di Marzio [52] considère que la température de transition vitreuse correspond à la température où la chaîne de polymère ne peut plus adopter qu'une seule conformation statique.

La théorie du volume libre a été développée dans le cadre de l'analyse des liquides et a été prolongée dans l'analyse et la compréhension de la température de transition vitreuse des systèmes macromoléculaires. Cette théorie repose sur l'idée qu'une partie du volume, apparemment rempli à l'état condensé par les chaînes macromoléculaires n'est pas occupé par ses atomes constitutifs. On constate que le volume occupé par un système moléculaire ou macromoléculaire est supérieur à la somme des volumes de chacun des constituants. Ce volume inoccupé est appelé volume libre et proviendrait, dans le cas des polymères, de l'impossibilité des segments des chaînes macromoléculaires d'occuper tout l'espace offert à cause du respect des angles de valence. On peut donc définir le volume libre comme l'espace dans la matière solide ou liquide qui n'est pas occupé par des molécules, c'est-à-dire l'espace vide entre les molécules.

L'idée générale de la théorie du volume libre appliquée aux polymères provient du fait que les segments des chaînes macromoléculaires sont mobiles. Cette mobilité thermique va créer spontanément et aléatoirement des trous (volume libre ou espace non occupé) entre les chaînes macromoléculaires. On peut imaginer ce phénomène en représentant les segments de chaînes par des sphères. Chaque sphère est piégée dans une cage formée par d'autres sphères qui s'ouvre

## Chapitre I

occasionnellement grâce aux fluctuations thermiques des segments de chaînes macromoléculaires. A basse température, la taille moyenne de ces cages  $v_m$  tend à  $v_o$  (taille qu'elles auraient en l'absence d'agitation thermique). Lorsque la température augmente, la taille moyenne des cages augmente sous l'influence des vibrations thermiques jusqu'à une température  $T_o$  où  $v_m$  correspond à un point d'inflexion de l'énergie potentiel moyenne des segments de chaînes macromoléculaires. Le résultat est un mélange de cages de volume  $v > v_m$  et de volume  $v < v_m$ .

C'est un processus thermiquement activé qui suit une loi de type Arrhénien et, est relié qualitativement avec la température de transition vitreuse. En effet, la transition vitreuse est due aux mouvements des segments des chaînes macromoléculaires et ne peut se produire que si le volume libre (espace non occupé) est suffisant pour permettre le mouvement par translation et par rotation de ces segments. Cet espace est généralement compris entre 0,2 et 1 nm.

Par le biais de cette théorie, les travaux de plusieurs auteurs ont permis de lier la viscosité, la mobilité des chaînes et le transport de molécules dans un système macromoléculaire [53].

La notion de volume libre au sein d'un système macromoléculaire fut introduite par les travaux de Doolittle [54]. Il établit que les mouvements moléculaires d'un liquide ont lieu lorsqu'une molécule échange sa place avec un trou. La viscosité d'un liquide est engendrée par la mobilité des molécules du liquide, et que cette mobilité crée des volumes libres (espaces non occupés) locaux au sein du système. Dans ce modèle, la redistribution du volume libre se fait sans barrière d'activation thermique, et lorsque la température diminue, la fraction de volume libre diminue et la viscosité augmente. Toutefois, au cours du refroidissement, tout liquide finit par devenir solide et le formalisme de Doolittle devient inopérant.

Cohen et Turnbull ont donné une réinterprétation physique en développant un modèle statistique mécanique employé dans l'analyse des liquides [55] et étendu pour les polymères amorphes [51]. Ce modèle définit la probabilité  $P_{(n)}$  pour trouver un trou de taille  $n$  dans un liquide formé de molécules identiques. Il suppose que le mouvement des molécules ne peut avoir lieu que si la lacune vers laquelle cette molécule saute, possède un volume supérieur à un volume critique.

Le modèle du volume libre a été par la suite modifié par différents auteurs pour rendre compte du franchissement de barrières énergétiques.

La théorie de Williams, Landel et Ferry (WLF) [56] vient compléter cette description en utilisant une expression modifiée de celle de Doolittle, pour relier les variations de volume libre avec la température à l'aide d'un coefficient d'expansion thermique. Ils considèrent que les différents segments de chaînes sont bloqués par leurs voisins et ont besoin d'un volume libre critique pour pouvoir entrer en mouvement. Cette théorie permet aussi de relier les changements de facteurs tels que la viscosité, le coefficient d'expansion thermique, le module de Young, le volume spécifique ou encore le facteur d'amortissement d'un polymère amorphe avec la température.

### II. 4. 2. 4. Phénomènes de relaxation des chaînes macromoléculaires

Les polymères vitreux sont par nature instables. Leurs propriétés physiques et mécaniques vont changer au cours du temps de sorte que le polymère atteint l'équilibre suite à des évolutions microstructurales, à l'échelle moléculaire. Cette évolution microstructurale est due aux déplacements des segments des chaînes macromoléculaires du polymère, et celles-ci sont responsables de la dissipation de l'énergie de déformation stockée dans le matériau. Ce mécanisme est spontané et contrôlé par l'agitation thermique du système macromoléculaire.

## Chapitre I

Ce comportement est connu dans la littérature comme étant le vieillissement physique. Le terme de vieillissement physique est utilisé pour les polymères vitreux, et couvre un large domaine de comportements. Ce phénomène s'observe par les changements des diverses propriétés du polymère qui atteste d'une forme de mémoire vis-à-vis de son histoire. Au-dessous de  $T_g$ , plus la température s'éloignera de  $T_g$ , plus le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre est important. Il existe plusieurs processus de relaxation qui sont généralement caractérisés par le domaine de température. La plus importante est la relaxation  $\alpha$  qui est liée à la transition vitreuse. Elle concerne les mouvements généralisés et à longue distance de la chaîne polymère.

### II. 5. Le coefficient de solubilité S

#### II. 5. 1. Introduction

La première étape du mécanisme de transport d'un gaz à travers une couche dense de polymères, dans le modèle de solution-diffusion, est l'étape de sorption.

La sorption d'un gaz, pour un polymère donné, est quantifiée par son coefficient de solubilité. Ce coefficient représente la quantité de molécules sorbées et distribuées dans la matrice, et est régi, à l'état d'équilibre et pour une température donnée, par les propriétés thermodynamiques du système gaz/polymère. Ces propriétés vont varier en fonction des propriétés des gaz (condensables ou pas), de la nature du polymère, de la concentration et des interactions prépondérantes mises en jeu dans le système gaz-polymère.

Notre étude sur la solubilité s'oriente sur les cas où les concentrations en gaz dissous dans la matrice macromoléculaire n'influencent pas ou peu les mécanismes de transport au sein de la membrane. Ce choix est dicté par le fait que lorsqu'un gaz présente de faibles interactions avec la matrice, la solubilité se fait par les volumes libres du système.

#### II. 5. 2. Les différents modes de sorption

Le coefficient de solubilité est défini par la pente de l'isotherme de sorption qui peut être de différents types selon les interactions entre la molécule diffusante et la matrice du polymère. Ce terme inclut l'adsorption et l'absorption (qui peut comprendre le piégeage dans les microvides et la formation d'agrégats) d'une concentration  $C$  de molécules de gaz dans une matrice macromoléculaire à une pression donnée.

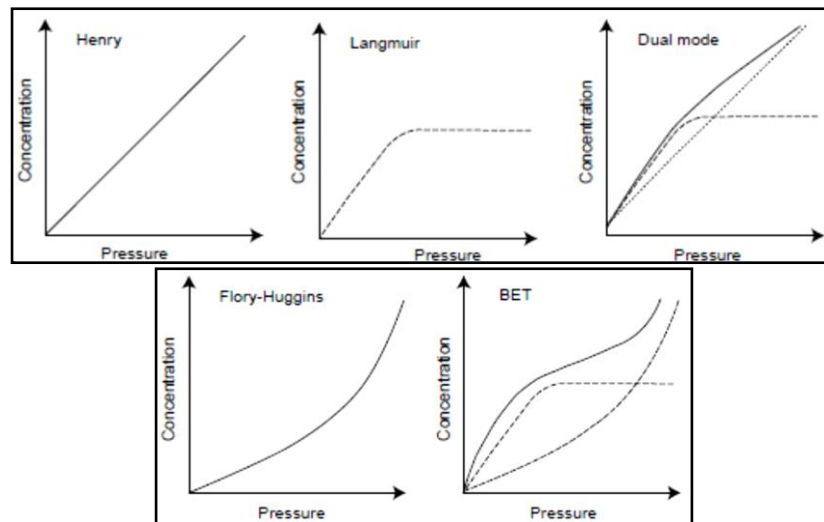
Le mode de sorption, ainsi que le coefficient de solubilité d'un même gaz, va varier en fonction de l'aptitude du gaz à condenser par simple augmentation de la pression, de la nature du polymère (amorphe vitreux ou caoutchoutique, ou semi-cristallin) et de la pression appliquée.

Il faut aussi retenir que le mode de sorption, pour un même polymère, peut varier en fonction du gaz, de la température, de la concentration sorbée, du gonflement de la matrice (variation de l'épaisseur du matériau et/ou effet de plastification du polymère par les molécules sorbées), de la formation d'agrégats (cas de l'eau) et du vieillissement du matériau (phénomène de relaxation des chaînes macromoléculaires rencontré lorsque le polymère se trouve en dessous de sa température de transition vitreuse) [57].

Dans notre cas, on se contentera d'étudier les phénomènes pour de faibles pressions, c'est-à-dire de faibles concentrations de gaz au sein de la matrice.

Tout d'abord, nous allons définir les modes de sorption de gaz connus, et rencontrés lors d'études sur la solubilité de gaz dans un système macromoléculaire. A ce jour, cinq types de sorption ont été identifiés (**Figure 40**).

## Chapitre I



**Figure 40:** Isothermes de sorption rencontrés lors d'étude de la concentration de gaz sorbé au sein d'une matrice macromoléculaire en fonction de la pression [57].

**Tableau 3 :** récapitulatif des principales interactions prise en compte pour des systèmes gaz-polymère.

Mode de Sorption	Principales interactions prise en compte
Henry	Polymère-Polymère
Langmuir	Polymère-soluté
Double-mode	Combinaison des modes de Henry et Langmuir
Flory-Huggins	Soluté-soluté
BET	Combinaison des modes de Langmuir et Flory-Huggins

Chacun de ces modes correspond à des interactions dominantes dans le système gaz-polymère étudié. Le **tableau 3**) donne les interactions prépondérantes qui leurs sont associées lors d'études de mécanisme de transfert de gaz au sein d'une matrice macromoléculaire.

### II. 5. 2. 1. Le mode de Henry

C'est le mode de sorption le plus simple. Ce modèle indique la quantité de soluté dissous localement dans la membrane pour une pression et une température donnée, et n'est valable que pour des pressions faibles voire modérées. Dans ce cas, le système macromoléculaire est considéré comme homogène et les interactions gaz-gaz et gaz-polymère sont faibles, comparées aux interactions polymère-polymère. La concentration est proportionnelle à la pression du gaz, et elle est donnée par l'équation 12 :

$$C_i = k_{Di} \times p_i \quad (12)$$

Où  $C_i$  la concentration du gaz à la pression  $p_i$ ,  $k_{Di}$  (en fait  $S$ ) le coefficient de solubilité du gaz du polymère. Ce terme est indépendant de la concentration à une température donnée.

### II. 5. 2. 2. Le mode de Langmuir

Pour ce mode, les interactions polymère-gaz sont dominantes par rapport aux interactions polymère-polymère et gaz-gaz. Ici, les molécules de gaz vont être localisées sur des sites d'adsorption privilégiés, par exemple dans les microvides des polymères vitreux ou de matériaux

## Chapitre I

amorphes poreux inorganiques ou organiques (silice, charbon actifs), ainsi que les matériaux cristallins inorganiques (zéolithes, alumine) ou hybrides (MOFs et ZIFs), et les matériaux organisés (silice mésoporeuse, nanotube de carbone).

Lorsque ces sites spécifiques d'adsorption sont remplis, une faible quantité de molécules de gaz peut se solubiliser au sein même du système macromoléculaire. La concentration en gaz est donnée par l'équation 13 :

$$C_H = \frac{C'_H bp}{1+bp} \quad (13)$$

Où  $C'_H$  est la constante de saturation des trous,  $p$  est la pression et  $b$  est la constante d'affinité des trous.

### II. 5. 2. 3. Le double mode de sorption

Ce mode sera traité en détails dans la partie *solubilité dans les polymères vitreux*. Mais on peut déjà dire que c'est une combinaison du mode de sorption de Henry et du mode de sorption Langmuir.

### II. 5. 2. 4. Le mode de Flory-Huggins

Ce mode de sorption se retrouve lorsque de fortes pressions de gaz très solubles ou condensables (molécule polaire ou quadripolaire comme le  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{SO}_2$ ) ou de vapeurs organiques sont en interaction avec les polymères caoutchoutiques [58]. Dans ce cas là, on observe une forte déviation de la loi de Henry [59]. Cette déviation provient du fait de la compétition entre les interactions gaz-gaz et les interactions gaz-polymère. Lorsque les interactions gaz-gaz sont prédominantes, le coefficient de solubilité augmente continuellement avec la pression. On peut discerner deux interprétations physiques de ce comportement : soit la plastification du polymère par les molécules sorbées [59], soit une association de clusters dans le cas d'un système macromoléculaire hydrophobe (les cas de l'eau et d'alcool de faibles masses moléculaires sont les plus étudiés) [60,61].

L'allure de l'isotherme associé à ce mode de sorption est donnée par l'équation 14, et indique que la concentration ainsi que le coefficient de solubilité augmente continuellement et de façon non linéaire pour de hautes pressions.

$$\ln(a_i) = \ln(p/p_o) = \ln\Phi_1 + (1-\Phi_1) + \chi(1-\Phi_1)^2 \quad (14)$$

Où  $a_i$  est l'activité du gaz  $i$  qui est égale, pour les gaz parfaits, à la pression partielle du gaz  $i$ .  $\Phi_1$  est la fraction volumique de gaz  $i$  dans la matrice et  $\chi$  est le paramètre enthalpique d'interactions gaz-polymère de Flory-Huggins [62]. Quand  $\chi > 2$ , les interactions gaz-polymère sont faibles. Ce cas se retrouve pour les gaz non condensables ( $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) lorsque l'on utilise un polymère hydrophobe (PDMS) [63] ou un polymère hydrophile (PEO). Si  $0,5 < \chi < 2$ , on a une forte interaction et des perméabilités élevées sont observées.

### II. 5. 2. 5. Le mode BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Ce mode de sorption se retrouve lorsque de fortes pressions de gaz très solubles sont utilisés dans les polymères vitreux. Il correspond à la combinaison du mode de Langmuir et de Flory-



## Chapitre I

Huggins. Les molécules de gaz remplissent les sites spécifiques du système macromoléculaire. Une fois que ces sites sont remplis, et si on augmente la pression, ces derniers vont être saturés en molécules de gaz. Ceci induit une augmentation des activités des gaz ainsi qu'une augmentation du coefficient de solubilité.

Pour l'eau, la saturation des sites va induire la formation de clusters qui vont écarter les chaînes macromoléculaires du système. Pour les gaz condensables, ceci va provoquer une augmentation des interactions gaz-polymère et induire une dissolution locale des chaînes macromoléculaires. On observe une diminution de la température de transition vitreuse qui indique une augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires. Ce phénomène est couramment appelé « plastification ».

### II. 5. 3. Influence des propriétés physico-chimiques des gaz et du polymère sur la solubilité

Dans le cadre de notre étude, nous allons développer uniquement les modes de sorption des polymères caoutchoutiques et vitreux pour le cas où l'état d'équilibre est atteint et les pressions (et concentrations) en gaz sont faibles. Les modes de sorption les hautes pressions ne seront pas développés, car non rencontrés dans cette étude.

Les explications qui vont suivre se situent dans le cas où de faibles à moyennes pressions sont appliquées avec des polymères amorphes caoutchoutiques et vitreux. Les interactions gaz-gaz seront considérées comme insignifiantes pour les gaz condensables (CO<sub>2</sub>) ou non condensables (He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>). Les interactions gaz-polymère seront rencontrées uniquement pour les cas du CO<sub>2</sub>, qui de part ces propriétés physiques et sa géométrie non sphérique aura une solubilité différente des autres gaz non condensables et de géométrie sphérique.

La solubilité des gaz au sein d'un polymère va varier en fonction de la nature du polymère utilisé (vitreux, caoutchoutique ou semi-cristallin), de sa polarité (hydrophile ou hydrophobe) et de la nature du gaz (condensable ou non condensable par augmentation de la pression). On peut comparer la dissolution d'un gaz dans un polymère à celle d'un gaz dans un liquide. Cette dissolution est réalisée en deux étapes, d'un point de vue thermodynamique : la première étape est la condensation du gaz qui va se rapprocher de sa densité lorsqu'il est à l'état liquide ; la deuxième étape est la dissolution du gaz dans le polymère.

#### II. 5. 3. 1. Mode de sorption dans les polymères caoutchoutiques

Pour les polymères caoutchoutiques, le mode de sorption suit la loi de Henry, donné par l'équation 15. [64].

$$C_i = k_{Di} \times p_i \quad (15)$$

Où  $C_i$  la concentration en soluté dissous localement dans la membrane (mol.m<sup>-3</sup>, ou en cm<sup>3</sup>(STP)/cm<sup>3</sup>),  $p_i$  la pression en gaz appliquée sur la membrane (Pa, ou en cmHg) et  $k_{Di}$  est la constante de Henry, qui est définie comme le coefficient de solubilité  $S$  (mol.m<sup>-3</sup>.Pa<sup>-1</sup> ou en cm<sup>3</sup>(STP)/(cm<sup>3</sup>.cmHg))

Cette équation indique une relation linéaire entre la concentration du soluté dans la membrane et sa pression partielle. C'est le mode de sorption le plus simple. Il indique la quantité de soluté dissoute localement dans la membrane pour une pression et une température donnée. Il décrit de

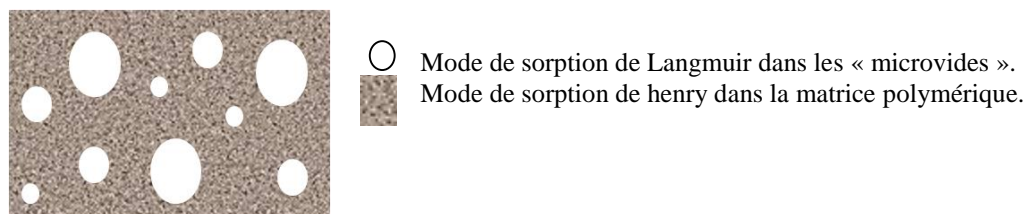
## Chapitre I

manière fiable la dissolution de gaz simples dans les polymères caoutchoutiques, et quelques fois vitreux, et n'est valable que lorsque les interactions gaz/polymère et gaz/gaz sont faibles par rapport aux interactions polymère/polymère. Dans ce cas, on observe un comportement de solution idéale et la loi de Henry peut s'appliquer. Cet idéal est essentiellement observé pour de faibles pressions (à peu près 1 à 2 atm), et pour des gaz de faible masse moléculaire [65].

### II. 5. 3. 2. Mode de sorption dans les polymères vitreux

Les isothermes de sorption de gaz pour les polymères vitreux montrent fréquemment un comportement non-linéaire. La sorption de gaz dans les matrices de polymères vitreux est différente, comparée à celle des polymères caoutchoutiques. Ceci est dû à l'état de non-équilibre thermodynamique dans lequel se trouvent ces polymères. Plusieurs modèles de sorption ont été proposés dans la littérature, pour tenir compte de cette déviation de la loi de Henry. Il y a le double-mode [66], le modèle « gas-polymer matrix » [67], et l'équation prédictive « stade models as the non equilibrium lattice fluid model » [NELF] [68]. Cependant, la plupart des résultats de sorption de gaz dans les polymères vitreux est obtenue par utilisation du double mode de sorption. En effet, ce choix se justifie par le fait que plusieurs investigations ont montré que ce modèle capte l'essentiel des phénomènes physiques mis en jeu pour la sorption des gaz et permet d'accéder à une bonne interprétation des résultats [66,69].

Ce mode de sorption est une combinaison du mode de Henry et du mode de Langmuir. En effet, cette combinaison se justifie dans le sens où un polymère vitreux possède des régions où les chaînes macromoléculaires sont compactées, comme dans un polymère caoutchoutique, et des régions où les chaînes macromoléculaires sont dans un état non-relaxé. Ces dernières correspondent aux trous ou «microvides» découlant de la nature de non-équilibre du polymère (**Figure 41**). L'existence de microvides a été postulée par Meares [70] pour tenter d'expliquer la non-linéarité des isothermes de sorptions de gaz pour les polymères vitreux.



**Figure 41** : Représentation schématique d'un polymère à l'état vitreux illustrant le système macromoléculaire et ses microvides.

Ce modèle est le plus utilisé pour décrire la dissolution de gaz dans les polymères vitreux, en supposant que les pressions de travail soient modérées et que les effets de gonflement et la plastification du système macromoléculaire par le gaz soient négligeables (c'est-à-dire que la concentration en gaz dissous soit en dessous d'un seuil critique qui n'induit pas le mouvement des chaînes macromoléculaires). Le nombre de sites de sorption de Langmuir est fortement lié à la répartition du volume libre de l'échantillon.

Cette théorie développée par Barrer, Paul et Vieth considère qu'il existe deux populations de molécules de gaz présentes du système [71,72,73].

La théorie du double-mode de sorption est incomplète et ne décrit pas toutes les courbes de sorption de gaz observées avec des polymères vitreux. Des modifications ont été apportées à cette théorie par Petropoulos, Koros et Paul. Ils ont émis l'hypothèse que l'immobilité de molécules sorbées dans les microvides, selon l'isotherme de Langmuir, n'était pas toujours vérifiée et ont

## Chapitre I

proposé deux modèles [66,74]. Ils ont considéré qu'une fraction  $F$  de ces molécules de gaz a une immobilisation partielle finie et qu'une partie de ces molécules se comporte comme la fraction de Henry (mode de sorption qui participe à la perméabilité d'une molécule gazeuse dans un matériau dense caoutchoutique).

Ici on ne proposera que le modèle Paul et Koros [66].

- une première fraction de la population obéit à une sorption régit par **la loi de Henry**. La concentration de molécules de gaz sorbées ( $C_D$ ) varie de façon linéaire avec la pression, et est définie par l'équation 16 (Figure 40):

$$C_{Di} = k_{Di} \times p_i \quad (16)$$

- une deuxième fraction de la population occupe des sites spécifiques non relaxés, les microvides, situés entre les chaînes macromoléculaires. Pour ce mode sorption, il est supposé que les molécules de gaz sont totalement immobilisées. La dépendance de  $C_H$  avec la pression  $p$  peut être exprimée par l'équation 17 de l'isotherme de Langmuir (Figure 43) :

$$C_H = \frac{C'_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (17)$$

Où  $C_H$  est la concentration de gaz dissous dans les microvides de la matrice polymère ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$  ou  $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ ),  $C'_H$  est la concentration de saturation du gaz dans les microvides de la matrice polymère ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$  ou  $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ ),  $b$  est la constante d'affinité des microvides qui est égale au rapport des constantes d'adsorption et de désorption du gaz dans les microvides ( $\text{Pa}^{-1}$  ou  $\text{cmHg}^{-1}$ ) et  $p$  est égale à la pression appliquée en gaz ( $\text{Pa}$  ou  $\text{cmHg}$ )

En l'absence de fortes interactions entre le gaz et le polymère, qui pourraient induire la plastification ou un gonflement du polymère, la concentration totale ( $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ ) de molécules de gaz dissoutes est égale à la somme de ces deux contributions et sa variation en fonction de la pression est donnée par l'équation 18 :

$$C = C_D + C_H = k_D \times p + \frac{C'_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (18)$$

Le premier terme  $C_D$  représente la solubilité par le mode de Henry. Le deuxième terme est lié à une sorption de type Langmuir, aux échanges entre sites de Langmuir, ainsi qu'aux échanges de molécules : matrice du polymère / sites de Langmuir, et sites de Langmuir / matrice du polymère. Dans ce cas, il a été montré que la fraction  $C_H$  sert de réservoir alors que la force motrice de diffusion est constituée par les seules molécules de la fraction  $C_D$  [75].

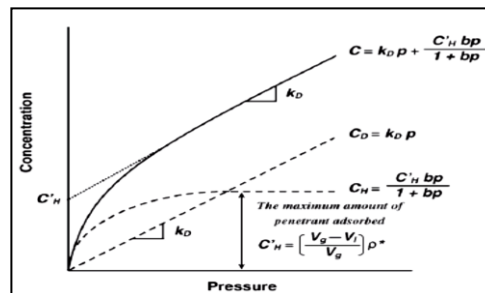


Figure 43: Loi de Henry et sorption de Langmuir contribuent ensemble au double mode de sorption [76].

## Chapitre I

En règle générale, dans ce mode de sorption, on a un coefficient de solubilité  $C$  qui dépend de la pression, (équations 19 et 20) :

$$C = \left( K_D + \frac{C'_H \cdot b}{1 + b \cdot p} \right) \cdot p \quad (19)$$

$$S(p) = \left( K_D + \frac{C'_H \cdot b}{1 + b \cdot p} \right) \quad (20)$$

Soit :

**Remarque :** Si la constante d'affinité  $b$  est très petite, alors :  $b \cdot p \ll 1$  et donc  $C_H \approx C'_H \cdot b \cdot p$ , soit une concentration totale pouvant s'écrire :  $C \approx (K_D + C'_H \cdot b) \cdot p$ . On a donc dans ce cas une équation d'isotherme de type Henry.

Par ce modèle, on peut déterminer, pour chaque valeur de pression  $p$ , la valeur du flux en régime stationnaire et en déduire le coefficient qui lui correspond.  $K_D$ ,  $C'_H$  et  $b$  sont calculés à partir des isothermes de sorption (Figure 43). Cependant, le double-mode de sorption ne peut être utilisé qu'à partir du moment où les constantes  $k_D$ ,  $D_D$  et  $D_H$  sont indépendantes de la concentration et de la pression du gaz. Ce modèle de double sorption est le plus utilisé dans la littérature pour l'interprétation des résultats expérimentaux de sorption de gaz pour des polymères vitreux. Ce modèle peut aussi être appliqué dans le cas de sorption de gaz dans des polymères caoutchoutiques dopés avec des espèces adsorbantes.

Cependant, il existe encore des interrogations sur l'existence physique de deux populations de gaz. En effet, l'existence de deux modes différents de sorption dans un polymère vitreux est assez difficile à comprendre sur une base physique. Le modèle ne prend pas en considération la répartition des trous. Elle suppose que l'expression de la concentration du gaz est la même près de la surface et au sein de la matrice.



**Figure 44 :** Schéma montrant que deux spécimens peuvent avoir le même volume de contenu libre, mais les distributions sont différentes. Par exemple, un volume de  $18 \text{ cm}^3$  peut être représenté par 1 trou de  $18 \text{ cm}^3$ , ou de 6 trous de  $3 \text{ cm}^3$  chacun [77].

De plus, deux échantillons de même polymère peuvent présenter le même volume libre, mais sa répartition peut varier d'un échantillon à l'autre, et être complètement différente (Figure 44). Cela devrait conduire à des différences significatives dans les propriétés de transport de gaz du matériau. Par ailleurs, la façon dont le volume libre est disposé dans la matrice peut autoriser ou interdire les mouvements moléculaires au sein du système macromoléculaire et ainsi limiter la sorption de gaz par le mode de Henry.

Les résultats obtenus par des expériences de RMN  $^{13}\text{CO}_2$  pratiqué par Cain et al [78] sont compatibles avec le concept de deux sites de sorption (même si aucune preuve de leur existence a été démontrée), alors que Sefcik et Schaefer [79] pensent que les deux différents types de sites de sorption n'existent pas. Higuchi et Nakagawa [80] ont réalisé des expériences de sorption de  $\text{CO}_2$  sur un polymère vitreux, le PMMA assisté par spectroscopie infra-rouge. Cependant, ils n'ont pas observé deux pics distincts pour le  $\text{CO}_2$  dans le polymère, ce qui suggère que si, effectivement, les deux modes existent, les deux modes sont similaires dans les mesures spectroscopiques. Murata et

## Chapitre I

al [81] ont observé deux types de désorption, qu'ils ont appelé rapide et lente. Le double mode de sorption est un modèle empirique, qui est basé essentiellement sur une procédure d'ajustement impliquant les trois paramètres réglables  $k_D$ ,  $C'_H$  et  $b$ . Les valeurs de ces paramètres dépendent fortement de la courbe d'ajustement. Les paramètres doivent être déterminés pour chaque pénétrant à chaque température car aucune prédiction n'est possible. Le temps de relaxation des chaînes de polymère, ou le vieillissement physique, n'est pas pris en compte ainsi que structure et la morphologie du polymère.

Le défaut de ce modèle est qu'il suppose que la structure du polymère reste constante pendant l'expérience, indépendamment de la durée de l'expérience ou de la pression utilisée.

Une complication survient également en raison du fait que le polymère est généralement conditionné avant les expériences. Cette procédure peut induire des changements irréversibles à l'intérieur du système macromoléculaire. Enfin, l'existence de deux modes différents de sorption d'un polymère donné est assez difficile à comprendre sur une base physique.

### II. 5. 3. 3. Mode de sorption dans les polymères semi-cristallins

La solubilité de gaz à travers un polymère semi-cristallin prend place exclusivement dans les régions amorphes du polymère. Dans les polymères semi-cristallins caoutchoutiques, les zones cristallines jouent le rôle de volume exclu pour la sorption de gaz.

Le coefficient de solubilité de gaz est proportionnel à la fraction volumique de la phase amorphe du polymère  $\phi_a$ , et le coefficient de solubilité intrinsèque de la partie amorphe  $S_A$  (en totalité) du polymère est donné par la relation suivante (21) [82].

$$S = S_A \times \phi_a \quad (21)$$

Ce modèle a été validé pour le polyéthylène [83]. Récemment, ce modèle a été appliqué avec succès pour l'étude de la solubilité de gaz dans l'oxyde de polyéthylène [84] mais il n'est pas valable pour tous les polymères semi-cristallins, comme c'est le cas du polyéthylène téréphtalate [85].

L'aptitude d'un gaz à se condenser par augmentation de la pression est souvent l'effet le plus important dans la détermination du coefficient de solubilité des différents gaz, pour un même polymère.

### II. 5. 4. Influence de la nature du gaz

La solubilité d'un gaz dans un polymère est, dans des conditions opératoires constantes (température, pression, composition du mélange), fonction de la condensabilité du gaz et des interactions gaz-polymère. La condensabilité d'un gaz est donnée par sa température critique  $T_c$  (K), son point d'ébullition  $T_b$  (K) [26,86] ou par le paramètre d'interaction de Lennard-Jones  $\epsilon/\kappa$  [87], ( $\epsilon$ , potentiel de Lennard et Jones ;  $\kappa$  est la constante de Boltzmann) [83].

La solubilité de gaz non condensable va être faible, du fait des faibles interactions entre le gaz et le polymère. En effet, He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> sont des gaz pas ou peu polaires. Ils vont présenter de faibles interactions gaz-gaz et gaz-polymère par rapport aux interactions polymère-polymère. Plus la condensabilité du gaz augmente, et plus sa solubilité va augmenter.

Ces gaz vont donc présenter de faibles interactions avec le polymère, qu'il soit vitreux ou caoutchoutique, et hydrophile ou hydrophobe. Dans ce cas-là, le logarithme (ou le logarithme népérien) de la solubilité est généralement fonction du paramètre d'interaction de Lennard-Jones

## Chapitre I

du gaz, ou de la température critique du gaz, ou encore de la température d'ébullition du gaz. Ces données sont classées dans le **Tableau 4**

**Tableau 4:** Propriétés physico-chimiques d'une série de gaz souvent étudiée en séparation de gaz avec des membranes

Gaz	T <sub>b</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	ε/κ (K)
He	4,3	5,3	10,2
H <sub>2</sub>	20	33	59,7
CO <sub>2</sub>	195	304	195,2
O <sub>2</sub>	90	155	106,7
N <sub>2</sub>	77	126	71,4
CH <sub>4</sub>	112	191	148,6

On peut estimer le logarithme de la solubilité d'un gaz non condensable avec chacun des paramètres cités ci-dessus, par de simples relations. Cependant, pour que ces relations soient valides, il faut que la solubilité du gaz soit exprimée en cm<sup>3</sup>(STP)/(cm<sup>3</sup>.cmHg). Pour l'exemple de la température critique, on peut appliquer l'équation (22, 23) suivante:

$$\ln(S_{\text{gaz}}) = M + 0,016 \cdot T_{c,\text{gaz}} \quad (22)$$

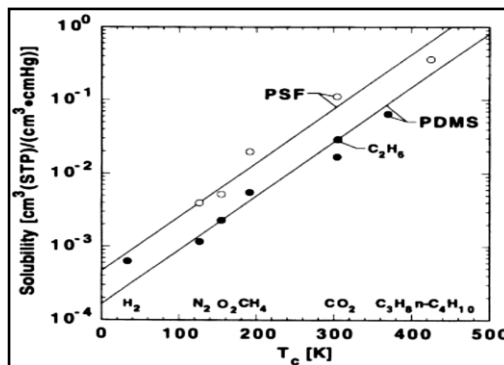
Donc 
$$\exp(S_{\text{gaz}}) = \ln M + 0,016 \cdot \ln(T_{c,\text{gaz}}) \quad (23)$$

Dans cette expression,  $M$  est un paramètre qui dépend des interactions gaz-polymère, du volume libre du polymère, et de la température critique du gaz. On remarque que selon que l'on ait un polymère vitreux ou un polymère caoutchoutique, la valeur de  $M$  varie.

Il est recommandé de prendre  $M = -9.7$  pour un polymère caoutchoutique, et  $M = -8.7$  pour un polymère vitreux [88].

Cependant, cette valeur  $M$  est un paramètre ajustable et variera suivant la nature et la composition du système macromoléculaire. Une liste complète des valeurs que peut prendre  $M$  est donnée par Toi et al [89].

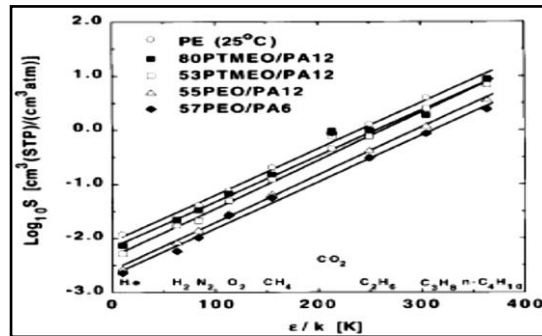
Un exemple d'application de cette relation est donné dans la **figure 45**. Dans cette figure, le paramètre  $M$  pour le polysulfone (PSF), qui est un polymère vitreux, est de  $-8.7$ , et le paramètre  $M$  pour le polydimethylsiloxane (PDMS), qui est un polymère caoutchoutique, est de  $-7.7$ .



**Figure 45:** Solubilité de gaz dans le polysulfone et le poly(dimethylsiloxane) à 35°C. Les lignes pleines représentent les meilleurs ajustements des solubilités des gaz avec leurs températures critiques en utilisant l'équation 23. Les données du polysulfone proviennent des travaux de Ghosal et al. [90], et les données du poly(dimethylsiloxane) proviennent des travaux de Merkel et al. [91] de [92].

## Chapitre I

Un autre exemple est donné par la **Figure 46**. Celle-ci relie les logarithmes de solubilité de gaz avec leurs interactions de Lenard-Jones [93].



**Figure 46:** Coefficient de solubilité  $S$ , pour quatre copolymères bloc de Polyéther-Polyamide en fonction des interactions de Lennard-Jones  $\epsilon/k$ , pour différents gaz [93].

On remarque que les logarithmes de la solubilité du gaz augmentent avec la condensabilité du gaz. Cette tendance est couramment observée à la fois dans les polymères vitreux et caoutchouteux [94]. On peut noter toutefois que, pour les polymères vitreux, la population de gaz qui se solubilise selon le mode de Henry peut être corrélée en fonction du paramètre d'interaction de Lennard-Jones [95] ou du volume libre [96].

Cependant, pour les gaz polaires ou quadripolaires, les interactions gaz-polymère augmentent et ne sont plus négligeables. Pour ces gaz-là, les ajustements ne sont plus valides, et on observe une déviation de leurs valeurs. Cet effet est observable sur les **Figures 45 et 46** pour le cas du  $\text{CO}_2$ , qui est un gaz polaire.

Généralement, plus un gaz a une température critique élevée, plus le gaz est condensable et plus la solubilité de ce gaz est grande dans le polymère.

### II. 5. 5. Influence de la nature du polymère

Le coefficient de solubilité d'un même gaz va varier quantitativement selon la nature caoutchoutique ou vitreux du polymère. Comme nous le verrons dans la partie II. E. 7, la sorption de gaz au sein d'un système macromoléculaire nécessite la formation de trous, ou de volume libre. Dans les polymères caoutchouteux, la vitesse de relaxation des segments de chaînes est très rapide, ce qui induit que les volumes libres créés localement dans la matrice polymérique vont être ponctuels. Ceci va limiter la concentration en gaz au sein de la matrice.

Dans les polymères vitreux, la vitesse de relaxation des segments de chaînes est figée, voire lente (tout dépend du facteur temporel pris en compte). Il y a création de microvides car les volumes libres créés localement sont gelés. Ces microvides vont devenir des sites d'absorption de Langmuir pour les gaz, et vont donc induire une augmentation de leur concentration au sein du système macromoléculaire.

Pour justifier l'influence de la nature du polymère sur la quantité de gaz dissous au sein de polymère caoutchoutique ou vitreux, on peut prendre comme exemple le cas du Polydimethylsiloxane (PDMS) [97] pour le polymère caoutchoutique, et le cas du Poly-1-trimethylsilyl-1-propyne (PTMSP) [98] pour le polymère vitreux.

Les **figures 47 et 48** donnent les valeurs de la concentration en gaz non condensables ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) et en gaz condensables ( $\text{CO}_2$ ) en fonction de la pression. On remarque que pour le PDMS, la

## Chapitre I

concentration en gaz au sein du système est inférieure à celle dans le PTMSP, et ce, quel que soit la pression en gaz.

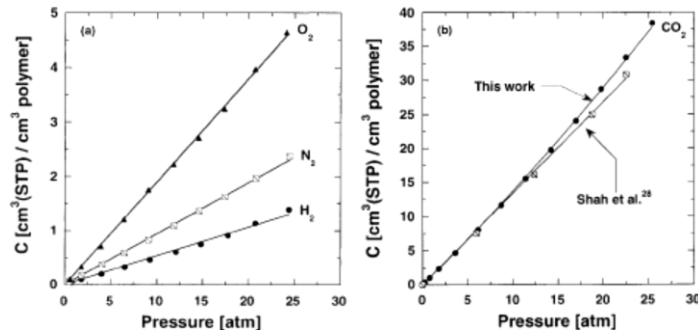


Figure 47 : Isothermes de sorption de gaz dans le PDMS à 35°C : a) H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> ; b) CO<sub>2</sub>

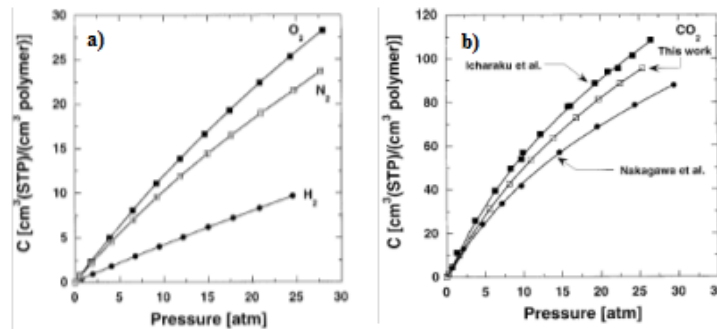


Figure 48 : Isotherme de sorption de gaz dans le PTMSP à 35 °C : a) H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ; b) CO<sub>2</sub>

### II. 5. 6. Influence des interactions gaz-polymère

Selon la polarité du polymère, la solubilité de gaz va varier. Pour les gaz non condensables et peu ou pas polaires, la solubilité sera constante sur une large gamme de pression, quel que soit la polarité du polymère. Cependant, pour le cas gaz polaires, dits condensables, on va observer une augmentation du coefficient de solubilité, selon la polarité du polymère. Toutefois, cette augmentation n'est visible que lorsque la concentration de gaz atteint un seuil critique.

Pour comprendre ce phénomène, on peut étudier le cas de la solubilité de gaz non condensables et condensables en prenant comme exemple deux polymères aux polarités différentes : le PDMS (hydrophobe), et le PEO (hydrophile).

Pour le PDMS, les concentrations en gaz non condensables (He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et dans une moindre mesure CH<sub>4</sub>) et en gaz condensables comme le CO<sub>2</sub> augmentent de façon linéaire lorsque la pression en gaz augmente. La solubilité est constante (**Figure 49**) et, est indépendante de la concentration en gaz au sein du système macromoléculaire. On ne note aucune variation du mode de sorption (Mode de Henry) [97].



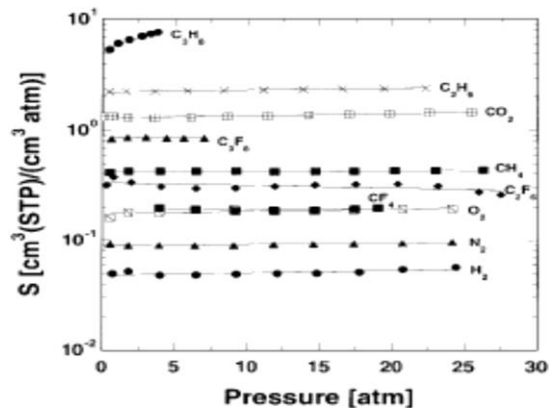


Figure 49: Evolution de la solubilité de différents gaz en fonction de la pression

Pour le PEO [84], on observe le même phénomène que pour le cas du PDMS, mais seulement pour les gaz non condensables. Pour les gaz condensables, on observe une variation non linéaire de leurs concentrations au sein du polymère en fonction de la pression. Le coefficient de solubilité va devenir dépendant de la concentration et le mode de sorption va changer. Pour de faibles pressions en gaz, la solubilité est linéaire et, est indépendante de la concentration. Cependant, à partir d'une certaine pression, la concentration en gaz va augmenter de façon exponentielle avec la pression. C'est l'effet de plastification. Le coefficient de solubilité devient dépendant de la concentration et le mode de sorption change. On passe du mode de sorption de Henry à celui de Flory-Huggins.

En effet, dans certains cas, plus cette concentration augmente et plus le polymère est plastifié, et donc plus la solubilité augmente. Ce type d'interactions est surtout connu dans le domaine alimentaire pour des polymères dits « polaires » comme l'alcool polyvinylique, l'acétate de cellulose, l'amidon, etc..., où l'humidité de l'air ou de l'aliment plastifie de façon très importante le polymère en créant de nouveaux microvides (gonflement du polymère).

Ce phénomène dépend donc de la force des interactions entre le polymère et le diffusant, i.e. de leur polarité, de la présence ou non de liaisons hydrogène ou encore de leur structures chimiques plus ou moins proches (ex : toluène et polystyrène). A l'inverse, dans le cas d'une solubilisation sur sites spécifiques, l'augmentation de la concentration d'une molécule peut diminuer la solubilité d'une autre molécule.

## II. 5. 7. Influence de la température

L'effet de la température sur la solubilité montre un effet opposé à celui de la diffusion. La solubilité est un processus activé thermiquement. La dépendance de la sorption d'un gaz en fonction de la température est exprimée mathématiquement par une relation de type Van't Hoff (équation 24) [94].

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (24)$$

Où  $S_0$  est une constante, et  $\Delta H_s$  est l'enthalpie molaire partielle de sorption. La solubilité dépend de la nature du gaz, des interactions polymère/polymère et des interactions gaz/polymère. D'un point de vue thermodynamique, la solubilité est un processus en deux étapes [99]. La première étape implique la condensation de la molécule de gaz (passage de la phase gaz en phase liquide) dans le polymère et la deuxième étape correspond au mélange du gaz condensé avec le

## Chapitre I

polymère. Ces deux étapes individuelles contribuent à l'enthalpie molaire partielle de sorption (équation 25).

$$\Delta H_s = \Delta H_{cond} + \Delta H_{mélange} \quad (25)$$

L'enthalpie de condensation,  $\Delta H_{cond}$ , est toujours négative (exothermique) pour les gaz, et varie en fonction de la température critique du gaz. Elle augmente quand la température d'un gaz augmente. On peut prendre l'exemple de l'oxygène (O<sub>2</sub>) et du gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) qui ont pour température critique respective (en Kelvin) 155K et 304K.

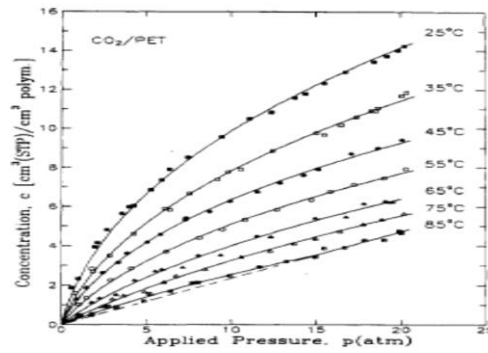
Pour les polymères caoutchoutiques, la sorption de gaz au sein du système macromoléculaire nécessite la création de trous à l'échelle moléculaire du système. La formation de ces trous, ou volumes libres est liée à la mobilité des chaînes macromoléculaires, et c'est un processus thermiquement activé, donc endothermique ( $\Delta H_{mélange} > 0$ ). Pour des gaz dont la température critique est inférieure à l'ambiante (gaz permanents, ou non condensables), ils ne peuvent être condensés (liquéfiés) par simple compression. Il s'agit, par exemple, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, de l'argon et du méthane. Pour ces gaz, l'enthalpie de condensation,  $\Delta H_{cond}$ , est très faible et, est négligée par rapport à l'enthalpie de mélange,  $\Delta H_{mélange}$ . Si les interactions entre le gaz et le polymère sont faibles, le processus de mélange est endothermique et  $\Delta H_{mélange}$  est positif. Ceci conduit à une augmentation du coefficient de solubilité avec l'augmentation de la température [94].

Pour les polymères vitreux, la sorption de gaz non condensables (pour de faibles pressions) se fait majoritairement dans les sites de Langmuir (trou ou volume libre dû à l'immobilisation des chaînes macromoléculaires et qui consiste à l'excès de volume libre). Ceci a pour conséquence que le processus de mélange de gaz non condensables au sein du polymère ne demande quasiment pas d'énergie ( $\Delta H_{mélange} \approx 0$ ). En effet, la préexistence de trous de tailles suffisamment grandes pour accueillir des molécules de gaz n'a pas besoin d'être thermiquement activée pour ces polymères.  $\Delta H_{cond}$  devient prépondérante, malgré qu'elle soit faible pour les gaz non condensables. Ceci a pour conséquence que  $\Delta H_s$  est souvent négatif et la solubilité des gaz non condensables diminuera lorsque la température augmentera [72].

Pour le cas des gaz dont la température critique est supérieure à l'ambiante (gaz condensables car ils peuvent être condensés par simple pression), par exemple le CO<sub>2</sub>,  $\Delta H_s$  est fortement influencée par  $\Delta H_{cond}$  car celle-ci n'est plus négligeable et devient prépondérante sur  $\Delta H_{mélange}$ , que ce soit pour les polymères caoutchoutiques ou vitreux. Ceci a pour conséquence que la solubilité de ces gaz va diminuer avec l'augmentation de la température, et donc qu'elle est dépendante de la température critique du gaz. La température a un impact sur la solubilité d'un même gaz (condensable ou non condensable) pour un même polymère vitreux.

Pour les polymères, une évolution de la température va induire une évolution de l'isotherme de sorption du gaz (**Figure 50**). Le coefficient de solubilité va décroître quand la température va augmenter. Cette décroissance s'explique, pour les polymères vitreux, par le fait que le polymère passe de son état vitreux à son état caoutchoutique, ce qui entraîne une plus grande mobilité des chaînes macromoléculaires, et une disparition des « micro-vides » piégés au sein du système. Pour l'exemple du Polytéraphthalate d'éthylène ci-dessous, la quantité de gaz piégée dans la matrice va diminuer lorsque la température va augmenter [100]. La relation linéaire entre la pression et la concentration, quand la  $T > T_g$  ( $T_g = 69^\circ\text{C}$ ) est en accord avec la loi de Henry.

## Chapitre I



**Figure 50:** Isotherme de sorption du CO<sub>2</sub> dans le poly(téréphtalate d'éthylène à différente température [100].

Pour les polymères caoutchoutiques, une augmentation de la température engendrera une diminution de la solubilité des gaz et donc une diminution de leur concentration. Ceci s'explique par l'augmentation de l'agitation thermique du gaz lorsque la température augmente, et aussi par la cassure des interactions faibles entre la molécule de gaz et le système macromoléculaire.

# II. 6. Le coefficient de Diffusion

## II. 6. 1. Introduction

La diffusion ou coefficient de diffusion d'un gaz à travers une couche dense à base de macromolécule est un paramètre qui quantifie la mobilité des molécules de gaz à l'intérieur de la membrane. Ce paramètre indique à quelle « vitesse » le gaz est transporté à travers la membrane et est influencé par la nature du polymère, la taille du gaz, les propriétés intrinsèques du couple gaz/polymère, ainsi que par les paramètres opératoires telle que la pression, la concentration, la température.

Cette partie va se concentrer sur l'étude de la diffusion de gaz simples à travers un matériau dense, homogène et isotrope.

L'intensité des interactions gaz/polymères et gaz/gaz, pour le cas des gaz non condensables (He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), est considérée comme faible par rapport aux interactions entre les chaînes macromoléculaires. Seules ces dernières seront donc prises en compte. Leurs coefficients de diffusion pourront être modifiés par une augmentation de la pression (ou de la concentration). Pour le cas du CO<sub>2</sub>, qui est un gaz polaire et condensable, son coefficient de diffusion va être influencé par l'intensité de ces interactions. On peut observer une déviation (positive ou négative) du coefficient de diffusion en fonction de la concentration.

Dans les conditions de faibles pressions, la solubilité en gaz est indépendante de la pression (loi de Henry). Les coefficients de diffusion sont alors considérés comme constants sur toute l'épaisseur de la membrane et sont régis par les lois de Fick (1885) [101]. Cependant, des variations peuvent apparaître selon la nature du polymère, pour un même gaz. En effet, le coefficient de diffusion d'un gaz est souvent corrélé avec la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) du polymère et donc la mobilité de ces chaînes macromoléculaires. Les mécanismes induisant une modification de la mobilité des chaînes macromoléculaires du polymère dans le cas de hautes pressions (concentrations) en gaz condensable (effet de relaxation des chaînes macromoléculaires en fonction du temps, effet de plastification et de gonflement de la matrice) ne seront pas abordés dans les détails mais une discussion aura lieu sur les conséquences qu'ils engendrent sur les mécanismes de transport.

## II. 6. 2. Principe théorique de la diffusion

Avant de développer les différents paramètres influençant la diffusion d'un gaz dans une membrane dense à base de polymère, il est admis que la diffusion soit restreinte à une seule direction. Cette simplification est valide quand l'épaisseur de la membrane considérée est beaucoup plus petite que les autres dimensions (par exemple, plus petite que le diamètre dans le cas d'une membrane circulaire). Si cette condition n'est pas vérifiée, les phénomènes de diffusion dans les autres directions ne peuvent plus être négligés.

La première loi de Fick établit qu'en présence d'un gradient de concentration ( $C$ ) entre les deux côtés de la membrane, il apparaît un flux diffusif de matière ( $J$ ) qui s'effectue dans le sens des concentrations décroissantes (26).

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (26)$$

Où  $J_i$  est le flux de diffusion massique, volumique ou molaire de gaz par unité de surface,  $\partial C_i / \partial x$  est le gradient de concentration massique, volumique ou molaire du gaz  $i$  entre la face

## Chapitre I

amont et la face aval de la membrane,  $C_i$  est la concentration de gaz dissous à la pression  $P$  ( $\text{mol.m}^{-3}$ ),  $D_i$  est le coefficient de diffusion de l'espèce  $i$  dans la membrane ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ), et  $\delta x$  est l'épaisseur du matériau où la diffusion est considérée (m).

Ce flux diffusif tend à équilibrer les concentrations en molécules diffusantes des deux cotés de la membrane (équilibre des potentiels chimiques).

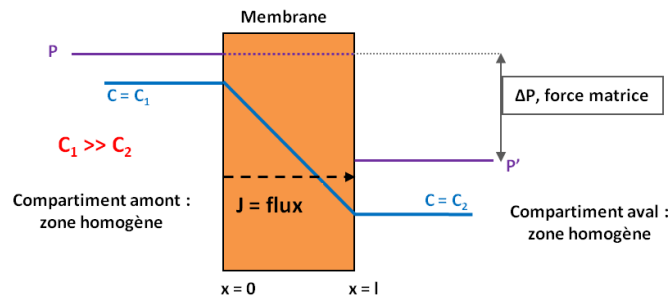
Comme Fourier pour la conduction, Fick a également défini une équation de conservation (ou de continuité) que l'on retrouve à partir de l'expression du flux. C'est la deuxième loi de Fick (27). Elle décrit le transfert de matière par diffusion lorsqu'on est en régime transitoire (hors équilibre). Elle permet d'interpréter la variation du flux de matière de  $(x)$  à  $(x + dx)$  pendant l'intervalle du temps de  $(t)$  à  $(t + dt)$ .

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (27)$$

Où  $\partial C_i$  est la concentration du gaz dans le matériau (en  $\text{mol.m}^{-3}$ ),  $D_i$  le coefficient de diffusion du gaz ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ),  $t$  le temps (s) et  $x$  la position (m).

Cette deuxième loi prédit comment la diffusion du gaz change localement le gradient de concentration en fonction du temps. Elle nécessite la connaissance de la géométrie du milieu ainsi que l'ensemble des conditions aux limites. Barrer [102] et Crank [103] ont présenté plusieurs solutions mathématiques à ces équations pour des géométries et des conditions aux limites différentes.

Le cas le plus simple observable est celui d'une accumulation de matières au cours du temps dans un volume délimité par deux plans perpendiculaires au sens du flux de diffusion (51). Pour ce cas là, l'intégration de la première loi de Fick donne le flux total de gaz à travers la membrane.

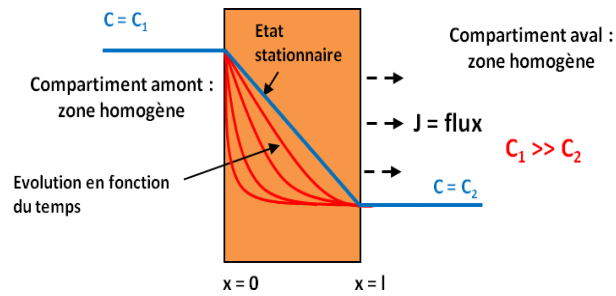


**Figure 51:** représentation schématique de la perméation d'un gaz à travers une membrane, à l'état stationnaire

La première loi de Fick n'est valable que lorsque l'état d'équilibre (ou stationnaire) est atteint (flux de gaz à travers la membrane constant au court du temps). Le signe négatif dans l'équation 26 indique que le flux de matière est orienté dans la direction opposée à celle du gradient de concentration. Il est indépendant du temps et de l'espace, et peut être considéré comme : soit dépendant de la concentration en gaz, soit absolument constant. Dans les cas où le milieu est fortement dilué, le coefficient de diffusion peut être considéré comme indépendant de la concentration.

L'intégration de la deuxième loi de Fick, à l'aide des conditions initiales et des conditions aux limites, donne le profil de l'évolution temporelle de la concentration en gaz au sein de la membrane (**Figure 52**).

## Chapitre I



**Figure 52:** représentation schématique de la perméation d'un gaz à travers une membrane, à l'état stationnaire

On rappelle que ces deux lois ne sont applicables que dans le cas où l'on a une membrane homogène et isotrope, et que la diffusion est indépendante de la concentration en gaz.

La sorption de gaz dans le polymère peut se faire en respectant les lois de Fick ou non. En fonction de cela, les mécanismes de diffusion de gaz dans les polymères amorphes vont varier. J. Crank et al [103,104] ont proposé une classification de la diffusion fondée sur les vitesses relatives de diffusion et de relaxation des chaînes macromoléculaires du polymère. Selon les cas de figure, ces auteurs distinguent les diffusions selon qu'elles soient **Fickienne (Cas I)**, ou **non Fickienne (Cas II ou diffusion anormale)**.

### *Diffusion Fickienne ou Cas I*

Le Cas I est généralement observé quand on travaille au-dessus de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Quand le polymère est à l'état caoutchoutique, les segments des chaînes macromoléculaires ont une mobilité élevée qui permet une diffusion du gaz facilitée. Donc la vitesse de relaxation des chaînes macromoléculaires du polymère est supérieure à la vitesse de diffusion du gaz.

### *Diffusion non Fickienne ou Cas II et anormale*

Ce cas est principalement observé pour les polymères vitreux, quand la température de l'étude est en dessous de  $T_g$ . On observe deux cas de diffusion non-Fickienne : Cas II et diffusion anormale. La principale différence entre les deux situations trouve son origine dans la vitesse de diffusion. Dans le cas II, la vitesse de diffusion est plus rapide que la vitesse de relaxation des chaînes macromoléculaires du polymère, alors que dans la diffusion anormale, ces deux vitesses sont du même ordre de grandeur.

Les modèles les plus utilisés pour expliquer la diffusion sont basés sur la théorie du volume libre présent dans le système polymère (P) / gaz (G) auquel la diffusion des espèces est étroitement liée [104].

Si le processus de diffusion des gaz suit la loi de Fick, et si la pression en gaz en aval de la membrane est plus faible que la pression du gaz en amont de la membrane, le coefficient de diffusion du gaz peut être exprimée comme un coefficient de diffusion moyen effectif ( $D_{eff}$ ). Il est défini par l'équation 28 :

$$D_i = \frac{1}{C_2 - C_1} \int_{C_1}^{C_2} \frac{D_{loc}}{1 - w_2} dC = \frac{1}{C_2 - C_1} \int_{C_1}^{C_2} D_{eff} dC \quad (28)$$

Où  $D_{loc}$  est le coefficient de diffusion local dépendant de la concentration en gaz  $i$ ,  $C_2$  et  $C_1$  sont les concentrations en gaz dissous sur la face amont et la face aval de la membrane,  $w_2$  la

## Chapitre I

fraction massique de gaz dans le polymère, et  $D_{eff}$  est le coefficient de diffusion effectif local qui caractérise la mobilité du gaz dans le polymère.

Dans le cas où la solubilité de gaz dans le polymère est faible,  $W_2 \approx 0$ ,  $D_{loc}$  est égal à  $D_{eff}$ . De plus, si la pression en gaz est supérieure en amont qu'en aval du système ( $C_2 \gg C_1$ ), le coefficient de diffusion local est considéré comme un coefficient de diffusion indépendant de la concentration et, est noté  $D_i$ .

### II. 6. 3. Effets influençant la diffusion dans les membranes à base de polymères

La diffusion d'un gaz au sein d'un polymère est un processus complexe contrôlé (ou gouverné) par plusieurs facteurs comme la taille du gaz, la nature du polymère, les interactions polymère/polymère, gaz/polymère et gaz/gaz, la température, la pression et la concentration en gaz à l'intérieur du système macromoléculaire. Les deux premiers facteurs sont intimement liés entre eux et le choix du système gaz/polymère va conditionner les mécanismes de transport. Les autres facteurs vont apporter une évolution (positive ou négative) sur les mécanismes de transport.

Pour comprendre cette complexité et évaluer l'influence de ces paramètres, la plupart des modèles théoriques se placent au niveau microscopique du système gaz/polymère. Ces modèles prennent en compte la taille et la géométrie des gaz, la nature et la structure du polymère, la concentration en gaz au sein de celle-ci (augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires, effet de plastification, gonflement), de la température opératoire (température de transition vitreuse, augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires) et du temps (phénomène de relaxation des chaînes macromoléculaires pour les polymères vitreux).

#### II. 6. 3. 1. Influence de la taille du gaz

Il existe plusieurs échelles pour exprimer la taille d'un gaz. Celles-ci sont rassemblées dans le **tableau 5**:

**Tableau 5:** Valeurs de la taille des gaz en fonction de différentes échelles

Gas	Critical volume, Vc (cm <sup>3</sup> /mol) [105]	Diamètre cinétique, $d_k$ (Å) [106]	Diamètre de Lennard- Jones, $d_{LJ}$ (Å) [108]
He	57.5	2.6	2.58
H <sub>2</sub>	64.9	2.89	2.82
CO <sub>2</sub>	91.9	3.3	4.00
O <sub>2</sub>	73.5	3.46	3.43
N <sub>2</sub>	89.3	3.64	3.68
CH <sub>4</sub>	98.6	3.8	3.82

La taille d'un gaz peut être exprimée de plusieurs façons. Les plus répandues sont le volume critique, le diamètre cinétique et le diamètre de Lennard-Jones. [94].

La corrélation entre les coefficients de diffusion des gaz et leurs volumes critiques n'est applicable que pour des gaz de petites tailles. Il est aussi approprié lorsque le CO<sub>2</sub> présente une interaction avec le polymère. Cependant, ces interactions ne doivent pas être trop fortes. Ce paramètre prend en compte le fait que toute la molécule de gaz participe à l'étape de diffusion, que la variation de taille entre les gaz reste du même ordre de grandeur et que ceux-ci ont quasiment la même géométrie [105].

## Chapitre I

Lorsqu'on voudra prendre en compte l'influence de la géométrie du gaz sur les coefficients de diffusions, nous utiliserons préférentiellement le diamètre cinétique [106], qui, lui, est sensible à la géométrie des gaz. Il est aussi approprié pour les gaz allant de l'hélium au méthane. Cependant, pour des gaz de plus grandes tailles, le diamètre cinétique ne donne plus de bons résultats corrélatifs entre la taille du gaz et les coefficients de diffusions des gaz [107].

Le diamètre de Lennard-Jones [108] élevé au carré est particulièrement bien adapté pour étudier les énergies d'activation de diffusion de gaz dans les polymères vitreux car ces énergies sont fonction de ce diamètre [109].

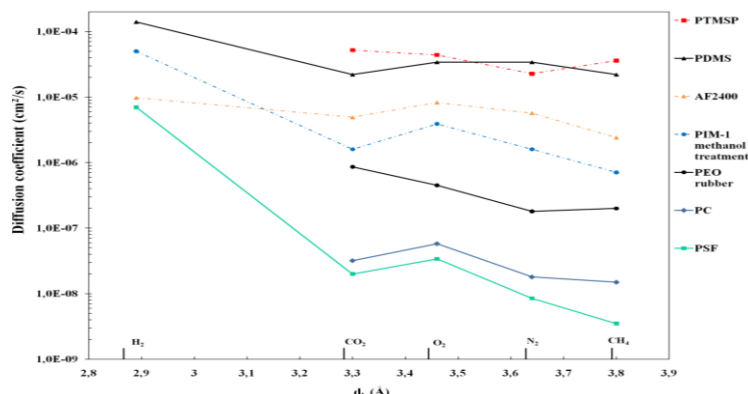
Il existe une relation empirique qui relie les coefficients de diffusion de gaz avec leurs volumes critiques. Cette relation est analogue à celle basée sur la corrélation de la diffusion de petites molécules dans les liquides [92,110] et est donnée par l'équation 29 :

$$D = \frac{\tau}{V_c^\eta} \quad (29)$$

Où  $\tau$  et  $\eta$  sont des paramètres ajustables. L'exposant  $\eta$  est la mesure brute de l'habilité de tamisage du polymère par la taille. Les polymères qui possèdent une valeur  $\eta$  élevée auront des coefficients de diffusion de gaz qui dépendront fortement de la taille du gaz. A l'opposé, les polymères qui posséderont une faible valeur de  $\eta$  auront des coefficients de diffusion de gaz faiblement dépendants de la taille du gaz. Cette corrélation n'est valide que lorsque le coefficient de diffusion du gaz est indépendant de sa concentration.

La Figure 53 est composée de plusieurs résultats de coefficients de diffusion de gaz au sein de polymères caoutchoutiques (trait continu de couleur noir), de polymères vitreux (traits continus de différentes couleurs) et de polymères vitreux possédant de grands coefficients de diffusion (traits en pointillés de différentes couleurs). Ces résultats de coefficients de diffusion de gaz sont corrélés en fonction de leurs diamètres cinétiques ( $d_k$ ).

Cette figure nous permet d'observer qu'il y a un effet de tamis moléculaire pour les gaz non condensables et de géométries sphériques telles He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, et CH<sub>4</sub>. Cependant, pour le cas de gaz condensables, comme le CO<sub>2</sub>, on observe une déviation de cet effet [94]. Cette déviation vient du fait que le CO<sub>2</sub> est un gaz quadripolaire présentant une géométrie non sphérique (type oblongue).



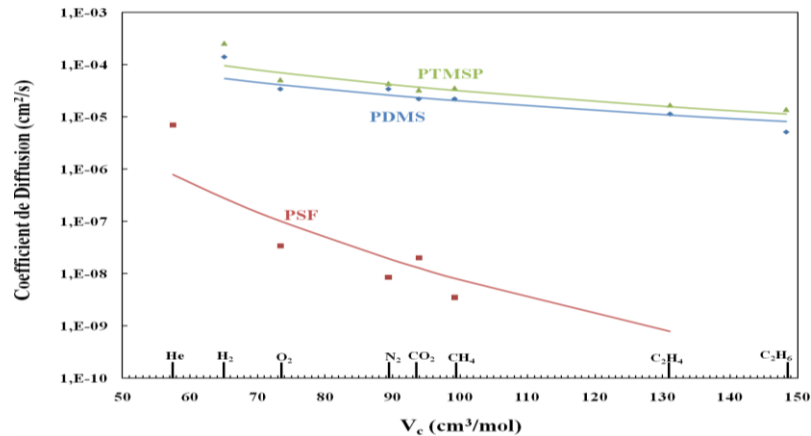
**Figure 53:** Coefficients de diffusion de gaz PTMSP à 30°C [98], le PDMS à 35°C [97], l'AF2400 à 35°C [111], le PIM-1 methanol treatment à 30°C [112] le PEO rubber à 35°C [84], le Bisphénol-A polycarbonate (PC) à 35°C [113] le poly(sulfone) (PSF) à 35°C [90].

Pour un polymère donné, le coefficient de diffusion décroît lorsque la taille du gaz augmente. On peut observer que l'effet de tamis moléculaire est très visible dans le cas d'un polymère vitreux (poly(sulfone) (PSF) ou le polycarbonate (PC)) et faiblement visible dans le cas d'un



## Chapitre I

polymère caoutchoutique (poly(diméthylsiloxane) (PDMS)). Cependant, pour certains polymères vitreux, cas du poly(1-triméthylsilyl-1-propyne) PTMSP ou du copolymère à blocs de tétrafluoroéthylène-2,2-bis(trifluorométhyl)-4,5-difluoro-1,3dioxole (AF2400), on remarque que l'effet de tamis moléculaire est faiblement prononcé (**Figure 54**). Donc, selon que le polymère soit caoutchoutique ou vitreux, il y aura une faible ou une grande dépendance du coefficient de diffusion de gaz en fonction de leurs tailles. On arrive à la même conclusion en appliquant l'équation 29.



**Figure 54** : Corrélation des coefficients de diffusion de gaz pour un polymère caoutchoutique, le PDMS [97], et pour deux polymères vitreux, le PSF [90] et le PTMSP [98], à 35°C avec le volume critique de gaz.

Les points représentent les valeurs des coefficients de diffusion de gaz corrélées avec leurs volumes critiques. Les lignes à travers les points représentent le meilleur ajustement par rapport à l'équation 29.

En se basant sur les données de la **Figure 54**, les valeurs de  $\tau$  et  $\eta$  sont respectivement, pour le poly(sulfone) noté PSF [90] de  $4.8 \times 10^8$  et 8.4, pour le poly(diméthylsiloxane) noté PDMS [97] de 0.8 et 2.3, et pour le poly(1-triméthylsilyl-1-propyne) noté PTMSP [97] de 5 et de 2.6. La large différence des valeurs des exposants  $\eta$  indique que le PSF possède une meilleure habilité de tamisage moléculaire que le PDMS. Par contre, la valeur de  $\eta$  du PTMSP est voisine à celle du PDMS.

### II. 6. 3. 2. Influence de la Température de transition vitreuse et Théorie du volume libre

La variation de la diffusion d'un même gaz selon la nature du polymère dépend essentiellement des propriétés intrinsèques du polymère (mobilité des chaînes macromoléculaires, fraction de volume libre, semi-cristallinité et énergie de cohésion). Un aspect important pour la compréhension des propriétés de transports des gaz dans les polymères est l'étude de leur structure, jusqu'au niveau moléculaire. Lorsqu'il y a une absence de phénomène de type gonflement ou plastification de la matrice, le principal facteur qui détermine les propriétés de transports est le volume libre (FV). La connaissance du volume libre est donc souvent d'une grande importance pour la compréhension des propriétés de transports.

### II. 6. 3. 3. Influence de la nature du polymère

Pour un même polymère, le coefficient de diffusion des gaz diminue en fonction de la taille du gaz. Cependant, selon la nature du polymère, un même gaz ne va pas diffuser à la même vitesse. Sur la **Figure 53**, on observe que les gaz diffusent plus vite dans un polymère

## Chapitre I

caoutchoutique que dans un polymère vitreux. Toutefois, il y a des exceptions comme le cas du poly(1-triméthylsilyl-1-propyne) (PTMSP) [98], du copolymère 2,2-bistrifluorométhyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole-tetrafluoroéthylène (Téflon AF 2400) [114], ou des polymères à microporosités intrinsèques (PIMs) [112] pour ne citer qu'eux. Pour ces polymères, les coefficients de diffusion de gaz sont plus élevés que ceux des polymères caoutchoutiques. Seul le poly(diméthylsiloxane) PDMS a un coefficient de diffusion aussi élevé.

A partir de la **Figure 53**, plusieurs conclusions peuvent être tirées : Pour le cas des polymères vitreux, l'effet de tamis moléculaire est clairement visible tandis que pour le cas des polymères caoutchoutiques, cette dépendance est faible, mais quand-même visible. Les coefficients de diffusion de gaz des polymères caoutchoutiques sont supérieurs dans le cas de polymères hydrophobes (PDMS) que dans le cas de polymères hydrophiles (PEO). Les polymères vitreux possédant de grands coefficients de diffusion de gaz présentent le même effet de tamis moléculaire que les polymères caoutchoutiques.

La faible dépendance du coefficient de diffusion de gaz en fonction de leur taille pour les polymères caoutchoutiques vient du fait de la grande mobilité de leurs chaînes macromoléculaires car leurs températures de transition vitreuse sont faibles. Pour les polymères vitreux, on remarque qu'il y a une grande dépendance du coefficient de diffusion de gaz en fonction de la taille du gaz. Ceci provient de la faible mobilité de leurs chaînes macromoléculaires car leurs températures de transition vitreuse sont élevées. Cependant, on peut se demander pourquoi certains polymères vitreux possèdent des coefficients de diffusion de gaz supérieurs, voir similaires à ceux des polymères caoutchoutiques.

Les coefficients de diffusion de gaz à travers une couche dense de polymères sont sensibles à plusieurs paramètres qui caractérisent le conditionnement des chaînes macromoléculaires, comme la densité du polymère ou la distance interchaînes déduite des mesures de diffraction des rayons X. Cependant, le paramètre le plus révélateur du conditionnement des chaînes macromoléculaires est le volume libre. Les résultats de diffusion de gaz sont souvent corrélés avec la fraction de volume libre des polymères. Cette corrélation provient des travaux de Fujita [115] qui a fondé son modèle de volume libre sur celui de Cohen et Turnbull. Le modèle de Fujita est basé sur l'hypothèse qu'une molécule ne peut diffuser à travers un système macromoléculaire qu'en effectuant des sauts d'un emplacement à l'autre, et que si les volumes libres atteignent une valeur critique, supérieure au volume du gaz. La probabilité de trouver un tel volume libre est proportionnelle à  $\exp(-B/FFV)$ . Le modèle de Fujita décrit la variation du coefficient de diffusion selon l'équation **30** :

$$D = A_d \exp\left(-\frac{B_d}{FFV}\right) \quad (30)$$

Où  $B_d$  décrit la taille critique du trou de volume libre nécessaire à la diffusion et  $A_d$  dépend de la taille et de la vitesse du gaz. Ce sont des constantes empiriques qui varient selon la nature et la taille du gaz ainsi que selon le polymère étudié. *FFV* (*Fractional Free Volume*) est la fraction de volume libre du système macromoléculaire. Le modèle de Fujita est considéré comme une référence pour décrire la diffusion d'une espèce dans un polymère caoutchoutique, c'est à dire au-delà de sa température de transition vitreuse.

L'ensemble des trous constitue le volume libre. Le volume spécifique molaire (total)  $v$  d'un système macromoléculaire correspond donc à la somme du volume libre molaire  $v_f$  (free volume) et du volume spécifique molaire occupé  $v_o$  à la température de 0 K (ou -273,15 °C) comme décrit selon l'équation **31** :

## Chapitre I

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_f + \mathbf{v}_o \quad (31)$$

Toutefois, la valeur sans dimension de la fraction de volume libre (Fractional Free Volume)  $FFV = V_f = V_{sp}$  ( $V_{sp} = 1/\rho =$  volume spécifique du polymère) est communément utilisée pour caractériser la force d'interaction entre les chaînes « *chain-packing* » ainsi que la quantité d'espace libre disponible pour la diffusion de gaz [116]. La fraction de volume libre donne souvent de meilleures corrélations avec la diffusivité et la perméabilité que le volume libre  $v_f$  [117].

La fraction de volume libre est exprimée par la relation suivante (32) :

$$\mathbf{FFV} = \frac{\mathbf{v} - \mathbf{v}_o}{\mathbf{v}} = \mathbf{1} - \frac{\mathbf{v}_o}{\mathbf{v}} \quad (32)$$

Où  $v$  est le volume spécifique molaire global du polymère amorphe à la température de travail et  $v_o$  est le volume spécifique occupé à la température de 0 K (ou -273,15 °C).

D'un point de vue physique,  $v_o$  correspond au volume total occupé par les seules chaînes macromoléculaires du polymère. Van Krevelen recommande d'utiliser la méthode de contribution de groupes pour estimer  $v_o$  [88]. La méthode contribution de groupe est basée sur les travaux de Bondi [118], qui relie le volume spécifique occupé d'un polymère amorphe à la température de 0 K avec le volume spécifique de Van der Waals des unités répétitives qui forment les chaînes macromoléculaires du polymère. Cette méthode permet de donner une bonne estimation du volume occupé  $v_o$  grâce à la mesure de la densité du polymère (équation 33).

$$\mathbf{v}_o = \mathbf{1,3} \times \mathbf{v}_w \quad (33)$$

Où  $v_w$  est le volume spécifique molaire de Van der Waals de l'unité répétitive du polymère donnée en  $\text{cm}^3/\text{mol}$ .

Le volume spécifique molaire  $v$  peut s'exprimer en fonction de la masse molaire et de la densité du polymère (déterminée expérimentalement), et est donnée en  $\text{cm}^3/\text{mol}$  (équation 34).

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{d}} = \frac{\sum \mathbf{M}_i}{\mathbf{d}} \quad (34)$$

Où  $M_i$  désigne la masse molaire de l'unité répétitive  $i$  en  $\text{g/mol}$ , et  $d$  la densité du polymère en  $\text{g/cm}^3$ .

En combinant les équations, on obtient l'équation de la fraction de volume libre (35) :

$$\mathbf{FFV} = \mathbf{1} - \mathbf{1,3} \times \mathbf{d} \times \frac{\sum \mathbf{v}_w}{\sum \mathbf{M}_i} \quad (35)$$

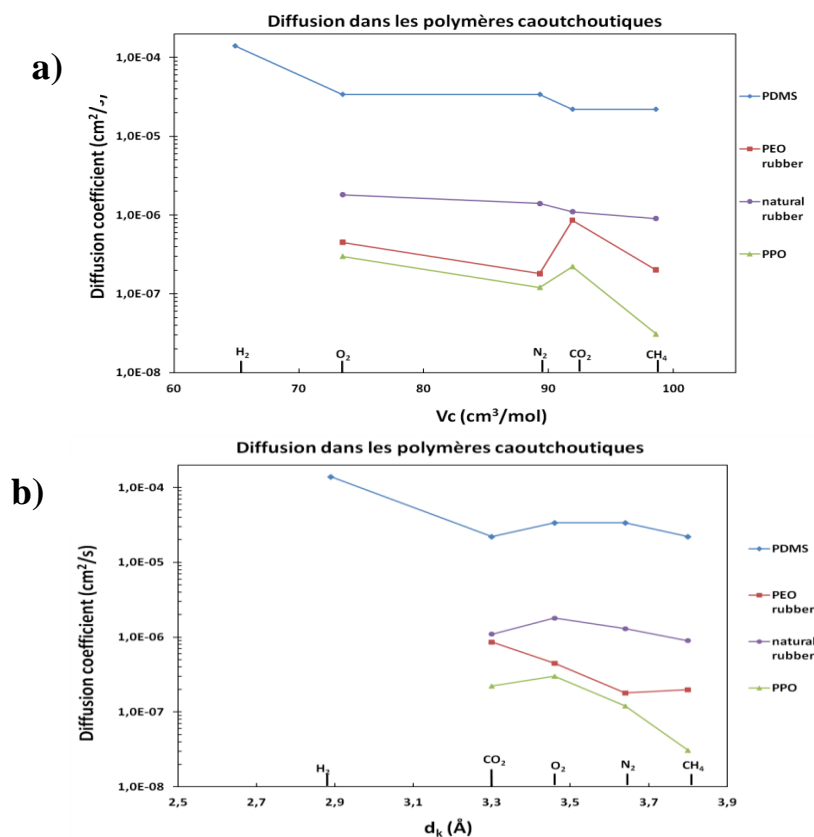
Pour obtenir une bonne estimation de  $v_o$ , chaque molécule d'unité monomérique est décomposée en une somme de groupes structuraux. A chaque groupe structural, est attribuée la valeur du volume de Van der Waals qui lui correspond.

La validité du calcul de FFV par la méthode de contribution de groupes dépend de l'absence de fortes interactions entre les segments des chaînes macromoléculaires, comme les liaisons hydrogène [118].

### II. 6. 3. 4. Diffusion dans les polymères caoutchoutiques

La diffusion de gaz dans les polymères caoutchoutiques est réalisée grâce à la grande fraction de volumes libres. Ces volumes libres sont créés par la grande mobilité coopérative des segments de chaînes des macromolécules et vont subir de grandes fluctuations au sein du système. Cependant, bien que les coefficients de diffusion de gaz soient très sensibles à la fraction de volume libre des polymères, un autre facteur est à prendre en compte. Ce facteur est la force des interactions intramoléculaires entre les chaînes macromoléculaires du système. L'intensité de ces interactions influence la mobilité des segments de chaînes et va donc influencer la fraction de volume libre.

La **Figure 55** (a et b) présente, pour différents polymères caoutchoutiques, les coefficients de diffusion de plusieurs gaz en fonction de leur diamètre cinétique et en fonction de leur volume critique.



**Figure 55:** Coefficients de diffusion dans plusieurs polymères caoutchoutiques, à 35°C sauf pour le caoutchouc naturel à 25°C, en fonction du diamètre cinétique (a) et du volume critique (b) de gaz. Les polymères étudiés sont le PDMS[97], le PEO caoutchoutique et le PEO semi-cristallin [84], Le caoutchouc naturel [119] et le PPO [120]

A l'aide de cette figure, on constate que trois phénomènes sont visibles :

- Le volume critique de gaz est l'échelle la mieux adaptée pour expliquer les résultats de diffusion de gaz dans le cas des polymères hydrophobes comme le poly(diméthylsiloxane) (PDMS) ou le caoutchouc naturel (natural rubber NR) (**Figure 55 b**). En effet, comme nous l'avons déjà abordé, la corrélation entre les coefficients de diffusion de gaz avec leurs volumes critiques n'est applicable que pour des gaz de petites tailles qui présentent peu ou pas d'interaction avec le polymère. Le diamètre cinétique est l'échelle la mieux adaptée pour expliquer les résultats de diffusion de gaz dans le cas des polymères hydrophiles comme l'oxyde de poly(éthylène) et l'oxyde de poly(propylène) (**Figure 55 a**). Ceci s'explique par le fait que le

## Chapitre I

diamètre cinétique de gaz n'est approprié que lorsqu'un polymère présente des interactions avec le CO<sub>2</sub> ou pour les gaz qui ont un diamètre allant de l'hélium au méthane.

- Lorsque la taille des gaz augmente, leurs coefficients de diffusion diminuent.

- Il existe une différence des coefficients de diffusion d'un même gaz en fonction de la nature hydrophile ou hydrophobe des polymères utilisés. On remarque que pour des polymères hydrophobes tels que le poly(diméthylsiloxane) (PDMS) [97] ou le caoutchouc naturel [119], les coefficients de diffusion des gaz sont plus élevés que dans les polymères hydrophiles tels que l'oxyde de polyéthylène (PEO) [84]. Cependant, on remarque que de l'effet de tamis moléculaire est plus marqué pour les polymères possédant des groupements polaires comme le PEO que les polymères non polaires tel que le PDMS ou le NR. Ceci provient des interactions intramoléculaires entre les groupements polaires des segments de chaînes qui donnent au système une grande densité d'énergie de cohésion. Ceci limite la mobilité des segments des chaînes macromoléculaires et donc, diminue leur volume libre [121].

**Tableau 6 :** Valeurs de températures de transition vitreuse et de fractions de volume libre pour quelques polymères caoutchoutiques

Polymère	T <sub>g</sub> (°C)	FFV
PDMS	<b>-123</b>	<b>0,18</b>
NR	<b>-73</b>	<b>0,16</b>
PEO	<b>-51</b>	<b>0,139</b>
PPO	<b>-43</b>	<b>0,16</b>

Au final, il est important d'associer le facteur de volume libre et la mobilité des segments de chaînes (température de transition vitreuse) dans l'étude de la diffusion de gaz pour les polymères caoutchoutiques. En effet, même si un polymère possède un volume libre plus important qu'un autre polymère, ce n'est pas pour autant que les gaz diffuseront plus vite à travers. L'exemple de la comparaison des coefficients de diffusion de gaz entre l'oxyde de polypropylène PPO et l'oxyde de polyéthylène en est la preuve (**tableau 6**).

### II. 6. 3. 5. Diffusion dans les polymères vitreux

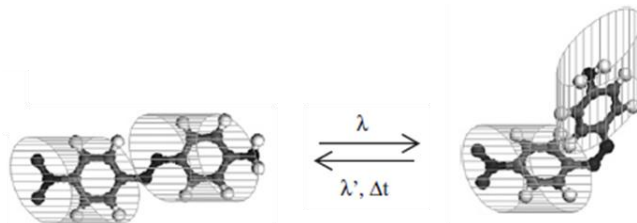
Les polymères vitreux possèdent une mobilité restreinte de leurs segments de chaînes macromoléculaires. La rotation autour de l'axe de la chaîne est limitée. Le mouvement de ces segments de chaînes dans la structure est en grande partie vibratoire. Le réseau macromoléculaire est dans un état « gelé » ou « figé ». Ces polymères possèdent un faible volume libre, comparé aux polymères caoutchoutiques. Toutefois, la diffusion de gaz dans ces polymères est plus complexe que celle de polymères caoutchoutiques. En effet, les effets de relaxation des chaînes macromoléculaires au cours du temps (ou vieillissement physique) modifient la morphologie et l'organisation des chaînes macromoléculaires, ainsi que leurs volumes libres.

La quantification du volume libre dans un polymère vitreux peut être réalisée par plusieurs méthodes. La plus classique est celle de Bondi. Toutefois, celle-ci a été créée pour les polymères caoutchoutiques, et n'est utilisée pour les polymères vitreux que par extension. Il existe d'autres méthodes de quantification du volume libre dans les polymères vitreux. Chacune d'elle repose sur des propriétés physiques différentes et sur des principes de mesures différents [122].

- La spectroscopie de durée de vie du positron (ou PALS) qui étudie le temps de demi-vie de l'ortho-positron après avoir été injecté dans l'échantillon [123,124] :

## Chapitre I

- La chromatographie en phase gazeuse inversée [125]
- RMN du  $^{129}\text{Xe}$ . Cette méthode évalue le déplacement chimique de l'isotope  $^{129}\text{Xe}$  dissous dans le système macromoléculaire. Le déplacement chimique des atomes de  $^{129}\text{Xe}$  dépend de l'interaction de son nuage électronique avec ceux des atomes constitutifs du polymère. Plus cette interaction est forte, et plus la taille de la fraction de volume libre dans lequel le  $^{129}\text{Xe}$  sonde est situé [126].
- L'utilisation de sondes électrochromiques (molécules colorantes de type azo) repose sur la détection par spectroscopie UV de la réorientation des sondes électrochromes, dissoutes dans le système macromoléculaire et ensuite orientée dans un champ électrique [127].
- La méthode de la sonde de spin a été l'une des premières méthodes utilisées pour évaluer le volume libre dans les polymères [127]. Elle est basée sur le principe que la fréquence de rotation de sondes de spin, généralement des radicaux stables de type nitroxyles comme le TEMPO (2,2,6,6 - tétraméthylpipéridine - 1 - oxyle) sensibles au volume libre.
- L'utilisation de sondes photochromiques (azobenzènes ou stilbenes substituées). Dans cette méthode, l'évaluation est basée sur la capacité des molécules sondes à subir une trans - cis isomérisation lorsqu'elles sont soumises à une irradiation (**Figure 56**). Cette isomérisation dépend de la taille de la sonde et de la taille du volume libre dans laquelle elle est située [128].



**Figure II. F. 6 :** Illustration du volume total requis pour la photo-induction de l'isomérisation cis-trans d'une sonde photochromique de type azobenzène. La réaction de retour à l'isomère trans plus stable peut être photo-induite ou induite par la chaleur.

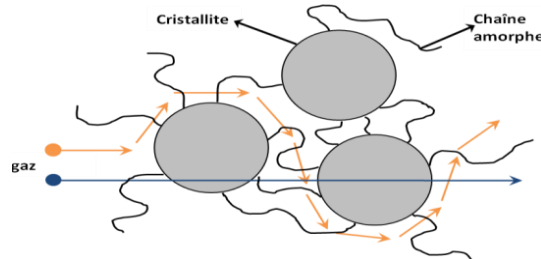
### II. 6. 3. 6. Diffusion dans les polymères semi-cristallins

Les polymères semi-cristallins sont composés de régions contenant des chaînes orientées aléatoirement (régions amorphes) et des régions contenant des chaînes orientées sur un réseau (régions cristallines). La morphologie complexe, des polymères semi-cristallins, présente des hétérogénéités de dimensions nanométriques. La plupart des modèles actuels est basé sur le modèle de doubles phases de Michaels. Ses travaux [129], ont permis de montrer que la diffusion de gaz n'est pas corrélée au taux de cristallinité du polymère car la diffusion de gaz dans les polymères semi-cristallins se réalise en considérant ces polymères comme homogènes et isotropes (à l'échelle macroscopique). On a vu dans la partie « solubilité » que les gaz ne peuvent pas pénétrer dans les cristallites. Ceci induit une diffusion de gaz plus faible dans les polymères semi-cristallins que dans les polymères amorphes. Les régions cristallines ont deux effets négatifs sur la diffusion de gaz [119]. Le premier est que la diffusivité décroît avec l'augmentation du taux de cristallinité car la phase cristalline est totalement imperméable à la diffusion. Le deuxième est que les zones cristallines vont diminuer la mobilité des chaînes amorphes (plus ou moins partiellement engagées dans des zones cristallines). Les mouvements de translations et de rotations des chaînes macromoléculaires permettant la création et le déplacement des microvides s'en trouvent réduits, d'où une diffusivité plus faible dans la phase amorphe.

En effet, Michaels et al. [129] ont proposé un modèle qui considère que la diffusion d'un gaz dans un polymère semi-cristallin se réalise à travers les volumes libres des parties amorphes du

## Chapitre I

système macromoléculaire (dans le cas de polymères sphérolithiques). Pour comprendre ce qu'il se passe, il faut savoir que dans les polymères semi-cristallins, seule une fraction des macromolécules du système vont cristalliser, le reste des macromolécules du système étant dans un état désordonné amorphe. Les zones cristallines vont représenter une barrière à la diffusion du gaz (**Figure 57**). Ceci engendre un allongement du parcours du gaz dans le système. Ceci induit une augmentation de la densité du polymère et en réduit sa perméabilité au gaz. On peut assimiler ces polymères à des composés hétérogènes, avec deux phases distinctes : la phase amorphe et la phase cristalline.



**Figure 57** : Représentation de l'effet barrière des zones cristallines dans un polymère semi-cristallin

Dans le modèle de Michaels et al, la morphologie des cristallites, ainsi que le facteur d'immobilisation est prise en compte. Ainsi, Michaels et al ont proposé l'équation suivante (36) :

$$D = \frac{D_a}{\tau\beta} \text{ avec } \tau, \beta > 1 \quad (36)$$

Où  $\tau$  représente le facteur de tortuosité, qui est un facteur géométrique. Les cristallites sont considérées comme des obstacles tortueux qui vont imposer un allongement du chemin de diffusion des molécules de gaz, du fait de leur imperméabilité (**Figure 57**). Ce facteur est d'autant plus important que la taille du gaz augmente.

$\beta$  représente le facteur d'immobilisation des chaînes macromoléculaires. Il traduit une diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires de la phase amorphe aux abords des cristallites. Celles-ci vont jouer le rôle de point de réticulation (gêne de la relaxation des zones amorphes). Cette réduction de la mobilité des chaînes va entraîner une diminution de la diffusion du gaz, qui sera d'autant plus marquée que la taille du gaz augmentera.

Ce terme  $\beta$  dépend beaucoup de la température, et augmente l'énergie d'activation de diffusion. Ceci est vrai pour les polymères semi-cristallins caoutchoutiques.

Dans les polymères semi-cristallins vitreux, les chaînes macromoléculaires sont déjà immobilisées, donc la présence des cristallites n'entraîne pas d'immobilisation supplémentaire. Seul le terme de tortuosité est pris en compte [130].

### II. 6. 3. 7. Diffusion des mélanges de polymères

La diffusion et le transport de gaz à travers les mélanges de polymères dépend de la composition, de la miscibilité et de la morphologie. Les mélanges peuvent être, soit hétérogènes, soit homogènes. Dans les mélanges homogènes, le processus de diffusion est influencé par l'interaction entre les polymères constitutifs [131] alors que pour les mélanges hétérogènes, les phénomènes interraciaux et la nature caoutchoutique ou vitreuse des différentes phases est importante [132]. Toutefois, la plupart des mélanges de polymères sont hétérogènes et la perméabilité est dépendante du degré d'hétérogénéité du système [133]. Pour obtenir de bonnes

## Chapitre I

propriétés de perméation, il faut contrôler la séparation de phases et la rendre la plus fine possible (de l'ordre du micromètre). La nature et le type de polymères utilisés sont donc très importants.

On peut citer comme exemple les travaux de Reijerkerk et al [134,135], qui utilisent des copolymères à blocs avec une partie cristalline (polyamide de type nylon 6 ou 12) et une partie souple (polyéthers). Pour la séparation de gaz, la partie cristalline (hard segments) fournit aux systèmes une stabilité mécanique, tandis que la partie souple (soft segment) permet le transport de gaz.

### II. 6. 3. 8. Effet de la réticulation sur la diffusion

Le coefficient de diffusion décroît également dans les polymères amorphes avec l'augmentation du taux de réticulation [136]. Par analogie avec les polymères cristallins, les liaisons chimiques pontantes entre chaînes macromoléculaires réduisent la mobilité des portions de chaînes entre les nœuds chimiques. Cela rend les déplacements des microvides plus difficiles. Le coefficient de diffusion de gaz diminue et devient encore plus dépendant de la géométrie et de la taille des diffusants.

### II. 6. 3. 9. L'effet de la température sur la diffusion et du volume libre

A l'inverse de la solubilité, la diffusion est un processus thermiquement activé. Le coefficient de diffusion est dépendant de la température de travail. Cette énergie d'activation dépend de la facilité avec laquelle les segments des chaînes macromoléculaires peuvent se mouvoir. Une augmentation de la température de travail sur un polymère déjà à l'état caoutchoutique entraîne une augmentation de la mobilité des segments de chaînes macromoléculaires. Ceci favorise et augmente la création de volume libre, et donc augmente la diffusion.

Si on applique le même raisonnement pour un polymère à l'état vitreux à la température de travail, ceci va augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires en libérant les degrés de liberté des segments des chaînes macromoléculaires. Les transitions thermiques du polymère (fusion et transition vitreuse) interviennent de façon très importante sur l'évolution du coefficient de diffusion. Entre ces transitions, son expression en fonction de la température suit expérimentalement la loi d'Arrhenius [137], donné par l'équation 37 :

$$D = D_o \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (37)$$

Où  $D_o$  est le facteur pré exponentiel et  $E_d$  est l'énergie d'activation de la diffusion. Des études portant sur l'effet de la température pendant le transport de gaz à travers une membrane ont montré que l'énergie d'activation est dépendante de la taille du gaz et non pas de sa masse [103,137].

### II. 6. 3. 10. Effet des liaisons hydrogène

L'augmentation du degré de polarité, ainsi que l'augmentation du degré de liaisons hydrogène du système macromoléculaire, engendre une augmentation des interactions entre les chaînes. L'augmentation des interactions interchaînes va avoir comme conséquence une augmentation de la température de transition vitreuse ainsi qu'une augmentation de la densité du système, entraînant l'apparition d'un degré de cristallinité du système. Ces effets vont diminuer la diffusion des gaz car la diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires engendre une diminution



## Chapitre I

de la fraction de volume libre et donc une diminution des coefficients de diffusion des gaz. Cette diminution est plus marquée pour les gaz polaires comme le CO<sub>2</sub> que pour les gaz non polaires.

### II. 6. 3. 11. Influence de la concentration et de la pression en gaz

Comme l'on vient de voir dans les parties précédentes, lorsque l'on travaille à de faibles pressions, la solubilité du gaz à l'intérieur du polymère suit la loi de Henry ou le double mode de sorption. Ceci permet de se mettre dans les conditions d'utilisation des lois de Fick. Cependant, lorsque l'on augmente la concentration du gaz dans le polymère, on observe des déviations et la sorption de gaz ne se fait plus par le mode de Henry ou par le double mode de sorption mais plutôt par le mode de Flory-Huggins.

Dans de nombreux systèmes polymère/gaz, le coefficient de diffusion varie très légèrement en fonction de la concentration du gaz [138]. Pour conserver cette indépendance, les études de transport de gaz se font à des pressions inférieures à 1 bar.

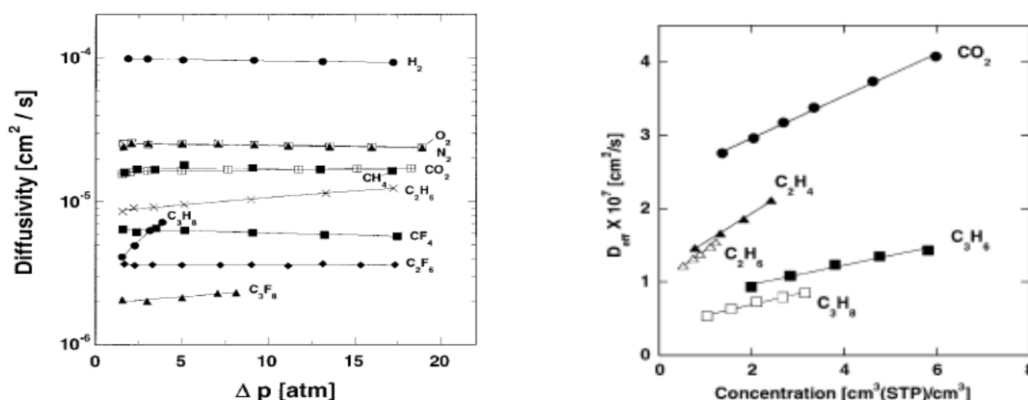
La variation du coefficient de diffusion avec la concentration en gaz se retrouve pour le cas de gaz condensables. Pour le cas de gaz non condensables, cet effet est peu observable du fait des faibles concentrations de ces gaz au sein des polymères. Les interactions gaz/gaz et gaz/polymère sont négligeables vis-à-vis des interactions gaz/polymère. De plus, une augmentation de leur concentration au sein du polymère ne perturbe pas les interactions entre les chaînes macromoléculaires et n'engendre pas de modification de la diffusion.

Pour le cas des gaz polaires comme le CO<sub>2</sub>, ils vont avoir tendance à créer des interactions avec les segments polaires des chaînes macromoléculaires du polymère. Ceci est d'autant plus vrai pour les polymères polaires hydrophiles. Plus leur concentration au sein du polymère augmente, plus les interactions gaz-gaz et gaz-polymère vont augmenter et plus les interactions polymère-polymère vont diminuer. De ce fait, leur mode de sorption va évoluer du mode de Henry ou du double mode de sorption (selon la nature du polymère) vers le mode de Flory-Huggins. Au final, le système va gonfler et pour une certaine concentration en gaz polaire critique, les interactions entre chaînes macromoléculaires vont être nulles. A ce stade là, les chaînes vont être solubilisées.

Pour les gaz peu condensables et peu ou pas polaires comme He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>, le coefficient de diffusion est quasi constant lorsque la pression en gaz (concentration) augmente. Ceci est valable pour la plupart des polymères à caractères caoutchoutiques. Pour le cas du CO<sub>2</sub>, qui est un gaz condensable et polaire, le coefficient de diffusion peut rester constant ou augmenté en fonction de l'accroissement de la pression (concentration) en gaz. Cela dépend du caractère hydrophile ou hydrophobe du polymère.

Pour le cas d'un polymère hydrophobe comme le PDMS, les interactions CO<sub>2</sub>-polymère sont faibles. Ceci induit une diffusion quasi constante lorsqu'on augmente la pression du CO<sub>2</sub> [97], (**Figure 58**).

## Chapitre I



**Figure 58** : Pour le cas d'un polymère hydrophile, le coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> va augmenter quand la pression (ou la concentration) en gaz augmente.

C'est le cas de l'oxyde de poly(éthylène) PEO, qui est un polymère hydrophile. Ceci est dû aux interactions CO<sub>2</sub>-polymère qui ne sont plus négligeables et deviennent prépondérantes sur les interactions polymère-polymère. De plus, la concentration en CO<sub>2</sub> au sein de ce polymère est plus importante que les gaz non condensables, et augmente lorsque la pression (concentration) en gaz augmente [84]. Ceci a pour effet de casser les interactions polymère-polymère et donc de dissoudre localement les chaînes macromoléculaires et d'en augmenter la mobilité. Ce phénomène est appelé plastification, et a pour conséquence que le coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> montre une dépendance à la concentration en gaz. Dans ce cas là, le coefficient de diffusion ne suit plus les lois de Fick.

La plastification engendre une augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires, qui entraîne une diminution de la température de transition vitreuse du polymère. Au final, la fraction de volume libre du système macromoléculaire va donc augmenter, entraînant l'augmentation de la vitesse de diffusion de gaz dans le polymère. Le coefficient de diffusion est alors dépendant de cette concentration et l'équation 27 devient l'équation 38 : [104,139]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial(D(C) \partial C)}{\partial x^2} \quad (38)$$

Pour des systèmes où la concentration en gaz condensable est faible, la dépendance du coefficient de diffusion avec la concentration du gaz est donnée par l'équation 39 suivante :

$$D(C) = \bar{D} = D(0)(1 + \beta C) \quad (39)$$

Où  $D(0)$  est le coefficient de diffusion initial (quand la concentration en gaz tend vers zéro).  $\beta$  est un paramètre thermo-dépendant qui caractérise la dépendance du système à la plastification. Dans le cas où  $\beta$  est égal à zéro, cette équation correspond au cas où le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration en gaz.

Pour les systèmes où la dépendance est plus prononcée (cas où l'on a de fortes concentrations de gaz solubilisés dans le polymère et de fortes interactions entre le polymère et le gaz), le coefficient de diffusion  $D$  est exprimé par l'équation exponentielle 40 suivante :

$$D(C) = D(0)exp(\beta C) \quad (40)$$

## Chapitre I

L'effet de la pression sur la diffusion est identique à l'effet de la pression sur la concentration pour le cas de gaz condensables. Pour le cas de gaz non condensables, il y a une divergence avec l'effet de la concentration. L'augmentation de la concentration en gaz non condensable ne modifie pas les interactions polymère-polymère. Cependant, on va observer une compression du système macromoléculaire par effet de la pression hydrostatique de la pression du gaz. Ceci va comprimer le volume libre du système, en limitant la mobilité des chaînes macromoléculaires. La diffusion du gaz s'en trouve limitée [97].

### II. 6. 3. 12. Conclusions

En général, l'étape de diffusion est le facteur limitant dans le transfert de matière. Ce paramètre est lié aux mouvements des molécules de gaz, à la mobilité des segments de chaînes macromoléculaires du polymère et au volume libre de celui-ci. Donc la nature du polymère utilisée va conditionner les propriétés diffusionnelles des gaz. Le **tableau 8** ci-dessous résume les différents paramètres influençant les propriétés de transports entre un polymère caoutchoutique ou vitreux vis-à-vis de gaz non condensable et condensable

**Tableau 8 :** mécanismes de transport de gaz non condensable et condensable avec un polymère caoutchoutique ou vitreux

	Gaz non condensable: H <sub>2</sub> , He, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	Gaz condensable: CO <sub>2</sub>
Polymère caoutchoutique T > T <sub>g</sub>	Diffusion de Fick (quelque soit la pression)	Diffusion de Fick pour de faible pression
	Coefficient D constant en fonction de la pression: $D = D_0$	Coefficient D constant pour de faible pression: $D = D_0$
	$E_D$ est constant	Diffusion non-fickienne pour de haute pression: $D = f(C)$ (dépendance exponentielle)
	Mode de Sorption de Henry	$E_D$ est constant pour le cas de faible pression
	Coefficient S constant en fonction de la pression: $S = k_D$	$E_D$ est fonction de la concentration et de la température pour de haute pression
	Coefficient S constant, ou augmentent légèrement quand la température augmente	Mode de Sorption de Henry, pour de faible pression (concentration)
	Perméabilité diminue légèrement quand la pression augmente (effet de la pression hydrostatique du gaz)	Coefficient S constant et indépendant de la pression (concentration): $S = k_D$ (cas de faible pression)
		Sorption selon le mode de Flory-Huggins, pour le cas de haute pression (concentration)
		Coefficient S augmente en fonction de la pression (concentration)
		Coefficient S diminue quand la température augmente
Perméabilité constante, ou diminue légèrement (effet de la pression hydrostatique) en fonction de la température	Perméabilité augmente quand la pression augmente (effet de la plastification des chaînes macromoléculaires)	
Expression de la perméabilité est: $P = DS$	Pour le cas de faible pression, $P = DS$ Pour le cas de haute pression, S et D sont dépendant de la pression (concentration)	
Polymère vitreux T < T <sub>g</sub>	Diffusion de Fick (quelque soit la pression)	Diffusion de Fick pour de faible pression
	Coefficient de diffusion constant ou variable en fonction de la pression	Coefficient de diffusion constant pour de faible pression: $D = D_0$
	Pour ce cas là, la variation de la diffusion provient de l'histoire thermique du matériau ainsi que de son temps d'utilisation (phénomène de relaxation des chaînes macromoléculaires)	Diffusion anormale et non-fickienne pour de haute pression: $D = f(C)$ (dépendance exponentielle)
	Double mode de sorption	Mode sorption complexe pour le cas des hautes pressions du gonflement de la matrice polymérique et effet de plastification des chaînes macromoléculaires
	Coefficient de solubilité diminue quand la température augmente (passage de l'état vitreux à caoutchoutique)	Coefficient de solubilité diminue quand la température augmente (passage de l'état vitreux à caoutchoutique)
	Perméabilité légèrement dépendant de la variation des paramètres S et D en fonction de la pression et de "l'histoire" du matériau	Perméabilité fortement dépendant de la variation des paramètres S et D en fonction de la pression et de "l'histoire" du matériau
	$P = k_D D (1 + ((C'_{pb}/k_D + D_D/D_T)/(1 + bp)))$	$P = (D_0/bp) \{ \exp \{ k_D bp (1 + ((C'_{pb}/k_D + D_D/D_T)/(1 + bp))) \} \}$

La diffusion est le paramètre le plus sensible à la température en comparaison avec la solubilité et la perméabilité. Toutefois, c'est un phénomène complexe qui dépend fortement de la

## Chapitre I

concentration locale en solvant dans le film polymère et donc du degré de gonflement de ce dernier. Dans ce cas-là, le coefficient de diffusion varie entre l'amont et l'aval du film polymère. Dans notre cas, l'interprétation des coefficients de diffusion de gaz dans une couche dense de polymère, se fera en émettant les hypothèses simplificatrices suivantes :

- le système macromoléculaire être isotrope,
- la couche de polymère est considérée comme symétrique,
- le changement de dimensions de la couche macromoléculaire durant la sorption est considéré comme négligeable,
- la diffusion dans la couche macromoléculaire est supposée unidirectionnelle,
- la diffusion est constante et se fait conformément aux lois de Fick,
- l'isotherme de sorption obéit à la loi de Henry ou au double mode de sorption.

### II. 7. La sélectivité

Le but d'une membrane est de séparer un mélange de gaz. Cette opération est réalisée car certains gaz sont plus perméables que d'autres. L'habilité d'une membrane à base de polymère à être plus perméable à un gaz A qu'à un gaz B est caractérisé par le terme de sélectivité idéale, notée  $\alpha_{A/B}$ . Ce terme est caractérisé par le ratio des perméabilités de ces deux gaz pris séparément (équation 41).

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \left[ \frac{S_A}{S_B} \right] \times \left[ \frac{D_A}{D_B} \right] \quad (41)$$

Où,  $S_A/S_B$  est le ratio des coefficients de sélectivité et est appelé la sélectivité par solubilité et  $D_A/D_B$  est la sélectivité par diffusivité ou mobilité [140].

La solubilité d'un gaz dans un système macromoléculaire augmente lorsque sa condensabilité, caractérisée par sa température critique par exemple, augmente. La sélectivité par solubilité augmente lorsque la différence de condensabilité entre deux gaz augmente. Inversement, la diffusion d'un gaz dans un polymère augmente lorsque sa taille, caractérisée par son volume critique par exemple, augmente. La sélectivité par diffusion augmente lorsque la taille entre deux gaz augmente. Cependant, il existe un compromis entre la sélectivité par solubilité et la sélectivité par diffusion, où la sélectivité globale dépend des grandeurs relatives de ces deux termes.

Par conséquent, pour les polymères caoutchoutiques, l'ensemble des sélectivités entre deux gaz est gouverné par la différence des solubilités des gaz ( $S_A/S_B \gg 1$  et  $D_A/D_B < 1$ ). Pour les polymères vitreux, l'ensemble des sélectivités entre deux gaz est gouverné par la différence des diffusions des gaz ( $D_A/D_B \gg 1$  et  $S_A/S_B < 1$ ).

Cependant, pour les polymères vitreux possédant une grande fraction de volume libre, la sélectivité entre deux gaz est gouvernée par la différence des solubilités ou par la différence des diffusions, ou les deux. Cela dépend des couples de gaz et du fait que les deux gaz ont des tailles et des condensabilités proches ( $D_A/D_B > 1$  et  $S_A/S_B > 1$ ).

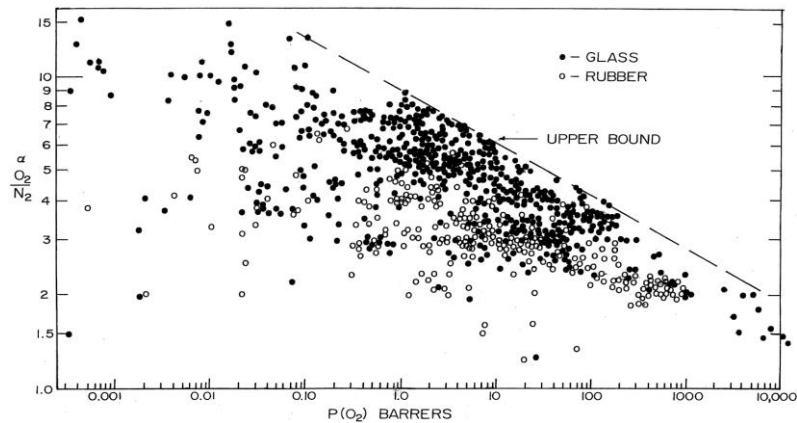
Pour le cas où la taille et la condensabilité entre les deux gaz sont éloignées, la sélectivité entre les deux gaz est gouvernée par la différence des solubilités des gaz ( $S_A/S_B \gg 1$  et  $D_A/D_B \ll 1$ ). Pour le cas où la taille des deux gaz est proche et leur condensabilité éloignée, la sélectivité est gouvernée par la différence des solubilités et des diffusions ( $D_A/D_B > 1$  et  $S_A/S_B > 1$ ).

Pour le cas où la taille des deux gaz est éloignée et leur condensabilité proche, la sélectivité est gouvernée par la différence des diffusions ( $D_A/D_B \gg 1$  et  $S_A/S_B < 1$ ). Pour justifier ces résultats, on peut prendre comme exemple le cas des polymères à microporosité intrinsèque (PIMs) [112].

## II. 8. Relation perméabilité/perméabilité et structure/propriété

L'élaboration de membranes organiques semi-perméables et leur utilisation pour la séparation gazeuse ont été envisagées à partir de polymères de structures très variées. Si les polymères les plus étudiés sont les polymères vitreux, les élastomères présentent aussi un grand intérêt. Les polymères vitreux ont, en général, une bonne sélectivité, mais leur perméabilité est souvent insuffisante, alors que les élastomères ont une bonne perméabilité, mais sont moins sélectifs [42,142]. De manière générale, il a été constaté qu'il existe une relation inverse entre sélectivité et perméabilité : meilleure est la sélectivité, plus faible est la perméabilité.

Le facteur de séparation entre un gaz A et un gaz B augmente généralement lorsque la perméabilité du gaz le plus perméable diminue. Cette relation de compromis est représentée par une relation où le facteur de séparation (en ordonnée) est relié à la perméabilité (en abscisse) du gaz le plus perméable (**Figure 59**). Les coordonnées de chaque point sont placées sur des échelles logarithmiques.



**Figure 59 :** "Limite supérieure" hypothétique pour la relation entre la sélectivité et la perméabilité pour le couple de gaz O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, pour divers polymères caoutchouteux et vitreux [142]. Unités des coefficients de perméabilité P(O<sub>2</sub>) x 10<sup>10</sup> : (cm<sup>3</sup>(STP).cm)/(s.cmHg.cm<sup>2</sup>). T °C: 20-40 ° C.

Cette relation de compromis donne une limite aux résultats à obtenir et permet de situer ces travaux avec ceux de la littérature. Les paramètres clés pour la séparation de gaz sont la perméabilité d'un gaz A du mélange de gaz A et B et le facteur de séparation. Il a été reconnu que ces deux paramètres sont reliés ensemble par un jeu de compromis. On peut retenir qu'un polymère qui a une faible perméabilité en gaz a une grande sélectivité vis-vis de ces gaz : c'est le cas des polymères vitreux. A l'inverse, un polymère qui a une grande perméabilité en gaz, a une faible sélectivité vis-à-vis de ces gaz : c'est le cas des polymères caoutchoutiques.

Cependant, le résultat souhaité pour dépasser cette relation est un facteur de séparation entre les gaz A et B le plus élevé possible. Ce facteur doit être combiné à une forte perméabilité en gaz [143,144].

Ainsi, il faut retenir qu'un système membranaire à base de polymères adapté à la séparation de gaz, doit posséder une haute sélectivité en gaz pour améliorer le mieux possible le degré de séparation, et une haute perméabilité en gaz pour réduire la surface du système membranaire. La finalité est de rendre le système membranaire compact et d'en diminuer son coût de production.

# Bibliographie :

- [1] M. Mulder, *Basic principles of Membrane technology*, **1997**, 2<sup>nd</sup> Ed.
- [2] A. Julbe, J. D. F. Ramsay, *Methods for the characterisation of porous structure in membrane materials*, in A. J. Burggraaf, L. Cot Eds. : *Fundamentals of inorganic membrane science and technology* ; Elsevier, **1996**, Vol.4.
- [3] Electro-surface properties of poly(ethylene terephthalate) track membranes, V. V. Berezkin, V. I. Volkov, O. A. Kiseleva, N. V. Mitrofanova, V. D. Sobolev, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2003**, 104, 325-331.
- [4] The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium, R. C. Furneaux et al. *Nature*, **1989**, 337, 147-149.
- [5] Terminology for membranes and membrane processes, W. J. Koros, Y. H. Ma, T. Shimidzu, *Pure and Applied Chemistry*, **1996**, 68, 1479–1489.
- [6] J. Karger, D.M. Ruthven, *Diffusion in zeolites and other microporous solids*, John Wiley & Sons Inc., New York, **1992**.
- [7] Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, S. Loeb, S. Sourirajan, *Advances in Chemistry Series*, **1962**, 38, 117.
- [8] Microporous anisotropic phase inversion membranes from bisphenol-A polycarbonate: study of a ternary system, M. Di Luccio, R. Nobrega, C. P. Borges, *Polymer*, **2000**, 41, 4309-4315.
- [9] Self-Supporting, Double Stimuli-Responsive Porous Membranes From Polystyrene-block-poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) Diblock Copolymers, Felix Schacher, M. Ulbricht, A. H. E. Müller, *Advanced Functional Materials*, **2009**, 19, 1040–1045.
- [10] Future directions of membrane gas separation technology, R. W. Baker, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2002**, 41, 1393-1411.
- [11] Facilitated transport of CO<sub>2</sub> in novel PVAm/PVA blend membrane, L. Deng, T.-J. Kim, M.-B. Hägg, *Journal of Membrane Science*, **2009**, 340, 154–163.
- [12] Preparation and Characterization of Sol-Gel Derived. SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-PDMS Composite Films, B. Sea, K.-H. Lee *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, Vol. 22, No. 12.
- [13] Sol-Gel Derived Nanocomposites and Nanoporous Oxide Powders and Related Coatings for the Reversible Chemisorption of Hydrogen Sulfide, R.L. Goswamee, F. Bosc, D. Cot, A. El Mansouri, M. Lopez, F. Morato, A. Ayrat, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2004**, 29, 97-105.
- [14] Physical aging of ultrathin glassy polymer films tracked by gas permeability, B. W. Rowe, B. D. Freeman, D. R. Paul, *Polymer*, **2009**, 50, 5565–5575.
- [15] Post-synthesis defect abatement of inorganic membranes for gas separation, W.V. Chiu, I.-S. Park, K. Shqau, J.C. White, M.C. Schillo, W.S.W. Hoa, P.K. Dutta, H. Verweij, *Journal of Membrane Science*, **2011**, 377, 182– 190.
- [16] Silica-Treated Ceramic Substrates for Formation of Polymer-Ceramic Composite Membranes, M. Moaddeb, W. J. Koros, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1995**, 34, 263-274.
- [17] CO<sub>2</sub>-philic polymer membrane with high separation performance, W. Yave, A. Car, S. S. Funari, S. P. Nunes, K.-V. Peinemann, *Macromolecules*, **2010**, 43, 326–333.
- [18] Gas separation transport modeling for PDMS coatings on PEI-PEG IPN Membranes, M. M. Dal-Cin, K. Darcovich, S. Saimani, A. Kumar, *Journal of Membrane Science*, **2010**, 361, 176–181.
- [19] Pd/ceramic hollow fibers for H<sub>2</sub> separation, X.L. Pan, N. Stroh, H. Brunner, G.X. Xiong, S.S. Sheng, *Separation and Purification Technology*, **2003**, 32, 265-270.
- [20] Swelling behavior and gas permeation performance of PVAm/PVA blend FSC membrane, L. Deng, May-Britt Hägg, *Journal of Membrane Science*, **2010**, 363, 295-301.
- [21] Microstructural Optimization of a Zeolite Membrane for Organic Vapor Separation, Z. Lai, G. Bonilla, I. Diaz, J. G. Nery, K. Sujaoti, M.A. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R.W. Thompson, M. Tsapatsis, D.G. Vlachos, *Science*, **2003**, 100, 456.
- [22] Rapid synthesis of silicalite-1 seeds by microwave assisted hydrothermal treatment, J. Motuzas, A. Julbe, R.D. Noble, C. Guizard, Z.J. Beresnevicius, D. Cot, *Mesoporous and Microporous Materials*, **2005**, 80, 73 (2005).

## Chapitre I

- [23] Alumina-supported SAPO-34 membranes for CO, M. A. Carreon, S. Li, J. L. Falconer, R. D. Noble, *Journal of American Chemical Society*, **2008**, 130, 5412–5413.
- [24] Hybrid membrane materials comprising organic polymers with rigid dispersed phases, T. T. Moore, R. Mahajan, D.Q. Vu, W.J. Koros, *AIChE Journal*, **2004**, 50, 311–321.
- [25] G. J. van Amerongen, *Rubber Chemical Technology*, **1955**, 28, 821–832.
- [26] Diffusion in elastomers, G.J. van Amerongen, *Rubber Chemical Technology*, **1964**, 37, 1065–1152.
- [27] Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials Synthesized Via Sol-Gel Chemistry, C. Sanchez, F. Ribot, *New journal of chemistry*, **1994**, 18, 1000-1047
- [28] ORMOCERs (organic-inorganic hybrid copolymers)-zeolite Beta (BEA) nanocomposite membranes for gas separation applications, S. M. Kumbar, T. Selvam, C. Gellermann, *Journal of Membrane Science*, **2010**, 347, 132–140.
- [29] CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> permeation in high zeolite 4A loading mixed matrix membranes R. T. Adams et al., *Journal of Membrane Science*, **2011**, 367, 197–203
- [30] Asymmetric Matrimid®/[Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>] mixed-matrix membranes for gas separations, S. Basu, A. Cano-Odena, I. F. J. Vankelecom, *Journal of Membrane Science*, **2010**, 362, 478–487
- [31] Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, T.-S. Chung, L. Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja, et al., *Progress in Polymer Science*, **2007**, 32, 483–507
- [32] Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation, H. Cong, M. Radosz, B. F. Towler, Y. Shen, *Separation and Purification Technology*, **2007**, 55, 281–291
- [33] Hybrid films of poly(ethylene oxide-b-amide-6) containing sol-gel silicon or titanium oxide as inorganic fillers: effect of morphology and mechanical properties on gas permeability, R. A. Zoppi, S. das Neves, S. P. Nunes, *Polymer*, **2000**, 41, 5461–547
- [34] Gas separation properties of hybrid imide-siloxane copolymers with various silica contents, M. Smaihi, J.-C. Schrotter, C. Lesimple, I. Prevost, C. Guizard, *Journal of Membrane Science*, **1999**, 161, 157-170.
- [35] Organic-inorganic hybrid silica membranes with controlled silica network size: Preparation and gas permeation characteristics, M. Kanezashi, K. Yada, T. Yoshioka, T. Tsuru, *Journal of Membrane Science*, **2010**, 348, 310–318
- [36] Liquidlike poly(ethylene glycol) supported in the organic-inorganic matrix for CO<sub>2</sub> removal, J. Xia, S. Liu, C. H. Lau, and T.-S. Chung, *Macromolecules*, **2011**, 44, 5268–5280
- [37] Aminosilane Cross-linked PEG/PEPEG/PPEPG Membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Separation, H. Cong, B. Yu, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2010**, 49, 9363–9369
- [38] In situ fabrication of cross-linked PEO/silica reverse-selective membranes for hydrogen purification, L. Shao, T. S. Chung, *International journal of hydrogen energy*, **2009**, 34, 6492 – 6504
- [39] Tubular ceramic-supported sol-gel silica-based membranes for flue gas carbon dioxide capture and sequestration, G. Xomeritakisa, C.Y. Tsai, Y.B. Jiang, C.J. Brinker, *Journal of Membrane Science*, **2009**, 341, 30–36.
- [40] Tailoring the separation behavior of hybrid organosilica membranes by adjusting the structure of the organic bridging group, H. L. Castricum, G. G. Paradis, M. C. Mittelmeijer-Hazelege, R. Kreiter, J. F. Vente, J. E. ten Elshof, *Advanced Functional Materials*, **2011**, 21, 2319–2329
- [41] Membrane gas separation. A review / State of the art, P. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **2009**, 48, 4638-4663
- [42] Polymers for gas separations: the next decade, S. A. Stern, *Journal of Membrane Science*, **1994**, 94, 1-65
- [43] On the law of the diffusion of gases, T. Graham, *Journal of Membrane Science*, **1995**, 100, 17-21
- [44] Studies in gas permeability and membrane gas separation in the Soviet Union, Y. P. Yampolskii, V. V. Volkov, *Journal of Membrane Science*, **1991**, 64, 191-228
- [45] On the penetrativeness of fluids, J. K. Mitchell, *Journal of Membrane Science* **1995**, 100, 11–16
- [46] S. Von Wroblewski, *Annual Review of Physical Chemistry*, **1879**, 8, 29–52
- [47] A. Fick, *Annual Review of Physical Chemistry*, **1855**, 94, 59–86
- [48] T. Graham, *Philosophical Magazine*, **1866**, 32, 401–420
- [49] The solution-diffusion model: a review J. G. Wijmans, R. W. Baker, *Journal of Membrane Science*, **1995**, 107, 1-21



## Chapitre I

- [50] Gas permeation through a glassy polymer membrane: chemical potential gradient or dual mobility mode, M. A. Islam, H. Buschatz, *Chemical Engineering Science*, **2002**, 57, 2089-2099
- [51] Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass transition, D. Turnbull, M. H. Cohen, *The Journal of Chemical Physics*, **1961**, 34, 120-124
- [52] On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass forming liquids, G. Adam, J. H. Gibbs, *Journal of Chemical Physics*, **1965**, 43, 139-146
- [53] C. A. Kumins, T. K. Kwei, Free volume and other theories, in : J. Crank, G. Park (Eds), *Diffusion in Polymers*, 1st ed., Academic Press, New York, **1968**, pp 107-140
- [54] Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space, A. K. Doolittle, *Journal of Applied Physics*, **1951**, 22, 1471
- [55] Molecular transport in liquid and glasses, M.H. Cohen and D. Turnbull, *The Journal of Chemical Physics*, **1959**, 31, 1164
- [56] The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids, M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry, *Journal of American Chemical Society*, **1955**, 77, 3701–3707
- [57] Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review, M. H. Klopffer, B. Flaconnèche, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, **2001**, 56 (3), 223-244
- [58] Thermodynamic interactions in rubbery polymer/gas systems, Y. Kamiya, Y. Naito, K. Mizoguchi, K. Terada, G.A. Mortimer, *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, 1997, 35, 1049–1053
- [59] Pure and mixed gas acetone/nitrogen permeation properties of polydimethylsiloxane [PDMS], A. Singh, B. D. Freeman, I. Pinnau, *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, **1998**, 32, 289-301
- [60] J. A. Barrie, « Water in polymers », in J. Crank and G. S. Park (Eds), *Diffusion in Polymers*, Academic Press, New York, NY, USA, (**1968**), 259-314
- [61] Sorption and diffusion of ethanol vapor in polybutadiene/acrylonitrile, polybutadiene/styrene and polybutadiene based polyurethanes, Y. Yang, Y. Huang, D. Wang, H. liu, C. Hu, *European Polymer Journal*, **2004**, 40, 855-863
- [62] J. P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press : Ithaca, NY, **1953**
- [63] Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane), T. C. Merkel, V. I. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman, I. Pinnau, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2000**, 38, 415-434
- [64] The permeability of different rubber to gases and its relation to diffusivity and solubility, G. J. van Amerongen, *Journal of Applied Physics*, **1947**, 17, 972-85
- [65] The Selective Permeation of Gases Through Polymers, S. A. Stern, H. L. Frisch, *Annual Review in Materials Science*, **1981**, 11, 523-550
- [66] Effect of partially immobilizing sorption on permeability and the diffusion time lag, D. R. Paul, W. J. Koros, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, **1976**, 14, 675
- [67] Sorption and Transport in Glassy Polymers, D. Raucher, M. D. Sefcik, *ACS Symposium Series*, **1983**, 223, 111-124
- [68] Non Equilibrium Lattice Fluids - A Predictive Model For The Solubility In Glassy Polymers, F. Doghieri, G. C. Sarti, *Macromolecules*, **1996**, 29, 7885-7896
- [69] Dilation of polymers by sorption of carbon dioxide at elevated pressures. 1. Silicone rubber and unconditioned polycarbonate, G. K. Flemming, W. J. Koros, *Macromolecules*, **1986**, 19, 2285-2291
- [70] Solution of gases in polyethylene terephthalate, P. Meares *Journal of American Chemical Society*, **1954**, 76, 3415
- [71] Sorption and diffusion in ethyl cellulose, R. M. Barrer, J. A. Barrie, J. Slater, *Journal of Polymer Science*, **1958**, 27, 177
- [72] Dual sorption theory, W. R. Vieth, J. M. Howell, H. S. Hsieh, *Journal of Membrane Science*, **1976**, 1, 177-220
- [73] Effect of immobilizing adsorption on the diffusion time-lag, D. R. Paul, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, **1969**, A2, 7, 1811
- [74] Quantitative analysis of gaseous diffusion in glassy polymers, J. H. Petropoulos, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, **1970**, A2, 8, 1797

## Chapitre I

- [75] A model for diffusion in a glassy polymer, W. R. Vieth, K. J. Sladek, *Journal of Colloid Science*, **1965**, 20, 1014-1033
- [76] Analysis of dual-mode model parameters for gas sorption in glassy polymers, S. Kanehashi, K. Nagai, *Journal of Membrane Science*, **2005**, 253, 117–138
- [77] Christelle M. Laot, Dissertation submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, October 17th, **2001**, Blacksburg, Virginia
- [78] A dual-mode interpretation of spin relaxation for <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> sorbed in polycarbonate, E. J. Cain, W. Y. Wen, A. A. Jones, P. T. Inglefield, B. J. Cauley and J. T. Bendler, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **1991**, 29, 1009
- [79] Solid-state <sup>13</sup>C NMR evidence for gas–polymer interactions in the carbon dioxide–poly(vinyl chloride) system, M. D. Sefcik and J. Schaefer, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **1983**, 21, 7, 1055-1062
- [80] Infrared spectroscopic studies of CO<sub>2</sub> sorbed in glassy and rubbery polymeric membranes, A. Higuchi and T. Nakagawa, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **1994**, 32, 1, 149-157
- [81] FT-IR measurements of some greenhouse gases in thin film of poly(methyl methacrylate), K. Murata, S. Ogawa, E. Watanabe, Y. Hayashi, S. Yamashita, *Vibrational Spectroscopy*, **1997**, 13, 235-240
- [82] Sorption and flow of gases in polyethylene, A. S. Michaels, R. B. Parker Jr, *Journal of Polymer Science*, **1959**, 41, 53-71
- [83] Solubility of gases in polyethylene, A.S. Michaels, H.J. Bixler, *Journal of Polymer Science*, **1961**, 50, 393–412
- [84] Gas Solubility, Diffusivity, and Permeability in Poly(ethylene oxide), H. Lin, B.D. Freeman, *Journal of Membrane Science*, **2004**, 239, 105–117
- [85] Solution of gasses in polyethylene terephthalate, A. S. Michaels, W. R. Vieth, J. A. Barrie, *Journal of Applied Physics*, **1963**, 34, 1-12
- [86] V. T. Stannett, In *Diffusion in Polymers*; Crank, J. Park, G. S., Eds. ; Academic Press : New York, **1968**. ; pp 41-73
- [87] Correlation aspects of the selective gas permeabilities of polymeric materials and membranes, V. Teplyakov, P. Meares, *Gas Separation Purification*, **1990**, 4, 66-74
- [88] D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymers, : Their Correlation with Chemical Structure ; Thier Numerical Estimation and Prediction from Additive Group*, Contribution ; Elsevier : Amsterdam, **1990** ; pp 875
- [89] Gas sorption and transport in poly(phenylene oxide) and comparisons with other glassy polymers, K. Toi, G. Morel, D. R. Paul, *Journal of Applied Polymer Science*, **1982**, 27, 2997-3005
- [90] Effect of Basic Substituents on Gas Sorption and Permeation in Polysulfone, K. Ghosal, R. T. Chern, B. D. Freeman, W. H. Daly, I. I. Negulesco, *Macromolecules*, **1996**, 29, 4360-4369.
- [91] Hydrocarbon and Perfluorocarbon Gas Sorption in Poly(dimethylsiloxane), Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), and Copolymers of Tetrafluoroethylene and 2,2-Bis(trifluoromethyl)-4,5- difluoro-1,3-dioxole, T. C. Merkel, V. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman, *Macromolecules*, **1999**, 32, 370-374
- [92] B. D. Freeman, I. Pinnai, Chap. 1: Polymeric Materials for Gas Separations; In *Polymer Membranes for Gas And Vapor Separation*; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, **1999**
- [93] Gas sorption and characterization of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers, V. I. Bondar, B. D. Freeman, I. Pinnau, *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, **1999**, 37, 2463-2475
- [94] K. Ghosal, B. D. Freeman, *Polymer Advanced Technologies*, **1994**, 5, 673-697
- [95] Model of sorption of simple molecules in polymers, R. J. Pace, A. Datyner, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, **1980**, 18, 1103-1124
- [96] Y Maeda, D. R. Paul, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, **1987**, 25, 1005-1017
- [97] Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane), T. C. Merkel, V. I. Bondary, K. Nagai, B. D. Freeman, I. Pinnau, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2000**, 38, 415-434
- [98] Sorption and Transport of Hydrocarbon and Perfluorocarbon Gases in Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), T. C. Merkel, V. I. Bondary, K. Nagai, B. D. Freeman, I. Pinnau, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2000**, 38, 273-296
- [99] J. H. Petropoulos, *Polymeric Gas separation Membranes* ; D. R. Paul, Y. P. Yampol'skii, Eds. ; CRC Press : Boca Raton, **1994**; pp 17-81

## Chapitre I

- [100] Representation of Gas solubility in Glassy Polymers by a Concentration-Temperature Superposition Principle, Y. Mi, S. Zhou, and S. A. Stern, *Macromolecules*, **1991**, 24, 2361-2367
- [101] *Ueber Diffusion*, A. Fick, *Pogg. Ann. Phys. Chem.*, **1855**, 170, 59-86
- [102] Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers, R. M. Barrer, *Transactions of the Faraday Society*, **1939**, 35, 628-643
- [103] Methods of measurement, J. Crank, G. S. Park,. In *The mathematics of Diffusion*, J. Crank, Ed.; Oxford University Press: London, **1975**, 1-39
- [104] Diffusion in Polymers, J. Crank and G. S. Park (eds.), , **1968**, Academic Press, London and New York.
- [105] D. R. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, The properties of Gases and Liquids; McGraw Hill : New York, **1987**.
- [106] D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves : Structure, Chemistry and Use, John Wiley & Sons, Inc, New York, NY, USA, **1974**, pp. 593-724.
- [107] Permeation and separation properties of polyimide membranes to olefins and paraffins, K. Tanaka, A. Taguchi, J. Hao, H. Kita, K. Okamoto, *Journal of Membrane Science*, **1996**, 121, 197-207.
- [108] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, The properties of Gases and Liquids, 5th Edn, McGraw-Hill, New York, NY, USA, (**2000**).
- [109] Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas. Separation Membranes, B. D. Freeman, *Macromolecules*, **1999**, 32, 375-380.
- [110] Estimating Liquid Molal Volume, M. T. Tyn, W. F. Calus, *Processing*, **1975**, 21, 16-17.
- [111] Perfluorinated membranes, S.M. Nemser, I.C. Roman, , US Patent, 5,051,114 (**1991**).
- [112] Gas permeation parameters and other physicochemical properties of a polymer of intrinsic microporosity: Polybenzodioxane PIM-1, P. M. Budd, N. B. Mckeown, B. S. Ghanem, K. J. Msayib, D. Fritsch, L. Starannikova, N. Belov, O. Sanfirova, Y. Yampolskii, V. Shantarovich, *Journal of Membrane Science*, **2008**, 325, 851-860.
- [113] Fluorinated polycarbonates for gas separation applications, M. W. Hellums, W. J. Koros, G. R. Husk, D. R. Paul, *Journal of Membrane Science*, **1989**, 46, 93-112. [114] High transport parameters and free volume of perfluorodioxole copolymers, A.Y. Alentiev, Y. P. Yampolskii, V. P. Shantarovich, S.M. Nemser and N. A. Plate, *Journal of Membrane Science*, **1997**, 126, 123-132.
- [115] Diffusion in polymer-diluent systems, H. Fujita, *Fortschritte Hochpolymere Forschung*, 3 (**1961**) 1-15
- [116] Selection of barrier materials from molecular structure, W. M. Lee, *Polymer Engineering and Science*, **1980**, 20, 65-69
- [117] D. R. Paul and Yu. P. Yampolskii (Eds), Polymeric Gas Separation Membranes, CRC Press, Boca Raton, FL, USA (**1994**)
- [118] van der Waals Volumes and Radii, A. Bondi, *The Journal of Physical Chemistry*, **1964**, 68, 441-451.
- [119] Solubility of gases in polyethylene, A. S. Michaels, H. J. Bixler, *Journal of Polymer Science*, **1961**, 50, 412-439
- [120] Relation between network structure and gas transport in crosslinked poly(propylene glycol diacrylate), R. D. Raharjo, H. Lin, D. F. Sanders, B. D. Freeman, S. Kalakkunnath, D. S. Kalika, *Journal of Membrane Science*, **2006**, 283, 253-265
- [121] L.H. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science, second eds., Wiley, New York, **1992**
- [122] Yu. Yampolskii , I. Pinnau , B. D. Freeman, (Eds.), Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation , John Wiley & Sons , Chichester, England , **2006**, Chapter 6, p. 191-210
- [123] D. M. Shrader, Y. C. Jean, Positron and positronium chemistry; Elsevier, Amsterdam, **1988**
- [124] Positron lifetime studies of free volume hole size distribution in glassy polycarbonate and polystyrene, G. Dlubek , A. P. Clarke, H. M. Fretwell, S. B. Dugdale , M. A. Alam, *Physica Status Solidi (A)*, **1996**, 157, 351-364
- [125] Thermodynamics of sorption in glassy poly(vinyltrimethylsilane), Yu. P. Yampolskii, N. E. Kaliuzhnyi, S. G. Durgaryan, *Macromolecules*, **1986**, 19, 846-850
- [126] <sup>129</sup>Xe-nmr study of free volume in amorphous perfluorinated polymers: comparison with other methods, G. Golemme, J. B. Nagy, A. Fonseca, C. Algieri, Y. Yampolskii, *Polymer*, **2003**, 44, 5039-5045

## Chapitre I

- [127] Estimation of free volume in poly(trimethylsilyl propyne) by positron annihilation and electrochromism methods, Yu. P. Yampolskii, V. P. Shantarovich, F. P. Chernyakovskii, A. I. Kornilov, N. A. Plate, *Journal of Applied Polymer Science*, **1993**, 47, 85-92
- [128] On measuring the distribution of local free volume in glassy polymers by photochromic and fluorescence techniques, J. G. Victor, J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **1987**, 20, 2241-2250
- [129] Sorption and flow of gases in polyethylene, A. S. Michaels, J. B. Parker Jr, *Journal of Polymer Science*, **1959**, 41, 53-71
- [130] Diffusion of gases in polyethylene terephthalate, A. S. Michaels, W. R. Vieth, J. A. Barrie, *Journal of Applied Physics*, **1963**, 34, 13-20
- [131] Gas transport in homogeneous multicomponent polymers, D. R. Paul, *Journal of Membrane Science*, **1984**, 18, 75
- [132] Gas Sorption and Characterization of Poly(ether-b-amide) Segmented Block Copolymers, V. I. Bondar, B. D. Freeman, I. Pinnau, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **1999**, 37, 2463-2475
- [133] J. Y. Lai, G. J. Wu, S. S. Shyu, *Journal of Applied Polymer Science*, **1987**, 34, 559-569
- [134] Tuning of mass transport properties of multi-block copolymers for CO<sub>2</sub> capture applications, S. R. Reijerkerk, A. Arun, R. J. Gaymans, K. Nijmeijer, M. Wessling, *Journal of Membrane Science*, 2010, 359, 54-63
- [135] Poly(ethylene glycol) and poly(dimethyl siloxane): Combining their advantages into efficient CO<sub>2</sub> gas separation membranes, S. R. Reijerkerk, M. H. Knoef, K. Nijmeijer, M. Wessling *Journal of Membrane Science*, 2010, 352, 126-135
- [136] Surface modification of polyimide membranes by diamines for H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> Separation, T.-S. Chung, L. Shao, P. S. Tin, *Macromolecular Rapid Communication*, **2006**, 27, 998-1003
- [137] R. E. Kesting and A. K. Fritzsche, *Polymeric Gas Separation Membranes*, John Wiley & Sons, Inc. **1993**
- [138] Membrane-based gas separation, W. J. Koros, G. K. Flemmig, *Journal of Membrane Science*, **1993**, 83, 1-80.
- [139] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, **1975**, 2<sup>nd</sup> ed., Clarendon Press, Oxford.
- [140] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications* (Wiley, New York, ed. 2, **2004**)
- [141] Gaseous Transfer Coefficients in Membranes, S. T. Hwang, C. K. Choi, K. Kammermeyer, *Separation Science*, 1974, 9, 461-478
- [142] Polymer membranes for gas separation, L. M. Robeson, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **1999**, 4, 549-552
- [143] Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, L. M. Robeson, *Journal of Membrane Science*, **1991**, 62, 165-185
- [144] The upper bound revisited, L. M. Robeson, *Journal of Membrane Science*, **2008**, 320, 390-400



# Chapitre II

*« Là où la nature cesse de produire ses propres espèces, l'homme commence, en utilisant les choses naturelles et avec l'aide de cette nature même, à créer une infinité d'espèces... »  
Léonard de Vinci*

*« Ne commence rien dont tu puisses te repentir dans la suite. Garde-toi d'entreprendre ce que tu ne sais pas faire, et commence par t'instruire de ce que tu dois savoir. C'est ainsi que tu mèneras une vie délicieuse »  
Pythagore*

## Expériences et caractérisations



## Chapitre II

Ce chapitre a pour objectif l'élaboration de trois séries de polymères dynamiques appelés « dynamères » pour une application en transport de gaz. Les travaux de recherche de cette thèse s'inscrivent dans la continuité de ceux initiés par Gihane Nasr dans sa thèse, au sein du groupe Nanosystèmes Supramoléculaires Adaptifs à l'Institut Européen des Membranes.

Ce chapitre est consacré à la partie expérimentale de ce travail de recherche et est divisée en trois parties.

La première partie est une introduction où nous aborderons dans un premier temps la notion de nanoscience et la construction d'édifices moléculaires par l'approche ascendante dite « Bottom-Up ». Ensuite, nous développerons le concept de l'auto-assemblage d'entités fonctionnalisées avec pour outils la chimie dynamique constitutionnelle. Cette démarche a été faite dans le but de justifier l'utilisation de l'auto-assemblage dynamique d'objets fonctionnalisés pour synthétiser et architecturer des systèmes macromoléculaires, par rapport aux autres voies classiques de synthèses de systèmes macromoléculaires utilisées en tant que membranes. Ceci permettra aux lecteurs de cerner les enjeux de cette nouvelle chimie émergente, pour ses cotés novateur et adaptatif en offrant une solution potentielle pour accéder à une nouvelle voie de synthèse de nanomatériaux fonctionnels utilisés en tant que membranes permselectives aux gaz, en particulier aux CO<sub>2</sub>.

La deuxième partie, est centrée sur le mode opératoire de construction des systèmes macromoléculaires. Dans cette partie, le choix des précurseurs monomériques et macromonomériques, qui sont assimilés à des briques de constructions, sera discuté. Le choix du solvant de synthèse, les conditions opératoires et le protocole d'élaboration de films denses seront ensuite détaillés.

Dans la troisième partie, les résultats de caractérisations des systèmes macromoléculaires seront exposés. On s'est particulièrement attaché aux techniques qui permettent une analyse de l'assemblage des macromolécules, ainsi qu'une analyse de l'état physique dans lequel se trouvent ces polymères, qui peut refléter plusieurs possibles architecturation des systèmes macromoléculaires élaborées. La première série de systèmes macromoléculaires sert de référence dans les explications et le choix des conditions opératoires pour caractériser les différents systèmes macromoléculaires synthétisés.

# I. Un nouveau concept pour un nouveau domaine de recherche

Les nanosciences, les nanotechnologies, les nanomatériaux ou la nanochimie sont des nouveaux termes que l'on retrouve fréquemment dans les rapports scientifiques, ainsi que dans les ouvrages et les articles scientifiques, ainsi que dans articles scientifiques. Ce préfixe est devenu familier à un large public, même pour les non-experts.

Au sein de la convention du système international d'unités (International System Units, SI), il est utilisé pour indiquer un facteur de réduction dimensionnel de  $10^9$ . Donc, le monde nanométrique est généralement mesuré en nanomètres (1 nm correspondant à  $10^{-9}$  m) et il englobe les systèmes dont la taille est au-dessus des dimensions moléculaires et au-dessous des dimensions macroscopiques (généralement  $> 1$  nm et  $< 100$  nm).

## I. 1. Nanosciences, nanotechnologies et nanomatériaux

Les nanosciences et les nanotechnologies sont définies comme l'ensemble des études concernant d'une part des « nano-objets », c'est-à-dire les entités matérielles dont la taille est de l'ordre du nanomètre ( $10^{-9}$  mètre), et d'autre part, la transformation de ces entités en nouvelles formes de la matière : les nanomatériaux (ainsi appelés parce que leurs synthèses ainsi que les propriétés dont ils seront dotés sont conçues et réalisées à partir de l'échelle nanométrique).

L'exploration du nanomonde peut être faite de deux manières : descendante (Top-Down), en réduisant les dimensions de l'objet synthétisé, ou ascendante (Bottom-Up), en assemblant des briques moléculaires ou macromoléculaires, appelées briques de constructions. Dans ce domaine, l'enjeu majeur sera de synthétiser de manière de mieux en mieux contrôlée, d'observer, de comprendre, de manipuler les nano-objets et leur assemblage par des voies impliquant l'échelon Atomique ou Moléculaire.

L'approche « Top Down » relève plutôt de la physique et l'approche « Bottom-Up » est essentiellement réservé au domaine de la chimie.

## I. 2. L'approche « Top-Down » et « Bottom-Up »

L'émergence des nanosciences fut considérée, dans un premier temps, comme un domaine réservé à la physique. Toutefois, elle a su évoluer au fil du temps pour devenir un champ pluridisciplinaire avec pour partenaires principaux la physique, la chimie et la biologie.

Le domaine de la physique a une approche du nanomonde assez différente des deux autres partenaires. Les physiciens s'intéressent aux nanosciences pour deux raisons. La première est scientifique, et vient du fait que de nouvelles propriétés physiques apparaissent en fonction de la taille des objets. La deuxième raison est plus technologique car elle relève d'une logique économique, avec le cas de la miniaturisation des microprocesseurs électroniques. Cette logique de miniaturisation fut prédite en 1965, par Gordon MOORE [1-2] et fut possible grâce à l'élaboration d'une voie de recherche baptisée Top-Down. Elle est exclusivement réservée au domaine de la physique et a ouvert la voie vers un nouveau domaine de recherche qui se fait appeler maintenant « la nanotechnologie ». Ce nouveau domaine de recherche permet, à partir d'objets macroscopiques initialement uniformes, l'élaboration, la structuration et la miniaturisation progressive de systèmes à l'échelle du micron (tel un sculpteur partant d'un bloc



## Chapitre II

homogène sans structure pour en faire un objet présentant de nombreux détails mais composé d'un matériau unique). Cette structuration contrôlée fut permise par la mise au point de techniques photolithographiques performantes [3-5].

Au final, on peut résumer que par cette approche, le physicien part d'un objet massif, le sculpte par le biais d'outils adaptés à la miniaturisation, pour obtenir la morphologie et la taille adéquate de l'objet désiré. La miniaturisation et les performances des téléphones portables et des ordinateurs illustrent à merveille les mérites de cette approche.

La seconde approche, dite Bottom-Up, ou construction de bas en haut, ne consiste pas à faire comme les physiciens, qui visent à réduire les dimensions d'un matériau massif jusqu'au nanomètre, mais plutôt de partir de « briques élémentaires » (ou briques de constructions) dont les tailles sont de l'ordre de l'atome ou du nanomètre (molécules, ions, métaux, etc.), et de les assembler de façon contrôlée pour fabriquer des nanostructures avec une morphologie, une architecture et des propriétés particulières et contrôlées [6]. Récemment, Jean-Marie Lehn a donné une réponse imaginative en disant «qu'il y a de la place encore plus en haut », en référence à cette approche, comparée à l'approche Top-Down [7].

L'organisation structurale et architecturale d'objets moléculaires (où nano-objets), fait intervenir des processus d'auto-assemblage capables d'organiser la matière à des échelles aussi petites que le nanomètre par l'intermédiaire d'une grande densité d'interfaces aux interactions spécifiques. Cette méthode permet d'imaginer et de mettre en place de façon successive des architectures, des structures et des morphologies de taille croissante et des caractéristiques physico-chimiques variées. Les méthodes d'assemblage, qui impliquent des liaisons chimiques faibles (*Van der Waals, hydrogène,  $\pi$ - $\pi$ , hydrophobe...*) ou fortes (*covalente, coordination, ioniques...*) entre les nano-objets, correspondent aux matériaux nanostructurés.

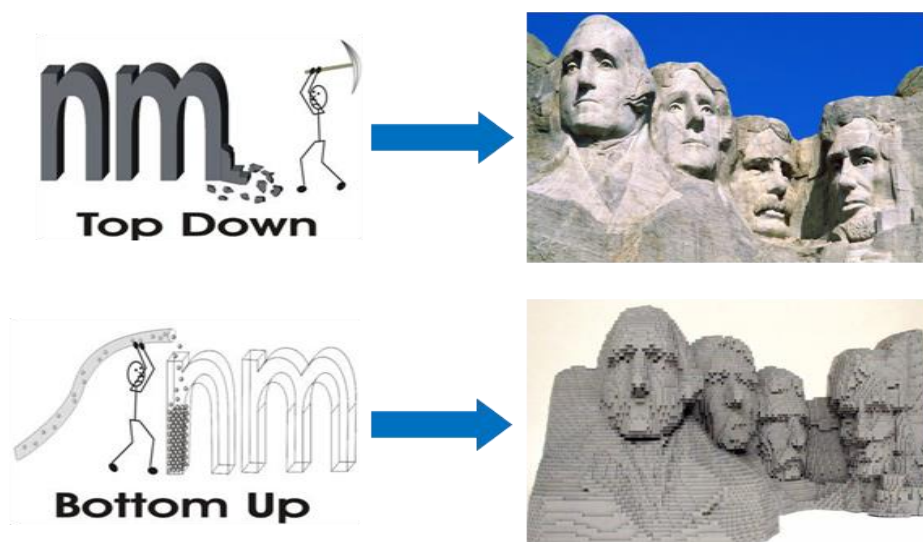
L'approche Bottom-Up en nanosciences n'est donc qu'une application à un domaine nouveau, des méthodes de pensée et de travaux habituels aux chimistes. Par cette approche et bien qu'elle soit une science de la matière, la chimie est devenue une science de la création au même titre que l'architecture ou la sculpture. Le chimiste peut créer des objets (ou entités) moléculaires et les structurer (ou les assembler) dans un but artistique et/ou fonctionnel. Marcellin Berthelot disait à ce titre que « la chimie crée son propre objet » [8]. Par cette approche, il est permis d'imaginer le rôle du chimiste comme celui d'un architecte. Son rôle va d'être d'assembler de manière contrôlée des briques de constructions afin d'en développer des systèmes fonctionnels, évolutifs et adaptatifs.

Cette créativité permet ainsi d'explorer des chemins non utilisés lors de l'évolution de la matière de l'univers. Outre les caractéristiques esthétiques, la morphologie impacte également grandement sur les propriétés de la matière. Par l'approche Bottom-Up, la structuration de la matière par assemblage d'entités moléculaires a permis de rassembler plusieurs domaines comme la chimie du solide, la chimie organique, la chimie organométallique et de coordination, la chimie macromoléculaire, la chimie moléculaire et supramoléculaire et même la chimie des biomolécules.

On peut donner une compréhension de ces deux approches « Top-Down » et « Bottom-Up » par la représentation d'objets sculptés (**Figure 1**). Les deux images ci-dessous représentent quatre des présidents les plus marquants de l'histoire américaine. Il s'agit de gauche à droite de George Washington (1732-1799), de Thomas Jefferson (1743-1826), de Theodore Roosevelt (1858-1919) et d'Abraham Lincoln (1809-1865). Cette sculpture est nommée « le mémorial national du Mont

## Chapitre II

Rushmore » et est situé près de la ville de Rapid City dans l'État du Dakota du Sud aux Etats-Unis.



**Figure 1:** représentation artistique de l'approche Top-Down et Bottom-Up par analogie avec la représentation du mémorial national du Mont Rushmore

Ces deux images, bien qu'elles représentent le même motif, ne sont pas formées de la même manière. Dans la photo du dessus, l'objet a été sculpté à partir d'un bloc massif de granite. La conception de cette sculpture s'est faite par utilisation d'outils propres à sa construction. Par ces outils, il a été permis d'atteindre une structure fine, précise et détaillée dans la représentation des traits des personnages. Cette sculpture reflète bien l'esprit de construction d'objets par l'approche Top-Down. La photo du dessous, construite par Nathan Sawaya, a été réalisée par assemblage de briques de constructions de type LEGO® et représente bien l'approche Bottom-Up. La sculpture a été conçue par utilisation d'outils propres à sa construction, c'est-à-dire par assemblage de briques de construction. Pour cet exemple, il faut comprendre que les briques de constructions sont les pièces de LEGO® et c'est la main de l'homme qui réalise l'assemblage et la construction de l'édifice.

L'approche Bottom-Up a ouvert la porte à un domaine où la seule limite est l'imagination. Les principes fondamentaux de conception de matériaux à partir de ce concept peuvent être facilement étendus au domaine des polymères. Les connaissances acquises dans le domaine des processus d'auto-assemblage au cours des dernières décennies [9] laissent aujourd'hui espérer une compréhension et une reproduction des mécanismes d'élaboration de matériaux à partir de l'approche Bottom-Up. Toutefois, cette recherche sur la construction de tels matériaux s'est développée depuis une vingtaine d'années sous une forme pluridisciplinaire et nécessite une association de biologistes, chimistes, physiciens et spécialistes des matériaux.

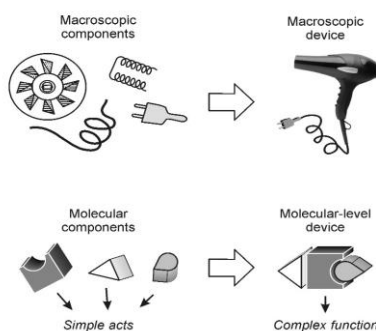
### I. 3. De la chimie moléculaire classique à la chimie moléculaire dynamique en passant par la chimie supramoléculaire

La chimie est la science de la structuration et de la transformation de la matière vivante et non-vivante. La chimie moléculaire est un domaine qui consiste à maîtriser l'élaboration de la matière moléculaire (passage de l'atome à la molécule par liaisons covalentes). Depuis plus de deux cents ans, le domaine de la chimie moléculaire a développé une grande variété de procédures

## Chapitre II

sophistiquées pour lier des atomes par liaisons covalentes à des fins de créer des matériaux ainsi que des architectures complexes. Mais cette élaboration n'est qu'une étape dans la structuration de la matière, l'élaboration de systèmes organisés dans l'espace. Ceci passe par la maîtrise de l'élaboration de la matière moléculaire.

L'approche "Bottom-Up" ouvre pratiquement des possibilités illimitées en matière de conception, de construction et d'architecturations de systèmes artificiels à l'échelle moléculaire. Les concepts macroscopiques d'un dispositif et d'une machine peuvent être étendus à l'échelle moléculaire (**Figure 2**) [10-11]. Un dispositif moléculaire peut être défini comme un assemblage d'un nombre discret de composants moléculaires destinés à parvenir à une fonction spécifique.



**Figure 2:** présentation du concept de l'assemblage de composants macroscopiques pour obtenir des dispositifs macroscopiques fonctionnels et de son extension à l'échelle moléculaire [10].

Ceci nous amène à introduire le concept de la chimie supramoléculaire dans l'organisation de composants moléculaires par auto-assemblage.

L'introduction de la chimie supramoléculaire au début des années 1990 par le professeur Lehn dans l'organisation de la matière à l'échelle de la molécule, a permis à la communauté scientifique de s'intéresser à la conception d'édifices organisés par interaction supramoléculaire. La chimie supramoléculaire étudie la chimie des interactions moléculaires et des liaisons intermoléculaires en explorant l'espace qui se situe « au-delà de la molécule » [8- 12].

C'est une chimie des systèmes moléculaires et leurs interactions. Le principe fondamental de la chimie supramoléculaire (et les processus d'auto-association) [13, 14.], repose sur la programmation de systèmes chimiques et permet la conception d'architectures parfois complexes, le plus souvent inaccessibles par le seul biais de la chimie moléculaire (covalente) classique. Cette chimie s'appuie sur l'utilisation raisonnée de liaisons faibles et son traitement s'effectue en trois phases se recouvrant en partie :

- 1) la reconnaissance moléculaire, la réactivité et le transport, reposant sur la pré-organisation et mettant en œuvre le stockage et le traitement de l'information moléculaire ;
- 2) l'auto-assemblage et l'auto-organisation (croissance) repose sur la programmation de la molécule et la mise en œuvre programmable d'entité moléculaire chimiquement complémentaire par effet supramoléculaire,
- 3) l'adaptation et l'évolution qui repose sur l'auto-organisation sélective et met en œuvre une diversité chimique et dynamique constitutionnelle.

Les liaisons faibles mises en jeu sont des interactions intermoléculaires de type hydrogène [15],  $\pi$ - $\pi$  [16], dipolaire [16], de Van der Waals [17], ou dative.

Lorsque des entités moléculaires porteuses de fonctions spécifiques complémentaires sont mises en commun par reconnaissance, on parle de processus d'auto-assemblage. Ce processus

## Chapitre II

peut être défini comme la « génération spontanée » d'espèces moléculaires et/ou supramoléculaires, par jonction de sous-unités moléculaires, possédant des caractéristiques/fonctions propres. Le point commun de ces liaisons est qu'elles possèdent un caractère réversible.

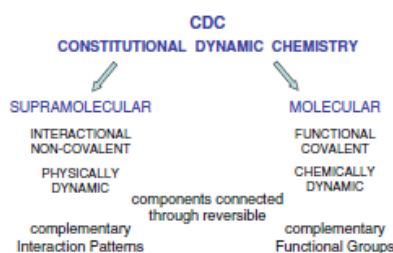
Par le biais de cette réversibilité, la chimie supramoléculaire adopte un caractère dynamique, capable de modifier la constitution du système par échanges de ses briques élémentaires, et permet d'accéder à une bibliothèque d'assemblage, où les combinaisons possibles entre briques élémentaires sont quasi illimitées.

On peut voir cette chimie comme un jeu de LEGO [18]. En effet, cette analogie est possible car le chimiste possède un atout de taille puisqu'il connaît les règles qui régissent la géométrie et la réactivité des objets moléculaires à assembler. Au final, la chimie supramoléculaire permet de concevoir des systèmes auto-organisés, c'est à dire des systèmes capables de générer spontanément une architecture bien définie, par auto-assemblage de leurs composants supramoléculaires [19]. Ils donnent accès à des matériaux supramoléculaires fonctionnels, tels que les polymères supramoléculaires [20-21], les cristaux liquides et les vésicules lipidiques [22], ainsi que l'assemblage d'entités à l'état solide [23]. Toutefois, l'auto-organisation de briques élémentaires nécessite la synthèse de précurseurs fonctionnalisés, porteurs de l'information.

### I. 4. De la chimie dynamique supramoléculaire à la chimie dynamique constitutionnelle et son application: la chimie dynamique moléculaire

La notion de chimie dynamique constitutionnelle (CDC), s'appuie sur l'aspect dynamique de la chimie supramoléculaire et de la chimie moléculaire réversible. En effet, contrairement à la chimie classique et traditionnelle, la chimie supramoléculaire permet d'associer/désassocier, d'incorporer ou d'échanger les composants moléculaires de façon réversible. L'extension de ces caractéristiques dynamiques à la chimie moléculaire a permis d'étendre ce concept à de nouveaux systèmes où leur assemblage n'est non plus contrôlé par des interactions faibles, mais par formation de liaisons covalentes réversibles. Ces liaisons covalentes possèdent les mêmes caractéristiques que les liaisons faibles et permettent aux blocs de constructions de s'associer et de se rompre de manière réversible. Il est aussi possible d'opérer des changements continus de leur constitution par l'incorporation, la réorganisation, et l'échange de blocs de construction.

L'assemblage dynamique de blocs de construction par liaisons covalentes réversibles a permis l'émergence de la chimie dynamique covalente (CDC) et par liaisons non-covalentes réversibles l'émergence de la chimie dynamique supramoléculaire (CDNC) [23-24], (Figure 3).



**Figure 3:** chimie dynamique constitutionnelle à la fois supramoléculaire (à gauche) et moléculaire (à droite)

Le caractère dynamique du système implique des processus de recombinaisons aléatoires de ces briques de construction. Ces processus impliquent l'introduction de la notion de chimie

## Chapitre II

dynamique combinatoire (DCC) tant pour les systèmes dynamiques supramoléculaires que pour les systèmes dynamiques moléculaires.

Cette dénomination souligne leur caractère combinatoire, tandis que la chimie dynamique constitutionnelle met en évidence le fait qu'ils concernent la fonction de base des entités chimiques, de leur constitution même. Alors que l'habituelle chimie combinatoire "statique" classique repose sur de vastes bibliothèques de molécules préfabriquées, la chimie dynamique combinatoire permet d'accéder, au travers de la mise en commun d'un ensemble de briques de construction par liaisons réversibles entre elles, à des bibliothèques combinatoires virtuelles (VCLS) [25-26]. La mise en commun de l'ensemble des constituants peut donner accès à toutes les combinaisons possibles qui peuvent potentiellement être générées. Elle représente un moyen puissant pour générer des systèmes dynamiques diversifiés.

On peut donc dire que la chimie dynamique constitutionnelle implique des changements dans la constitution concernant la nature, le nombre et la disposition des entités moléculaires ou supramoléculaires composant le système. Ceci permet de générer de la diversité moléculaire et supramoléculaire à travers des processus continus de recombinaison, de recombinaison, de réorganisation, de construction et de déconstruction par des stimuli externes (intégration, décorporation, échange des composants) ou internes (réarrangement, remaniement de composants). Le système peut répondre à de tels effets en exprimant le constituant présentant la meilleure adaptation à une situation donnée, à travers la sélection des composants les plus appropriés parmi ceux disponibles [27].

Toutefois, l'information moléculaire doit conférer à la structure finale souhaitée une enthalpie libre de formation plus favorable que toutes les autres possibilités d'auto-assemblage. Dans ce but, il est ainsi crucial de concevoir les molécules adaptées possédant les informations morphologiques et interactionnelles favorisant le processus d'auto-assemblage souhaité. On parle ainsi de pré-organisation d'une molécule pour décrire son aptitude à générer, par un processus d'auto-assemblage, un objet discret et non une distribution statistique de diverses possibilités [27].

La chimie dynamique constitutionnelle peut donc être définie comme un concept qui permet aux systèmes dynamiques de choisir l'état le plus stable « *par affinité* ». Ce concept chimique apporte, *in fine*, une dimension évolutive et adaptative du système, à l'échelle nanométrique et au-delà.

### I. 5. Des nano-objets fonctionnalisés aux nanomatériaux macromoléculaires, en passant par la chimie dynamique constitutionnelle : DYNAMERS

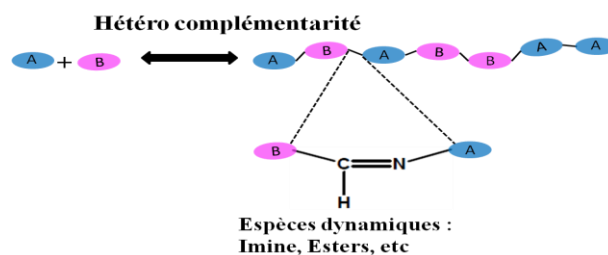
Appliquée à la science des polymères, la chimie dynamique combinatoire conduit à l'élaboration de polymères dynamiques, appelés *dynamères* dont les propriétés sont modifiables par incorporation ou échange de nouveaux composants. Le terme DYNAMERS englobe les systèmes à base de polymères dynamiques moléculaires et supramoléculaires [28-29]. Ils sont à l'opposé des polymères classiques qui sont composés de systèmes macromoléculaires constitués d'un enchaînement de monomères reliés entre eux par des liaisons covalents irréversibles.

Les dynamères supramoléculaires sont dynamiques par nature et sont générés par assemblage complémentaire entre les interfaces de différentes molécules, via des interfaces interactionnelles, tandis que les dynamères moléculaires sont dynamiques par conception et sont générées par réaction chimique réversibles entre différentes molécules porteuses de groupements chimiques

## Chapitre II

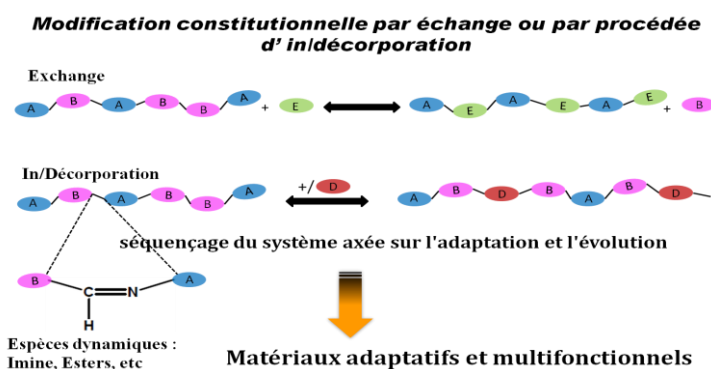
complémentaires [30-31]. Toutefois, pour que ces systèmes soient dynamiques, il faut que les composants du système possèdent l'information moléculaire adéquate, mais aussi que les conditions permettent à la réaction d'avoir lieu et de favoriser les produits. Les dynamères sont capables de modifier leurs architectures intrinsèques par transformation spontanée et continue de leur constitution (**Figure 4**). [31-33].

Ces dynamères peuvent être des homopolymères ou des copolymères. Dans le cas des copolymères, le séquençage des unités macromonomériques dans une chaîne polymère se fait de façon aléatoire. Ces mélanges de polymères sont différents des mélanges de polymères classiques. En effet, les dynamères, par effet dynamique constitutionnel, sont capables de s'auto-assembler en structures thermodynamiquement stables.



**Figure 4**: représentation schématique de la formation des dynamères covalents par réaction de briques de construction A et B.

Ces modifications constitutionnelles peuvent être obtenues par échange, incorporation-décorporation de monomères, par assemblage-désassemblage de leurs constituants et donne accès à des homopolymères (**Figure 4**). Dans le même cas, on peut obtenir des hétéropolymères par échanges dynamiques des unités monomériques des homopolymères (**Figure 5**).

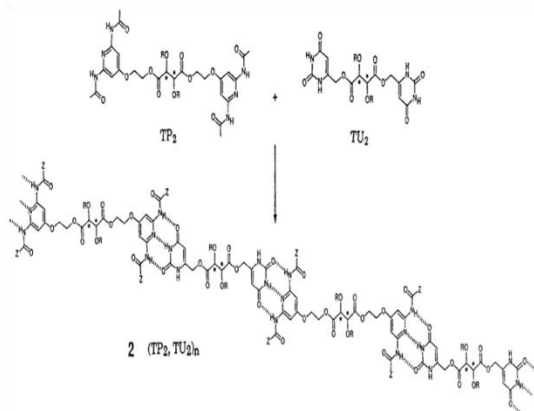


**Figure 5**: représentation des procédés d'échanges et d'in/décorporation dynamiques de briques de construction E et D dans les dynamères.

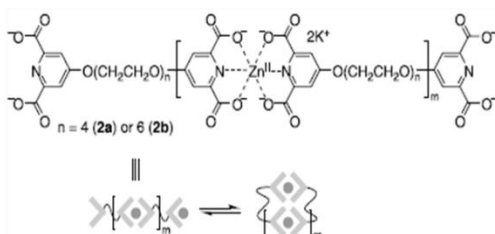
Il existe plusieurs exemples de dynamères. Leurs modes d'assemblage sont très diversifiés et utilisent autant les liaisons non covalentes réversibles que les liaisons covalentes réversibles. On peut citer par exemple l'utilisation de liaisons hydrogène (Figure 6.1) [34], l'utilisation des liaisons de coordination métallique (figure 6.2) [35], ou l'utilisation des deux (Figure 6.3) [36]. Dans ces cas, on obtient des polymères dynamiques supramoléculaires. On peut citer aussi les exemples d'utilisation de liaisons alcoxyamine (Figure 6.4) [37], de liaisons hydrazone et/ou imine (Figure 6.5) [38], ou de liaisons acylhydrazone (Figure 6.6) [39]

## Liaisons non-covalentes réversibles

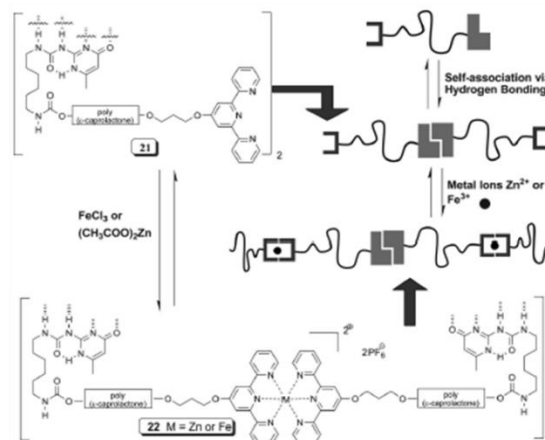
### 1) Liaisons hydrogènes



### 2) Liaisons de coordination métallique

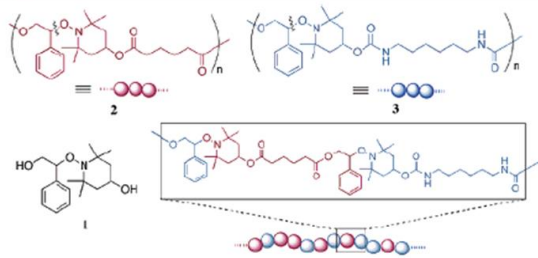


### 3) Liaisons hydrogènes + liaisons de coordination métallique

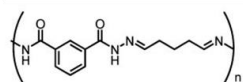


## Liaisons covalentes réversibles

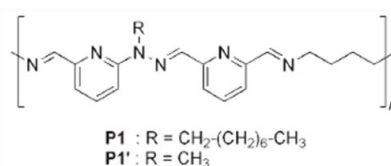
### 4) Alkoxyamine



### 5) Acylhydrazone



### 6) Imine/Hydrazone



**Figure 6:** exemples de dynamères formés à partir de liaisons non covalentes (1, 2, 3), et de liaisons covalentes (4, 5, 6)

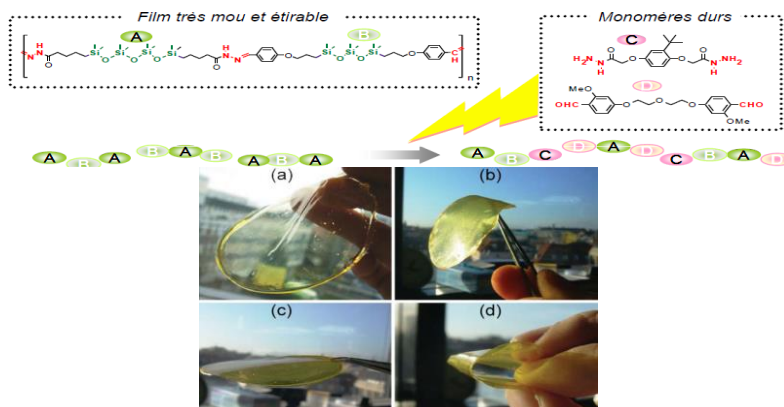
La réversibilité de ces réactions implique que les conditions opératoires devront être choisies pour orienter l'équilibre dans le sens de la polymérisation. L'organisation et l'architecture du système macromoléculaire n'est contrôlé que par le système réactionnel afin d'en minimiser son énergie interne.

Les matériaux dynamiques peuvent être définis comme des matériaux où les constituants chimiques sont liés entre eux par des connexions (liaisons) réversibles covalentes ou non-covalentes. Si on se concentre sur l'assemblage de monomères ou de macromonomères

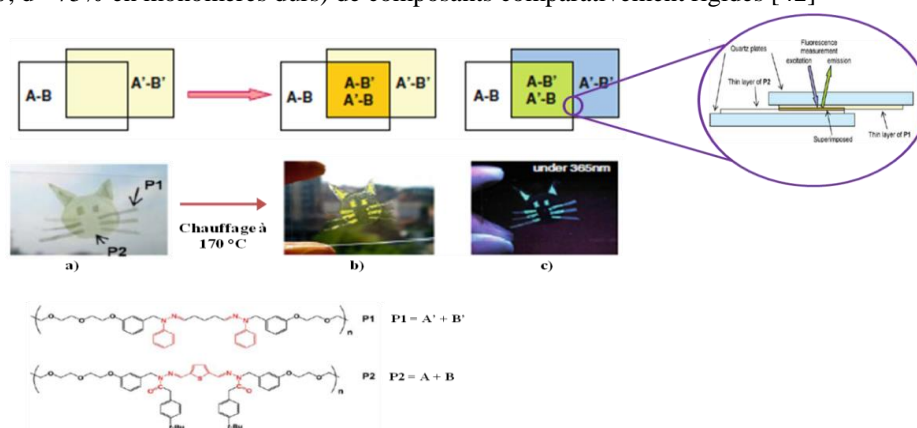
## Chapitre II

fonctionnalisés et liés entre eux par connections réversibles, on aboutit à la formation de matériaux à base de polymères dynamiques constitutionnels [40-49].

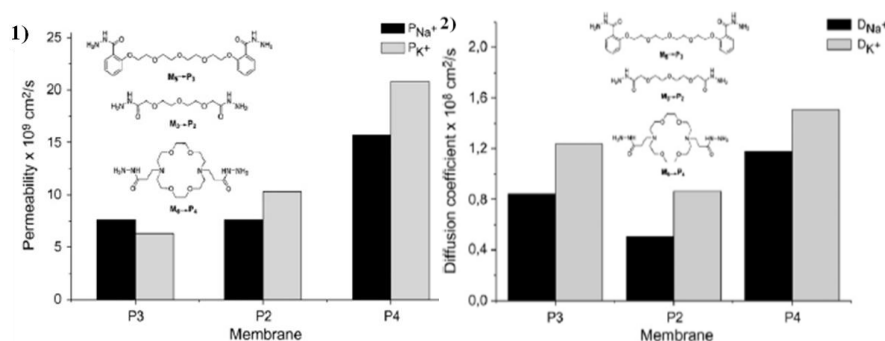
Par ces propriétés de modifications constitutionnelles dynamiques au niveau de la nanostructure du système (**Figure 5**), il est possible d'obtenir des mélanges de polymères dynamiques. On peut donc obtenir des matériaux adaptatifs et multifonctionnels, où les propriétés physiques sont modulables en fonction de leur constitution, telles les propriétés mécaniques (**Figure 7**), optiques (**Figure 8**) ou de transports sélectifs d'ions (**Figure 9**) [40,42-45].



**Figure 7:** transformation progressive des propriétés mécaniques d'un polymère dynamique mou et extensible en un polymère dynamique rigide mais souple. Ceci résulte de l'incorporation de quantités croissantes ( $a=0\%$ ,  $b=25\%$ ,  $c=50\%$ ,  $d=75\%$  en monomères durs) de composants comparativement rigides [42]



**Figure 8:** deux films de dynamères sont superposés entre eux puis chauffés à  $170^{\circ}\text{C}$  pendant 5 minutes. Il se passe une recombinaison dynamique aux surfaces de contact des deux dynamères. Cet effet de recombinaison est visible par le changement de couleur et l'apparition de fluorescence au niveau des mises en contact des deux dynamères : a) couleur avant chauffage, b) couleur après chauffage et c) fluorescence après chauffage sous une radiation UV de 365 nm [43].



**Figure 9:** les propriétés en  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  des dynamères P2 et P4 sont contrôlées par la diffusion de ces ions au sein du système macromoléculaire. Pour le cas du dynamères P4, on observe une augmentation de la diffusion en



## Chapitre II

ions, ce qui indique que le transport de ces ions est facilité par l'introduction de complexants macrocycliques dans la structure macromoléculaire des dynamères [45]

### I. 6. Conclusion

Un des avantages l'approche de la chimie dynamique constitutionnelle réside dans la procédure de synthèse qui est simplifiée, et où le système macromoléculaire est obtenu en une seule étape de synthèse, sans passer par des étapes d'extraction de l'agent structurant ou de purification. Cependant, bien que la méthode de synthèse soit simple et ne nécessite pas d'agents structurants externes au systèmes, les mécanismes de la structuration de ces polymères ne sont pas complètement compris et sont assez compliqués à caractériser.

Yamaguchi et al [51] considère que les structures auto-assemblées correspondent à la formation de structures stables en équilibre et que les structures dissipatives correspondent à la formation de structures instables en non-équilibre. Il les considère comme deux manifestations complémentaires de l'auto-organisation. Dans la chimie supramoléculaire, Lehn a suggéré que l'auto-organisation est réservée aux systèmes dynamiques multi stables, tandis que l'auto-assemblage est réservé à des processus de formation de motifs tendant vers un équilibre thermodynamique stable en structure et architecture. Cependant, la compréhension de la morphogenèse des entités assemblées est nécessaire pour savoir si elle se fait de façon cohérente et adopte une architecture périodique stable et organisée dans l'espace. Le développement d'une telle compréhension est hautement souhaitable pour contrôler avec précision l'assemblage, le séquençage des briques macromoléculaires, ainsi que la caractérisation de la morphologie de la nanostructure.

Toutefois, en se basant sur la réflexion de Yamaguchi et de Lehn, on peut émettre l'hypothèse selon laquelle c'est peut-être la géométrie interactionnelle et la structure chimique des briques de constructions assemblées qui oriente la constitution des systèmes macromoléculaires dynamiques vers la formation d'une architecture périodique et stable.

## II. Description des précurseurs macromonomériques

La stratégie que nous avons adoptée pour l'élaboration de films macromoléculaires utilisés en tant que membranes semi-perméables est centrée sur l'auto-assemblage dynamique de macromonomères différents en taille, en géométrie, et en structure chimique. On peut assimiler ces macromonomères comme des briques de construction. L'objectif est de concevoir des systèmes macromoléculaires sous forme d'un réseau ayant une géométrie architecturale complexe à l'échelle nanométrique, qui donneront après mise en forme, des films macromoléculaires fonctionnels aux propriétés semi-perméables modulables, en fonction de la géométrie des précurseurs macromoléculaires et de leur formulation.

Le choix des précurseurs macromonomériques de notre étude est discuté en premier. Le mode opératoire de synthèse de dynamères et le protocole d'élaboration pour obtenir des films sont ensuite détaillés.

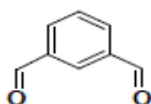
La synthèse des différents systèmes macromoléculaires dynamiques est réalisée à partir de différents précurseurs macromonomériques. Ces différents macromonomères sont différenciés selon leur géométrie, linéaire ou étoilée, et selon le poids moléculaire moyen en nombre (où taille) de leurs chaînes.

## Chapitre II

La première forme est de type linéaire avec des masses molaires en nombre différentes (longueur de la chaîne macromoléculaire différente), homobifonctionnée par des groupements amines terminaux (en bout de chaîne). La deuxième forme est de type étoile homotrifonctionnée par des groupements amines terminaux (en bout de chaînes) avec, ici aussi, des masses molaires en nombre différentes. Ces deux types de macromolécules vont jouer le rôle d'agent structurant. L'agent connecteur est un noyau aromatique porteur de deux fonctions aldéhydes. Leur réaction avec des groupements amine conduit à la formation de liaisons covalentes réversibles de type imine. Pour simplifier la dénomination de ces précurseurs, nous avons établi la nomenclature suivante : les macromonomères homobifonctionnés par des groupements amines seront nommés « diamines » ; macromonomères homotrifonctionnés par des groupements amines seront nommés « triamines » ; le noyau aromatique porteur de deux fonctions aldéhydes est nommé « dial ou agent connecteur ».

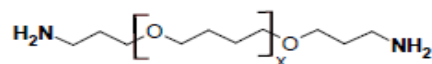
### II. 1. Précurseur porteur des fonctions aldéhyde et amine

Le choix du précurseur porteur des deux fonctions aldéhyde a été fait dans le sens d'une stabilisation des fonctions imine. Il est connu que les fonctions imine sont stabilisées par effet mésomère avec un noyau aromatique. Pour cela, nous avons choisi la molécule d'isophthalaldéhyde (**Figure 7**) en tant qu'**agent connecteur**. L'isophthalaldéhyde (pureté  $\geq 98\%$ ), a été fourni par Sigma-Aldrich.



**Figure 7:** formule chimique de l'isophthalaldéhyde qui est l'agent connecteur

Les deux macromonomères de géométrie linéaire (**Figure 8**) sont le bis (3-aminopropyl) poly(tétrahydrofurane) de masse moléculaire  $M_n \sim 1100$  et  $350 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivement et sont homobifonctionnés par des amines terminales. Ces deux polymères possèdent des unités répétitives d'oxyde de tétraméthyle et ont été fournis par Sigma-Aldrich. Ces deux polymères qui ont des masses moléculaires en nombre différentes seront nommés respectivement : **polyTHF 1100** et **polyTHF 350**.



**Figure 8:** formule chimique du polyTHF, qui est le macromonomère de forme linéaire

Pour le bis (3-aminopropyl) poly(tétrahydrofurane) de masse moléculaire  $M_n \sim 1100$ , le nombre d'unités répétitives est :  $X = 14$ . Pour le bis (3-aminopropyl) poly(tétrahydrofurane) de masse moléculaire  $M_n \sim 350$ , le nombre d'unités répétitives est :  $X = 3$ .

Les deux polymères de géométrie étoilée (**Figure 9**) sont le glycérol tris[poly(propylèneglycol)amine] éther de masse moléculaire  $M_n \sim 3000$  (**T-3000**) et le glycérol Triméthylolpropane tris[poly(propylèneglycol)amine] éther de masse moléculaire  $M_n \sim 440$  (**T-440**). Ces deux polymères sont trihomofonctionnés par des amines terminales, possèdent des unités répétitives d'oxyde de polypropylène et ont été fournis par Jeffamine. Ces polymères ont des masses moléculaires en nombre différentes et seront nommés triamine **T-3000** et triamine **T-440**.

## Chapitre II

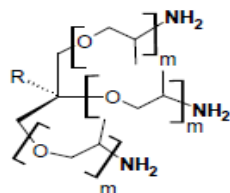


Figure 9: formule chimique de la Triamine, qui est le macromonomère de forme étoilée

Pour le glycérol tris[poly(propylèneglycol)amine] éther de masse moléculaire  $M_n \sim 3000$ , le nombre d'unités répétitives est :  $X = 17$ . Pour le glycérol Triméthylolpropane tris [poly(propylèneglycol)amine] éther de masse moléculaire  $M_n \sim 440$ , le nombre d'unités répétitives est :  $X = 2$ . Chaque branche de ces deux polymères a une structure chimique d'oxyde de propylène qui est dirigée dans une des trois directions de l'espace. En effet, chaque branche d'oxyde propylène est portée par un carbone hybridé de type  $sp^3$ . Il est important de noter la présence des groupements méthyle sur la chaîne polyéthylène glycol qui permettront de réduire la cristallinité du polymère qui est défavorable à la diffusion des molécules gazeuses dans une telle matrice.

Pour finir, il faut mentionner que tous les produits chimiques ont été utilisés sans purification.

### II. 2. Choix du solvant de synthèses

Le chloroforme ( $CHCl_3$ ) est utilisé comme solvant de réaction et provient de CARLO ERBA (pureté 99%). Il a été déshydraté en utilisant du tamis moléculaire à 4 Å.

Le choix de ce solvant a été fait pour deux raisons : la première raison est qu'il est un bon solvant pour les précurseurs macromonomériques ainsi que l'isophthalaldéhyde. La deuxième raison est que, lors de la mise en œuvre de nos films dynamériques, le solvant de synthèse doit être choisi tel que son point d'ébullition ne soit ni trop bas pour que l'évaporation du solvant ne soit pas trop rapide, ni trop haut, sinon son élimination sera difficile à pression atmosphérique. Comme le chloroforme a un point d'ébullition de 62 °C, il convient pour la synthèse et l'élaboration de films macromoléculaires.

### II. 3. Mode opératoire de synthèse des systèmes macromoléculaires

Dans ce projet, toutes les synthèses ont été réalisées sous atmosphère inerte (azote). Trois séries de dynamères ont été réalisées. Dans chaque série, les proportions en polymères linéaires et en forme étoilée ont été modulées et sont exprimées en pourcentages d'équivalents. Ces proportions en pourcentages d'équivalents sont calculées par rapport au nombre de fonctions aldéhydes (dial) disponibles. A partir de la quantité de dial prélevées et de sa masse molaire, on peut remonter à son nombre de moles, et donc au nombre de fonctions aldéhydes disponibles. Pour comprendre le principe du calcul du nombre de moles de polymères linéaires et de polymères en forme étoile en fonction du nombre de moles de dialdéhyde, la notion d'équivalent a son importance.

Les polymères linéaires possèdent deux fonctions amines, donc 2 équivalents d'amines. La liaison imine se réalise par réaction entre une fonction amine et une fonction aldéhyde. Donc une mole de diamine réagira avec une mole de dialdéhyde. Cependant, les polymères en forme étoilée

## Chapitre II

utilisés ici possèdent trois fonctions amines. Donc une mole de triamine réagira avec 1.5 moles de dialdéhydes. L'incorporation d'une molécule de triamine se fait par substitution de 1.5 molécules de diamine. Donc, l'incorporation de deux triamines se fera par substitution de trois molécules de diamines, ceci afin de respecter le nombre total de fonctions amines qui doit être égale au nombre total de fonctions aldéhydes présentes dans le milieu réactionnel.

Trois séries de dynamères ont été préparées. Dans chaque série, le pourcentage d'équivalents de fonctions amines provenant des polymères linéaires et en forme étoile a été modulée (**Tableau 1**). Les films synthétisés sont nommés en suivant le principe suivant : Cz X/Y, où z est le chiffre de la série de système macromoléculaire synthétisé, X représente le pourcentage d'équivalents de polymères linéaires, et Y représente le pourcentage d'équivalents de polymères en forme étoile.

**Tableau 1: % en équivalents de macromonomères de forme linéaire et de forme étoilée**

série z	% éq diamine	% éq triamine	série z	% éq diamine	% éq triamine	série z	% éq diamine	% éq triamine
Cz X/Y	X	Y	Cz X/Y	X	Y	Cz X/Y	X	Y
<b>z = 1</b>			<b>z = 2</b>			<b>z = 3</b>		
C1 90/10	90	10	C2 70/30	70	30	C3 90/10	90	10
C1 80/20	80	20	C2 60/40	60	40	C3 80/20	80	20
C1 70/30	70	30	C2 50/50	50	50	C3 70/30	70	30
C1 760/40	60	40	C2 40/60	40	60	C3 60/40	60	40
C1 50/50	50	50	C2 30/70	30	70	C3 50/50	50	50
C1 40/60	40	60	C2 20/80	20	80	C3 40/60	40	60
C1 30/70	30	70	C2 10/90	10	90	C3 30/70	30	70
C1 20/80	20	80	C2 0/100	0	100	C3 20/80	20	80
C1 10/90	10	90				C3 10/90	10	90
C1 0/100	0	100						

Les échantillons C1 100/0, C2 100/0 à C2 80/20 et C3 100/0 ne sont représentés dans leur tableau respectif. Cet acte est volontaire et sera justifié plus tard dans ce mémoire (partie synthèse).

Le calcul des masses en macromonomères de forme linéaire et de forme étoile, pour chaque échantillon d'une série, se fait en fonction de leur masse molaire en nombre et du nombre de fonctions amines terminales portées.

$$m_{Diamine} = \frac{m_{Dial}}{M_{Dial}} * x * Mn_{polyTHF}$$

$$m_{Triamine} = \frac{m_{Dial}}{M_{Dial}} * y * \frac{2}{3} * Mn_{Triamine}$$

où : Mn polyTHF1100 = 1100 g. mol<sup>-1</sup>, Mn polyTHF350 = 350 g. mol<sup>-1</sup>, Mn Triamine T-3000 = 3000 g. mol<sup>-1</sup>, Mn Triamine T-440 = 440 g. mol<sup>-1</sup>.

Les masses prélevées pour synthétiser chaque échantillon sont listées dans l'**annexe A** de ce manuscrit.

Tous les échantillons ont été préparés avec le même mode opératoire. Une fois les précurseurs prélevés, ils sont transférés dans un ballon rond monocol avec le solvant de réaction qui, ici, est le chloroforme. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant toute une nuit sous agitation magnétique, à la température du bain de silicone, c'est-à-dire entre 70-75°C.

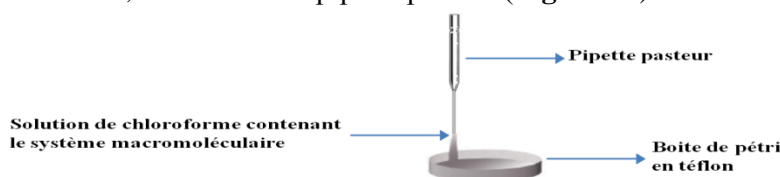
Une fois la réaction finie et le mélange réactionnel refroidi, on prélève 1 à 2 ml de solution qui servira à la caractérisation RMN, puis on met en forme le film macromoléculaire.

### II. 4. Mise en forme des systèmes macromoléculaires

Le procédé d'élaboration des membranes dynamériques a été réalisé par coulée-évaporation dans un solvant approprié (ici le chloroforme). Cette méthode passe par plusieurs étapes que nous allons décrire. Il faut retenir que le technique de coulée-évaporation est un procédé facilement utilisable en laboratoire car il nécessite peu de matériel, il est donc peu coûteux. Néanmoins, il est difficilement transposable à l'échelle industrielle à cause de l'utilisation de solvants, qu'il faut récupérer et éliminer.

La première étape est l'évaporation d'une partie du solvant (chloroforme) à l'aide d'un évaporateur rotatif pour concentrer la solution. Cette opération est assez délicate à réaliser pour deux raisons: 1) il faut évaporer le plus de solvant possible pour atténuer au maximum les effets de bords lors de l'étape d'évaporation du solvant à température ambiante ; 2) cependant il doit rester assez de solvant pour que la solution reste peu visqueuse et ainsi faciliter sa manipulation et éviter qu'elle gélifie lors de l'étape de coulage qui se fait sous l'effet de la gravité. Le support non adhésif est généralement une surface de verre, mais ici nous avons opté pour une surface en téflon, qui est connue pour ses propriétés non adhérentes.

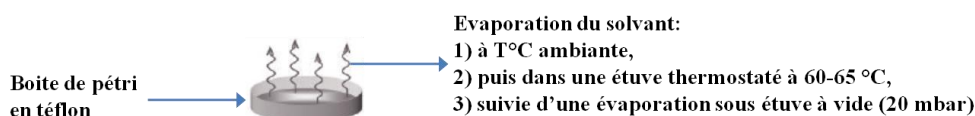
Une fois la quantité adéquate de solvant évaporée, la solution est filtrée avec du coton hydrophile pour éliminer les poussières qui ont pu éventuellement s'insérer dans la solution pendant les précédentes étapes. La solution filtrée est coulée dans une boîte de pétri en téflon de 70 mm de diamètre circulaire, à l'aide d'une pipette pasteur (**Figure 10**).



**Figure 10:** principe de filtration et de coulage des solutions pour la mise en forme

La solution est ensuite laissée à température ambiante pendant 24 heures pour évaporer lentement le solvant. Le fait de la mettre à sécher dans l'étuve directement après coulage produirait des bulles dans l'épaisseur du film car le solvant s'évaporerait trop rapidement. Préalablement, la boîte de pétri est recouverte d'un papier filtre pour éviter que des poussières viennent éventuellement se déposer pendant cette étape. Une fois que tout le solvant est évaporé, le film est formé (**Figure 11**). Pour éliminer les traces de solvant qui se trouvent dans le film, on place la boîte de pétri dans une étuve thermostatée à convection naturelle à 60-65°C pendant 48 heures.

Une fois cette étape finie, on place la boîte de pétri pendant 24 heures dans une étuve à vide (20 mbar) avec cuve intérieure et caisson en acier inoxydable. Le chauffage est réalisé par mise en contact des boîtes de pétri avec des clayettes chauffées à 30-35°C (plaque chauffante thermostatée), ceci afin d'assurer et garantir un chauffage uniforme sans perte de chaleur.



**Figure 11:** étape d'évaporation et de séchage pour l'obtention de films

## Chapitre II

Une fois ces trois étapes d'évaporation finies, on démoule manuellement le film formé (**Figure 12**) avec précaution, on coupe les bords (qui ont une épaisseur plus faible que le film formé). Ces bords serviront pour les futures caractérisations d'Infrarouge, d'ATG, et de DSC. Au final, avec une masse totale de précurseurs de 2 grammes, nous obtenons deux films denses d'épaisseur variable entre 0,15 et 0,3 mm.

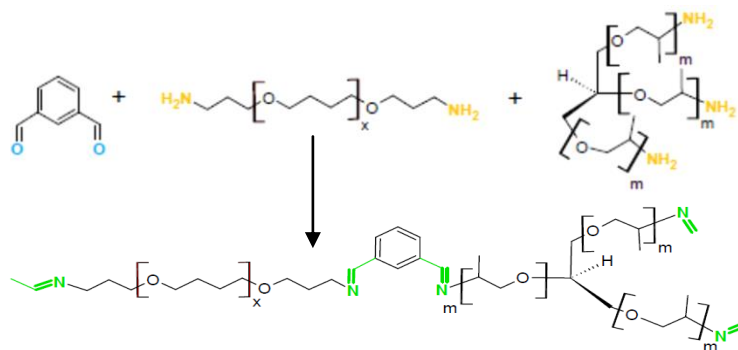


**Figure 12:** obtention de films macromoléculaires par démoulage manuel.

Une fois le protocole de séchage fini, les films sont stockés dans un dessiccateur avec du silica-gel dopé au cobalt comme agent déshydratant. Ceci est réalisé afin de limiter l'adsorption de molécules de gaz et d'eau au sein du système macromoléculaire.

### II. 5 Principe de la synthèse

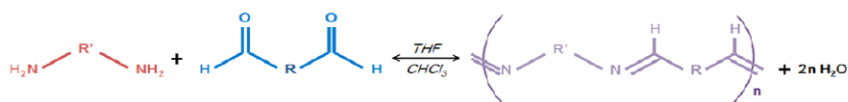
Le principe de la synthèse repose sur l'assemblage dynamique entre les agents connecteurs (dial) et les macromonomères de géométries et de tailles moléculaires diverses pour structurer un réseau macromoléculaire adaptatif en structure, au niveau moléculaire. (**Figure 13**)



**Figure 13 :** schéma de la formation des systèmes macromoléculaires pour les 3 séries à partir des précurseurs monomériques et macromonomériques

Le mode d'assemblage repose sur la formation de liens covalents dynamiques et celle-ci est par nature réversible. Le lien covalent dynamique, dans notre cas, est la liaison imine. Cette liaison est créée par polycondensation d'un groupement aldéhyde avec un groupement amine pour former une liaison imine et une molécule d'eau (**Figure 14**). Ce type de réaction est appelée "no self-contained reversible" car elles entraînent la perte d'une partie des atomes en formant une molécule d'eau lors de la formation d'imines, d'oximes, d'hydrazines, d'esters, ou encore d'amides.

Le principe général de la formation de la liaison imine est représenté par le schéma réactionnel ci-dessous.



**Figure 14:** réaction de formation de polyimines

Le doublet libre porté par l'azote d'une alkylamine est un bon nucléophile. La polarisation de la double liaison entre l'oxygène et le carbone d'un aldéhyde rend celle-ci un bon électrophile. Ceci est donc favorable pour la formation d'une liaison imine.

## Chapitre II

L'équilibre de réaction de la polycondensation entre l'aldéhyde et l'amine peut être déplacé dans le sens de la création de la liaison imine par élimination de l'eau. Il existe plusieurs manières d'éliminer l'eau créée lors de la formation de la liaison imine. On peut l'éliminer en utilisant un montage Dean-Stark, ou en utilisant un solvant non miscible avec l'eau. Dans le cas du chloroforme, qui est notre solvant de synthèse, l'eau y est peu soluble (0,56g / kg de chloroforme à 20°C). De plus, la concentration massique du chloroforme dans l'eau diminue lorsque la température augmente, ce qui indique que dans le système inverse, c'est-à-dire la solubilité de l'eau dans le chloroforme doit diminuer lorsque la température augmente.

Donc à 70-72 °C, la concentration de l'eau dans le chloroforme est inférieure à 0,56 g / kg de chloroforme. On peut rajouter que la réaction de déshydratation est favorisée lorsque la fonction imine créée est conjuguée avec un cycle aromatique. Au final, lors des réactions de formations de liaisons imines, la molécule d'eau formée par condensation d'un groupement amine avec un groupement aldéhyde est probablement expulsée du système réactionnel, et ceci déplace l'équilibre de la réaction vers la formation de la liaison imine.

Il y a un autre intérêt à chauffer le système. En effet, la formation de liaisons imines peut se réaliser à température ambiante. Cependant, nos précurseurs sont des macromolécules. Il est connu qu'une chaîne macromoléculaire ne se trouve généralement pas sous une forme étirée mais plutôt repliée sur elle-même pour former une pelote statistique minimisant son entropie. Ces pelotes statistiques sont fortement interpénétrées.

Comme nos précurseurs macromoléculaires sont fonctionnalisés par des fonctions amines en bout de chaîne, une partie de celle-ci peut se retrouver masquée dans le réseau interpénétré des pelotes. Pour optimiser la formation de liaisons imines, nous avons choisi de chauffer le milieu réactionnel vers la température d'ébullition du chloroforme, ceci afin que les chaînes des précurseurs macromoléculaires adoptent une conformation qui tend vers la forme linéaire et donc briser le réseau interpénétré de pelotes statistiques. Sous cette conformation, nous augmentons la probabilité que les fonctions amines terminales des macromolécules ne soient pas masquées par ce réseau et qu'elles soient bien « visibles » vis-à-vis des fonctions aldéhydes.

### **II. 5. 1 Synthèse de la série C0**

La série C0 a été synthétisée par Gihane Nasr dans sa thèse. Celle-ci utilisa le macromonomère de forme linéaire le plus long, c'est-à-dire le **polyTHF 1100** et le macromonomère en forme d'étoile le plus long, c'est-à-dire la triamine **T-3000**.

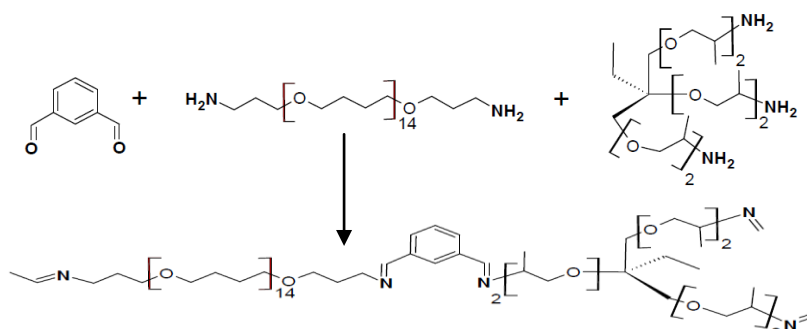
### **II. 5. 2. Synthèse de la série C1**

La série C1 est synthétisée avec le macromonomère de forme linéaire le plus long, c'est-à-dire le **polyTHF 1100** et le macromonomère en forme d'étoile le plus court, c'est-à-dire la triamine **T-440 (Figure 14)**. Le pourcentage d'équivalents de diamine varie de **100% à 0%** et par différence, le pourcentage de triamine varie de **0% à 100%**. Mise à part l'échantillon **C1 100/0**, toutes les synthèses de la série C1 ont abouti, après évaporation du solvant, à la formation de films. Les compositions qui vont au-delà de **90%** en **polyTHF 350** ne sont pas démoulables de leur boîte de pétri.

Mis à part l'échantillon **C1 100/0**, les autres échantillons de la série ont formé des films qui sont, d'un point de vue macroscopique, de nature caoutchoutique et sont aisément démoulables de

## Chapitre II

leur boîte de pétri ainsi que manipulables. Ceci sera confirmé par les mesures de températures de transition vitreuse réalisées par calorimétrie différentielle à balayage.

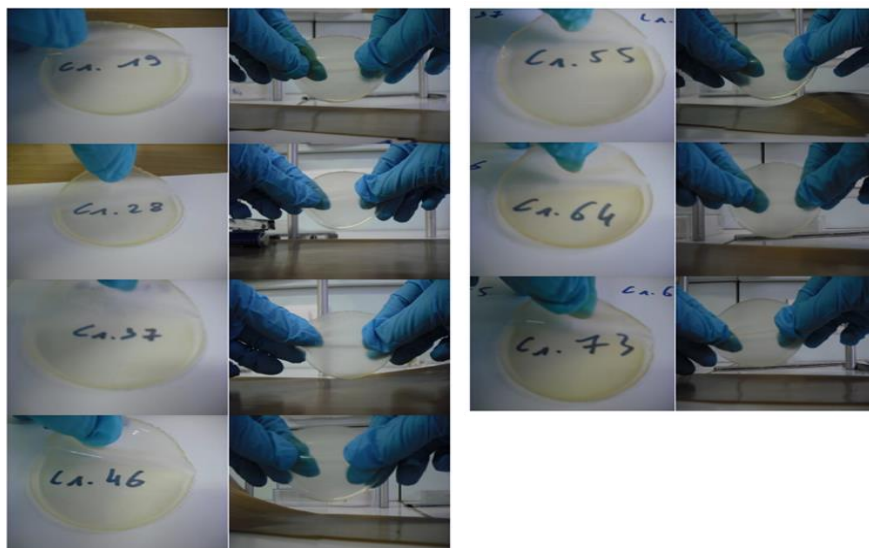


**Figure 14:** réaction de formation des systèmes macromoléculaires de la série C1

Les photos des films obtenus sont rassemblées sur la **Figure 15** ci-dessous. Elles présentent les propriétés mécaniques, d'un point de vue macroscopique, du caractère caoutchoutique élastique des échantillons de la série.

L'échantillon **C1 100/0** obtenu n'est pas démoulable de sa boîte de pétri en téflon. En effet, le film obtenu est visqueux, et a une texture de type « caramel mou ». Celui-ci ressemble plus à un système macromoléculaire à l'état de liquide visqueux qu'à un système macromoléculaire caoutchoutique élastique, et il a été impossible de réaliser des mesures de perméabilité de gaz. Pour cette raison, aucune étude de caractérisations ATG, DSC, IR et RMN n'a été réalisée.

De même, les échantillons **C1 90/10** et **C1 80/20** sont difficilement manipulables car ils présentent des caractéristiques mécaniques caoutchoutiques limitées. Toutefois, des études de perméabilité de gaz ont pu être réalisées.



**Figure 15 :** photos des différents films des systèmes macromoléculaires de la série C1. La nomenclature de ces films est la suivante : C1 19 représente l'échantillon C1 10/90 ou 1=10 % en équivalent de macromonomère de forme linéaire de polyTHF et 9 = 90% en équivalent de macromonomère de forme étoilée de triamine T-440

### II 5. 3. Synthèse de la série C2

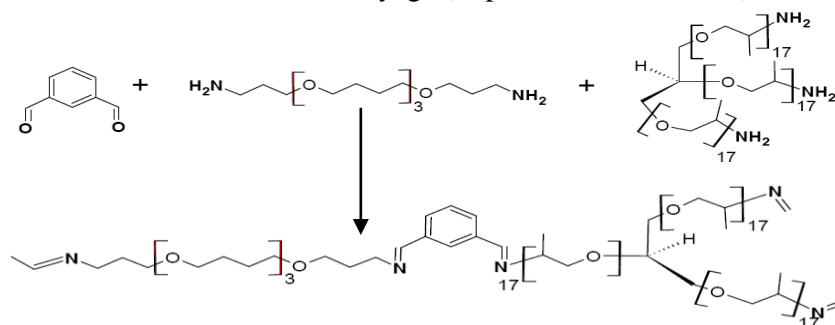
La série **C2** est synthétisée avec le macromonomère de forme linéaire le plus court, c'est-à-dire le **polyTHF 350** et le macromonomère en forme d'étoile le plus long, c'est-à-dire la triamine **T-3000** (**Figure 16**). Le pourcentage d'équivalent de diamine varie de **90%** à **0%** et le



## Chapitre II

pourcentage de triamine varie de **10%** à **100%**. Toutes les synthèses de la série **C2** n'ont pas abouti, après évaporation du solvant, à la formation de films. Les compositions qui vont au-delà de **70%** en **polyTHF 350** ne sont pas démoulables de leur boîte de pétri.

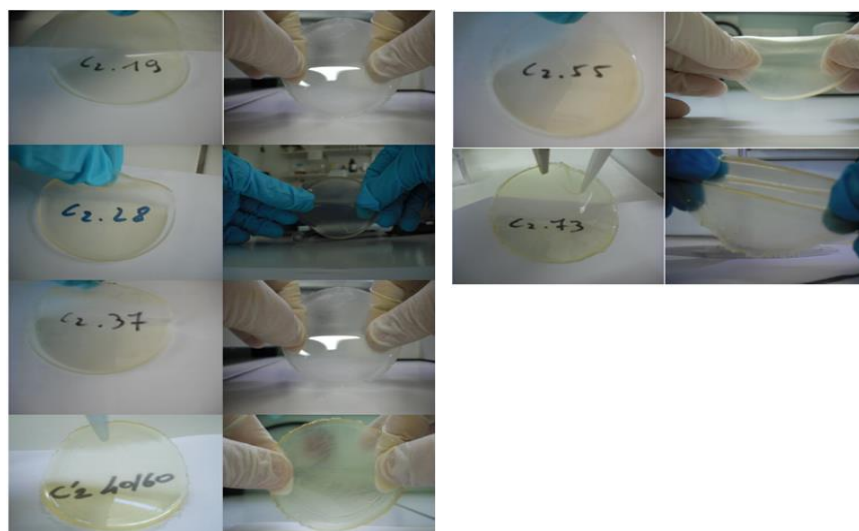
A l'exception des échantillons qui vont au-delà de **70%** en **polyTHF 350**, les échantillons de la série ont formé des films qui sont, d'un point de vue macroscopique, de nature caoutchoutique et sont aisément démoulables de leur boîte de pétri ainsi que manipulables. L'état caoutchoutique de ces échantillons sera aussi confirmé par les mesures de températures de transition vitreuse réalisées par calorimétrie différentielle à balayage (cf partie caractérisation).



**Figure 16:** réaction de formation des systèmes macromoléculaires de la série C2

Les photos des films obtenus sont rassemblées sur la **Figure 17** ci-dessous. Elles présentent les propriétés mécaniques, d'un point de vue macroscopique, du caractère caoutchoutique élastique des échantillons de la série.

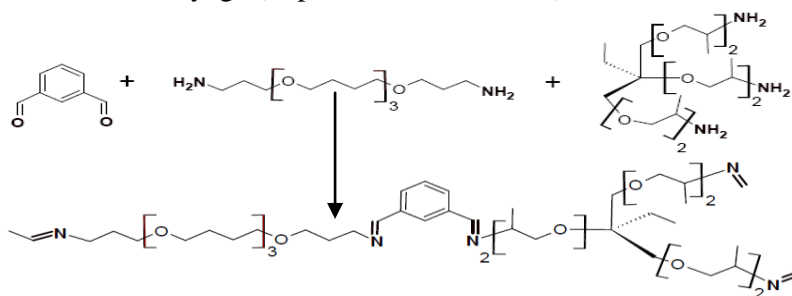
Comme pour la série C1, les échantillons **C2 80/20** à **C2 100/0** obtenus ne sont pas démoulables de leurs boîtes de pétri en téflon. En effet, les films obtenus sont visqueux, et ont une texture de type « caramel mou ». Ceux-ci ressemblent plus à un système macromoléculaire à l'état de liquide visqueux qu'à un système macromoléculaire caoutchoutique élastique, et il a été impossible de réaliser des mesures de perméabilité de gaz. Pour cette raison, aucune étude de caractérisations ATG, DSC, IR et RMN n'a été réalisée pour ces échantillons.



**Figure 17:** photos des différents films des systèmes macromoléculaires de la série C2. La nomenclature de ces films est la suivante : C2 19 représente l'échantillon C2 10/90 ou 1=10 % en équivalent de macromonomère de forme linéaire de polyTHF et 9 = 90% en équivalent de macromonomère de forme étoilée de triamine T-3000

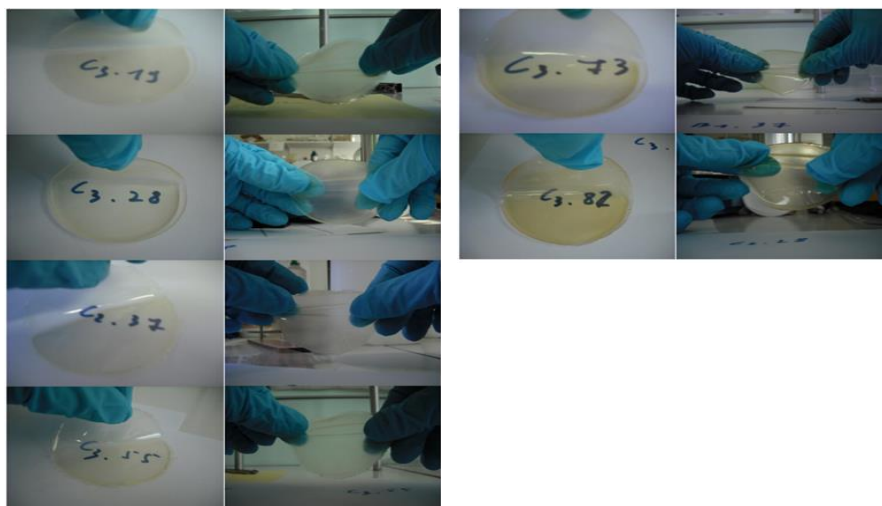
### II. 5. 4. Synthèse de la série C3

La série C3 est synthétisée avec le macromonomère linéaire le plus court, c'est-à-dire le **polyTHF 350**, et le macromonomère en forme d'étoile le plus court, c'est-à-dire la triamine **T-440** (**Figure 18**). Le pourcentage d'équivalent de diamine varie de **90%** à **0%** et le pourcentage de triamine varie de **10%** à **100%**. Toutes les synthèses de la série C3 n'ont pas abouti, après évaporation du solvant, à la formation de films. Les compositions qui vont au-delà de **90%** en **polyTHF 350** ne sont pas démoulables de leur boîte de pétri. Les autres échantillons de la série ont formé des films qui sont, d'un point de vue macroscopique, de nature caoutchoutique et sont aisément démoulables de leur boîte de pétri ainsi que manipulables. L'état caoutchoutique de ces échantillons sera confirmé par les mesures de températures de transition vitreuse réalisées par calorimétrie différentielle à balayage (cf partie caractérisation).



**Figure 18:** réaction de formation des systèmes macromoléculaires de la série C3

Les photos des films obtenus sont rassemblées sur la **Figure 19** ci-dessous. Elles présentent les propriétés mécaniques, d'un point de vue macroscopique, du caractère caoutchoutique élastique des échantillons de la série.



**Figure 19:** photos des différents films des systèmes macromoléculaires de la série C3. La nomenclature de ces films est la suivante : C3 19 représente l'échantillon C3 10/90 ou 1=10 % en équivalent de macromonomère de forme linéaire de polyTHF et 9 = 90% en équivalent de macromonomère de forme étoilée de triamine T-440

Comme pour la série C1 et C2, l'échantillon **C3 100/0** obtenu n'est pas démoulable de sa boîte de pétri en téflon. En effet, le film obtenu est visqueux, et a une texture de type « caramel mou ». Celui-ci ressemble plus à un système macromoléculaire à l'état de liquide visqueux qu'à un système macromoléculaire caoutchoutique élastique, et il a été impossible de

## Chapitre II

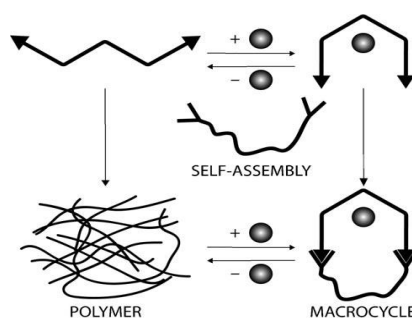
réaliser des mesures de perméabilité de gaz. Pour cette raison, aucune étude de caractérisations ATG, DSC, IR et RMN n'a été réalisée.

### II. 6. Discussions sur les systèmes macromoléculaires synthétisés

Les dynamères sont réalisés par des processus d'auto-assemblage d'unités moléculaires ou macromoléculaires connectées par des nœuds moléculaires qui permettent d'obtenir des édifices fonctionnels. Ces édifices fonctionnels peuvent avoir des propriétés différentes de celles des constituants élémentaires. La particularité des dynamères est leur dynamique constitutionnelle ayant lieu autant au niveau moléculaire, via des liaisons covalentes réversibles, qu'au niveau supramoléculaire par interaction non covalente dynamique. Cette propriété confère un caractère dynamique aux auto-assemblages formés et permet le développement de systèmes adaptatifs.

Le caractère réversible a toutefois le grand avantage de pouvoir générer des objets sous contrôle thermodynamique ne contenant pas de défaut provenant d'erreur réactionnelle cinétique, chaque erreur pouvant s'auto-réparer afin de générer le produit thermodynamique. La dynamique de ces assemblages permet également d'étudier l'évolution constitutionnelle de ces systèmes sous l'influence de paramètres fixés par l'expérimentateur [27]. Cependant, l'auto-assemblage d'unités monomériques préprogrammé peut conduire à différentes structures cycliques ou linéaires. La génération de différents auto-assemblages peut être contrôlée. En effet, certains systèmes dynamiques moléculaires peuvent voir leur organisation modifiée par l'ajout d'ions métalliques.

Ces deux types d'assemblage sont en fait des formes limites car un assemblage de deux molécules complémentaires homoditopiques peut en principe générer une distribution d'espèces entre le macrocycle [1+1] et la chaîne polymère (**Figure 20**).



**Figure 20** : Principe de la commutation entre un polymère et un macrocycle sur interconversion du ligand entre la forme en «W» et en «U» à travers des formes de liaison et l'élimination d'un ion métallique.

Ceci peut être réalisé entre le dialdéhyde et le macromonomère de forme linéaire (polyTHF). La différence significative des propriétés entre ces deux types d'assemblage [52,53] rend toutefois nécessaire le développement d'outils moléculaires permettant le contrôle constitutionnel du ratio macrocycles/polymères. Certains paramètres affectent ce ratio comme, par exemple, la concentration du milieu et bien évidemment la géométrie et la longueur des monomères. Ce paramètre se reflète dans la notion de concentration effective. Meilleure est la pré-organisation du monomère en faveur des macrocycles, plus grande est la valeur de la concentration effective.

En deçà de cette valeur, les structures macrocycliques sont privilégiées alors qu'au-delà, ce sont les structures polymériques qui le sont. La valeur de la concentration effective dépend grandement de l'entropie de conformation des structures cycliques. Ainsi, des monomères très

## Chapitre II

rigides et programmés pour faire des cycles auront une concentration effective élevée alors que des macrocycles faits de chaînes flexibles donneront facilement des polymères par augmentation de concentration. En effet, dans ce dernier cas, la structure cyclique réduit considérablement l'entropie conformationnelle des chaînes, ce qui est défavorable pour le système. H. Jacobson et W. H. Stockmayer ont été les premiers à proposer une théorie sur ces phénomènes pour des systèmes composés de chaînes flexibles. [54]

Les synthèses de systèmes macromoléculaires dynamiques de notre étude engendrent sans doute la formation de macrocycles. Cependant, il a été observé qu'un changement constitutionnel du système se réalisait en fonction de la concentration. En effet, il est connu que la concentration peut grandement impacter le résultat d'un auto-assemblage. Les équilibres thermodynamiques chaînes-cycles sont régis par la concentration. C'est donc cette concentration effective qui va définir la robustesse d'un auto-assemblage. Lorsque la concentration du milieu est inférieure à la concentration effective, l'auto-assemblage conduira principalement à la formation d'espèces cycliques alors qu'une concentration supérieure à la concentration effective induira la formation préférentielle de chaînes au détriment des cycles. Mais, comme il a été dit juste au-dessus, bien que la formation de cycles soit toujours favorisée d'un point de vue de l'entropie, l'entropie conformationnelle pénalise fortement les structures cycliques lorsque celles-ci ne sont pas géométriquement adaptées. Ceci a ainsi pour résultat d'abaisser la valeur de la concentration effective. Les auto-assemblages conduisent ainsi plus facilement à la formation de polymères [38,55].

Au final, les précurseurs macromoléculaires utilisés dans la synthèse des systèmes macromoléculaires sont formés par des chaînes flexibles. Ceci ne favorise pas la synthèse de systèmes macromoléculaires de constitution cyclique. L'indice qui fait penser à un changement constitutionnel macrocycle-polymère dans notre cas, est l'obtention de films après évaporation du solvant. L'obtention de films suggère très fortement la formation de systèmes macromoléculaires sous forme d'un réseau étendu.

### II. 7. Conclusion sur la synthèse des séries

Le mode opératoire de synthèse des échantillons de ces trois séries est relativement facile à mettre en œuvre. La synthèse se réalise en une seule étape et ne réclame aucune étape de purification. Cependant, la pesée des précurseurs macromonomériques réclame une grande précision, qui se justifie par le fait du respect le plus accru possible des pourcentages en équivalent de ces derniers. Ceci nous permet de moduler avec précision la géométrie de l'architecture du système macromoléculaire. La mise en forme des échantillons sous forme de films réclame une maîtrise et un contrôle des étapes d'évaporation du solvant de synthèse et de séchage du film macromoléculaire. Lors de l'étape de l'évaporation du solvant, il faut éviter que la solution gélifie à l'intérieur du ballon, sous peine de se retrouver avec une solution visqueuse qui ne pourra plus être filtrée et coulée dans la boîte de pétri. L'étape de séchage à température ambiante doit se faire jusqu'à évaporation complète du solvant et formation du film. Si cela n'est pas réalisé, il y aura apparition de bulles dans le film lors de l'étape de séchage dans l'étuve.

A cela, on peut ajouter que les films synthétisés présentent tous une couleur jaune et sont transparents. La couleur jaune pâle des films est caractéristique des liaisons imines conjuguées. La transparence des films indique un aspect amorphe (d'un point de vue macroscopique). Cependant, à ce stade du mémoire, cela ne reste que des suppositions. En effet, un matériau

## Chapitre II

translucide n'est pas forcément caractéristique d'un arrangement amorphe de ses atomes, comme c'est le cas du diamant. A l'inverse, un matériau opaque n'est pas forcément caractéristique d'un arrangement régulier de ses atomes dans l'espace comme c'est le cas du charbon qui a une structure amorphe et qui est de couleur noire opaque.

Enfin, nous rappelons que l'on synthétise trois séries de systèmes macromoléculaires qui vont être caractérisés par la suite :

- **La série C1 est synthétisée avec le macromonomère linéaire le plus long, c'est-à-dire le polyTHF 1100 et le macromonomère en forme d'étoile de plus court, c'est-à-dire la triamine T-440.**
- **La série C2 est synthétisée avec le macromonomère linéaire le plus court, c'est-à-dire le polyTHF 350 et le macromonomère en forme d'étoile de plus long, c'est-à-dire la triamine T-3000.**
- **La série C3 est synthétisée avec le macromonomère linéaire le plus court, c'est-à-dire le polyTHF 350 et le macromonomère en forme d'étoile de plus court, c'est-à-dire la triamine T-440.**

## III. Caractérisation des systèmes macromoléculaires dynamiques

Dans cette partie, la dénomination des films synthétisés a changé. Le terme de « système macromoléculaire » est utilisé pour chaque série de dynamères auparavant dénommés « échantillons ». Les résultats de caractérisations de la série C0 sont ceux effectués dans la thèse de Gihane Nasr. Ils se limitent aux analyses ATG, DSC et IR et sont donnés en **annexe D** de ce manuscrit.

Les caractérisations des trois séries de systèmes macromoléculaires ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires. Elles se concentrent sur les analyses thermiques thermogravimétrique (ATG) pour étudier la stabilité de ces systèmes vis-à-vis de la température, sur les analyses spectrales (Infrarouge et RMN) pour connaître la densité de connexion des macromolécules ainsi que l'homogénéité en composition des systèmes, et pour finir les analyses structurales (DSC, DRX, masse volumique, fraction de volume libre) pour étudier l'état physique et la forme sous laquelle se trouvent ces systèmes macromoléculaires.

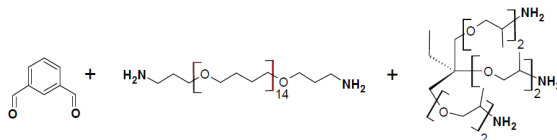
Les analyses des systèmes macromoléculaires de la série C1 sont traitées indépendamment des deux autres. Cette série sert de référence pour ce qui concerne les conditions opératoires des différentes caractérisations.

Pour chaque série, une conclusion sur les caractérisations des systèmes est faite. Nous terminerons ensuite par une conclusion générale qui permettra de discuter de l'influence de la taille et de la géométrie des macromonomères sur la géométrie architecturale constitutive des systèmes macromoléculaires. Les résultats des caractérisations de chaque système macromoléculaire pour chaque série sont donnés dans l'**annexe C** de ce manuscrit.

## Chapitre II

### III. 1. Série C1

On rappelle que cette série correspond à l'assemblage de la diamine polyTHF 1100, qui est le macromonomère de forme linéaire de masse moléculaire la plus élevée, et de la triamine T-440 qui est le macromonomère de forme étoilée de masse moléculaire la plus faible (**Figure 21**).



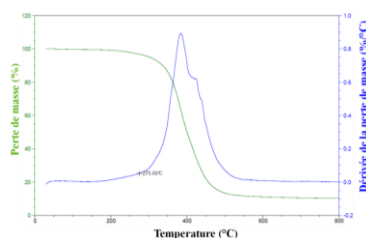
**Figure 21:** précurseurs moléculaires et macromoléculaires utilisés pour la synthèse des systèmes macromoléculaires de la série C1

### III. 1. 1. Analyses thermiques

#### III. 1. 1. a. Analyse thermogravimétrique

La thermogravimétrie est une technique qui permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation de température, sous atmosphère contrôlée (sous atmosphère oxydante avec l'oxygène, ou sous atmosphère inerte avec l'azote ou l'hélium). Ces variations de masse sont enregistrées en fonction du temps ou de la température. Dans notre cas, nous avons fait le choix de nous placer sous atmosphère inerte en utilisant l'azote. Les phénomènes observés sont des dégradations thermiques, et les variations de masse sont enregistrées en fonction de la température. Les analyses thermiques gravimétriques ont permis d'étudier le comportement en température de nos systèmes macromoléculaires dans le but d'évaluer leur stabilité thermique. Classiquement, on obtient une courbe qui représente la variation de la masse en fonction de l'augmentation de la température. Ce type de courbe nous renseigne sur la ou les étapes de dégradation de ces systèmes.

La température de début de dégradation thermique a été déterminée à partir du début de la pente de la dérivée de la perte de masse (**Figure 22**).



**Figure 22:** thermogramme de l'échantillon C1 10/90. La courbe en vert représente la perte de masse en fonction de la température de l'échantillon. La courbe en bleu représente la dérivée de la perte de masse en fonction de la température

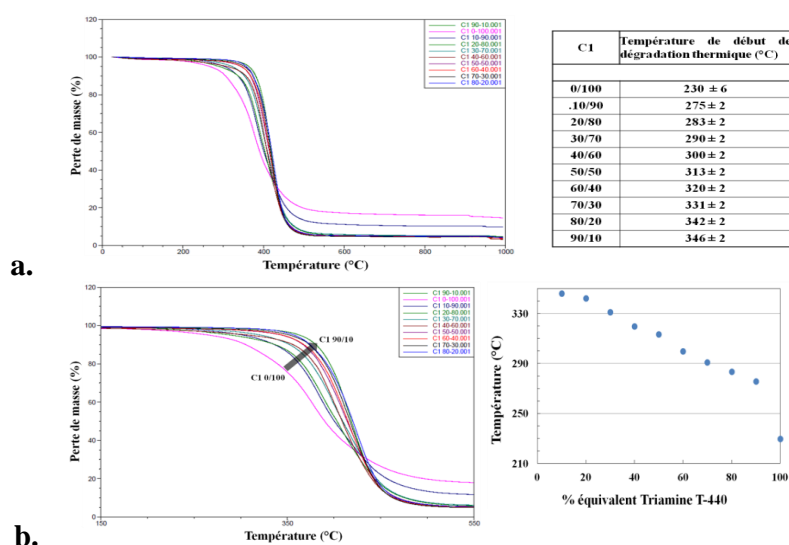
#### III. 1. 1. b. Profils de dégradation thermique

Pour cette série, la perte de masse comprise entre 1 et 3 % de la masse totale perdue entre 25 et 150 °C peut correspondre à la désorption des traces de solvant de synthèse qui sont restées dans la matrice du système macromoléculaire, ainsi que les molécules de gaz et les molécules d'eau qui ont pu s'adsorber pendant la période de stockage. Cependant, nous n'avons pas observé de perte de masse supérieure à 5 % sur cette plage de température, ce qui peut indiquer deux choses. Premièrement, nos échantillons sont dans un état caoutchoutique car il n'y a pas de contraction de

## Chapitre II

la matière et qu'on arrive directement à leur dégradation. Deuxièmement, notre méthode d'évaporation et de désorption du solvant dans les systèmes macromoléculaires lors de la préparation des films est bien adaptée.

Tout d'abord, nous avons remarqué que les systèmes macromoléculaires de cette série présentaient des stabilités thermiques tout à fait correctes avec des températures de dégradation qui varient de 220°C pour l'échantillon C1 0/100 (100 % d'équivalent de triamine T-440) à 345°C pour l'échantillon C1 90/10 (10 % d'équivalent de triamine T-440). Les thermogrammes et les valeurs des températures de début de dégradation thermique de chaque échantillon sont rassemblés sur la même **Figure 23 a**. On remarque aussi que la valeur de la température de début de dégradation augmente au fur et à mesure que le pourcentage d'équivalent en triamine T-440 diminue. La **Figure 23 b** rassemble les valeurs de température de début de dégradation thermique en fonction du pourcentage d'équivalent en triamine T-440 et facilite la lecture de l'évolution avec les autres valeurs caractéristiques.



**Figure 23:** a) thermogrammes et valeurs des températures de début de dégradation thermique des systèmes macromoléculaires de la série C1, b) thermogrammes des systèmes macromoléculaires de la série C1 (nouvelle échelle) et graphique représentant les valeurs des températures de début de dégradation thermique en fonction du pourcentage d'équivalent de triamine T-440.

L'évolution des températures de début de dégradation des systèmes macromoléculaires en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440 nous indique que l'incorporation de cette dernière ne participe pas au maintien de la cohésion du système macromoléculaire. Au contraire, il l'affaiblit. Ceci explique pourquoi les valeurs de début de dégradation thermique diminuent au fur et à mesure que le pourcentage en équivalent de triamine T-440 augmente.

### III. 1. 1. c. Analyse DSC

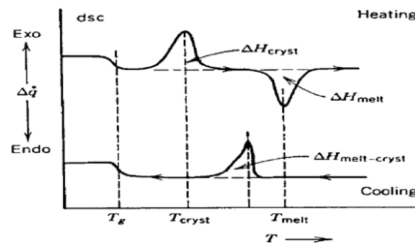
La technique de DSC est utilisée pour déterminer l'enthalpie d'un polymère vitreux afin de caractériser son état structural d'un point de vue macroscopique. Dans la technique DSC, on accède à la chaleur spécifique qui est déterminée en fonction de la température en chauffant à vitesse constante.

## Chapitre II

### III. 1. 1. d. Description de la technique DSC

L'analyse calorimétrie différentielle, DSC (Differential Scanning Calorimetry), permet de déterminer la quantité de chaleur dégagée pendant les transitions de phase. Grâce à ses avantages, la DSC peut être utilisée pour caractériser l'état des polymères.

La mesure qu'elle nous donne est le *flux* thermique nécessaire pour que la température de l'échantillon augmente ou diminue à une vitesse choisie. Ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique  $C_p$  du matériau à une température donnée. Des transformations thermodynamiques de premier ordre, comme la fusion, vont se traduire par un pic, dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de transformation. Par contre, une transformation de deuxième ordre sera caractérisée par une marche (changement brusque de  $C_p$ ). Une courbe de DSC typique pour un polymère semi-cristallin est montrée à la **Figure 24** où l'on peut voir un premier palier qui correspond à la transition vitreuse, un pic exothermique de cristallisation (transformation de la matière amorphe en matière cristalline) et le pic endothermique de fusion.



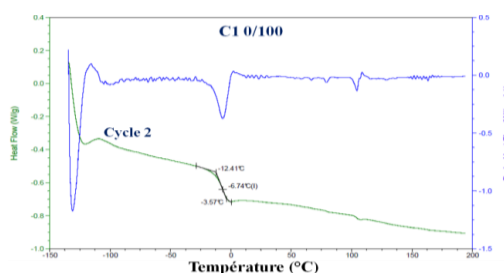
**Figure 24:** courbe d'analyse de DSC qui caractérise les différents phénomènes observables : la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), le pic exothermique de cristallisation ( $T_c$ ), et le pic endothermique de fusion ( $T_m$ ).

Les phénomènes énergétiques observés sont associés à une transition thermique du matériau ou à une réaction chimique. Nous pouvons ainsi mesurer les états énergétiques liés à l'évolution de la phase cristalline du polymère tels que le pic de fusion (endothermique) et le pic de cristallisation (exothermique), l'évolution de la phase amorphe avec la température étant caractérisée par la transition vitreuse et la variation de chaleur spécifique  $\Delta C_p$  correspondante.

### III. 1. 1. e. Mode opératoire de la DSC

La transition entre l'amorphe vitreux et l'amorphe caoutchouteux se réalise à la température de la transition vitreuse ( $T_g$ ) [56]. Cette transition est réversible, ce qui permet de la déterminer par chauffage ou refroidissement du matériau.

Pour la mesure de la température de transition vitreuse, on remarque que la variation de chaleur spécifique ne se produit pas instantanément, mais a lieu sur une plage de température. Cela rend la détermination exacte de la  $T_g$  plutôt difficile. Nous avons utilisé la méthode des tangentes pour déterminer la température de transition vitreuse  $T_g$  (**Figure 25**).





## Chapitre II

**Figure 25:** courbe d'analyse DSC de l'échantillon C1 0/100 au deuxième cycle de montée en température.

Pour réaliser cette technique, il est nécessaire de réaliser en premier l'analyse thermogravimétrique de l'échantillon. En effet, il faut connaître la température de début de dégradation de l'échantillon à analyser pour déterminer la plage de température à couvrir. Ainsi, on préserve de tout endommagement de la cellule de mesure de l'appareil par l'explosion de la capsule en aluminium sous l'effet du dégagement des gaz de combustion des échantillons dégradés. Ensuite, l'analyse DSC est réalisée à des températures inférieures à celle de la dégradation du produit.

Dans le but de caractériser l'ensemble des transitions pouvant intervenir sur une gamme très étendue de température, le comportement thermique des systèmes macromoléculaires a été étudié entre -110 et 150°C. Cette plage de température se justifie par le fait que la température minimale correspond à la température minimale que l'appareil peut atteindre, c'est à dire de -110°C (163,15 K). La température maximale de 150 °C (423,15 K) se justifie pour éviter tout début de dégradation du système macromoléculaire, et ce, quelque soit la composition de cette série. Deux cycles de montée en température, puis refroidissement ont été réalisés avec une rampe de montée en température de 20°C / min.

Il est d'usage de réaliser un premier cycle de DSC de montée en température, suivie d'un refroidissement pour effacer l'histoire thermique du matériau lors du procédé de fabrication. Le second cycle de montée en température permet de comparer les échantillons entre eux et de caractériser les propriétés physiques de la matrice du système macromoléculaire. Dans le cas d'un matériau semi-cristallin, les caractéristiques de températures intéressantes lors d'une analyse par DSC en mode de chauffe sont les températures de pic cristallisation,  $T_c$  et du pic de fusion,  $T_m$ . L'enthalpie de fusion  $\Delta H_m$  et l'enthalpie de cristallisation  $\Delta H_c$  sont obtenues en intégrant l'aire sous la courbe de DSC.

### III. 1. 1. f. Résultats de la DSC

Pour les systèmes macromoléculaires de la série C1, les résultats de DSC sont présentés dans le **tableau 2**.

**Tableau 2:** valeurs des analyses de DSC pour chaque système macromoléculaire

	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> J/(g.°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> J/g	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> J/g
C1 0/100	-7 ± 2	0,2044				
C1 10/90	-23 ± 2	0,1923				
C1 20/80	-35 ± 2	0,1933				
C1 30/70	-45 ± 2	0,178				
C1 40/60	-54 ± 2	0,1931				
C1 50/50	-60 ± 2	0,2164			5 ± 2	0,19
C1 60/40	-65 ± 2	0,2259	-14 ± 2	5,69	6 ± 2	6,39
C1 70/30	-67 ± 2	0,2087	-24 ± 2	17,75	6 ± 2	25,36
C1 80/20	-61 ± 2	0,1552			11 ± 2	40,96
C1 90/10	-61 ± 2	0,1153	-34 ± 2	1,62	10 ± 2	37,52

On remarque plusieurs phénomènes physiques dans les résultats de DSC de cette série. Ils vont nous permettre d'émettre des hypothèses sur la géométrie architecturale adoptée par le système macromoléculaire en fonction de sa composition en précurseurs macromoléculaires.

Le premier phénomène est qu'il y a une augmentation de la température de transition vitreuse en fonction de la composition en macromonomère du système. Celui-ci évolue d'un caractère

## Chapitre II

purement caoutchoutique (C1 90/10 a une valeur de Tg de  $-60,95^{\circ}\text{C}$ ) vers un caractère caoutchoutique moins prononcé ou vitreux (C1 0/100 à une Tg de  $-6,74^{\circ}\text{C}$ ).



**Figure 26:** représentation sous forme de pelote statistique d'un système macromoléculaire

Un système macromoléculaire formé de chaînes linéaires alkyles de hautes masses molaires et de faibles interactions interchaînes présente des mobilités de segments de chaînes importantes (**Figure 26**), c'est ce qui explique la faible valeur de Tg pour le système macromoléculaire C1 90/10. En revanche, le système macromoléculaire C1 0/100 formé uniquement avec le macromonomère en forme étoile T-440 à un caractère caoutchoutique beaucoup moins prononcé et rejoint un caractère vitreux, avec une valeur de Tg ( $-7^{\circ}\text{C}$ ) qui se rapproche de la température ambiante. En effet, un système macromoléculaire comportant une haute densité de points de réticulation, ainsi que de courtes chaînes macromoléculaires de faibles masses molaires a une mobilité de ses segments de chaînes qui est fortement réduite (**Figure 27**).



**Figure 27:** représentation d'un système macromoléculaire sous forme d'un réseau dense en points de réticulation

Le système macromoléculaire C1 0/100 adopte sans doute une géométrie architecturale de type hyperbranché. Ceci peut être envisageable à la vue de la géométrie des précurseurs moléculaires et macromoléculaires qui le composent.

La formation d'un réseau tridimensionnel de macromolécules solidaires par des nœuds de réticulation formés par des liaisons covalentes, réduit fortement la mobilité des chaînes. En conséquence, plus le taux de réticulation est élevé, plus le matériau va devenir rigide et plus les degrés de liberté des macromolécules diminuent. Ce phénomène engendre une augmentation de la température de transition vitreuse vers des températures positives.

De plus, plus les chaînes du système macromoléculaire sont courtes, et plus il leur est difficile de se tordre ou de fléchir. L'isophthalaldéhyde qui est notre agent connecteur des macromonomères, est un noyau aromatique qui entraîne une diminution des degrés de liberté des chaînes macromoléculaires et bloque la transmission coopérative des mouvements de segments d'une chaîne linéaire à ces chaînes voisines. Cet effet est peu visible si les chaînes sont longues. Cependant, pour des courtes chaînes, cet effet devient visible. Au final, l'ajout d'un macromonomère de forme étoilée et le rôle de l'agent connecteur (qui va bloquer les mouvements coopératifs entre les chaînes linéaires du système) va entraîner une diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires dans son ensemble.

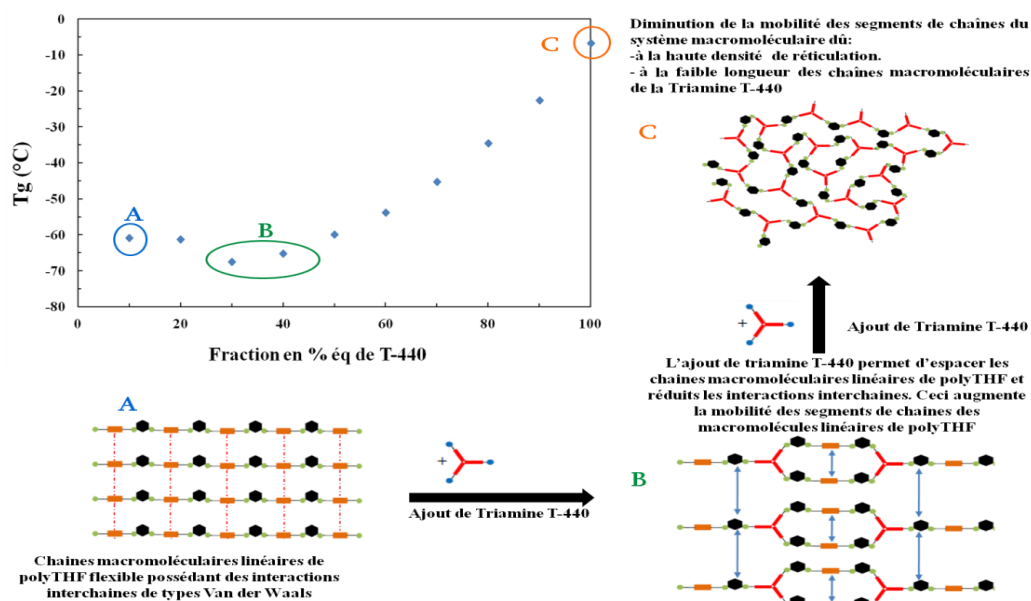
Dès lors, l'énergie thermique à fournir pour permettre au système de produire un grand nombre de mouvements moléculaires impliquant des parties de plus en plus grandes de la chaîne, sera élevée.

## Chapitre II

On constate que cette augmentation de la  $T_g$  vers des températures positives en fonction de la composition n'est pas régulière. En effet, on observe, dans un premier temps, une diminution de la température de transition vitreuse lors de l'ajout du macromonomère en forme d'étoile (triamine T-440) et ce, jusqu'à un ajout de 30% en éq (**Figure 28**). Cette diminution peut s'expliquer par le fait que l'ajout de la triamine T-440 entre 0% et 30% permet au système d'adopter une architecture tridimensionnelle faiblement réticulée. Ceci va permettre d'espacer les chaînes macromoléculaires linéaires de polyTHF et d'augmenter la souplesse des chaînes linéaires. Cet espacement va aussi diminuer les interactions interchaînes faibles de Van der Waals qui existent entre les segments de chaînes macromoléculaires du système, et qui en maintient la cohésion. A ce stade-là, et pour de faibles pourcentages, la triamine T-440 joue le rôle de plastifiant du système macromoléculaire.

Au final, ce phénomène d'écartement des chaînes linéaires du système macromoléculaire va induire, de part la géométrie architecturale du système, une augmentation de la mobilité des segments de chaînes des macromolécules linéaires de polyTHF 1100 et, de ce fait, une diminution de la  $T_g$  du système (**Figure 28**).

Au-delà du seuil de 30% en triamine T-440, la température de transition vitreuse augmente de façon croissante avec l'ajout de triamine T-440. En effet, à partir de 40 en % éq du macromonomère étoilé, le système devient de plus en plus réticulé. Les chaînes linéaires de polyTHF 1100 sont de plus en plus connectées avec la triamine T-440. Ceci diminue la mobilité de ces segments de chaînes. De plus, la faible longueur des chaînes macromoléculaires de la triamine T-440 engendre une diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires du système due à la forte réticulation du système.



**Figure 28:** représentation schématique possible de l'évolution de la  $T_g$  des systèmes macromoléculaires de la série C1 en fonction du pourcentage ajoutée de triamine T-440 au système.

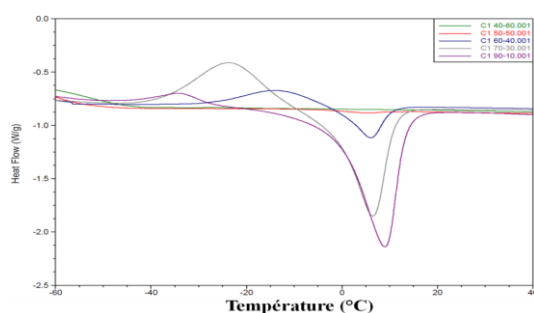
Le dernier phénomène observable provient de l'aptitude des chaînes macromoléculaires de polyTHF du système à cristalliser, pour des pourcentages en équivalent de polyTHF 1100 supérieur à 50 %, lorsque la température augmente. On observe ce phénomène pour la série C1, où pour un fort pourcentage en équivalent de polyTHF-1100, les analyses DSC nous indiquent des pics endothermiques de fusion.

## Chapitre II

La cristallisation des chaînes macromoléculaires d'un système macromoléculaire se réalise après le passage de la zone de transition vitreuse. Toutes les chaînes du système macromoléculaire ne cristallisent pas. Seule une partie de ces chaînes va participer à l'organisation d'un réseau organisé tridimensionnel. Le reste des macromolécules se trouve dans un état désordonné et amorphe.

Pour que les chaînes macromoléculaires s'organisent à grande échelle et forment un réseau cristallin tridimensionnel, il faut que les macromolécules possèdent une certaine mobilité. Cependant, si cette mobilité est trop importante, elles ne s'organiseront pas et ne formeront pas de réseau cristallin. Les chaînes comportant des groupements latéraux encombrants, ou présentant des branchements, ou une densité de réticulation importante, ou une rigidité élevée de leurs chaînes macromoléculaires cristallisent difficilement.

La **Figure 29** rassemble les thermogrammes des systèmes macromoléculaires C1 90/10 à C1 40/60, qui présentent un pic endothermique de cristallisation et un pic exothermique de fusion.



**Figure 29:** thermogrammes d'analyse calorimétrique différentielle des échantillons C1 90/10 à C1 40/60

La température de cristallisation correspond au maximum du pic exothermique de cristallisation et la température de fusion correspond au maximum du pic endothermique de fusion. Ces deux valeurs sont assez proches pour les systèmes macromoléculaires. Le pic de cristallisation dépend des conditions de cristallisation telles que le temps de refroidissement ou le temps de montée en température. Tous les échantillons ne présentent pas un pic de cristallisation, comme c'est le cas pour C1 80/20. Celui-ci n'a pas été représenté sur la **Figure 29**. Cependant, pour cet échantillon, on note un pic endothermique de fusion intense qui indique qu'il y a bien des domaines cristallins au sein de système macromoléculaire.

Lorsque le pourcentage en équivalent de macromonomère linéaire de polyTHF-1100 est supérieur à 40% en équivalent, on observe l'apparition d'un pic endothermique de cristallisation et d'un pic exothermique de fusion. Pour l'échantillon C1 50/50, on observe l'apparition d'un pic de fusion assez faible à 5°C de faible amplitude (0,19 J/g), tandis que le pic de cristallisation n'apparaît pas. Pour l'échantillon C1 60/40, on observe clairement l'apparition d'un pic de cristallisation (-14°C) ainsi que le pic de fusion qui lui est associé (-6°C). L'échantillon C1 70/30 présente lui aussi un pic de cristallisation (-24°C) ainsi qu'un pic de fusion (6°C). Ceci est observable jusqu'à ce qu'on obtienne seulement des polymères amorphes tels que les polymères à chaînes réticulées.

C'est le cas pour les systèmes ayant une composition en pourcentage d'éq supérieur à 50 % de triamine T-440, où on n'observe qu'une température de transition vitreuse.

Le pourcentage en équivalent de chaînes linéaires est réduit et les macromolécules de polyTHF 1100 se retrouvent assez éloignées les unes des autres. La mobilité des chaînes linéaires de ces systèmes va être réduite par les macromolécules de T-440, qui constituent des points de

## Chapitre II

réticulation du système. Ceci va restreindre leurs mouvements dans l'espace et il est fort probable qu'une chaîne de polyTHF-1100, bien qu'elle puisse voir sa voisine, ne puisse pas se déplacer pour la rencontrer, et donc créer des interactions de types Van der Waals spécifiques avec elle. Ceci engendre une élimination de la cristallisation des chaînes du système.

A la température de fusion des systèmes macromoléculaires (état liquide), les macromolécules qui les composent sont dans un état désordonné isotrope qui correspond à l'état amorphe du matériau. Bien que ces systèmes soient semi-cristallins, à température ambiante, l'arrangement de leurs macromolécules se trouve dans un état amorphe.

### **III. 1. 1. h. Conclusion sur les analyses thermiques**

Les analyses DSC pratiquées sur tous les échantillons de la série C1 ont révélé une seule température de transition vitreuse. Ceci indique que les deux macromonomères de polyTHF-1100 et la triamine T-440 sont compatibles, que leur mélange est homogène et n'induit pas de démixtion de phase. Ce résultat s'explique par le fait que les deux macromonomères ont un caractère hydrophobe.

On remarque une évolution de la température de transition vitreuse en fonction du pourcentage d'éq de triamine T-440. Selon le pourcentage d'éq en triamine T-440, le système macromoléculaire va être confronté à deux effets totalement opposés. En effet, au vu des résultats des analyses de DSC, on remarque que la triamine T-440 joue le rôle de réticulant et de plastifiant.

Pour de faibles pourcentages d'éq en triamine T-440 (< 40%), on observe une diminution de la T<sub>g</sub>. Pour de grands pourcentages d'éq en triamine T-440 (> 40%), celle-ci jouera le rôle de réticulant. Plus le pourcentage augmente et plus la température de transition vitreuse du système macromoléculaire augmente.

Ceci a pour conséquence que, plus le pourcentage en éq de la triamine T-440 augmente, plus le système macromoléculaire tend vers un état caoutchoutique moins prononcé et se rapproche d'un état vitreux. Cependant, les valeurs de T<sub>g</sub> sont toutes inférieures à 25°C pour tous les systèmes macromoléculaires, ce qui indique que ces derniers se trouvent tous dans un état caoutchoutique à température ambiante. La conséquence sur le système est que la triamine T-440 induit une diminution de la mobilité des segments de chaînes des macromolécules du système.

Pour de faibles pourcentages d'éq de triamine T-440 (entre 10 et 40 %), celui-ci jouera le rôle d'espaceur des chaînes macromoléculaires linéaires de polyTHF-1100 et sera optimum pour l'échantillon C1 70/30. En effet, cet échantillon possède la mobilité de ces chaînes macromoléculaires la plus élevée de la série C1. A cette composition, la valeur de température de transition vitreuse est la plus basse. De plus, à cette composition, le système macromoléculaire possède la plus grande enthalpie de cristallisation. Ceci montre bien que pour ce pourcentage, la mobilité des chaînes du système macromoléculaire est optimale.

Cet effet d'espacement engendre une diminution des interactions interchaînes. Ceci a deux conséquences. La première, positive, est une augmentation de la mobilité des segments de chaînes des systèmes macromoléculaires. La deuxième, négative, est une diminution de la force de cohésion du système macromoléculaire qui entraîne une diminution de sa stabilité thermique.

Toutefois, les analyses thermogravimétriques ne confirment pas la conclusion selon laquelle la triamine T-440 joue le rôle de réticulant. Normalement, la réticulation d'un système macromoléculaire entraîne une amélioration de la résistance du système à la dégradation

## Chapitre II

thermique. Or, on s'aperçoit que lorsque le pourcentage d'éq de la triamine T-440 augmente, la température de début de dégradation thermique diminue de façon significative.

Dans notre cas, une augmentation du pourcentage d'éq de triamine T-440 engendre une augmentation de la température de transition vitreuse du système macromoléculaire. Ceci indique bien une diminution de la mobilité des segments des chaînes macromoléculaires. Or, Dyakonov et al. [57] notent que pour une composition chimique donnée, le réseau le plus stable thermiquement sera le plus réticulé. Cependant, ils notent aussi que le polymère présentant la plus haute valeur de  $T_g$  ne sera pas nécessairement le plus stable thermiquement. Ceci va dans le sens de nos mesures. En effet plus le pourcentage d'éq de la triamine T-440 augmente et plus la température de dégradation thermique du système macromoléculaire diminue. Ceci peut trouver son explication dans le fait que la triamine T-440 est une macromolécule de faible masse moléculaire. Ceci la rend plus sensible et plus volatile à la température et donc elle peut se vaporiser ou se dégrader plus facilement.

Au final, on peut conclure que selon le pourcentage d'éq, la triamine T-440 peut être assimilée soit comme un agent plastifiant, avec un espacement des chaînes macromoléculaires linéaires de polyTHF, soit comme un agent réticulant. L'ajout de ce macromonomère influence fortement la géométrie architecturale constitutionnelle des systèmes macromoléculaires. Pour de faibles pourcentages, le système garde son architecture linéaire et ce, jusqu'à 30 % en équivalent. Mais, au-delà de ce pourcentage, le système tend vers une architecture réticulée puis vers une architecture hyperbranchée.

### III. 1. 2. Analyse spectrale

Les analyses spectrales d'infrarouge et de RMN du proton  $^1\text{H}$  sont deux techniques spectroscopiques complémentaires dans l'analyse et l'identification des différents groupements fonctionnels structuraux. Celles-ci vont nous renseigner sur les différents groupes chimiques, ainsi que sur la composition macromoléculaire des systèmes macromoléculaires.

#### III. 1. 2. a. Analyse Infrarouge

Des spectres infrarouges (IR) en transmission sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier Bruker modèle IFS 28. Le domaine des nombres d'ondes étudié s'étend dans le moyen infrarouge (400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ ), avec une résolution spectrale de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique qui permet de mettre en évidence les bandes de vibration correspondant aux principaux groupes fonctionnels. Dans le cas de liquides ou de solides, les niveaux de vibration sont élargis en raison des interactions avec les molécules ou atomes voisins. Il est, de plus, évident que la place peut manquer pour que les molécules soient excitées en rotation. En fait, la largeur de raie est inversement proportionnelle à la durée de vie de l'état excité :

Dans notre cas, nous nous sommes limités à l'exploitation des spectres en transmittance. Les spectres infrarouges des systèmes macromoléculaires ont été réalisés directement sur les films synthétisés et séchés.

## Chapitre II

### III. 1. 2. b. Interprétation des résultats

Dans la gamme de balayage de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ , l'usage est de distinguer essentiellement deux zones : la zone 4000 -1400  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux bandes de vibrations d'élongation des liaisons couramment rencontrées dans les molécules organiques ; la zone 1400 - 400  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux bandes de vibrations de déformation angulaire, les harmoniques et les bandes de couplage entre oscillateurs. Cette partie du spectre est très difficile à analyser compte tenu du nombre de bandes observées et caractéristique de la molécule. Elle est appelée « empreinte digitale » de la molécule.

Nous avons répertorié sur le **tableau 3** les différentes bandes de vibrations, d'élongation et de déformation mises en évidence sur les différents spectres IR des films des trois séries, caractéristiques des précurseurs et des systèmes macromoléculaires synthétisés.

**Tableau 3:** valeurs des bandes vibrations d'élongation et de déformations des spectres IR

vibration d'élongation	intensité	nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	vibration de déformation angulaire	intensité	nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$
$\nu_{\text{as}}-\text{CH}_3$	forte	2960	$\delta_{\text{asdp}}-\text{CH}_3$	moyenne	1470-1430
$\nu_{\text{s}}-\text{CH}_3$	forte	2870	$\delta_{\text{sdp}}-\text{CH}_3$	forte	1390-1370
$\nu_{\text{as}}-\text{CH}_2-$	forte	2925	$\delta_{\text{dp}} \text{ cisaillement }-\text{CH}_2-$	moyenne	1485-1445
$\nu_{\text{s}}-\text{CH}_2-$	moyenne	2850	$\delta_{\text{dp}} \text{ torsions et hochement }-\text{CH}_2-$	moyenne	1470-1350
$\nu >\text{CH}-$	faible	2890-2880	$\delta_{\text{dp}} \text{ torsions et hochement }>\text{CH}-$	faible	1380-1150
$\nu_{\text{s}} \text{ C-H dans }-\text{CH}_2-\text{O} [9]$	moyenne	2800-2750			
$\nu =\text{C-H}_{\text{aldéhyde arom}}$	moyenne	2800-2775	$\delta_{\text{dp}} \text{ de 1H adjacents }=\text{C-H}$	moyenne	950-910
$\nu -\text{C}=\text{O}_{\text{aldéhyde arom}}$	forte	1715-1690	$\delta_{\text{dp}} \text{ noyaux aromatiques porteurs de 3H adjacents }=\text{C-H}$	moyenne à forte	800-765
$\nu -\text{C}=\text{N}_{\text{imine arom}}$	variable	1690-1640	$\delta_{\text{hdp}} \text{ noyaux aromatiques }-\text{C}=\text{C}-$	faible	700-680
$\nu \text{ C}=\text{C}_{\text{arom}}$	variable	1580			
$\nu \text{ C-O-C}$	forte	1150-1110			
$\nu >\text{CH-O-C}$	forte	1080-1020			
$\nu -\text{CH}_2-\text{O-C}$	forte	1050-1000			

$\nu$  : élongation,  $\delta$  : déformation, as : asymétrique, s : symétrique, dp : déformation dans le plan, hdp : hors du plan. [58]

Sur les spectres IR ci-dessous, nous avons mis en évidence différentes bandes de vibrations caractéristiques des précurseurs et des systèmes macromoléculaires synthétisés. Le caractère dynamique des systèmes macromoléculaires est mis en évidence par l'existence des bandes de vibrations de la liaison imine  $\text{C}=\text{N}$  ( $\nu \text{ C}=\text{N} \approx 1640-1650 \text{ cm}^{-1}$ ). Par ailleurs, l'analyse des bandes d'absorption de vibrations caractéristiques des fonctions chimiques propres aux précurseurs, permet de mettre en évidence la modulation de la composition en macromonomères.

Cette méthode va donc nous permettre d'analyser les différents groupes fonctionnels des systèmes macromoléculaires pour les séries C1, C2, C3. Ceci permet de montrer l'apparition et la disparition de certaines bandes de vibrations des groupements fonctionnels, surtout au niveau des méthyles et des méthylènes, dues à une évolution dans les proportions des précurseurs macromonomériques utilisés et cela indiquera la qualité de la synthèse. D'autre part, cela permet de mettre en évidence la condensation de nos précurseurs macromonomériques fonctionnalisés par des amines terminales sur les groupements aldéhydes de l'isophthalaldéhyde par formation de liaisons imines.

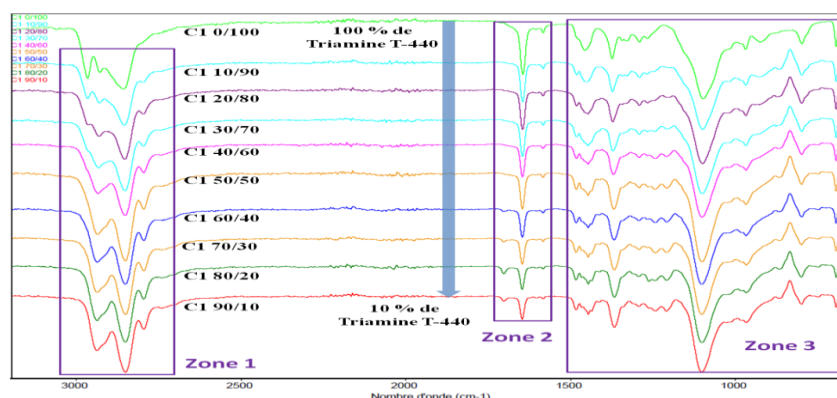
De manière générale, les analyses infrarouges réalisées directement sur chaque système macromoléculaire ont montré une ressemblance globale des spectres et présentent trois zones caractéristiques (**Figure 30**). Les zones comprises entre 3100-2700  $\text{cm}^{-1}$  et 1500-650  $\text{cm}^{-1}$  sont propres aux bandes caractéristiques des fonctions et groupes chimiques des précurseurs

## Chapitre II

moléculaires et macromoléculaires de notre étude. La variation en intensité observée au niveau des bandes d'absorption, ainsi que l'extinction et l'apparition de certaines bandes de vibration correspondent à l'évolution de la composition chimique des systèmes macromoléculaires.

La zone comprise entre  $1800$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$  va nous renseigner sur la formation de la liaison imine et sur les fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi. On aura donc des indications sur le taux de connexion de l'assemblage dynamique des macromonomères.

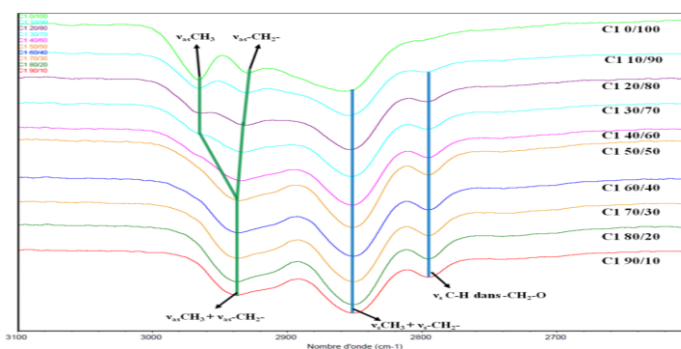
Nous allons comparer, dans un premier temps, les spectres des dynamères de chaque série, en se focalisant sur les groupements méthyles ( $-\text{CH}_3$ ) et méthylènes ( $-\text{CH}_2-$  et  $>\text{CH}-$ ), où les bandes d'absorption d'élongation symétriques et asymétriques se trouvent entre  $3100$  et  $2700\text{ cm}^{-1}$ . Ensuite, nous allons nous focaliser sur le domaine entre  $1730$  et  $1550\text{ cm}^{-1}$  qui correspond au domaine où l'on retrouve les bandes d'absorption d'élongation caractéristiques des liaisons imines  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  et des liaisons aldéhydes aromatiques  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ . Puis, nous allons étudier le domaine de signature de composés organiques comportant des chaînes insaturées aliphatiques, qui est compris entre  $1500$  et  $650\text{ cm}^{-1}$ , où l'on retrouvera les bandes d'absorption par déformation angulaire des groupements méthyles et méthylènes. Pour finir, nous étudierons les vibrations des différents groupes fonctionnels qui apparaissent entre  $1150$  et  $1050\text{ cm}^{-1}$  et qui correspondent à la liaison C-O-C des groupements éthers.



**Figure 30:** spectres de transmission infrarouge de la zone  $3100$ - $600\text{ cm}^{-1}$  des différents systèmes macromoléculaires de la série C1

### III. 1. 2. c. Zone comprise entre $3100$ et $2700\text{ cm}^{-1}$

La première zone, centrée autour de  $3100$ - $2700\text{ cm}^{-1}$ , correspond aux vibrations d'élongation des méthyles ( $\nu$   $-\text{CH}_3$ ) et des méthylènes des chaînes carbonées ( $\nu$   $-\text{CH}_2-$ ) et des méthylènes liés à un atome d'oxygène ( $\nu_s$  C-H dans  $-\text{CH}_2-\text{O}$ ) (Figure 31).



**Figure 31:** spectres de transmission infrarouge de la zone  $3100$ - $2600\text{ cm}^{-1}$  des différents systèmes macromoléculaires de la série C1



## Chapitre II

L'échantillon C1 0/100, qui comporte 100% d'équivalent de T-440 comporte trois bandes de vibrations d'élongation. La première bande à  $2965\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation asymétrique des groupements méthyles. La deuxième bande à  $2928\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation asymétrique des groupements méthylènes. La troisième correspond à la vibration d'élongation symétrique des groupements méthyles et méthylènes et se trouve à  $2857\text{ cm}^{-1}$ .

En augmentant le pourcentage de polyTHF-1100 de 0 à 90 % en équivalent, l'intensité de la bande de vibration d'élongation asymétrique des groupements méthyles à  $2965\text{ cm}^{-1}$  diminue pour les compositions 10/90 ( $2966\text{ cm}^{-1}$ ), 20/80 ( $2963\text{ cm}^{-1}$ ) et 30/70 ( $2958\text{ cm}^{-1}$ ) et se décale vers la bande de vibration d'élongation asymétrique des groupements méthylènes.

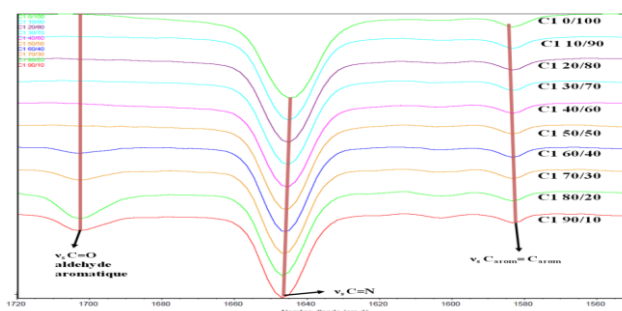
La bande de vibration d'élongation asymétrique des groupements méthylènes augmente en intensité lorsque le pourcentage d'équivalent en polyTHF-1100 augmente. De plus, on observe un décalage de cette bande d'absorption au fur et à mesure que le pourcentage en équivalent de polyTHF-1100 augmente, jusqu'à la composition 30/70: 10/90 ( $2929$ ), 20/80 ( $2930$ ), 30/70 ( $2932$ ).

Pour un pourcentage supérieur à 30% d'équivalent en polyTHF-1100, il apparaît un phénomène d'épaulement des bandes de vibration d'élongation asymétrique des groupements méthyles et des méthylènes. Ces deux bandes de vibration ont fusionné pour former une bande large et intense de vibration localisée à  $2934\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande de vibration va subir un décalage au fur et à mesure que le pourcentage en équivalent va augmenter : 40/60 ( $2934$ ), 50/50 ( $2935$ ), 60/40 ( $2936$ ), 70/30 ( $2936$ ), 80/20 ( $2937$ ), 90/10 ( $2937$ ).

Pour finir, on note que pour un pourcentage supérieur à 10 % en équivalent de polyTHF-1100, une bande de vibration apparaît vers  $2796\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande de vibration correspond à la vibration d'élongation symétrique de la liaison C-H du groupement  $\text{CH}_2\text{-O}$ . Lorsque la quantité de polyTHF-1100 augmente, cette bande augmente en intensité. Ceci s'explique par le fait que dans la triamine T-440, la proportion de groupements  $\text{CH}_2\text{-O}$  est faible, comparée au polyTHF-1100, où la proportion de groupement  $\text{CH}_2\text{-O}$  est plus importante.

### III. 1. 2. d. Zone comprise entre $1720$ et $1550\text{ cm}^{-1}$

La seconde zone correspond à la zone qui indique la bonne connexion entre l'agent connecteur et les unités macromoléculaires (polymère de forme linéaire et de forme étoile) par formation de liaisons imines (**Figure 32**). Cette région correspond principalement aux bandes caractéristiques des cycles aromatiques ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ), des fonctions carbonyles aromatiques ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ) et des fonctions imines ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ )



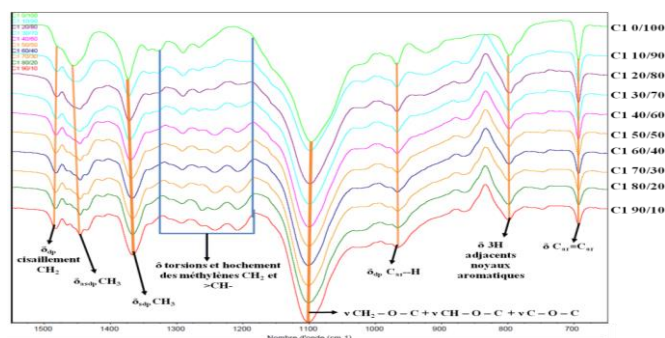
**Figure 32:** spectres de transmission infrarouge de la zone  $1720\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$  des différents systèmes macromoléculaires de la série C1

## Chapitre II

Cette zone est la plus importante pour notre étude. En effet, elle nous renseigne sur la bonne connexion des précurseurs macromoléculaires fonctionnalisés par des fonctions amines terminales avec les fonctions aldéhydes de notre agent connecteur, l'isophthalaldéhyde. La bande de vibration de la fonction imine apparaît vers  $1650\text{ cm}^{-1}$ , et ce, pour tous les échantillons. Ceci nous montre que nos systèmes macromoléculaires se sont bien formés. Cependant, à partir d'un pourcentage de 60 % d'équivalent de polyTHF-1100, on note l'apparition de la bande de vibration  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  de fonction aldéhyde aromatique. Néanmoins, comparée à l'intensité de la bande de vibration de la liaison imine, la bande de vibration de la liaison est mineure, et ne représente que quelques pourcentages d'équivalent de fonction résiduelle n'ayant pas réagi. La bande de vibration qui apparaît vers  $1580\text{ cm}^{-1}$  représente la bande d'élongation de la double liaison carbone-carbone du noyau aromatique.

### III. 1. 2. e. Zone comprise entre $1550$ et $650\text{ cm}^{-1}$

La troisième zone comprise entre  $1550$  et  $650\text{ cm}^{-1}$  présente quelques difficultés d'observation car elle rassemble de nombreuses bandes caractéristiques des fonctions chimiques présentes au sein des systèmes macromoléculaires de la série (**Figure 33**).



**Figure 33:** spectres de transmission infrarouge de la zone  $1550$ - $650\text{ cm}^{-1}$  des différents systèmes macromoléculaires de la série C1

On y retrouve notamment les bandes de vibration de déformation par cisaillement symétrique dans le plan des méthyles ( $\delta_{\text{sdp}}-\text{CH}_3$ ) vers  $1390$ - $1370\text{ cm}^{-1}$ , des méthylènes ( $\delta_{\text{sdp}}-\text{CH}_2$ ) vers  $1485$ - $1445\text{ cm}^{-1}$  et les déformations asymétriques dans le plan des méthyles ( $\delta_{\text{sdp}}-\text{CH}_3$ ) vers  $1470$ - $1430\text{ cm}^{-1}$ . Vers  $1105\text{ cm}^{-1}$ , apparaissent les vibrations caractéristiques des ponts éthers des précurseurs macromoléculaires ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ), et, entre  $980$  et  $690\text{ cm}^{-1}$ , on observe les bandes caractéristiques de déformations des liaisons C-H d'un noyau aromatique de benzène tri-substitué.

### III. 1. 2. f. Analyse RMN

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, souvent abrégée RMN, est l'un des outils analytiques les plus efficaces dans les domaines tels que la chimie, la biologie, la biochimie, les matériaux. Elle vient compléter l'analyse par spectroscopie infrarouge dans l'identification des groupements structuraux. Dans notre cas, des analyses quantitatives de nos systèmes macromoléculaires ont été pratiquées pour en déterminer l'homogénéité en composition. Les erreurs de mesure liées aux erreurs de pesées et à l'incertitude de l'intégration, conduisent à une précision moins bonne que les méthodes chromatographiques par exemple, mais la RMN présente l'avantage de se passer de référence.

## Chapitre II

En spectroscopie RMN du proton, la surface d'un pic est directement proportionnelle au nombre de protons qui lui ont donné naissance. Il résulte de cette propriété que la détermination quantitative d'un composé donné ne nécessite pas un échantillon pur pour l'étalonnage. Dès lors, si le pic d'identification d'un constituant de l'échantillon ne chevauche pas les pics des autres constituants, son aire peut être utilisée pour déterminer directement la concentration et le pourcentage de ce constituant, à condition cependant que l'on connaisse l'aire du signal par proton. La courbe d'intégration de l'aire de chaque pic est proportionnelle au nombre de protons responsables du pic.

Cependant, il faut normaliser cette aire par rapport à un pic pris comme référence. Dans notre cas, nous pris comme pic de référence celui de l'imine. Si les valeurs des intégrations expérimentales correspondent (avec une certaine marge d'erreurs) aux intégrations théoriques calculées, alors nous pourrions conclure que nos systèmes macromoléculaires sont bien homogènes en composition.

Ces analyses seront traitées sous forme de graphiques. Chaque point aura pour abscisse, la valeur de son intégration théorique et pour ordonnée, la valeur expérimentale déterminée sur les spectres RMN  $^1\text{H}$  (cf. **Annexe E**).

### III. 1. 2. g. Mode opératoire

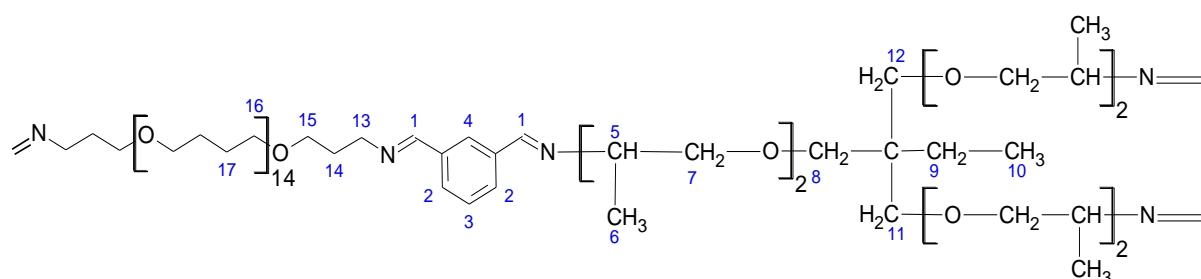
Les analyses RMN du proton  $^1\text{H}$  des systèmes macromoléculaires de la série C1 ont toutes été pratiquées avec le même protocole opératoire. A la fin de la synthèse, nous avons prélevé 1 à 2 ml de solution. Celle-ci a été placée dans un tube à hémolyse. Nous avons évaporé le solvant à l'évaporateur rotatif. Une fois tout le solvant évaporé, nous avons dissous le composé dans 0,6 - 0,8 ml de chloroforme deutéré  $\text{CDCl}_3\text{-d}$ .

Dans notre cas, l'analyse RMN du proton  $^1\text{H}$  va confirmer la formation de la liaison imine, qui indique un assemblage des précurseurs macromonomériques avec l'agent connecteur (l'isophthalaldéhyde). Les spectres RMN nous renseigneront aussi sur le taux de formation de liaisons imines en intégrant le pic résiduel des fonctions aldéhydes. Enfin, ces analyses nous permettront de déterminer la composition en précurseurs macromonomériques et de voir si les valeurs expérimentales trouvées par intégration des pics correspondant aux protons portés par les deux macromonomères différents sont proportionnelles à celles calculées théoriquement. Si les valeurs correspondent (avec une certaine marge d'erreurs), nous pourrions conclure que les proportions de départ en précurseurs macromonomériques ont été respectées et que la structure des systèmes macromoléculaires est homogène en composition.

### III. 1. 2. h. Résultats

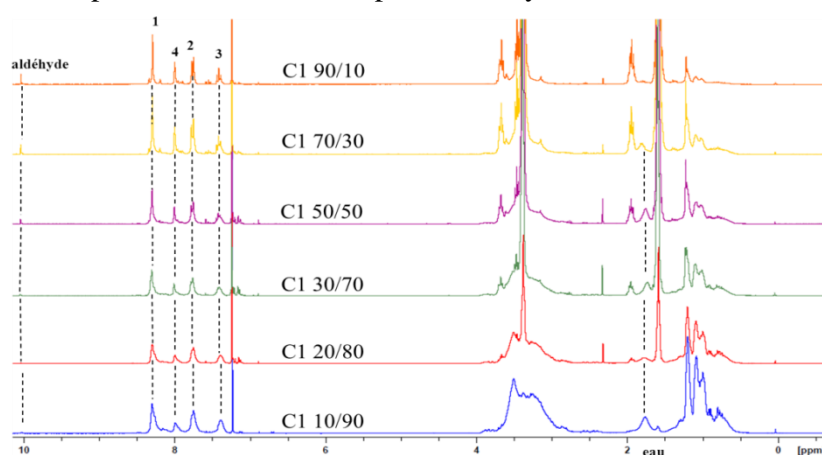
La **Figure 34** représente l'identification des protons des systèmes macromoléculaires de la série C1, et ce, quelque soit le système analysé.

## Chapitre II



**Figure 34:** Identification des protons des systèmes macromoléculaires de la série C1

Nous avons rassemblé sur une même figure tous les spectres des systèmes macromoléculaires de la série C1 (**Figure 35**). Ceci nous permet de distinguer une possible évolution du déplacement chimique des pics correspondant aux différents protons du système macromoléculaire.



**Figure 35 :** superposition des spectres RMN<sup>1</sup>H dans le CDCl<sub>3</sub>. Les numéros correspondent aux numéros des protons de la figure 34 de divers systèmes macromoléculaires de la série C1

Les pics compris entre 8,5 et 10,5 ppm, nous renseignent sur la bonne connexion des précurseurs macromonomériques avec l'agent connecteur et viennent confirmer les résultats de spectrométrie infrarouge. Les pics massifs compris entre 4 et 1 ppm nous renseignent sur la composition du mélange de macromonomères et nous permettent de voir si la composition est homogène. La mauvaise résolution des spectres RMN provient de la difficulté d'obtenir de bons shims pour le chloroforme deutéré. Pour des problèmes de temps de mesures, nous nous sommes limités à 64 scans pour chaque échantillon. Ceci nous donne une faible résolution signal sur bruit et explique pourquoi sur certains spectres, on a un chevauchement de pics, et donc une résolution limitée.

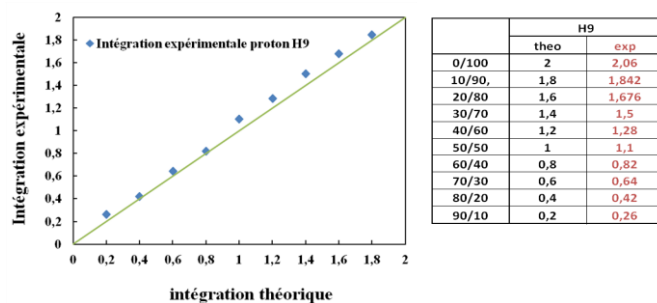
La première information tirée des spectres empilés, est que l'on n'observe aucun déplacement chimique des pics et ce, quelque soit la composition en macromonomères.

Le pic compris entre 8 et 8,5 ppm correspond au pic de la fonction l'imine. Le pic, très faible en surface, à 10,1 ppm correspond aux fonctions aldéhydes n'ayant pas réagi. On remarque que, pour l'ensemble des systèmes macromoléculaires, le pourcentage de fonction aldéhyde n'ayant pas réagi est compris entre 1 et 12 %. Les pics compris entre 8 et 7,4 ppm correspondent aux différents protons du noyau aromatique. Celui à 8 ppm correspond aux protons H4 sur la **Figure 35** et forme un singulet. Celui à 7,7 ppm correspond au proton H2 et forme un doublet (qui peut être dédoublé). Le pic à 7,4 ppm correspond au proton H3 et forme un triplet.

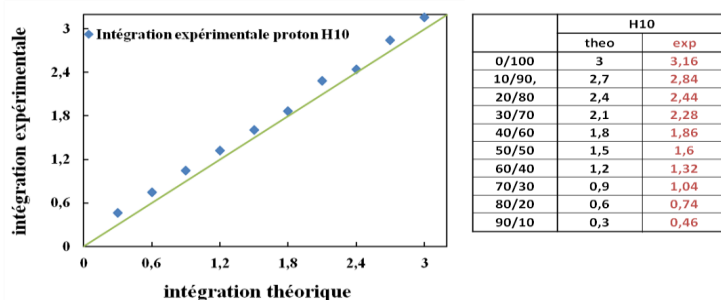
Le pic à 7.1 ppm correspond au pic du proton du chloroforme. Les autres pics massifs compris entre 4 et 1 ppm correspondent aux protons des macromonomères.

## Chapitre II

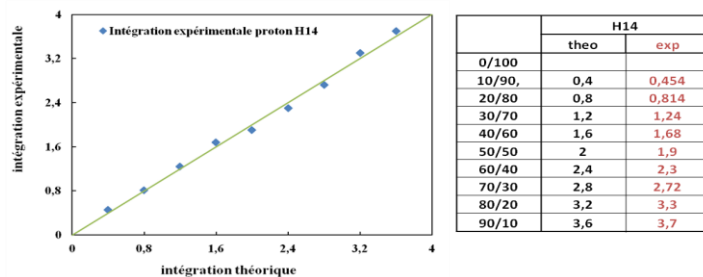
La corrélation des intégrales théorique et expérimentale montre de bons résultats. Nous avons choisi de prendre les résultats des intégrations des protons H9 (**Figure 36**), H10 (**Figure 37**), H12 (**Figure 38**) et H17 (**Figure 39**) car ils correspondent chacun à des protons caractéristiques des deux macromonomères. De plus, ils sont bien visibles sur le spectre et ne risquent pas d'être confondus ou amplifiés par le signal d'autres protons. La ligne verte pleine correspond à la droite d'équation  $y = x$  avec pour valeurs de  $x$  et de  $y$ , les valeurs théoriques des intégrations des pics. Le calcul des intégrations théoriques des protons **H9**, **H10**, **H12** et **H17** est donné en **annexe E** de ce manuscrit.



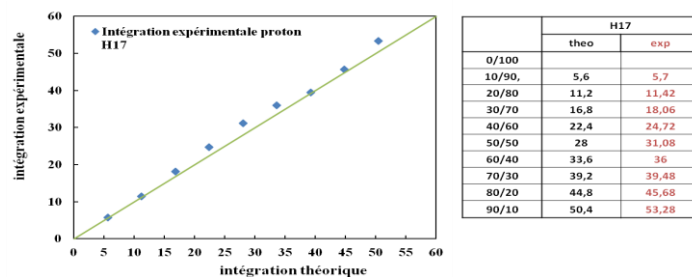
**Figure 36:** graphique corrélatif des valeurs de l'intégration de l'aire des pics du proton H9 sur les spectres RMN des différents systèmes. Le tableau correspond aux coordonnées des points bleus sur le graphe



**Figure 37:** graphique corrélatif des valeurs de l'intégration de l'aire des pics du proton H10 sur les spectres RMN des différents systèmes. Le tableau correspond aux coordonnées des points bleus sur le graphe



**Figure 38:** graphique corrélatif des valeurs de l'intégration de l'aire des pics du proton H14 sur les spectres RMN des différents systèmes. Le tableau correspond aux coordonnées des points bleus sur le graphe



**Figure 39:** graphique corrélatif des valeurs de l'intégration de l'aire des pics du proton H17 sur les spectres RMN des différents systèmes. Le tableau correspond aux coordonnées des points bleus sur le graphe

## Chapitre II

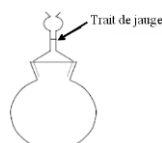
On remarque de légers éloignements des valeurs d'intégrations expérimentales, par rapport aux valeurs théoriques. Mais cela ne concerne que quelques points. Dans l'ensemble, ces données de corrélation nous indiquent que les systèmes macromoléculaires sont homogènes en composition de macromonomères. Les pourcentages en équivalent macromonomérique sont respectés, ce qui atteste de la bonne qualité de nos synthèses et montrent que les systèmes macromoléculaires orientent leur constitution vers un système macromoléculaire homogène en structure.

### III. 1. 3. Propriétés physiques

#### III. 1. 3. a. Mesure de densité

L'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition en précurseurs macromonomériques indique une évolution de la mobilité des chaînes macromoléculaires. Ceci indique que, plus les chaînes macromoléculaires sont mobiles, plus basse est la  $T_g$ , et plus grand, est le volume libre entre les chaînes. Ceci induit une modulation de la masse volumique des systèmes macromoléculaires.

La masse volumique de chaque échantillon sous forme de film a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre (**Figure 40**). Le pycnomètre utilisé est constitué d'un petit ballon (d'environ 50 cm<sup>3</sup>) sur lequel vient s'adapter un bouchon rôdé creux surmonté d'un tube capillaire et d'une ampoule de garde. Le mode opératoire pour déterminer la densité d'un système macromoléculaire est donné dans **annexe B** de ce mémoire.



**Figure 40:** schéma d'un pycnomètre

Le liquide utilisé pour réaliser les mesures est l'eau. Nous avons utilisé ce liquide car nos systèmes macromoléculaires ont un caractère hydrophobe donné par la nature de leurs précurseurs macromonomériques. Cette méthode ne peut évidemment pas être appliquée à des solides solubles dans l'eau ou moins dense que l'eau. Pendant toutes les opérations qui vont suivre, il ne faut pas tenir le pycnomètre à pleine main, ni le placer en plein soleil pour éviter de le chauffer. Les dilatations qui s'ensuivraient, provoqueraient une erreur systématique. Les conditions de remplissage devront se faire dans les mêmes conditions de température.

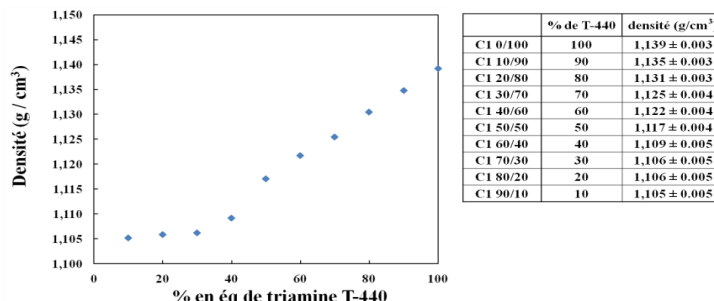
Trois mesures ont été pratiquées pour chaque échantillon de la série. Les résultats donnés dans le tableau ci-dessous sont la moyenne des trois valeurs trouvées.

#### III. 1. 3. b. Interprétation des résultats

La **Figure 41** présente les résultats de densité déterminés pour les systèmes macromoléculaires. Ces résultats indiquent qu'il y a une évolution de la masse volumique des systèmes macromoléculaires de la série C1 en fonction de l'ajout du macromonomère de triamine T-440. Plus le pourcentage en équivalent de triamine augmente, plus le système macromoléculaire va se densifier. En effet, on passe d'une densité de 1,103 g/cm<sup>3</sup> pour le système macromoléculaire

## Chapitre II

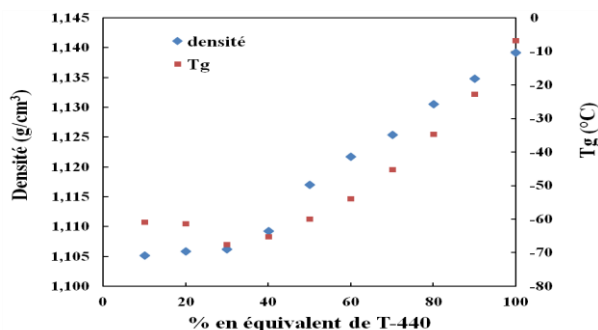
C1 90/10 à une densité de  $1,139 \text{ g/cm}^3$  pour le système macromoléculaire C1 0/100. Cependant, cette densification ne suit pas une tendance de croissance linéaire de la densité en fonction du pourcentage en équivalent de la triamine T-440. Entre 10 et 30 %, l'augmentation de la densité est visible mais faible. A partir de 40 %, on observe une augmentation croissante et linéaire de la densité.



**Figure 41:** résultats des valeurs de densités déterminées par utilisation d'un pycnomètre

Ceci s'explique par le fait que l'on part d'un système très faiblement réticulé où la constitution géométrique tend vers une architecture linéaire, jusqu'à un système macromoléculaire où la constitution géométrique est hautement réticulée avec une structure en réseau tridimensionnelle où les chaînes sont hautement interpénétrées.

Les résultats de densités, couplés aux résultats de T<sub>g</sub> sont reportés sur la **Figure 42**. On remarque que l'évolution des valeurs de densités en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440 suit la même tendance que l'évolution des valeurs de la T<sub>g</sub>, pour les systèmes macromoléculaires de cette série (**Figure 42**).



**Figure 42:** corrélation des résultats de densités et de températures de transition vitreuse des systèmes macromoléculaires de la série C1

Ceci indique que, plus la proportion en triamine T-440 est grande et plus la mobilité des chaînes diminue et entraîne une augmentation de la T<sub>g</sub> du système vers les températures positives. Cette augmentation de la T<sub>g</sub> suit la même tendance que celle des valeurs de densités. On aura donc un phénomène de densification des systèmes macromoléculaires en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440. Grâce aux valeurs de densités de ces systèmes, nous allons pouvoir déterminer la fraction de volume libre de chaque système macromoléculaire de la série C1.

**III. 1. 3. c. Mesure de la Fraction de Volume Libre (FFV)**

Les analyses DSC ont permis d'observer que l'ajout de la triamine T-440 modulait la mobilité des chaînes macromoléculaires du système. On peut supposer qu'en fonction du pourcentage en éq de triamine T-440, le volume libre du système va s'en trouver modifié. En effet, comme il a été dit dans la partie bibliographique, une évolution de l'amplitude de la mobilité des chaînes macromoléculaires d'un système macromoléculaire peut être expliquée par la théorie du volume libre.

Il existe une façon empirique de quantifier la fraction de volume libre d'un système macromoléculaire. La méthode de calcul de la fraction de volume libre de chaque système macromoléculaire est donnée dans l'**annexe F** de ce mémoire.

Pour déterminer la valeur de la fraction de volume libre de chaque système macromoléculaire, nous avons besoin de connaître leur masse volumique ainsi que la fraction molaire de chaque brique de construction de ces systèmes.

Les résultats sont donnés dans la partie précédente. Les analyses RMN nous ont permis de conclure que la composition des systèmes macromoléculaires était homogène et correspondait au pourcentage d'équivalent des précurseurs macromonomériques introduits dans le milieu réactionnel. Avec ces deux données, nous pouvons calculer la fraction de volume libre par la méthode de Bondi [60]. Celle-ci est donnée dans la partie bibliographique. La fraction de volume libre (FFV) est exprimée par la relation suivante :

$$FFV = \frac{v - v_o}{v} = 1 - \frac{v_o}{v} \quad (1)$$

Où  $v$  est le volume spécifique molaire global du polymère amorphe à la température de travail et  $v_o$  est le volume spécifique occupé à la température de 0 K (ou -273,15 °C).

D'un point de vue physique,  $v_o$  correspond au volume total occupé par les seules chaînes macromoléculaires du polymère. Van Krevelen recommande d'utiliser la méthode de contribution de groupes pour estimer  $v_o$  [59]. La méthode de contribution de groupes est basée sur les travaux de Bondi [60], qui relie le volume spécifique occupé d'un polymère amorphe à la température de 0 K au volume spécifique de Van der Waals des unités répétitives qui forment les chaînes macromoléculaires du polymère. Cette méthode permet de donner une bonne estimation du volume occupé  $v_o$  grâce à la mesure de la densité du polymère.

$$v_o = 1,3 \times v_w \quad (2)$$

$$v = \frac{M}{d} = \frac{\sum M_i}{d} \quad (3)$$

En combinant les équations 2 et 3, on obtient l'équation 4 de la fraction de volume suivante :

$$FFV = 1 - 1,3 \times d \times \frac{\sum v_w}{\sum M_i} \quad (4)$$

La validité du calcul de FFV par la méthode de contribution de groupes dépend de l'absence de fortes interactions entre les segments des chaînes macromoléculaires, comme les liaisons hydrogènes [60].

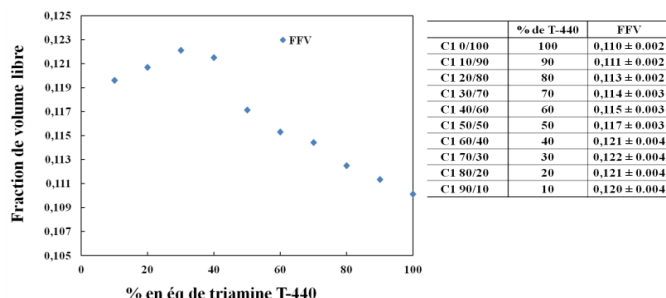
La fraction de volume libre donne souvent de meilleures corrélations avec la diffusivité et la perméabilité que le volume libre  $v_f$  [61]. Cependant, cette méthode de détermination de la fraction de volume libre repose sur plusieurs approximations. De plus, cette approche ne donne pas d'indication sur la taille et la réparation des volumes libres.



## Chapitre II

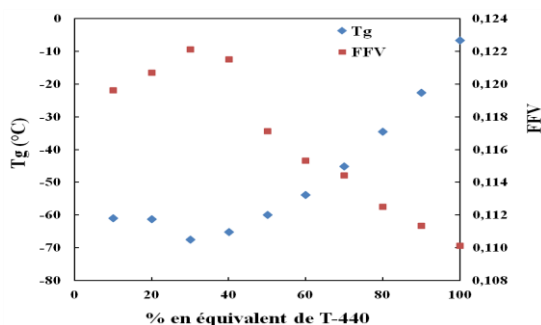
La **Figure 43** donne les valeurs de la FFV des systèmes macromoléculaires de la série C1. La méthode de calcul de la FFV est donnée dans l'**annexe F** de ce mémoire.

On remarque que les valeurs de la FFV augmentent de façon quasi linéaire lorsque le pourcentage en équivalent de la triamine T-440 augmente. On arrive à un maximum pour le système macromoléculaire C1 70/30. A partir de cette composition, la FFV diminue très légèrement.



**Figure 43:** évolution de la fraction en volume en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440

Si on compare les valeurs des FFV des systèmes macromoléculaires de la série avec ceux de la Tg (**Figure 44**), on observe une corrélation dans leurs résultats qui va dans le sens de ceux observés dans la littérature. En effet, dans la partie bibliographique de ce manuscrit, nous avons dit que plus un système macromoléculaire a une Tg faible, plus la mobilité de ces chaînes est accrue et plus sa FFV est grande. Ceci est valable pour les systèmes macromoléculaires de cette série. On remarque que la composition C1 70/30 possède la valeur de Tg la plus faible a la FFV la plus élevée (**Figure 44**).



**Figure 44:** corrélation des valeurs de Tg et de FFV en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440

### III. 1. 3. d. Analyse de diffraction de rayons X

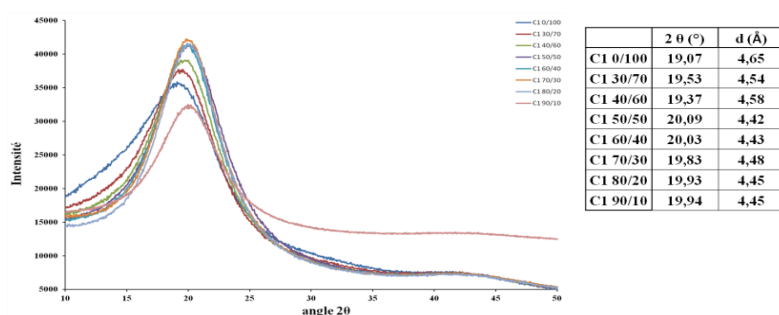
Les analyses de diffraction des rayons X ont été pratiquées sur les échantillons C1 90/10 à C1 50/50, C1 30/70 et C1 0/100 (**Figure 45**). L'angle de diffraction  $2\theta$  varie de  $5^\circ$  à  $50^\circ$ , à température ambiante. Le choix de pratiquer une analyse de diffraction de rayons X sur ces systèmes est justifiée par le fait que les analyses de DSC nous ont indiqué que les systèmes macromoléculaires C1 90/10 à C1 50/50 sont semi-cristallins. La partie des chaînes du système qui cristallise se fait à des températures proches de  $0^\circ\text{C}$ . Cependant, cette cristallisation est suivie de la fusion de la partie de chaînes cristallisées. Au final, à température ambiante, les chaînes des systèmes macromoléculaires se trouvent dans un état amorphe. De cette conclusion, on ne s'attend pas à une quelconque organisation tridimensionnelle ordonnée des chaînes macromoléculaires des systèmes.

## Chapitre II

Pour les échantillons C1 90/10 à C1 50/50, nous avons réalisé cela afin de voir si ces systèmes macromoléculaires, qui sont semi-cristallins, possédaient une organisation de leurs chaînes macromoléculaires à température ambiante. Pour les deux autres échantillons, nous avons pratiqué cette analyse pour observer une possible évolution des angles de diffraction au maximum de l'intensité vers les grands angles. Ceci confirmerait une densification et un rapprochement des chaînes macromoléculaires avec l'ajout de la triamine T-440, qui joue le rôle de réticulant lorsque son pourcentage en éq dépasse les 30 %.

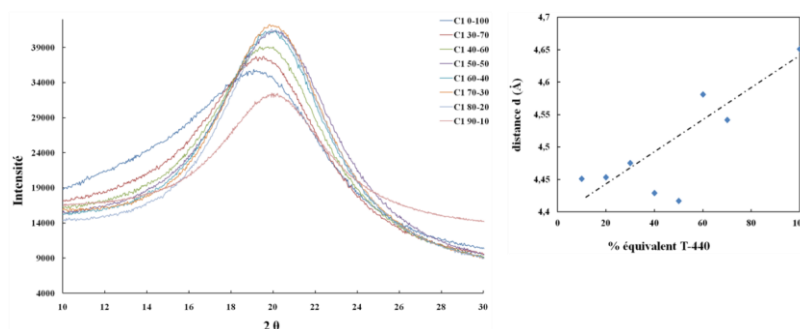
Les diffractogrammes de rayons X des systèmes macromoléculaire analysés présentent tous un pic de diffraction large vers 19°, qui est caractéristique d'un système macromoléculaire amorphe (**Figure 45**). Ceci signifie qu'aucun ordre moléculaire à grande distance n'est observé. En effet, dans un système macromoléculaire amorphe, les chaînes macromoléculaires sont orientées de manière aléatoire dans le matériau. Cependant, il existe un ordre moléculaire à courte distance qui correspond à la distance entre atomes.

Le calcul de la distance  $d$  est déterminé par application de la loi de Bragg sur l'angle présentant le maximum d'intensité au niveau du pic mesuré par diffraction des rayons X. Bien que nos systèmes macromoléculaires comportent des noyaux aromatiques au sein de leur structure, il est peu probable que le maxima du pic de diffraction puisse être attribué à la distance  $d$  de la distance coplanaire entre les plans- $\pi$  des noyaux aromatiques de l'isophthalaldéhyde. Il est donc raisonnable de supposer que la valeur de la distance  $d$  trouvée pour les systèmes macromoléculaires étudiés est attribuée à des régions d'alignement local (ordre local) des segments de chaînes et représente la distance de l'empilement entre deux chaînes polymères se situant l'une au-dessus de l'autre.



**Figure 45:** représentation des diffractogrammes des systèmes macromoléculaires de la série C1

Les valeurs de la distance d'interchaînes déterminées ne sont pas régulières en fonction de la composition en macromonomères des systèmes. La seule tendance qui en ressort est que la distance interchaînes augmente avec l'augmentation du pourcentage en équivalent de triamine T-440. Cette augmentation n'est pas linéaire et constante, et les valeurs sont assez disparates avec le pourcentage en T-440 (**Figure 46**).



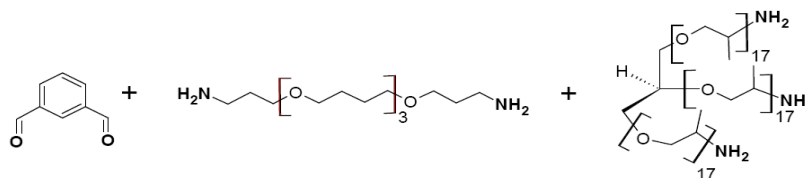
## Chapitre II

**Figure 46:** agrandissement de la zone 2  $\theta$  des diffractogrammes de la série C1

Cette tendance va dans le sens des résultats d'ATG, de DSC, densité et de la fraction de volume libre observés. L'ajout de triamine T-440 dans le système rend possible l'écartement des chaînes linéaires de polyTHF-1100 et explique pourquoi la distance interchaîne augmente. Si les interactions entre les chaînes linéaires de polyTHF 1100 diminue, celle-ci vont être moins attirées l'une vers l'autre. Donc il est normal que la distance qui les sépare augmente. Il est connu aussi que les interactions interchaînes sont de faibles amplitudes pour l'oxyde de polypropylène, bien que soit un polyéther. En effet, le groupement méthyle porté par chaque unité monomérique vient écranter les interactions interchaînes et diminue l'énergie de cohésion du système.

### III. 2. Série C2

On rappelle que cette série est composée de la diamine polyTHF-350, qui est le macromonomère de forme linéaire de masse moléculaire la plus basse, et de la triamine T-3000 qui est le macromonomère de forme étoilée de masse moléculaire la plus élevée (**Figure 47**).



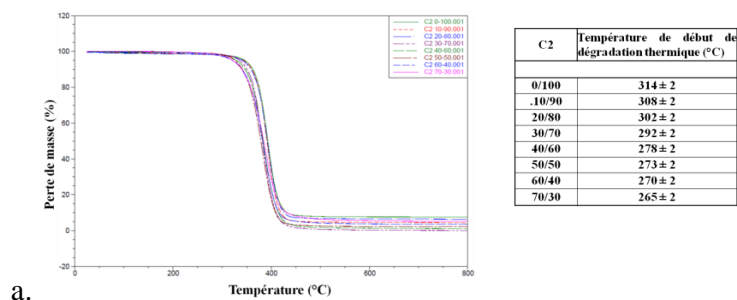
**Figure 47:** précurseurs moléculaire et macromoléculaire utilisés pour la synthèse des systèmes macromoléculaires de la série C2

### III. 2. 1. Analyse thermique

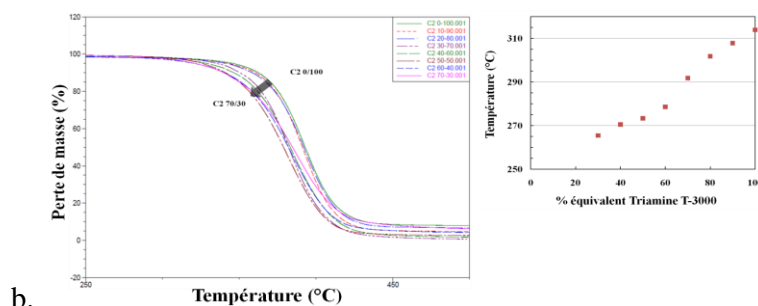
#### III. 2. 1. a Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermiques des systèmes macromoléculaires de la série C2 donnent les mêmes conclusions que ceux de la série C1. Les systèmes macromoléculaires de cette série présentent des stabilités thermiques tout à fait correctes. Les températures de dégradation de ses systèmes sont supérieures à 200°C et, suivant la composition en macromonomères, peut aller au-delà de 300°C. Les thermogrammes et les valeurs des températures de début de dégradation thermique de chaque échantillon sont rassemblés sur la même **Figure 48**.

La perte de masse comprise entre 1 et 3 % de la masse totale perdue entre 25 et 150 °C peut correspondre à la désorption des traces de solvants de synthèse, ainsi qu'à des molécules de gaz et d'eau qui ont pu s'adsorber dans la matrice du système macromoléculaire pendant la période de stockage.



## Chapitre II



**Figure 48:** a) thermogrammes et valeurs des températures de début de dégradation thermique des systèmes macromoléculaires de la série C2, b) agrandissement de la fenêtre d'analyse des thermogrammes des systèmes macromoléculaires de la série C2 et graphique représentant les valeurs des températures de début de dégradation thermique en fonction du pourcentage d'équivalent de triamine T-3000.

La **Figure 48 a** représente les thermogrammes entre 200 et 450°C. Le graphique sur la **Figure 48 b** représente l'allure des valeurs de début de dégradation thermique en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-3000.

On n'observe aucune perte de masse supérieure à 5 % entre 25 et 200°C pour les systèmes de cette série. Comme pour la série C1, ceci peut indiquer que les systèmes synthétisés sont dans un état caoutchoutique car il n'y a pas de contraction de la matière. Ceci indique que notre méthode d'évaporation et de désorption du solvant dans les systèmes macromoléculaires lors de la préparation des films est bien adaptée. Cependant, on note qu'ici, l'ajout de triamine T-3000 augmente la température de début de dégradation du système macromoléculaire. Pour 30 % en équivalent de triamine T-3000, la valeur de début de dégradation est de 264 °C, alors que pour 100 %, elle est de 314 °C. Ceci signifie que plus le système comporte de triamine T-3000 et meilleure est la cohésion du système. En comparant les valeurs de début de dégradation pour le système C1 0/100 (220 °C) et pour le système C2 0/100 (314°C), on note une grande différence. Ceci provient sans doute de la différence de masse moléculaire entre les deux macromonomères constitutifs des systèmes. Pour la triamine T-440, celle-ci est " légère ", sensible à la température et sera donc plus volatile que la triamine T-3000 qui est plus " lourde ", donc moins sensible à la température.

### III. 2. 1. b. Analyse DSC

La température de transition vitreuse  $T_g$  (**Tableau 4**) des systèmes macromoléculaires de cette série a été déterminée par la méthode des tangentes.

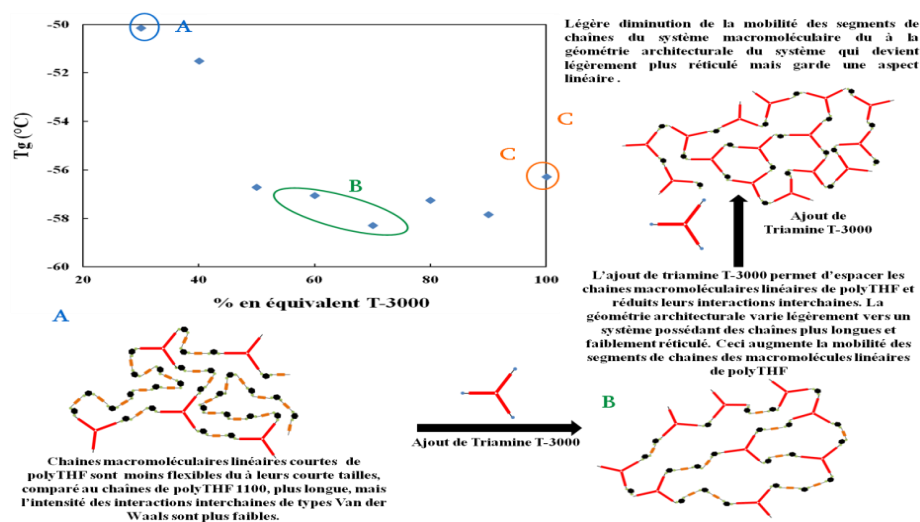
**Tableau 4:** valeurs des résultats de DSC pour chaque système macromoléculaire

	$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J/(g.°C))
C2 0/100	$-56 \pm 2$	0,3035
C2 10/90	$-58 \pm 2$	0,2206
C2 20/80	$-57 \pm 2$	0,2141
C2 30/70	$-58 \pm 2$	0,2178
C2 40/60	$-57 \pm 2$	0,2098
C2 50/50	$-56 \pm 2$	0,2015
C2 60/40	$-51 \pm 2$	0,1942
C2 70/30	$-50 \pm 2$	0,1896

Les résultats des analyses DSC des systèmes macromoléculaires de la série C2 présentent une faible évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition. Cette observation est la même que celle observées dans les échantillons de la série C0. Toutefois, pour

## Chapitre II

cette série, on n'observe pas de variation notable de la Tg des systèmes macromoléculaires. Aucun pic de cristallisation et de fusion n'a été observé, quelque soit le système macromoléculaire de la série. Les valeurs des Tg sont très éloignées de la température ambiante, ce qui indique que tous les systèmes macromoléculaires de cette série présentent un caractère purement caoutchoutique. La **Figure 49** reporte l'évolution de la Tg en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-3000 du système macromoléculaire.



**Figure 49:** représentation de l'évolution de la Tg des systèmes macromoléculaires de la série C2 en fonction de du pourcentage ajoutée de triamine T-3000 au système

La triamine T-3000 va influencer la mobilité des chaînes du système selon son pourcentage d'équivalent. De 30 à 50 %, on observe une chute de la température de transition vitreuse. Cette chute indique que la mobilité des chaînes du système augmente.

Pour l'échantillon C2 70/30 (30 % en triamine T-3000), les mouvements des segments de chaînes dans les systèmes sont contrôlés par les chaînes linéaires courtes de polyTHF-350. Comme leurs chaînes sont courtes, leurs mouvements sont de faibles amplitudes. Leurs mouvements sont limités et ne sont pas transmis aux autres chaînes voisines car l'agent connecteur (noyaux aromatiques) les bloque. De plus, comme ces chaînes de polyTHF sont des polyéthers, elles vont sans doute créer des interactions interchaînes entre elles. Cependant, ces interactions seront de faible intensité du fait du faible nombre d'unités monomériques qui les composent.

L'augmentation du pourcentage en équivalent de triamine entraîne une augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires. Ceci se traduit par une diminution de la température de transition vitreuse. En effet, lorsque le pourcentage en triamine augmente dans le système, celui du polyTHF diminue. On remplace des macromonomères à courtes chaînes par des macromonomères à chaînes longues. Bien que l'agent connecteur bloque la transmission des mouvements des chaînes linéaires, pour les systèmes composés de chaînes plus longues, les mouvements des segments de chaînes sont de plus grande amplitude et moins restreints. Ceci se traduit par une diminution de la température de transition vitreuse. De plus, on diminue sans doute la densité d'interactions interchaînes entre les chaînes linéaires de polyTHF par dilution de celle-ci dans le réseau macromoléculaire formé par les chaînes de triamine T-3000.

Entre 50 et 70 %, la température de transition vitreuse diminue légèrement, puis augmente faiblement mais de façon continue lorsque le pourcentage passe de 70 à 100 % en triamine T-3000. Puisque cette baisse puis cette ré-augmentation de la Tg ne dépasse pas 2°C d'amplitude, il

## Chapitre II

est possible que la mobilité des chaînes continue d'évoluer avec l'accroissement du pourcentage en triamine T-3000. En effet, cette évolution très faible peut être due à des erreurs d'échantillonnage. Les analyses de perméation de gaz nous permettront de trancher sur la nature de cette évolution. Nous pourrions indiquer précisément si elle provient d'une erreur d'échantillonnage ou d'une réelle évolution de la géométrie architecturale du système macromoléculaire.

Au final, on peut dire que la triamine T-3000 influence la mobilité des chaînes macromoléculaires, mais seulement jusqu'à 50 % en équivalent. Passé ce pourcentage, la mobilité du système n'évolue quasiment plus.

Comparé aux résultats de la série C1, on n'observe pas de grande évolution de la mobilité des chaînes macromoléculaires des systèmes. Ceci peut être expliqué par le fait que la taille des chaînes macromoléculaires de la triamine T-3000 est beaucoup plus grande que celle du macromonomère linéaire de polyTHF-350. Bien que ceci va induire la formation d'une constitution géométrique sous forme d'un réseau tridimensionnel solidaire, celui-ci sera trop étendu et pas assez dense pour diminuer la mobilité des chaînes. Au final, la constitution géométrique du système va peu évoluer.

### III. 2. 1. c. Conclusion sur les analyses thermiques

Les analyses thermogravimétriques nous montrent que lorsque le pourcentage d'équivalent de la triamine T-3000 augmente, la température de début de dégradation thermique augmente de façon significative. Ceci vient du fait que la triamine T-3000 a une masse moléculaire plus grande que le THF-350. Celle-ci est donc moins sensible à la température et présente un caractère moins volatile, par rapport au polyTHF-350. Elle améliore donc la résistance du système à la dégradation thermique. Ce comportement est à l'opposé de celui de la série C1.

Les analyses DSC pratiquées sur tous les échantillons de la série C2 ont révélé une seule température de transition vitreuse. Ceci indique que les deux macromonomères de polyTHF-350 et la triamine T-3000 sont compatibles, que leur mélange est homogène et n'induit pas de démixtion de phase. Ce résultat est due au fait que ces deux macromonomères ont un caractère hydrophobe. On peut rajouter que, pour cette série, la chaîne linéaire de polyTHF-350 est plus courte que la chaîne linéaire du polyTHF-1100. Donc, elle présente moins de motifs d'oxyde de tétraméthylène, ce qui empêche la cristallisation des segments de chaînes.

Cependant, il n'y a pas d'effet notable de l'évolution vers la réduction de la mobilité des chaînes macromoléculaires lorsque le pourcentage en triamine T-3000 augmente. Les Tg des systèmes macromoléculaires restent du même ordre de grandeur contrairement aux systèmes macromoléculaires de la série C1.

Lorsque le pourcentage en équivalent de polyTHF-350 (macromonomère linéaire) augmente, la constitution géométrique du système tend vers une architecture linéaire où les degrés de liberté sont faibles en amplitude. Cependant, lorsque le pourcentage en équivalent de triamine T-3000 (qui possède une forme en étoile) augmente, la constitution géométrique des systèmes ne va pas être modifiée et va tendre vers une architecture linéaire où les degrés de liberté sont de plus grandes amplitudes.

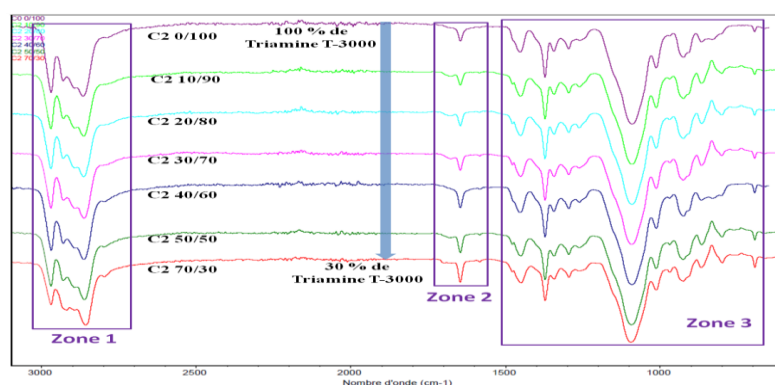
On peut en conclure que la longueur des chaînes de triamine T-3000 est trop grande pour que les systèmes macromoléculaires adoptent une constitution géométrique sous forme d'une structure de réseau tridimensionnel. Elle ne joue pas le rôle de réticulant des systèmes macromoléculaires. Au final, cette série tend vers une structure linéaire, où la mobilité des chaînes est grande.

## Chapitre II

### III. 2. 2. Analyse spectrale

#### III. 2. 2. a. Analyse Infrarouge

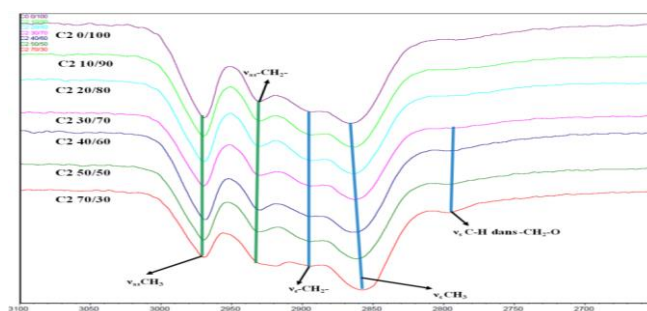
Comme pour la série C1, les analyses infrarouges réalisées sur les systèmes macromoléculaires de la série C2 ont montré une ressemblance globale des spectres et présentent trois zones caractéristiques (**Figure 50**). Les zones comprises entre  $3100-2700\text{ cm}^{-1}$  et  $1500-650\text{ cm}^{-1}$  sont propres aux bandes caractéristiques des fonctions et groupes chimiques des précurseurs moléculaires et macromoléculaires de notre étude. La variation en intensité observée au niveau des bandes d'absorptions correspond à l'évolution de la composition chimique des systèmes macromoléculaires.



**Figure 50:** spectres de transmission infrarouge de la zone  $3100-600\text{ cm}^{-1}$  des différents systèmes macromoléculaires de la série C2

#### III. 2. 2. c. Zone comprise entre $3100\text{ et }2700\text{ cm}^{-1}$

La première zone, centrée autour de  $3100-2700\text{ cm}^{-1}$ , correspond aux vibrations d'élongation des groupements méthyles ( $\nu\text{-CH}_3$ ), méthylènes des chaînes carbonées ( $\nu\text{-CH}_2$ ), et méthylènes liés à un atome d'oxygène ( $\nu\text{ C-H dans -CH}_2\text{-O}$ ) (**Figure 51**).



**Figure 51:** spectres de transmission infrarouge de la zone  $3100-2600\text{ cm}^{-1}$  des différents systèmes macromoléculaires de la série C2

L'échantillon C2 0/100, qui comporte 100 % d'équivalent de T-3000, comporte quatre bandes de vibrations d'élongation. La première bande à  $2969\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation asymétrique des groupements méthyles. La deuxième bande à  $2930\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation asymétrique des groupements méthylènes. La troisième correspond à la vibration d'élongation symétrique des groupements méthylènes et se trouve à  $2895\text{ cm}^{-1}$ . La quatrième correspond à la vibration d'élongation symétrique des groupements méthyles et se trouve à  $2866\text{ cm}^{-1}$ . La diminution du pourcentage en équivalent de triamine T-3000 n'engendre pas une grande

## Chapitre II

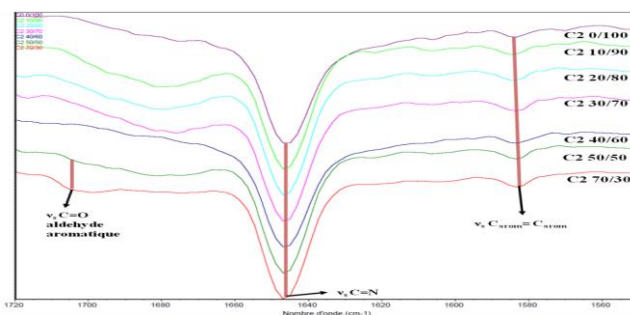
diminution de la bande d'élongation symétrique et asymétrique des groupements méthyles. Ceci est dû à la forte densité de groupement méthyle dans la triamine T-3000 alors que le polyTHF-350 n'en comporte pas.

On observe le même phénomène pour les bandes de vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des groupements méthylènes.

Pour finir, on note que pour un pourcentage supérieur à 40 % en équivalent de polyTHF-1100, une bande de vibration apparaît vers  $2796\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande de vibration correspond à la vibration d'élongation symétrique de la liaison C-H du groupement  $\text{CH}_2\text{-O}$ .

### III 2. 2. d. Zone comprise entre $1720$ et $1550\text{ cm}^{-1}$

La seconde zone correspond à la zone qui rend compte de la connexion entre l'agent connecteur et les unités macromoléculaires (polymère de forme linéaire et de forme étoile) par formation de liaisons imines. Cette région correspond principalement aux bandes caractéristiques des cycles aromatiques ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ), des fonctions carbonyles aromatiques ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ) et des fonctions imines ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ) (**Figure 52**).



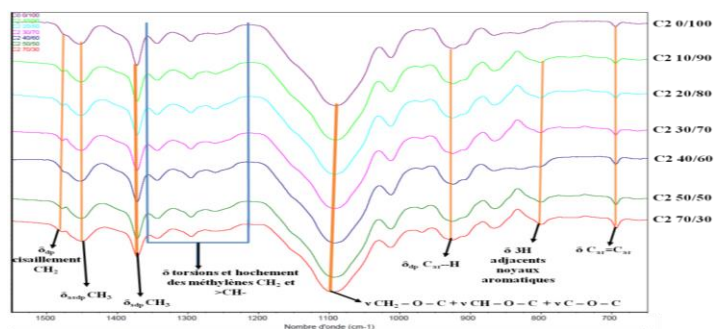
**Figure 52:** spectres de transmission infrarouge de la zone  $1720\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  des différents systèmes macromoléculaires de la série C2

Cette zone est celle la plus importante pour notre étude. En effet, elle nous renseigne sur la bonne connexion des précurseurs macromoléculaires fonctionnalisés par des fonctions amines terminales avec les fonctions aldéhyde de notre agent connecteur, l'isophthalaldéhyde. La bande de vibration de la fonction imine apparaît vers  $1650\text{ cm}^{-1}$ , et ce, pour tous les échantillons. Ceci nous montre que nos systèmes macromoléculaires se sont bien formés. Cependant, on note qu'à partir de 50 % d'équivalent de polyTHF-350, il y a apparition de la bande de vibration  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  de la fonction aldéhyde aromatique. Néanmoins, comparée à l'intensité de la bande de vibration de la liaison imine, la bande de vibration de la liaison aldéhyde est mineure. Ce résultat sera confirmé par les analyses RMN. La bande de vibration qui apparaît vers  $1580\text{ cm}^{-1}$  représente la bande d'élongation de la double liaison carbone-carbone du noyau aromatique.

### III. 2. 2. e. Zone comprise entre $1550$ et $650\text{ cm}^{-1}$

La troisième zone comprise entre  $1550$  et  $650\text{ cm}^{-1}$  présente quelques difficultés d'observation car elle rassemble de nombreuses bandes caractéristiques des fonctions chimiques présentes au sein des systèmes macromoléculaires de la série (**Figure 53**).



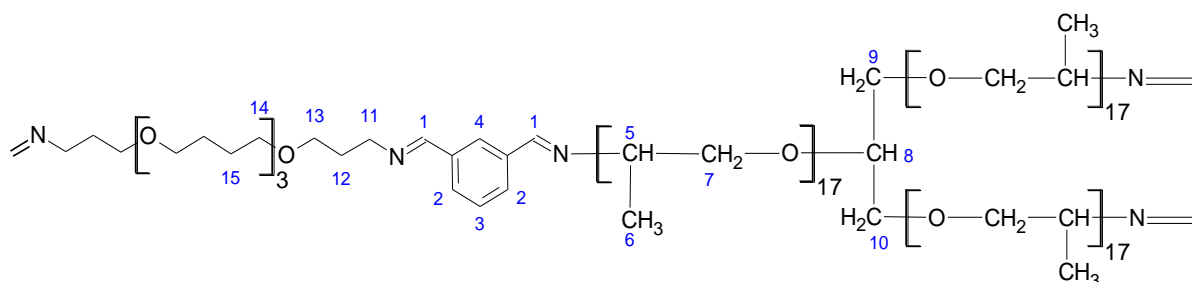


**Figure 53:** spectres de transmission infrarouge de la zone 1550-650  $\text{cm}^{-1}$  des différents systèmes macromoléculaires de la série C2

On y retrouve notamment les bandes de vibration de déformation par cisaillement symétrique dans le plan des groupements méthyles ( $\delta_{\text{sdp}} -\text{CH}_3$ ) vers 1390-1370  $\text{cm}^{-1}$ , méthylènes ( $\delta_{\text{sdp}} -\text{CH}_2$ ) vers 1485-1445  $\text{cm}^{-1}$  et les déformations asymétriques dans le plan des groupements méthyles ( $\delta_{\text{sdp}} -\text{CH}_3$ ) vers 1470-1430  $\text{cm}^{-1}$ . Vers 1095  $\text{cm}^{-1}$ , apparaissent les vibrations caractéristiques des ponts éthers des précurseurs macromoléculaires ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ), et entre 980 et 690  $\text{cm}^{-1}$ , on observe les bandes caractéristiques de déformation des liaisons C-H d'un noyau aromatique de benzène trisubstitué.

### III. 2. 2. e. Analyse RMN

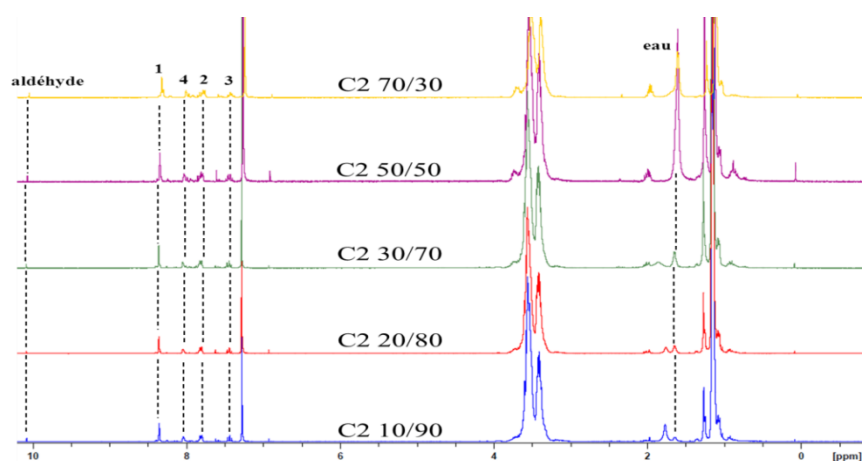
La **figure 54** représente l'identification des protons des systèmes macromoléculaires de la série C2, et ce, quelque soit le système analysé.



**Figure 54:** Identification des protons des systèmes macromoléculaires de la série C2

Le mode opératoire de préparation des échantillons pour les analyses RMN est identique que celui pratiqué pour la série C2.

Nous avons rassemblé sur une même figure tous les spectres des systèmes macromoléculaires de la série C2 (**Figure 55**). Ceci nous permet de distinguer une possible évolution du déplacement chimique des pics correspondant aux différents protons du système macromoléculaire.



**Figure 55:** superposition des spectres RMN<sup>1</sup>H dans le CDCl<sub>3</sub>. Les numéros correspondent aux numéros des protons de la figure 54 de divers systèmes macromoléculaires de la série C2

Les pics compris entre 8,5 et 10,5 ppm nous renseignent sur la bonne connexion des précurseurs macromonomériques avec l'agent connecteur et viennent confirmer les résultats de spectrométrie infrarouge. Les pics massifs compris entre 4 et 1 ppm nous renseignent sur la composition du mélange de macromonomères et nous permet de voir si la composition est homogène. La mauvaise résolution des spectres RMN provient de la difficulté d'obtenir de bons shims pour le chloroforme deutéré. Pour des problèmes de temps de mesures, nous nous sommes limités à 64 scans pour chaque échantillon. Ceci nous donne une faible résolution signal sur bruit et explique pourquoi sur certains spectres, on a un chevauchement de pics, et donc une résolution limitée.

L'observation des spectres empilés nous indique qu'il n'y a aucun déplacement chimique des pics et ce, quelque soit la composition en macromonomères.

Le pic compris entre 8 et 8,5 ppm correspond au pic de la fonction l'imine. Le pic, très faible en surface, à 10,1 ppm correspond aux fonctions aldéhyde n'ayant pas réagi. On remarque que, pour l'ensemble des systèmes macromoléculaires, le pourcentage de fonction aldéhyde n'ayant pas réagi est compris entre 8 et 20 %. Les pics compris entre 8 et 7,4 ppm correspondent aux différents protons du noyau aromatique. Celui à 8 ppm correspond aux protons H4 sur la **Figure 55** et forme un singulet. Celui à 7,7 ppm correspond au proton H2 et forme un doublet (qui peut être dédoublé). Le pic à 7,4 ppm correspond au proton H3 et forme un triplet.

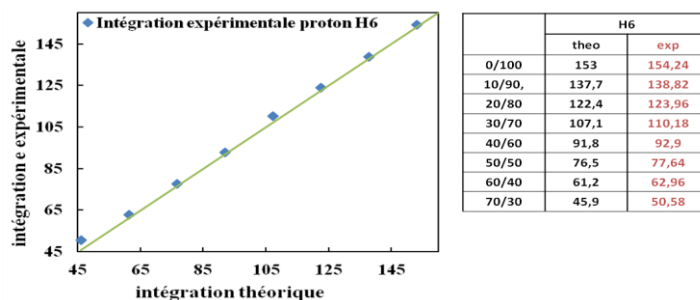
Le pic à 7.1 ppm correspond au pic du proton du chloroforme. Les autres pics massifs compris entre 4 et 1 ppm correspondent aux protons des macromonomères.

La corrélation des intégrales théorique et expérimentale montre de bons résultats. Nous avons choisi de prendre les résultats des intégrations des protons **H6 (Figure 56)** et **H12 (Figure 58)** car ils correspondent chacun à des protons caractéristiques des deux macromonomères. De plus, ils sont bien visibles sur le spectre et ne risquent pas d'être confondus ou amplifiés par le signal d'autres protons.

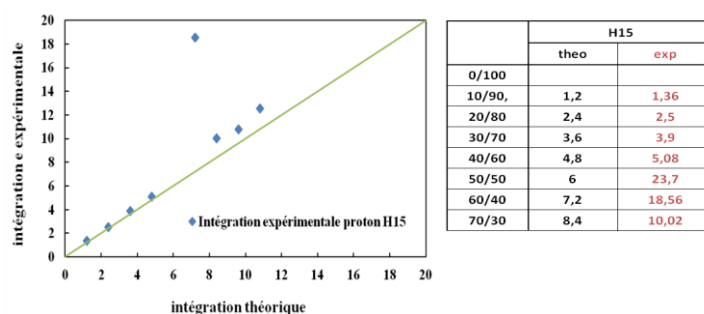
La ligne verte pleine correspond à la droite d'équation  $y = x$  avec pour valeur de x et de y les valeurs théoriques des intégrations des pics. Cependant, pour cette série, on remarque des valeurs d'intégrations expérimentales aberrantes pour le pic correspondant au proton **H15 (Figure 57)**. En effet, ce pic est centré autour de 1,6 ppm. Or, le signal du proton de l'eau dans le chloroforme deutéré est localisé à 1,56 ppm [62]. Il est fort probable que les protons de l'eau résiduelle

## Chapitre II

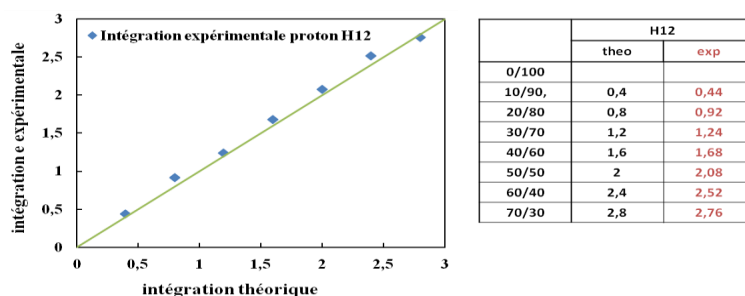
viennent amplifier l'aire de se pic. Le calcul des intégrations théoriques des protons **H6**, **H12**, et **H15** est donné en **annexe E** de ce manuscrit.



**Figure 56:** graphique corrélatif des valeurs de l'intégration de l'aire des pics du proton H6 sur les spectres RMN des différents systèmes. Le tableau correspond aux coordonnées des points bleus sur le graphe



**Figure 57:** graphique corrélatif des valeurs de l'intégration de l'aire des pics du proton H15 sur les spectres RMN des différents systèmes. Le tableau correspond aux coordonnées des points bleus sur le graphe



**Figure 58:** graphique corrélatif des valeurs de l'intégration de l'aire des pics du proton H12 sur les spectres RMN des différents systèmes. Le tableau correspond aux coordonnées des points bleus sur le graphe

Comme pour la série C1, on remarque de légers éloignements des valeurs d'intégrations expérimentales, par rapport aux valeurs théoriques. Mais cela ne concerne que quelques points. Dans l'ensemble, ces données de corrélation nous indiquent que les systèmes macromoléculaires sont homogènes en composition. Les pourcentages en équivalent sont respectés, ce qui atteste de la bonne qualité de nos synthèses et indiquent que les systèmes macromoléculaires orientent leur constitution vers un système homogène en structure.

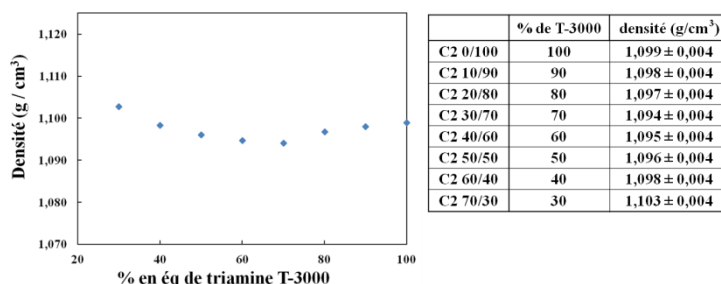
### III. 2. 3. Propriétés physiques

#### III. 2. 3. a. Mesure de densité

La **Figure 59** fournit les résultats de densité déterminés pour les systèmes macromoléculaires. Ces résultats indiquent qu'il y a une légère évolution de la masse volumique des systèmes macromoléculaires de la série C2 en fonction de l'ajout du macromonomère de triamine T-3000.

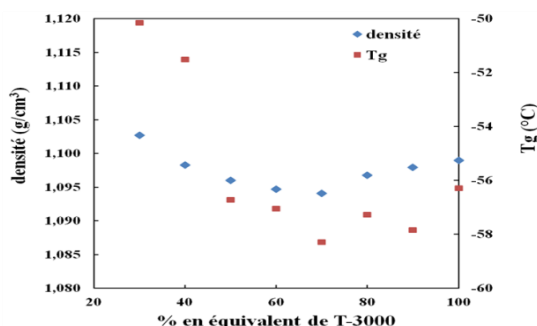
## Chapitre II

On passe d'une densité de  $1,103 \text{ g/cm}^3$  pour le système macromoléculaire C2 70/30 à une densité de  $1,099 \text{ g/cm}^3$  pour le système macromoléculaire C2 0/100. Cependant, pour cette série, les résultats ne vont pas montrer la même tendance que celle observée dans la série C1. Dans un premier temps, on observe une légère diminution de la densité des systèmes macromoléculaires lorsque le pourcentage en équivalent de la triamine T-3000 augmente, et ce, jusqu'à 70 %. Lorsque le pourcentage en équivalent de triamine dépasse les 70 %, la densité des systèmes macromoléculaires augmente. Cependant, l'écart de densité entre l'échantillon C2 0/100 et C2 70/30 est de  $0,005 \text{ g/cm}^3$ , ce qui est faible.



**Figure 59:** résultats des valeurs de densités déterminés par utilisation d'un pycnomètre

Lorsque le pourcentage en triamine T-3000 diminue de 100 à 70 %, on note une diminution de la densité alors que la température de transition vitreuse ne varie quasiment pas. Cependant, on remarque que le système macromoléculaire qui possède la  $T_g$  la plus faible est celui qui possède aussi la densité la plus faible. On note que lorsque le pourcentage en triamine devient inférieur à 70 %, la densité du système augmente en même temps que la température de transition vitreuse (**Figure 60**).



**Figure 60:** corrélation des résultats de densité et de température de transition vitreuse des systèmes macromoléculaires de la série C2

Cette augmentation de densité et de transition vitreuse provient de la diminution de la mobilité des chaînes. Ceci entraîne une densification qui est sans doute due aux interactions interchaînes d'une partie des chaînes de polyTHF-350 ainsi qu'à la faible amplitude des mouvements de leurs segments de chaînes.

Comme pour la série C1, ces résultats de densité vont nous permettre de déterminer la fraction de volume libre de chaque système macromoléculaire de la série C2.

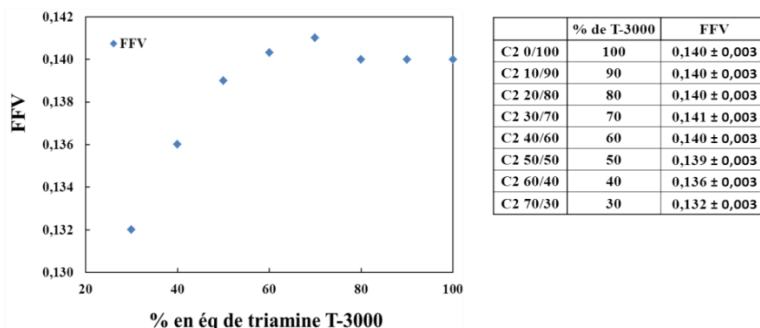
### III. 2. 3. b. Mesure de la fraction de volume libre

Le calcul de la FFV des systèmes macromoléculaires de la série C2 est identique à celui utilisé pour les séries C1.

## Chapitre II

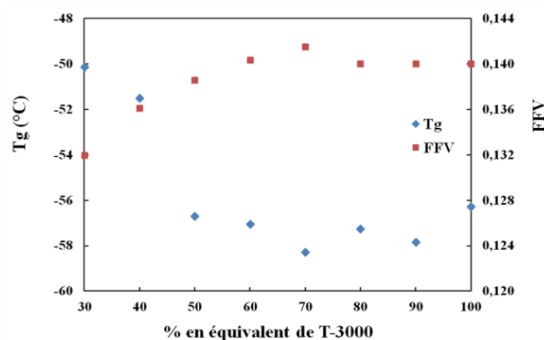
La **Figure 61** donne les valeurs de la FFV des systèmes macromoléculaires de la série C2. La méthode de calcul de la FFV est donnée dans l'**annexe F** de ce mémoire.

On remarque que les valeurs de la FFV augmentent de façon quasi linéaire lorsque le pourcentage en équivalent de la triamine T-3000 augmente pour arriver à un maximum pour le système macromoléculaire C2 30/70.



**Figure 61:** évolution de la fraction de volume libre en fonction du pourcentage en équivalent de la triamine T-3000.

Si on compare les valeurs des FFV des systèmes macromoléculaires de la série avec ceux de la Tg (**Figure 62**), on observe une augmentation du volume libre et une diminution de la température de transition vitreuse, pour les systèmes macromoléculaire C2 70/30 à C2 30/70. A partir de l'échantillon C2 30/70, la valeur de la fraction de volume libre diminue alors que la température de transition vitreuse a tendance à augmenter. Ces résultats sont en accord avec le concept du volume libre qui dit que plus un système à des chaînes macromoléculaires mobiles, plus son volume libre interne est grand.



**Figure 62:** corrélation des valeurs de Tg et de FFV en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-3000

### III. 2. 3. c. Analyse de diffraction de rayon X

Les analyses de diffraction de rayon X ont été pratiquées que sur les échantillons C2 70/30, C2 50/50, C2 30/70, C2 10/90 et C2 0/100. Les diffractogrammes ont été rassemblés sur une même figure (**Figure 63**). Les valeurs d'intensités de chaque diffractogrammes ont été modifiées pour que ces derniers soient écartés les uns des autres et que l'allure de leur courbe soit plus visible.

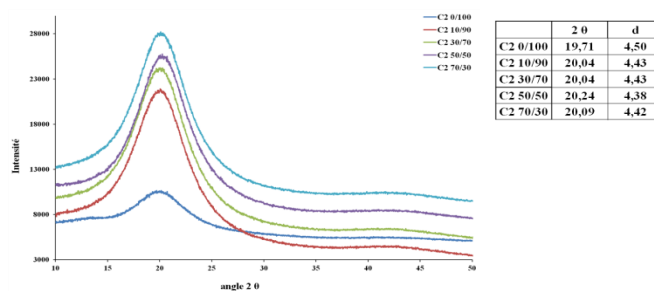


Figure 63: allure des diffractogrammes des systèmes macromoléculaires sélectionnés de la série C2

On observe est que tous les diffractogrammes de rayons X des systèmes macromoléculaires analysés présentent une bosse, ou halo, qui est caractéristique d'un système macromoléculaire amorphe (Figure 63). Ceci signifie qu'aucun ordre moléculaire à grande distance n'est observé.

Le calcul de la distance  $d$ , qui sépare deux chaînes macromoléculaires à partir de l'angle au maximum d'intensité révèle une certaine tendance (Figure 64). On rappelle qu'ici, on assimile cette distance  $d$ , pour nos systèmes, à la distance moyenne qui sépare deux chaînes macromoléculaires. Les valeurs des distances  $d$  sont reportées dans le tableau sur la Figure 64.

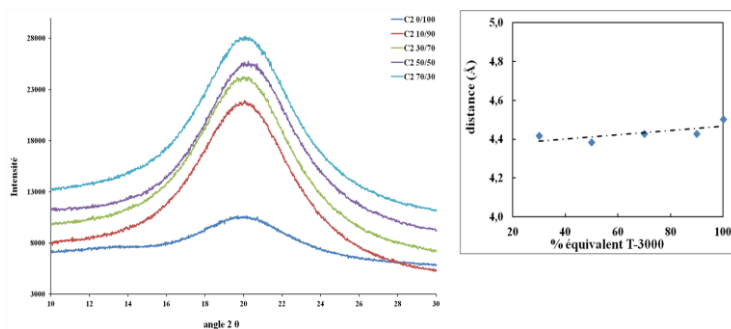


Figure 64: agrandissement de zone 2 θ des diffractogrammes de la série C1

La Figure 64 représente les diffractogrammes des systèmes macromoléculaires de la série C2 zoomés sur la plage 2 θ allant de 10 à 30 °, ceci afin de mieux mettre en évidence le décalage des halos. Le graphique représenté à côté des diffractogrammes représente les valeurs des distances  $d$  en fonction du pourcentage en équivalent de la triamine T-3000. On observe que cette distance reste quasiment inchangée, avec une légère tendance à augmenter lorsque le pourcentage en équivalent de triamine T-3000 augmente. Ceci peut être expliqué par le fait que pour de grands pourcentages de triamine T-3000, les chaînes linéaires de polyTHF-350 vont être très éloignées les unes des autres, ce qui va diminuer la densité d'interactions interchaîne entre elles.

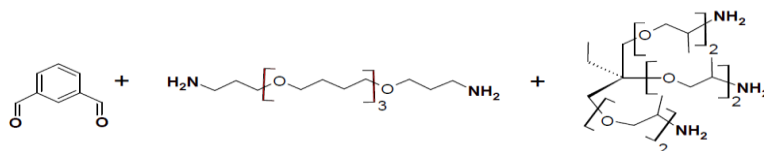
En effet, la longueur des chaînes macromoléculaires du précurseur T-3000 est beaucoup plus grande que la longueur du macromonomère linéaire de polyTHF-350.

Lorsque le pourcentage en triamine T-3000 diminue, la longueur  $d$  diminue légèrement. Cela est dû au fait qu'il y a une plus grande proportion de chaînes linéaires de polyTHF qui vont s'assembler entre elles par interactions interchaînes. Mais cette proportion reste faible. Bien que le taux de triamine diminue par rapport à celui du polyTHF-350, il reste encore suffisant pour éloigner une partie des chaînes de polyTHF-350.

Au final, bien que la distance augmente légèrement lorsque le pourcentage en triamine T-3000 diminue, la géométrie constitutionnelle du système va peu évoluer et rester sous une forme linéaire.

### III. 3. Série C3

On rappelle que cette série est composée de la diamine polyTHF-350, qui est le macromonomère de forme linéaire de masse moléculaire la plus basse, et de la triamine T-440 qui est le macromonomère de forme en étoile de masse moléculaire la plus faible (**Figure 65**).



**Figure 65:** précurseurs moléculaire et macromoléculaire utilisés pour la synthèse des systèmes macromoléculaires de la série C3

#### III. 3. 1. Analyse thermique

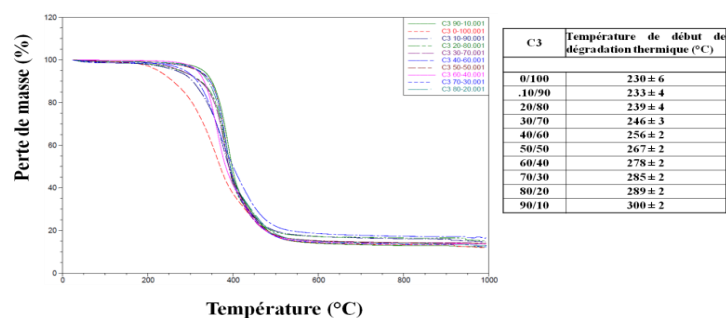
##### III. 3. 1. a. Analyse thermogravimétrique et profils de dégradation thermique

Les analyses thermiques des systèmes macromoléculaires de la série C3 donnent les mêmes conclusions que ceux des séries C1 et C2. Les systèmes macromoléculaires de cette série présentent des stabilités thermiques tout à fait correctes (**Figure 66**) avec des températures de dégradation qui varient de 220°C pour l'échantillon C3 0/100 (100 % d'équivalent de triamine T-440) à 298°C pour l'échantillon C3 90/10 (10 % d'équivalent de triamine T-440) (**Figure 66**).

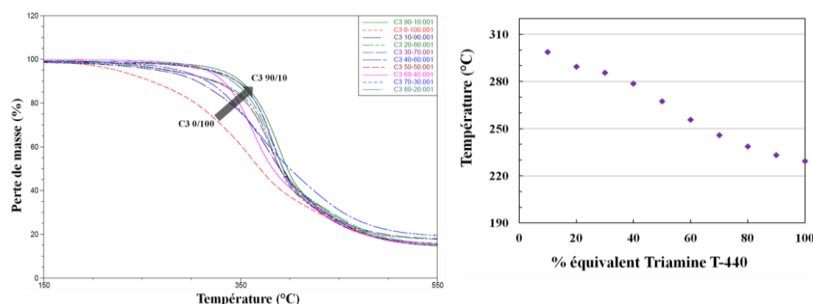
Les thermogrammes et les valeurs des températures de début de dégradation thermique de chaque échantillon sont rassemblés sur la même **Figure 66**.

La perte de masse comprise entre 1 et 3 % de la masse totale perdue entre 25 et 150 °C peut correspondre à la désorption des traces de solvant de synthèse, ainsi qu'à des molécules de gaz et d'eau qui ont pu s'adsorber dans la matrice du système macromoléculaire pendant la période de stockage.

On remarque aussi que la valeur de la température de début de dégradation augmente au fur et à mesure que le pourcentage d'équivalent en triamine T-440 diminue. La figure rassemble les valeurs de température de début de dégradation thermique en fonction du pourcentage d'équivalent en triamine T-440 et facilite la lecture de l'évolution avec les autres valeurs caractéristiques.



## Chapitre II



**Figure 66:** a) thermogrammes des systèmes macromoléculaires de la série C3, b) agrandissement de la fenêtre d'analyse des thermogrammes des systèmes macromoléculaires de la série C3 et valeurs des températures de début de dégradation thermique.

Aucune perte de masse supérieure à 5 % n'a été observée sur cette plage de température pour les systèmes de cette série. Comme pour la série C1, ceci peut indiquer que les systèmes synthétisés sont dans un état caoutchoutique car il n'y a pas de contraction de la matière et que notre méthode d'évaporation et de désorption du solvant dans les systèmes macromoléculaires lors de la préparation des films est bien adaptée.

Comparées aux valeurs des systèmes macromoléculaires de la série C1, on peut dire que les valeurs de dégradation thermique des systèmes macromoléculaires de cette série suivent la même tendance. Lorsque le pourcentage en équivalent de triamine T-440 augmente, la température de début de dégradation thermique diminue. On observe aussi que ces valeurs, pour de grands pourcentages en équivalent de polyTH-350, sont inférieures à celles de la série C1 avec le polyTHF-1100. Ceci peut être expliqué par le fait que le polyTHF-350 a une masse molaire plus faible que le polyTHF-1100. Il est donc plus volatil et plus sensible à l'augmentation de la température.

Au final, la triamine T-440 ne participe pas au maintien de la cohésion du système macromoléculaire. Au contraire il l'affaiblit. Ceci explique pourquoi les valeurs de début de dégradation thermique diminuent au fur et à mesure que le pourcentage en équivalent de triamine T-440 augmente.

### III. 3. 1. b. Analyse DSC

La température de transition vitreuse  $T_g$  des systèmes macromoléculaires de cette série a été déterminée par la méthode des tangentes. Ces valeurs sont présentées dans le **Tableau 5**.

**Tableau 5:** valeurs des résultats de DSC pour chaque système macromoléculaire

	$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ J/(g.°C)
C3 0/100	$-7 \pm 2$	<b>0,2044</b>
C3 10/90	$-8 \pm 2$	<b>0,1748</b>
C3 20/80	$-10 \pm 2$	<b>0,2354</b>
C3 30/70	$-13 \pm 2$	<b>0,2802</b>
C3 40/60	$-18 \pm 2$	<b>0,2236</b>
C3 50/50	$-23 \pm 2$	<b>0,1792</b>
C3 60/40	$-27 \pm 2$	<b>0,1742</b>
C3 70/30	$-35 \pm 2$	<b>0,1502</b>
C3 80/20	$-40 \pm 2$	<b>0,1896</b>
C3 90/10	$-45 \pm 2$	<b>0,2151</b>

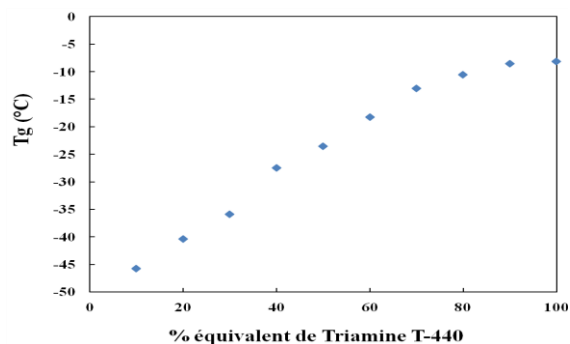
Les résultats des analyses DSC des systèmes macromoléculaires de la série C3 présentent une forte évolution de la température de transition vitreuse en fonction de la composition. Cependant et à la différence avec la série C1, aucun pic de cristallisation et de fusion n'a été observé, et ce, quelque soit le système macromoléculaire de la série. Cependant, l'évolution de la  $T_g$  en fonction



## Chapitre II

du pourcentage en équivalent de la triamine T-440 est presque identique à celle de la série C1, avec toutefois quelques différences.

On observe une augmentation de la température de transition vitreuse en fonction de la composition en macromonomère du système. Celui-ci évolue d'un caractère purement caoutchoutique (échantillon C3 90/10) vers un caractère caoutchoutique moins prononcé ou vitreux (échantillon C3 0/100) (**Figure 67**).

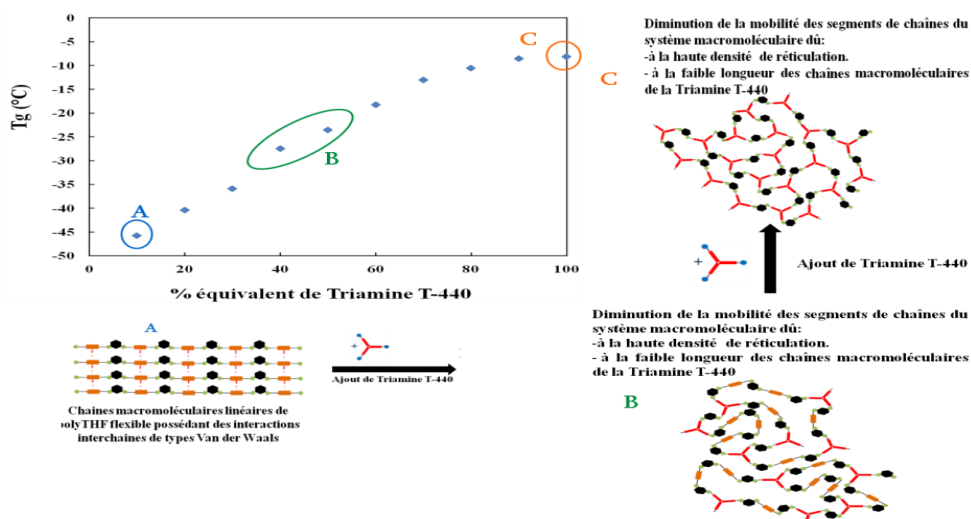


**Figure 67:** représentation schématique possible de l'évolution de la T<sub>g</sub> des systèmes macromoléculaires de la série C3 en fonction du pourcentage de triamine T-440 au système

En effet, le système macromoléculaire C3 90/10 formé uniquement avec le macromonomère linéaire polyTHF-350 a un caractère purement caoutchoutique, avec une valeur de T<sub>g</sub> (-46°C) très inférieure à la température ambiante (20-25°C). En comparant cette valeur avec celle de l'échantillon C1 90/10 (-61°C), on observe que, plus la chaîne linéaire du système macromoléculaire est grande, plus sa mobilité est grande. En effet, lorsqu'un système macromoléculaire est formé de chaînes linéaires alkyles de hautes masses molaires, il présente des mobilités de segments de chaînes plus importantes que s'il était composé de chaînes plus courtes.

Les mouvements des segments de chaînes dans les systèmes comportant des chaînes linéaires courtes sont limités et ne sont pas transmis aux chaînes voisines car l'agent connecteur (noyau aromatique) les bloque. Dans les systèmes composés de chaînes linéaires plus longues, bien que l'agent connecteur bloque la transmission des mouvements des chaînes linéaires, les mouvements des segments de chaînes sont plus grands en amplitude et moins restreints. Dans notre cas, c'est ce que l'on observe par les analyses DSC avec la diminution de la valeur de la T<sub>g</sub>.

Cependant, et comme nous l'avons observé pour la série C1, le système macromoléculaire C3 0/100 formé uniquement avec le macromonomère de forme étoilée a un caractère caoutchoutique beaucoup moins prononcé et rejoint un caractère vitreux, avec une valeur de T<sub>g</sub> (-7°C) qui se rapproche de la température ambiante. En effet, un système macromoléculaire comportant une haute densité de points de réticulation, ainsi que de courtes chaînes macromoléculaires de faibles masses molaires a une mobilité de ses segments de chaînes fortement réduite.



**Figure 68:** représentation schématique possible de l'évolution de la Tg des systèmes macromoléculaires de la série C1 en fonction du pourcentage ajouté de triamine T-440 au système

On constate que l'augmentation de la Tg vers des températures positives en fonction de la composition est assez régulière. En effet, on observe une augmentation de la température de transition vitreuse lors de l'ajout du macromonomère de forme étoilée (triamine T-440) et ce, jusqu'à 100% en équivalent (**Figure 68**). Ceci indique qu'il y a un changement de la constitution géométrique des systèmes macromoléculaires. On part d'une constitution géométrique linéaire pour de faibles pourcentages en équivalent de triamine T-440 et de hauts pourcentages en équivalent de macromonomère linéaire, vers une constitution géométrique réticulée sous la forme d'un réseau tridimensionnel pour les systèmes macromoléculaires ayant de hauts pourcentages en équivalent de triamine T-440 et de faibles pourcentages en équivalent de macromonomère linéaire. Au final, ce changement de constitution géométrique va induire une évolution de la structure du système macromoléculaire et va modifier la mobilité des chaînes macromoléculaires.

On peut rajouter que, pour cette série, la chaîne linéaire de polyTHF-350 est plus courte que la chaîne linéaire du polyTHF-1100. Donc, elle présente moins de motifs d'oxyde de tetraméthylène. De plus, la mobilité des chaînes du système est plus faible que celle de la série C1 pour les mêmes pourcentages en équivalent de chaînes linéaires. Ces deux effets combinés empêchent la cristallisation des segments de chaînes linéaires de polyTHF.

### III. 3. 1. c. Conclusion sur les analyses thermiques

Les analyses DSC pratiquées sur tous les échantillons de la série C3 ont révélé une seule température de transition vitreuse. Ceci indique que les deux macromonomères de polyTHF-350 et la triamine T-440 sont compatibles, que leur mélange est homogène et n'induit pas de démixtion de phase. En effet, ces deux macromonomères ont un caractère hydrophobe.

Les analyses thermogravimétriques nous montrent que lorsque le pourcentage d'équivalent de la triamine T-440 augmente, la température de début de dégradation thermique diminue. Ceci s'explique par le fait que la triamine T-440 a une faible masse moléculaire. Malgré cela, sa masse moléculaire est plus grande que celui du polyTHF-350. Ceci est sans doute dû à l'enchevêtrement plus important entre les chaînes linéaires du polyTHF qui maintient la cohésion du système et augmente sa stabilité face à une augmentation de la température. Pour le cas de la triamine T-440, l'enchevêtrement des chaînes doit être plus faible à cause de la géométrie des macromonomères.

## Chapitre II

En effet, celui-ci est sous forme étoilée et les chaînes sont courtes. Donc la probabilité que ces chaînes se retrouvent enchevêtrées est plus faible. Une autre explication peut provenir du fait que le polyTHF-350 est un polyéther et que ces derniers possèdent des interactions interchaînes de type Van der Waals. Ces interactions peuvent être responsables du maintien de la cohésion du système. Or, la triamine T-440 est composée de chaînes d'oxyde de polypropylène. Cependant, pour ce polyéther, ces interactions faibles interchaînes de type Van der Waals vont se trouver écartées par le groupement méthyle porté par les unités d'oxyde de propylène. Donc les interactions interchaînes sont assez limitées et plus faibles que dans le cas du polyTHF-350 ce qui le rend plus sensible à la température.

On peut en conclure que bien que la triamine T-440 possède une forme en étoile, elle ne joue pas le rôle de stabilisateur des systèmes macromoléculaires face à la température.

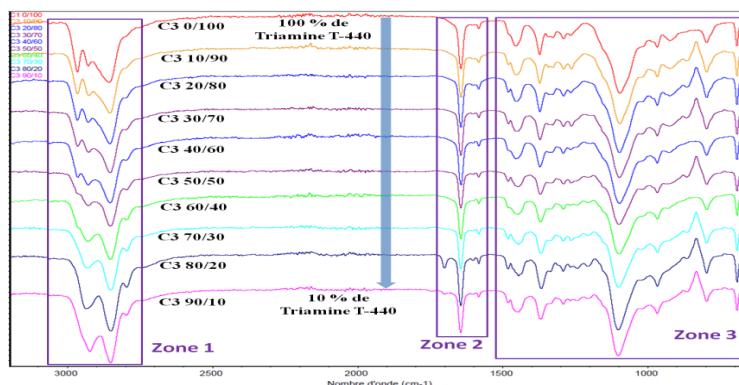
Les analyses DSC nous montrent aussi que la triamine T-440 joue le rôle de réticulant en diminuant la mobilité des chaînes macromoléculaires. En effet, on observe une augmentation de la  $T_g$  du système macromoléculaire lorsque le pourcentage en équivalent en triamine T-440 augmente.

Pour finir, il n'a pas été observé de diminution de la  $T_g$  lors de l'ajout de faibles pourcentages en équivalent de triamine T-440. L'effet d'écartement des chaînes linéaires de polyTHF ne se produit pas. Ceci provient sans doute du fait que les chaînes linéaires de polyTHF ont une faible masse moléculaire, donc leur longueur est faible. Il y a de fortes chances que celles-ci soient fortement enchevêtrées les unes aux autres, ce qui expliquerait leur faible mobilité par rapport à celles observées pour les systèmes macromoléculaires de la série C1.

### III. 3. 2. Analyse spectrale

#### III. 3. 2. a. Analyse Infrarouge

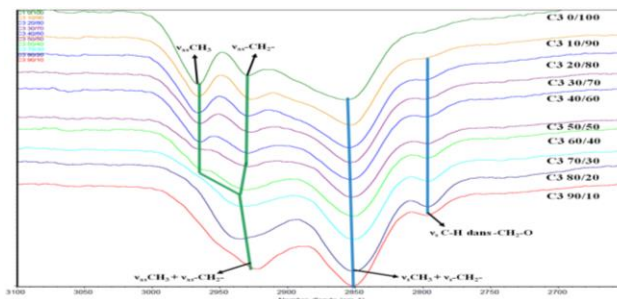
Comme pour la série C1 et C2, les analyses infrarouges réalisées sur les systèmes macromoléculaires de la série C3 ont montré une ressemblance globale des spectres et présentent trois zones caractéristiques (**Figure 69**). Les zones comprises entre  $3100-2700\text{ cm}^{-1}$  et  $1500-650\text{ cm}^{-1}$  sont propres aux bandes caractéristiques des fonctions et groupes chimiques des précurseurs moléculaires et macromoléculaires de notre étude. La variation en intensité observé au niveau des bandes d'absorption correspond à l'évolution de la composition chimique des systèmes macromoléculaires.



**Figure 69:** spectres de transmission infrarouge de la zone  $3100-600\text{ cm}^{-1}$  des différents systèmes macromoléculaires de la série C3

III. 3. 2. a. Zone comprise entre 3100 et 2700  $\text{cm}^{-1}$

La première zone, centrée autour de 3100-2700  $\text{cm}^{-1}$ , correspond aux vibrations d'élongation des groupements méthyles ( $\nu$ - $\text{CH}_3$ ), méthylènes des chaînes carbonées ( $\nu$ - $\text{CH}_2$ ) et méthylènes liés à un atome d'oxygène ( $\nu$  C-H dans  $-\text{CH}_2-\text{O}$ ) (Figure 70).



**Figure 70:** spectres de transmission infrarouge de la zone 3100-2600  $\text{cm}^{-1}$  des différents systèmes macromoléculaires de la série C3

L'échantillon C3 0/100, identique à l'échantillon C1 0/100, qui comporte 100 % d'équivalent de T-440 possède trois bandes de vibration d'élongation. La première bande à 2965  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation asymétrique des groupements méthyles. La deuxième bande à 2928  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation asymétrique des groupements méthylènes. La troisième correspond à la vibration d'élongation symétrique des groupements méthyles et méthylènes et se trouve à 2857  $\text{cm}^{-1}$ .

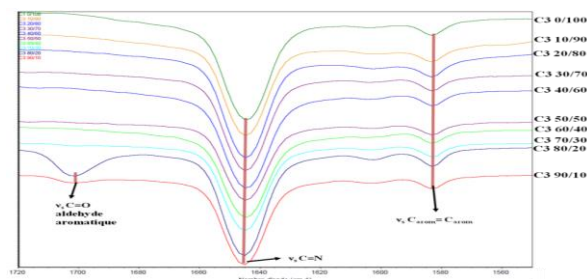
En augmentant le pourcentage de polyTHF-350 de 0 à 90 % en équivalent, l'intensité de la bande de vibration d'élongation asymétrique des groupements méthyles à 2966  $\text{cm}^{-1}$  diminue en intensité et se décale vers la bande de vibration d'élongation asymétrique des groupements méthylènes : 10/90 (2966  $\text{cm}^{-1}$ ), 20/80 (2966  $\text{cm}^{-1}$ ) et 30/70 (2965  $\text{cm}^{-1}$ ), 40/60 (2964  $\text{cm}^{-1}$ ), 50/50 (2964  $\text{cm}^{-1}$ ) et 60/40 (2963  $\text{cm}^{-1}$ ). La bande de vibration d'élongation asymétrique des groupements méthylènes augmente en intensité lorsque le pourcentage d'équivalent en polyTHF-350 augmente. Toutefois, ici, on n'observe pas de décalage notable de cette bande d'absorption vers la bande de vibration d'élongation asymétrique des groupements méthyles au fur et à mesure que le pourcentage en équivalent de polyTHF-350 augmente, jusqu'à la composition 60/40 : 10/90 (2927), 20/80 (2929), 30/70 (2927), 40/60 (2929), 50/50 (2929), 60/40 (2930).

Pour un pourcentage supérieur à 60 % d'équivalent en polyTHF-350, il apparaît un phénomène d'épaulement des bandes de vibration d'élongation asymétrique des groupements méthyles et méthylènes. Ces deux bandes de vibration ont fusionné pour former une bande large et intense de vibration localisée à 2930  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande de vibration va subir un décalage au fur et à mesure que le pourcentage en équivalent va augmenter : 60/40 (2930), 70/30 (2934), 80/20 (2934), 80/20 (2935), 90/10 (2936).

Pour finir, on note que pour un pourcentage supérieur à 10 % en équivalent de polyTHF-350, une bande de vibration apparaît vers 2796  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande de vibration correspond à la vibration d'élongation symétrique de la liaison C-H du groupement  $\text{CH}_2-\text{O}$ . Au fur et à mesure que la quantité de polyTHF-350 augmente, cette bande augmente en intensité. En effet, dans la triamine T-440, la proportion de groupement  $\text{CH}_2-\text{O}$  est faible car la masse molaire de ce précurseur macromonomérique est faible par rapport à la proportion de groupement  $\text{CH}_2-\text{O}$  dans le polyTHF-350.

### III. 3. 2. b. Zone comprise entre 1720 et 1550 $\text{cm}^{-1}$

La seconde zone correspond à la zone qui indique la bonne connexion entre l'agent connecteur et les unités macromoléculaires (polymère de forme linéaire et de forme étoilée) par formation de liaisons imines. Cette région correspond principalement aux bandes caractéristiques des cycles aromatiques ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ), des fonctions carbonyles aromatiques ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ) et des fonctions imines ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ) (**Figure 71**).

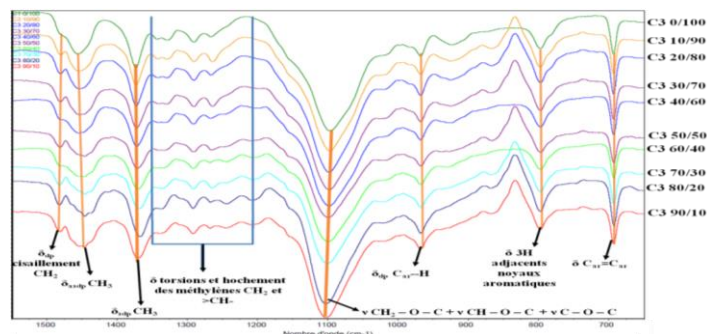


**Figure 71:** spectres de transmission infrarouge de la zone 1720-1550  $\text{cm}^{-1}$  des différents systèmes macromoléculaires de la série C3

Cette zone est celle la plus importante pour notre étude. En effet, elle nous renseigne sur la bonne connexion des précurseurs macromoléculaires fonctionnalisés par des fonctions amines terminales avec les fonctions aldéhydes de notre agent connecteur, l'isophthalaldéhyde. La bande de vibration de la fonction imine apparaît vers 1650  $\text{cm}^{-1}$ , et ce, pour tous les échantillons. Ceci nous montre que nos systèmes macromoléculaires se sont bien formés. Cependant, on note qu'à partir d'un pourcentage de 80 % d'équivalent de polyTHF-350, il y a apparition de la bande de vibration  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  de fonction aldéhyde aromatique. Malgré tout, la bande de vibration de cette liaison est mineure par rapport à l'intensité de la bande de vibration de la liaison imine. Ce résultat sera confirmé par les analyses RMN. La bande de vibration qui apparaît vers 1580  $\text{cm}^{-1}$  représente la bande d'élongation de la double liaison carbone-carbone du noyau aromatique.

### III. 3. 2. c. Zone comprise entre 1550 et 650 $\text{cm}^{-1}$

La troisième zone comprise entre 1550 et 650  $\text{cm}^{-1}$  présente quelques difficultés d'observation car elle rassemble de nombreuses bandes caractéristiques des fonctions chimiques présentes au sein des systèmes macromoléculaires de la série (**Figure 72**).



**Figure 72:** spectres de transmission infrarouge de la zone 1550-650  $\text{cm}^{-1}$  des différents systèmes macromoléculaires de la série C3

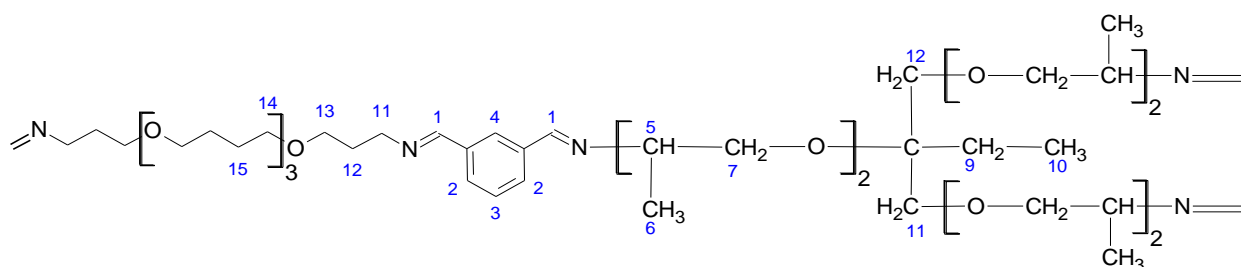
On y retrouve notamment les bandes de vibration de déformation par cisaillement symétrique dans le plan des groupements méthyles ( $\delta_{\text{sdp}} -\text{CH}_3$ ) vers 1390-1370  $\text{cm}^{-1}$ , méthylènes ( $\delta_{\text{sdp}} -\text{CH}_2$ )

## Chapitre II

vers  $1485-1445\text{ cm}^{-1}$  et les déformations asymétriques dans le plan des groupements méthyles ( $\delta_{\text{sdp}}-\text{CH}_3$ ) vers  $1470-1430\text{ cm}^{-1}$ . Vers  $1105\text{ cm}^{-1}$ , apparaissent les vibrations caractéristiques des ponts éthers des précurseurs macromoléculaires ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ), et entre  $980$  et  $690\text{ cm}^{-1}$ , on observe les bandes caractéristiques de déformation des liaisons C-H d'un noyau aromatique de benzène trisubstitué.

### III. 3. 2. d. Analyse RMN

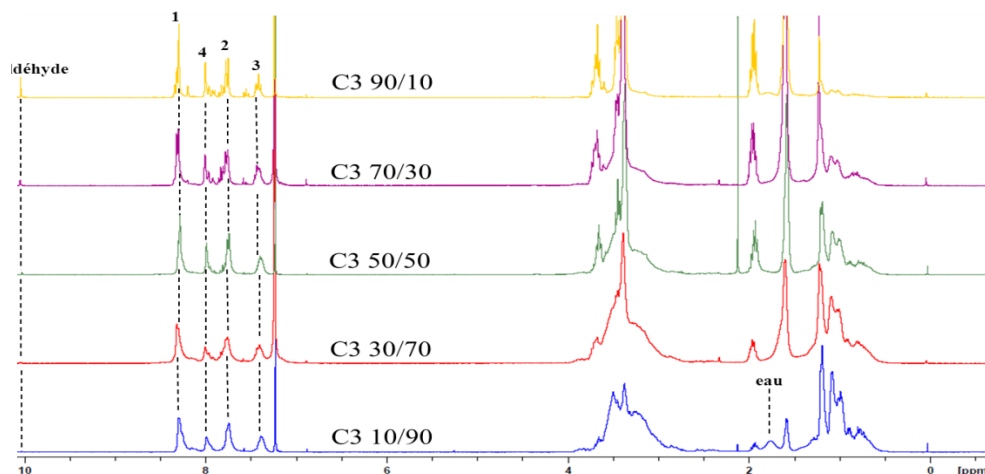
La **figure 73** représente l'identification des protons des systèmes macromoléculaires de la série C3, et ce, quelque soit le système analysé.



**Figure 73:** Identification des protons des systèmes macromoléculaires de la série C3

Le mode opératoire de préparation des échantillons pour les analyses RMN est identique que celui pratiqué pour la série C1.

Nous avons rassemblé sur une même figure tous les spectres des systèmes macromoléculaires de la série C3 (**Figure 74**). Ceci nous permet de distinguer une possible évolution du déplacement chimique des pics correspondant aux différents protons du système macromoléculaire.



**Figure 74:** superposition des spectres RMN $^1\text{H}$  dans le  $\text{CDCl}_3$ . Les numéros correspondent aux numéros des protons de la figure 73 de divers systèmes macromoléculaires de la série C3

Les pics compris entre  $8,5$  et  $10,5\text{ ppm}$  nous renseignent sur la bonne connexion des précurseurs macromonomériques avec l'agent connecteur et viennent confirmer les résultats de spectrométrie infrarouge. Les pics massifs compris entre  $4$  et  $1\text{ ppm}$  nous renseignent sur la composition du mélange de macromonomères et nous permet de voir si la composition est homogène. La mauvaise résolution des spectres RMN provient de la difficulté d'obtenir de bons shims pour le chloroforme deutéré. Pour des problèmes de temps de mesure, nous nous sommes

## Chapitre II

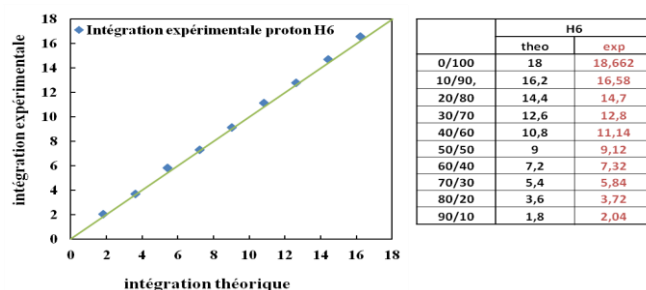
limités à 64 scans pour chaque échantillon. Ceci nous donne une faible résolution signal sur bruit et explique pourquoi sur certains spectres, on a un chevauchement de pics, et donc une résolution limitée.

La première information que l'on observe des spectres empilés, est qu'il n'y a aucun déplacement chimique des pics et ce, quelque soit la composition en macromonomères.

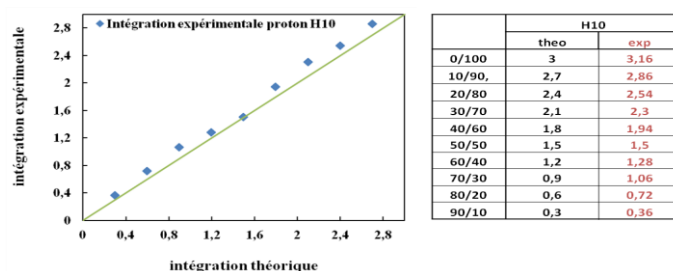
Le pic compris entre 8 et 8,5 ppm correspond au pic de la fonction imine. Le pic, très faible en surface, à 10,1 ppm correspond aux fonctions aldéhydes n'ayant pas réagi. On remarque que, pour l'ensemble des systèmes macromoléculaires, le pourcentage de fonction aldéhyde n'ayant pas réagi est compris entre 1 et 12 %. Les pics compris entre 8 et 7,4 ppm correspondent aux différents protons du noyau aromatique. Celui à 8 ppm correspond aux protons H4 sur la **Figure 74** et forme un singulet. Celui à 7,7 ppm correspond au proton H2 et forme un doublet (qui peut être dédoublé). Le pic à 7,4 ppm correspond au proton H3 et forme un triplet.

Le pic à 7.1 ppm correspond au pic du proton du chloroforme. Les autres pics massifs compris entre 4 et 1 ppm correspondent aux protons des macromonomères.

La corrélation des intégrales théorique et expérimentale montre de bons résultats. Nous avons choisi de prendre les résultats des intégrations des protons **H6 (Figure 75)**, **H10 (Figure 76)** et **H14 (Figure 77)** pour comparer les résultats théoriques et expérimentaux des intégrations. Nous avons choisi ces protons-là car ils correspondent chacun à des protons caractéristiques des deux macromonomères. De plus, ils sont bien visibles sur le spectre et ne risquent pas d'être confondus ou amplifiés par le signal d'autres protons. La ligne verte pleine correspond à la droite d'équation  $y = x$  avec pour valeurs de x et de y les valeurs théoriques des intégrations des pics. Cependant, pour cette série, on remarque des valeurs d'intégrations expérimentales aberrantes pour le pic correspondant aux protons **H9** et **H17 (Figure 78)**. En effet, ces deux pics sont centrés autour de 1,6 ppm. Or, le signal du proton de l'eau dans le chloroforme deutéré est localisé à 1,56 ppm [62]. Il est fort probable que l'eau résiduelle amplifie l'aire de ce pic. Le calcul des intégrations théoriques des protons **H6, H10, H14, H9** et **H17** est donné en **annexe E** de ce manuscrit.

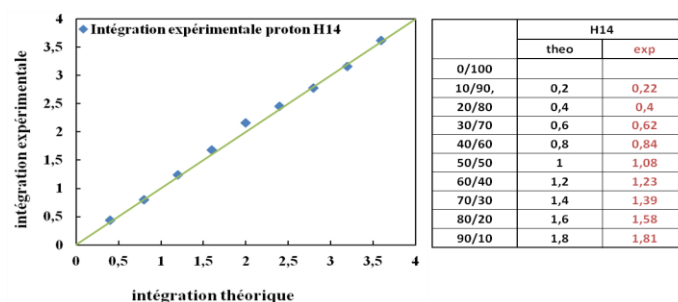


**Figure 75:** graphique corrélatif des valeurs de l'intégration de l'aire du pic du proton H6 sur les spectres RMN des différents systèmes. Le tableau correspond aux coordonnées des points bleus sur le graphe

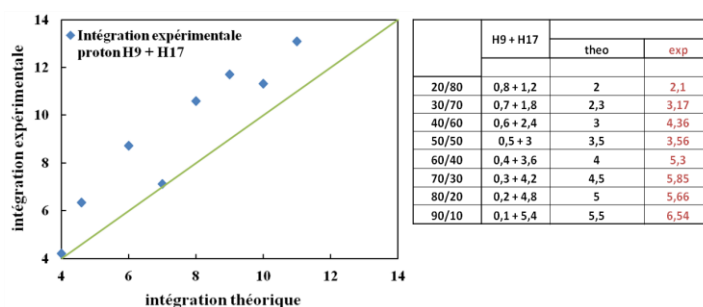


**Figure 76:** graphique corrélatif des valeurs de l'intégration de l'aire du pic du proton H10 sur les spectres RMN des différents systèmes. Le tableau correspond aux coordonnées des points bleus sur le graphe

## Chapitre II



**Figure 77:** graphique corrélatif des valeurs de l'intégration de l'aire du pic du proton H14 sur les spectres RMN des différents systèmes. Le tableau correspond aux coordonnées des points bleus sur le graphe



**Figure 78:** graphique corrélatif des valeurs de l'intégration de l'aire du pic des protons H9+H17 sur les spectres RMN des différents systèmes. Le tableau correspond aux coordonnées des points bleus sur le graphe

Comme pour la série C1, on remarque de légers éloignements des valeurs d'intégrations expérimentales, par rapport aux valeurs théoriques. Mais cela ne concerne que quelques points. Dans l'ensemble, ces données de corrélation nous indiquent que les systèmes macromoléculaires sont homogènes en composition. Les pourcentages en équivalent sont respectés, ce qui atteste de la bonne qualité de nos synthèses et montre que les systèmes macromoléculaires orientent leur constitution vers un système homogène en structure.

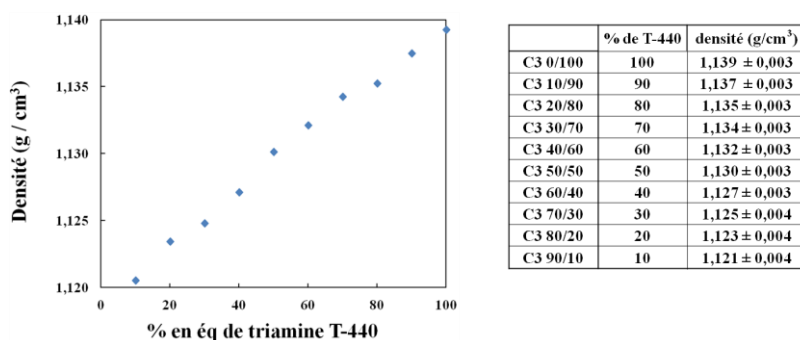
### III. 3. 3. Propriétés physiques

#### III. 3. 3. a. Mesure de densité

La **Figure 79** donne les résultats de densité déterminés pour les systèmes macromoléculaires. Ces résultats indiquent, comme pour la série C1, une évolution de la masse volumique des systèmes macromoléculaires de la série C3 en fonction de l'ajout du macromonomère de triamine T-440. Plus le pourcentage en équivalent de triamine augmente, plus le système macromoléculaire va se densifier. En effet, on passe d'une densité de  $1,121 \text{ g/cm}^3$  pour le système macromoléculaire C3 90/10 à une densité de  $1,139 \text{ g/cm}^3$  pour le système macromoléculaire C3 0/100. De plus, on observe que cette densification suit une tendance de croissance linéaire en fonction du pourcentage en équivalent de la triamine T-440.



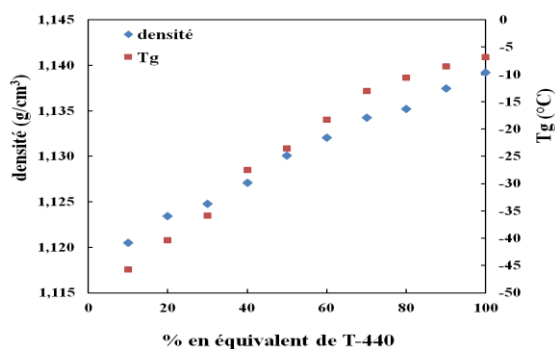
## Chapitre II



**Figure 79:** résultats des valeurs de densités déterminées par utilisation d'un pycnomètre

Ceci s'explique par le fait que l'on part d'un système très faiblement réticulé où la constitution géométrique tend vers une structure linéaire, vers un système macromoléculaire où la constitution géométrique est hautement réticulée avec une structure en réseau tridimensionnel où les chaînes sont hautement interpénétrées. Cependant, les chaînes linéaires de polyTHF-350 sont plus courtes que celles de polyTHF-1100 utilisé pour la série C1. Leur connexion sur l'agent connecteur est très dense, et chaque molécule de macromonomère va voir sa mobilité restreinte dans l'espace. Il y a une variation de la constitution géométrique des systèmes de cette série, par rapport à celle de la série C1.

Si on compare les valeurs de transition vitreuse et de densité des systèmes macromoléculaires de cette série, on observe qu'elles suivent la même tendance. Les valeurs de densité et de  $T_g$  augmentent lorsque le pourcentage en équivalent de triamine T-440 augmente (**Figure 79**).



**Figure 80:** corrélation des résultats de densité et de température de transition vitreuse des systèmes macromoléculaires de la série C3

Comme pour les séries C1 et C2, ces résultats de densité vont nous permettre de déterminer la fraction de volume libre de chaque système macromoléculaire.

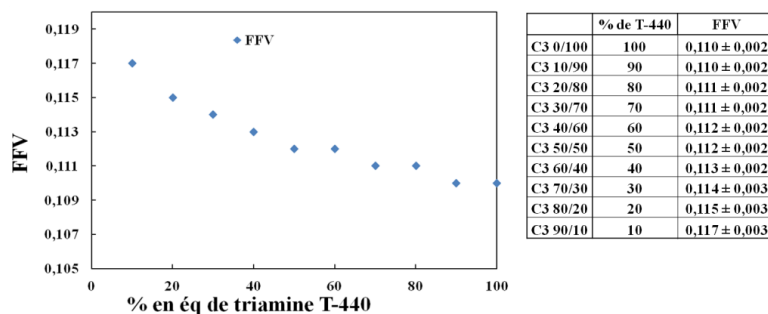
### III. 3. 3. b. Mesure de la Fraction de Volume Libre (FFV)

Le calcul de la FFV des systèmes macromoléculaires de la série C3 est identique à celui-ci utilisé pour les séries C1 et C2.

La **Figure 81** donne les valeurs de la FFV des systèmes macromoléculaires de la série C3. La méthode de calcul de la FFV est donnée dans l'**annexe F** de ce mémoire.

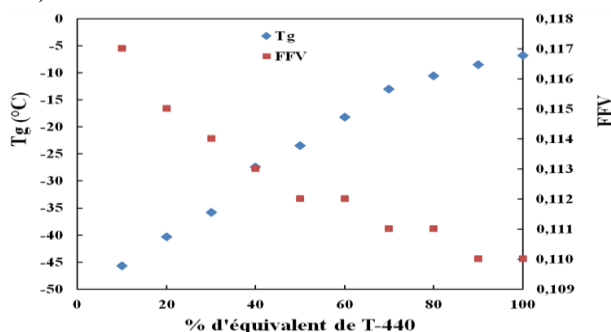
On remarque que les valeurs de la FFV augmentent de façon quasi linéaire lorsque le pourcentage en équivalent de la triamine T-440 diminue et ce, sur toute la plage de composition. On arrive à un maximum pour le système macromoléculaire C3 90/10.

## Chapitre II



**Figure 81:** évolution de la fraction de volume libre en fonction du pourcentage en équivalent de la triamine T-440.

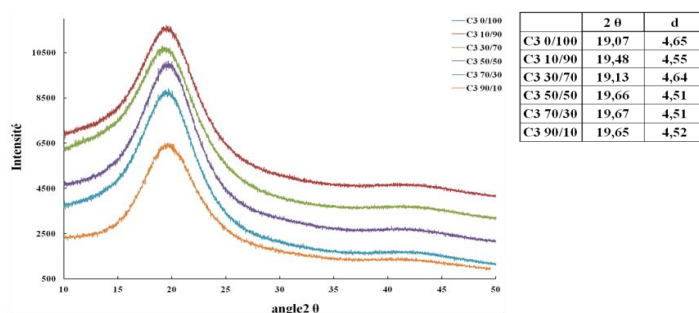
Si on compare les valeurs des FFV des systèmes macromoléculaires de la série avec celles de la  $T_g$ , on observe une corrélation dans leur résultat qui va dans le sens de celles observées dans la littérature. En effet, dans la partie bibliographique de ce mémoire, nous avons dit que plus un système macromoléculaire a une  $T_g$  faible, plus la mobilité de ces chaînes est accrue et plus sa FFV est grande (**Figure 82**).



**Figure 82:** corrélation des valeurs de  $T_g$  et de FFV en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440

### III. 3. 3. c. Analyse de diffraction de rayon X

Les analyses de diffraction de rayons X ont été pratiquées seulement sur les échantillons C3 90/10, C3 70/30, C3 50/50, C3 30/70, C3 10/90 et C3 0/100. Les diffractogrammes ont été rassemblés sur une même figure (**Figure 83**). Les valeurs d'intensité de chaque diffractogramme ont été modifiées pour que ces derniers soient écartés les uns des autres et que les courbes soient plus visibles.



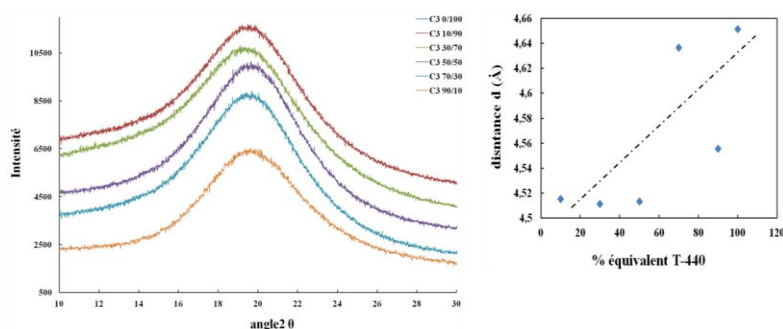
**Figure 83:** allure des diffractogrammes des systèmes macromoléculaires sélectionnés de la série C3

La première indication que l'on observe est que tous les diffractogrammes de rayons X des systèmes macromoléculaires analysés présentent une bosse, ou halo, qui est caractéristique d'un système macromoléculaire amorphe (**Figure 83**). Ceci signifie qu'aucun ordre moléculaire à grande distance n'est observé.

Le calcul de la distance  $d$ , qui sépare deux chaînes macromoléculaires sur l'angle présentant le maximum d'intensité au niveau de la bosse amorphe, révèle une certaine tendance (**Figure 84**).

## Chapitre II

On rappelle qu'ici, on assimile cette distance  $d$  à la distance moyenne qui sépare deux chaînes macromoléculaires. Les valeurs des distances  $d$  sont reportées sur la **Figure 78**.



**Figure 84:** agrandissement de zone  $2\theta$  des diffractogrammes de la série C3

La **Figure 84** représente les diffractogrammes des systèmes macromoléculaires de la série C3 zoomés sur la plage  $2\theta$  allant de 10 à 30°. Ceci a été réalisé pour observer le décalage des halos. Le graphique représenté à côté des diffractogrammes représente les valeurs de distance  $d$  en fonction de pourcentage en équivalent de la triamine T-440. On observe que cette distance reste quasiment inchangée jusqu'à 50 % en équivalent de triamine. Ceci peut être expliqué par le fait que pour ces pourcentages en équivalent, le taux de triamine reste faible par rapport à celui du polyTHF-350. La géométrie du système va peu évoluée et reste linéaire. Cette géométrie linéaire favorise les interactions interchaînes entre les chaînes linéaires de polyTHF-350, donc ces dernières vont prédominer dans les systèmes macromoléculaires. Comme ces interactions prédominent, la distance  $d$  moyenne entre les chaînes macromoléculaires des systèmes reste quasiment inchangée.

Cependant, au-delà de 50 % en équivalent de triamine T-440, on observe que la distance  $d$  a augmenté. Ceci indique que pour de grands pourcentages en triamine T-440, les interactions entre les chaînes linéaires de polyTHF ne prédominent plus. La géométrie du système prend de plus en plus la forme d'un réseau interconnecté, qui va éloigner les chaînes macromoléculaires les unes des autres. De plus, une augmentation de la triamine T-440 induit une réduction de la mobilité des chaînes. Pour le cas des macromonomères linéaires de polyTHF, ceci peut les empêcher de se rapprocher pour créer des interactions par affinité électrostatique.

Cette tendance est moins marquée que pour les systèmes macromoléculaires de la série C1, mais elle y ressemble fortement. Au final, on peut dire que le changement de constitution du système macromoléculaire va induire un changement dans la géométrie de son réseau macromoléculaire.

# Conclusions

Les résultats de caractérisation des systèmes macromoléculaires des séries C1, C2, C3 montrent tous une évolution, vis-à-vis de leur stabilité thermique, de leur température de transition vitreuse, de l'intensité de leurs signaux spectraux RMN et Infrarouge, de leur densité et de l'espacement d des chaînes. Ceci est en corrélation avec les résultats trouvés par Yang et al [63] qui ont synthétisé deux systèmes macromoléculaires polyimines à base de terephthalaldéhyde et d'un mélange de diamines aliphatiques (diaminopropane, diaminopentane et diaminodecane) de longueurs différentes. Ils montrent qu'il y a une évolution de plusieurs paramètres physiques intrinsèques, comme la température de transition vitreuse, en fonction de la fraction molaire en diamines aliphatiques. Leurs analyses RMN montrent bien que la fraction expérimentale en diaminopropane se rapproche de la fraction de diaminopropane théorique, ce qui suggère que leurs systèmes macromoléculaires sont homogènes en composition. La petite différence qui subsiste entre les valeurs théoriques et expérimentales, provient sans doute de la volatilité du diaminopropane. Les travaux de T. Ono et al vont dans le même sens que ceux de Yang et al, avec une modulation des propriétés mécaniques [42] ou optiques [43] en fonction de la composition en macromonomères.

La seule caractérisation qui n'a pas pu être mise en œuvre est celle de la chromatographie d'exclusion stérique. Elle nous aurait renseignés sur la masse molaire des systèmes macromoléculaires synthétisés ainsi que sur leur indice de polymérisation. Cependant, la formation de films indique que le degré de polymérisation est assez important. Ceci est vérifié par les analyses RMN qui indiquent que 85 à 99 % des fonctions aldéhydes des systèmes ont été consommés. Ces mêmes analyses nous indiquent que la répartition des briques de construction macromonomériques est faite de manière homogène au sein de l'architecture des systèmes. Les analyses infrarouge indiquent qu'il y a bien une évolution des proportions en macromonomères, ce qui confirme que nos modes d'élaboration des films sont respectés.

La stabilité thermique des systèmes macromoléculaires des trois séries est tout à fait correcte, mais fortement influencée par la masse moléculaire ainsi que la géométrie des précurseurs macromonomériques. L'évolution de la température de transition vitreuse, en fonction de la composition des différents systèmes en briques de construction macromonomériques indique qu'il y a une évolution de la géométrie architecturale du réseau formé. Ces résultats sont cohérents avec les mesures de densité et les calculs des fractions de volume libre. Les analyses de diffraction de rayons X vont dans le sens des résultats de DSC et de densité, mais montrent un degré de cohérence plus faible. Cependant, une tendance est observée pour chaque série de systèmes macromoléculaires et va dans le sens des résultats précédents.

### Bibliographie:

- [1] Gordon E. MOORE, *Electronics Magazine*, **1965**, 38, 114-117
- [2] Alfred E. Brenner, *Science*, **1997**, 275, 1401-1404
- [3] Nano-chemistry and scanning probe nanolithographies, *Chemical Society Reviews*, **2006**, 35, 1, 29-38.
- [4] Nanopatterns with biological functions, T. Blattler, C. Huwiler, M. Ochsner, B. Stadler, H. Solak, J. Voros, H. M. Grandin, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2006**, 6, 8, 2237-2264
- [5] Towards industrial-scale molecular nanolithography, F. Stellacci, *Advanced Functional Materials*, **2006**, 16, 1, 15-16
- [6] The bottom-up approach to molecular-level devices and machines, V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Chemistry-A European Journal*, **2002**, 8, 24, 5524-5532.
- [7] R. Feynman, "There's Plenty of Room at the Bottom," Miniaturization, New York: Reinhold Publishing Corporation, 1961, pp. 282-296.
- [8] Chimie Organique Fondée sur la Synthèse, M. Berthelot, *Mallet-Bachelier*, Paris, **1860**, 2, 811.
- [9] Beyond molecules: Self-assembly of mesoscopic and macroscopic components, G. M. Whitesides, M. Boncheva, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **2002**, 99, 4769-4774
- [10] Molecular Devices and Machines. Concepts and Perspectives for the Nanoworld, V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, VCH-Wiley, Weinheim, **2008**
- [11]. "Molecular-level devices", in Supramolecular Science: Where It is and Where It is Going, V. Balzani, A. Credi, M. Venturi R. Ungaro, E. Dalcanale (Eds.), p. 1, Kluwer, Dordrecht, **1999**
- [12] Supramolecular Chemistry, J.-M. Lehn, *Science*, **1993**, 260, 1762-1763.
- [13] Supramolecular Chemistry-Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules and Molecular Devices, J.-M. Lehn, *Angewandte Chemie International Edition*, **1988**, 27, 89
- [14] Molecular Devices and Machines. Concepts and Perspectives for the Nanoworld, V. Balzani, A. Credi, M. Venturi: VCH-Wiley, Weinheim, **2008**
- [15] Prospects in controlling morphology, dynamics and responsiveness of supramolecular polymers, S. Rieth, C. Baddeley, J. D. Badjic, *Soft Matter*, **2007**, 3, 137-154
- [16] Structural and Functional Evolution of a Library of Constitutional Dynamic Polymers Driven by Alkali Metal Ion Recognition, S. Fujii, J.-M. Lehn, *Angewandte Chemie International Edition*, **2009**, 48, 7635-7638
- [17] Supramolecular Polymers, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, *MRS Bulletin*, **2000**, 25, 49-53
- [18] Playing LEGO with Macromolecules: Design, Synthesis, and Self-Organization with Metal Complexes, B. G. G. Lohmeijer, U. S. Schubert, *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, **2003**, 41, 1415-1427
- [19] Toward complex matter: Supramolecular chemistry and self-organization, J.-M. Lehn, *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **2002**, 99, 4763-4768
- [20] Supramolecular polymerization, T. F. A. De Greef, M. M. J. Smulders, M. Wolfs, A. P. H. J. Schenning, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chemical Reviews*, **2009**, 109, 5687-5754
- [21] Dynamers: dynamic molecular and supramolecular polymers. J.-M. Lehn, *Progress in Polymer Science*, **2005**, 30, 814-831
- [22] Molecular recognition of bilayer vesicles, J. Voskuhl, B. J. Ravoo, *Chemical Society Reviews*, **2009**, 38, 495-505
- [23] Molecular tectonics: from simple tectons to complex molecular networks, M. W. Hosseini, *Account of Chemical Research*, **2005**, 38, 313-323
- [24] Toward self-organization and complex matter, J.-M. Lehn, *Science*, **2002**, 295, 2400-2403
- [25] Dynamic combinatorial chemistry and virtual combinatorial libraries, J.-M. Lehn, *Chemistry-A European Journal*, **1999**, 5, 2455-2463
- [26] The advantage of being virtual-target-induced adaptation and selection in dynamic combinatorial libraries, K. Severin, *Chemistry-A European Journal*, **2004**, 10, 2565-2580
- [27] Dynamic covalent chemistry, S. J. Rowan, S. T. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angewandte Chemie International Edition*, **2002**, 41, 898-952

## Chapitre II

- [28] Supramolecular assembly dynamics, A. V. Davis, R. M. Yeh, K. N. Raymond, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **2002**, 99, 4793-4796
- [29] Dynamic combinatorial chemistry, P. T. Corbett, J. Leclaire, L. Vial, K. R. West, J. L. Wietor, J. K. M. Sanders, S. Otto, *Chemical Reviews*, **2006**, 106, 3652-3711
- [30] Dynamers: Polyacylhydrazone reversible covalent polymers, component exchange, and constitutional diversity, W. G. Skene, J.-M. Lehn, *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **2004**, 101, 8270-8275
- [31] Dynamers: dynamic molecular and supramolecular polymers, J.-M. Lehn, *Progress in Polymer Science*, **2005**, 30, 814-831
- [32] Dynamic Covalent Chemistry, S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, and J. Fraser Stoddart, *Angewandte Chemie International Edition*, **2002**, 41, 898-952
- [33] Dynamic covalent polymers: Reorganizable polymers with dynamic covalent bonds, T. Maeda, H. Otsuka, A. Takahara, *Progress in Polymer Science*, **2009**, 34, 581-604
- [34] Supramolecular polymer chemistry-scope and perspectives, Jean-Marie Lehn, *Polymer International*, **2002**, 51, 825-839
- [35] Water-soluble reversible coordination polymers: chains and rings, T. Vermonden, J. van der Gucht, P. de Waard, A. T. M. Marcelis, N. A. M. Besseling, E. J. R. Sudhölter, G. J. Fler, M. A. C. Stuart, *Macromolecules*, **2003**, 36, 7035-7044,
- [36] High Molecular Weight Supramolecular Polymers Containing Both Terpyridine Metal Complexes and Ureidopyrimidinone Quadruple Hydrogen-Bonding Units in the Main Chain, H. Hofmeier, R. Hoogenboom, M. E. L. Wouters, U. S. Schubert, *Journal of American Chemical Society*, **2005**, 127, 2913
- [37] Polymer scrambling: Macromolecular Radical Crossover Reaction between the Main Chains of Alkoxyamine-based Dynamic Covalent Polymers, H. Otsuka, K. Aotani, Y. Higaki, A. Takahara, *Journal of American Chemical Society*, **2003**, 125, 4064-4066
- [38] Reversible Switching between Macrocyclic and Polymeric States by Morphological Control in a Constitutional Dynamic System, S. Ulrich, J.-M., Lehn, *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47, 2240-2243
- [39] Dynamers: Polyacylhydrazone reversible covalent polymers, component exchange, and constitutional diversity, W. G. Skene, J.-M. Lehn, *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **2004**, 101, 8270-8275
- [40] Dynamic polymer blends - component recombination between neat dynamic covalent polymers at room temperature, *Chemical Communication*, T. Ono, T. Nobori, J.-M. Lehn, **2005**, 1522-1524
- [41] Tunable Fluorene-Based Dynamers through Constitutional Dynamic Chemistry, N. Giuseppone, G. Fuks, J.-M. Lehn, *Chemistry – A European Journal*, **2006**, 12, 1723-1735
- [42] Soft-to-hard transformation of the mechanical properties of dynamic covalent polymers through component incorporation, T. Ono, J.-M. Lehn, *Chemical Communications*, **2007**, 46-48
- [43] Optodynamers: expression of color and fluorescence at the interface between two films of different dynamic polymers, T. Ono, J.-M. Lehn, *Chemical Communication*, **2007**, 4360-4362
- [44] Metallodynamers: Neutral dynamic metallosupramolecular polymers displaying transformation of mechanical and optical properties on constitutional exchange, C. F. Chow, S. Fujii, J.-M. Lehn, *Angewandte Chemie-International Edition*, **2007**, 46, 26, 5007-5010
- [45] Dynamic polymer membranes displaying tunable transport properties on constitutional exchange, G. Nasr, M. Barboiu, T. Ono, S. Fujii, J.-M. Lehn, *Journal of Membrane Science*, **2008**, 321, 8-14
- [46] Hierarchical functional gradients of pH-responsive self-assembled monolayers using dynamic covalent chemistry on surfaces, L. Tauk, N. Giuseppone, *Nature Chemistry*, **2009**, 1, 649-656
- [47] Dynamic hybrid materials for constitutional self-instructed membranes, A. Cazacu, M. Barboiu et al, *Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **2009**, 106, 8117-8122
- [48] The Hierarchical Self-Assembly of Charge Nanocarriers: A Highly Cooperative Process Promoted by Visible Light, E. Moulin, N. Giuseppone, *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, 49, 6974-6978
- [49] Dynamic interactive systems: dynamic selection in hybrid organic-inorganic constitutional networks, M. Barboiu, *Chemical Communication*, **2010**, 46, 7466-7476

## Chapitre II

- [50] Dynamic combinatorial chemistry as a tool for the design of functional materials and devices, E. Moulin, G. Cormos, N. Giuseppone, *Chemical Society Review*, **2012**, 41, 1031-1049
- [51] Self-organization of hierarchy: Dissipative-structure assisted self-assembly of metal nanoparticles in polymer matrices, T. Yamaguchi, N. Suematsu, H. Mahara, *Nonlinear Dynamics in Polymeric Systems*, **2004**, Chapter 2, 869, 16–27
- [52] Synthesis of macrocyclic copolymer brushes and their self-assembly into supramolecular tubes, M. Schappacher, A. Deffieux, *Science*, **2008**, 319, 5869, 1512-1515.
- [53] An "endless" route to cyclic polymers, C. W. Bielawski, D. Benitez, R. H. Grubbs, *Science*, **2002**, 297, 5589, 2041-2044.
- [54] Intramolecular Reaction in Polycondensations. I. The Theory of Linear Systems, H. Jacobson, W. H. Stockmayer, *Journal of Chemical Physics*, **1950**, 18, 12, 1600-1606.
- [55] How to synthesize Macrocycles Efficiently by Using Virtual Combinatorial Libraries, O. Storm, U. Lünig, *Chemical European Journal*, **2002**, 8, 793-798
- [56] Glass transition of polymer melts: test of theoretical concepts by computer simulation, K. Binder et al., *Progress in Polymer Science*, **2003**, 28, 115-172
- [57] Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems - II: Residues of degradation, T. Dyakonov, P. J. Mann, Y. Chen et W. T. K. Stevenson, *Polymer Degradation and Stability*, **1996**, 54, 67-83
- [58] Synthesis and characterization of MDI-butanediol urethane model compounds, K. K. S. Hwang, G. Wu, S. B. Lin, S. L. Cooper, *Journal of Polymer Science*, **1984**, 22, 1677
- [59] D. W. Krevelen, *Properties of Polymers : Their Correlation with Chemical Structure : Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, 3rd ed., Elsevier, Amsterdam, **1990**
- [60] van der Waals Volumes and Radii, A. Bondi, *The Journal of Physical Chemistry*, **1964**, 68, 441-451
- [61] D. R. Paul and Yu. P. Yampolskii (Eds), *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA (**1994**).
- [62] NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities, H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *Journal of Organic Chemistry*, **1997**, 62, 7512-7515
- [63] Polyimines from Terephthalaldehyde and Aliphatic Diamines. Copolymers with Odd-Even Combinations of the Number of Methylene Units in the Flexible Spacer, H. Yang, A. Natansohn, *Macromolecules*, **1992**, 25, 5798-5804





# Chapitre III

*« Il est impossible de prédire les conséquences positives ou négatives du progrès de nos connaissances.»*

*Pierre Joliot*

## Résultats et Discussions

Ce chapitre a pour but d'interpréter les résultats de perméation de gaz des trois séries de systèmes macromoléculaires synthétisés. Les résultats de perméation de gaz effectués dans la thèse de Gihane Nasr seront présentés en **annexe D**.

Nous allons exposer, dans une première partie, les différentes classes de matériaux denses utilisés comme membranes permselectives en gaz et plus particulièrement ceux permselectifs au CO<sub>2</sub>.

Il existe plusieurs classes de matériaux denses utilisés comme membranes permselectives : les matériaux à base d'oxydes céramiques, métalliques et polymériques. Pour ces derniers, nous mettrons en avant l'importance de développer de nouvelles voies de synthèse de systèmes macromoléculaires.

Ensuite, nous verrons comment l'architecture d'un système peut modifier ces propriétés de transport de gaz. Pour finir, nous justifierons le choix du concept de la chimie dynamique constitutionnelle comme outil dans la conception de systèmes macromoléculaires à géométrie architecturale modulable.

Dans la deuxième partie, l'appareil de mesure de perméabilité, ainsi que les conditions opératoires et leur justification sont présentées.

Dans la troisième partie, nous nous sommes intéressés aux relations structure-géométrie /architecture-propriétés sur le transport de gaz des systèmes macromoléculaires synthétisés. Le but est de relier les résultats de perméabilité et de diffusion des gaz en fonction de la composition en macromonomère des systèmes macromoléculaires et in fine de la géométrie de leur architecture. Nous évaluerons ensuite leurs performances en comparant nos résultats avec ceux trouvés dans la littérature pour les systèmes macromoléculaires synthétisés par voie classique. Cette comparaison nous permettra de voir si ces systèmes macromoléculaires sont utilisables en tant que membrane permselective pour la séparation du CO<sub>2</sub> dans des effluents gazeux.

# I. Les membranes denses

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, il existe deux grandes classes de matériaux utilisés dans les sciences membranaires pour séparer des gaz. Il y a les matériaux denses et les matériaux poreux. Pour ces deux classes de matériaux, l'impact de la structure chimique est très étudiée afin d'améliorer les performances de transport et la séparation de gaz. Pour les matériaux denses, les polymères, les métaux, ainsi que les oxydes mixtes de type pérovskite, sont les plus étudiés. Pour les matériaux poreux, les zéolithes, les silices mésoporeuses et plus récemment les MOFs et les ZIFs sont les plus étudiés.

Dans la partie qui va suivre, seuls les matériaux denses, et plus particulièrement les matériaux polymériques seront étudiés. Les matériaux poreux ne seront pas abordés car ils ne sont pas le sujet d'étude de ce travail.

Nous allons commencer par l'étude des membranes denses inorganiques qui sont très perméables à l'hydrogène et à l'oxygène. Elles sont généralement métalliques (à base de palladium ou d'argent et de leurs alliages), ou céramiques conductrices de type pérovskite.

## I. 1. Les membranes denses métalliques

Les membranes denses métalliques sont imperméables à la plupart des gaz avec une exception pour l'oxygène et l'hydrogène. Leur mécanisme de transport est du type solution-diffusion et se réalise en 7 étapes [1]:

1. Diffusion du gaz de l'alimentation jusqu'à la face amont de la membrane,
2. Adsorption du gaz à la surface du matériau,
3. Dissociation des molécules de gaz en ions et pénétration dans le matériau,
4. Diffusion des ions dans le réseau,
5. Régénération des molécules de gaz sur la face aval de la membrane,
6. Désorption du gaz de la surface du matériau,
7. Diffusion du gaz dans le support poreux.

Pour la séparation de l'hydrogène, plusieurs métaux comme le Ruthénium, le Palladium, le Rhodium, le Vanadium ou le Platine sont utilisés, avec une préférence pour le Palladium et ces alliages [2,3]. Pour la séparation de l'oxygène, l'Argent ou des alliages céramiques-Argent sont utilisés [4].

Les membranes métalliques sont hautement sélectives à l'hydrogène et à l'oxygène. Ceci provient du fait que le Palladium participe à la dissociation de l'hydrogène en proton ainsi qu'à la diffusion des protons à travers le matériau. L'Argent joue le même rôle pour l'oxygène. Leurs utilisations sont envisagées dans les centrales thermiques fonctionnant sous le principe de précombustion ou d'oxycombustion. Pour le principe de précombustion, la membrane est utilisée pour séparer l'hydrogène du dioxyde de carbone. Pour le principe de l'oxycombustion, l'oxygène est séparé de l'azote.

## I. 2. Les membranes denses céramiques conductrices

Les membranes denses céramiques de type oxyde conductrices fonctionnent sur le même principe que les membranes métalliques. Cependant, ces matériaux sont perméables qu'à hautes températures (300-1000°C). Pour la séparation de l'oxygène, l'utilisation de matériaux

## Chapitre III

céramiques de type pérovskite sont les plus étudiés [2] et a été initiée par Teraoka [5,6] avec des membranes de type  $\text{ScCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ . L'exemple de la pérovskite de composition  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , développé à partir de  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  partiellement dopé avec du Baryum (Ba) présente le plus haut flux d' $\text{O}_2$  [7].

### I. 3. Les matériaux polymériques utilisés pour la séparation du $\text{CO}_2$

#### I. 3. 1. Influence de la structure chimique d'un système macromoléculaire sur les propriétés de transport de gaz

Les membranes polymériques sont perméables à tous les gaz. Cependant, elles ne présentent pas la même perméabilité pour tous les gaz et possèdent de faibles flux en gaz. Cette perméabilité va dépendre des propriétés de transport et va varier en fonction des interactions du couple gaz-polymère considéré, de la nature physique du polymère (caoutchoutique, vitreux ou semi-cristallin) et de la structure chimique du polymère. La science des membranes polymériques appliquée à la séparation des gaz est un domaine scientifique en quête continue d'améliorations en termes de performances permselectives. Cette quête passe par la conception et l'élaboration de nouveaux polymères aux propriétés permselectives ciblées et le mélange de polymères déjà existants.

Les polymères caoutchoutiques sont connus pour être plus perméables mais faiblement permselectifs par rapport aux polymères vitreux. Pour ces polymères, la sélectivité s'effectue par la différence de solubilité des gaz. Les polymères à l'état vitreux sont eux faiblement perméables, mais plus sélectifs que les polymères caoutchoutiques. Les sélectivités s'effectuent par la différence de la taille des gaz. Ils ont un effet de tamis moléculaire plus prononcé par rapport aux polymères caoutchoutiques.

L'impact de la structure chimique des polymères est le paramètre le plus étudié dans la science des membranes. Ceci a amené, et continue à amener, beaucoup de chercheurs à modifier la structure de chaînes macromoléculaires préexistantes. Le but est de faire évoluer les propriétés de transport de gaz afin de les optimiser. Pour la séparation du dioxyde de carbone, l'utilisation de polyéthers est la plus courante car les groupements éthers possèdent de bonnes affinités avec celui-ci [8]. Ceux-ci peuvent être utilisés seuls ou être combinés à d'autres polyéthers ou avec d'autres polymères. Les combinaisons sont multiples.

Pour les polymères caoutchoutiques, les exemples les plus connus sont le mélange d'oxyde de polypropylène, connu pour être assez perméable aux gaz mais moyennement permselectif [9], et l'oxyde de polyéthylène, qui, lui, est connu pour être moins perméable aux gaz par rapport à l'oxyde de propylène, mais plus permselectif [10]. Cependant, ce polymère voit ces propriétés de perméabilité chutées si ses chaînes cristallisent [11]. Le but de ces mélanges est de combiner les propriétés de perméabilité de l'oxyde de propylène avec les propriétés de sélectivité de l'oxyde de polyéthylène [12-13] afin d'obtenir un système macromoléculaire possédant les avantages de chacune de ces composantes.

Un autre exemple connu est le mélange de poly(diméthylsiloxane), connu pour être hautement perméable aux gaz mais très peu sélectif [14], avec l'oxyde de polyéthylène qui, lui, est plus ou moins perméable (cela dépend de son pourcentage de cristallinité) mais est très sélectif,

### Chapitre III

surtout entre le dioxyde de carbone et les gaz peu ou pas polaires. Le but ici est d'exploiter les propriétés de haute perméabilité du poly(diméthylsiloxane) et des hautes sélectivités de l'oxyde de polyéthylène. Cette modification de la structure peut passer par la conception de copolymères à blocs avec un mélange de blocs rigides, qui améliore les propriétés mécaniques du système, et de blocs souples hydrophiles qui assurent aux systèmes les propriétés de transport. En effet, dans cette configuration, le bloc rigide est souvent composé de segments de chaînes qui ont tendance à former des zones cristallines [15-16-17]. Ces blocs rigides, par leur cristallinité, sont imperméables aux gaz, et assurent juste un maintien mécanique aux systèmes vis-à-vis de la pression et du vide.

Au final, l'étude de la relation entre la structure chimique d'un système macromoléculaire et les propriétés de transport de gaz qui en découlent, a permis, et permet encore, de dépasser les limites établies qui existent entre la perméabilité et la sélectivité d'un système macromoléculaire.

#### **I. 3. 2. Influence de l'architecture d'un système membranaire sur les propriétés de transport de gaz**

La science des membranes appliquée à la séparation des gaz, est un domaine scientifique en quête continue d'amélioration des performances permselectives. Cette quête passe par la conception et l'élaboration de nouveaux systèmes macromoléculaires aux propriétés permselectives ciblées. L'une des motivations qui pousse les chercheurs est de développer de nouvelles classes de matériaux utilisables en tant que membrane adaptée aux technologies de capture et de séquestration du dioxyde de carbone produit par les centrales thermoélectriques. Ici, les technologies visées sont : la technologie de postcombustion qui implique le traitement des fumées de combustion (séparation du dioxyde de carbone de l'azote) ; et la technologie d'oxycombustion qui implique la séparation de l'oxygène et de l'azote provenant de l'air pour enrichir les fumées de combustion en dioxyde de carbone. Dans chacun de ces cas, la technologie membranaire est envisagée, ce qui pousse les chercheurs à vouloir trouver de nouveaux matériaux afin d'atteindre les exigences requises à leur utilisation. Ceci doit passer par la conception de systèmes moléculaires possédant une architecture précise et contrôlable qui permettra une adaptation hiérarchique et dynamique qui est actuellement impossible dans les matériaux synthétiques.

Pour élargir ses domaines de compétences, cette science a besoin d'explorer de nouvelles voies de synthèse pour élaborer de nouveaux systèmes macromoléculaires membranaires ou modifier ceux qui existent déjà. Les progrès sont nécessaires pour permettre la construction d'édifices macromoléculaires possédant une architecture homogène afin d'offrir un meilleur soutien pour le transport de gaz. La conception de matériaux membranaires facilement transformables et possédant de bonnes performances en termes de perméabilité, de sélectivité, de stabilité à long terme, est difficile, mais potentiellement très enrichissante. Le succès est susceptible de se produire à travers le développement de nouvelles voies de synthèse qui peut amener à la conception de systèmes macromoléculaires qui amélioreront les performances de transport de gaz.

Les progrès réalisés ces dernières années sur ces matériaux devraient permettre à terme de mieux comprendre l'influence de l'architecture des systèmes macromoléculaires sur les propriétés de transport de gaz, sujet qui reste encore peu exploré dans ce domaine. Pour développer ce sujet, un travail créatif dans l'intégration de nouvelles voies de synthèse est nécessaire pour permettre la

### Chapitre III

capture du dioxyde de carbone de manière efficace et intègre, une molécule que nous devrions considérer à la fois comme un défi et une opportunité.

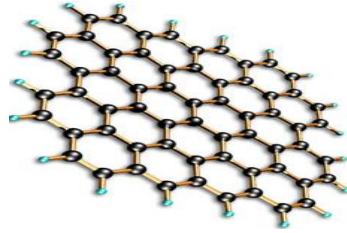
Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, la stratégie que nous avons adoptée pour l'élaboration de films polymériques utilisés en tant que membrane semi-perméable est centrée sur l'assemblage de briques macromoléculaires de géométrie et de taille différentes afin d'édifier un réseau macromoléculaire à géométrie architecturale variable à l'échelle nanométrique. L'objectif de cette stratégie est de moduler la constitution des systèmes macromoléculaires qui donneront, après mise en forme, des films macromoléculaires possédant une architecture cohérente, homogène et fonctionnelle. En effet, le système va créer un réseau le plus stable possible en diminuant la valeur de l'énergie interne du système. Donc, une sorte de cohérence de la forme du réseau macromoléculaire est envisageable. Cette approche conduit à la réalisation de copolymères à hautes performances ainsi qu'à des réseaux nanostructurés et architecturés, permettant l'accès à une variété de nouveaux matériaux membranaires.

La chimie dynamique constitutionnelle donne accès à une nouvelle façon de penser et d'élaborer de nouveaux matériaux à base de systèmes macromoléculaires semi-perméables aux gaz. Les systèmes macromoléculaires adaptatifs capables de réagir à des signaux physiques ou des vecteurs chimiques par modification de leur propre constitution représentent une classe intrigante de systèmes intelligents d'intérêts fondamental et appliqué. Dans ce contexte, un choix extrêmement riche d'éléments nanoscopiques accessibles, parfaitement ordonnés sur des gammes de longueur macroscopique, émerge comme une voix prometteuse pour produire des systèmes macromoléculaires adaptatifs pour la fabrication de matériaux architecturés « idéaux ». La chimie constitutionnelle dynamique offre une solution potentielle pour accéder à des systèmes macromoléculaires fonctionnels utilisables en tant que membranes perméables aux gaz, et en particulier à la capture et la séquestration du CO<sub>2</sub>, la purification du gaz naturel (méthane), de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène (biogaz).

#### **I. 3. 2. 1 Cas du graphène et des nanotubes de carbone**

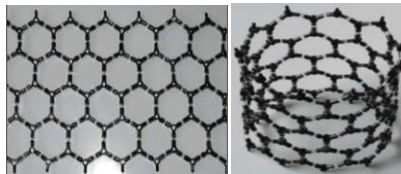
Dans la partie qui va suivre, nous allons expliquer comment l'architecture d'un matériau peut influencer ces propriétés intrinsèques de transport et de séparation. L'impact de l'architecture au niveau moléculaire d'un système membranaire a une grande importance et est peu étudiée dans le cas des polymères.

Le graphène et les nanotubes de carbone sont un bon exemple où l'architecture du matériau va influencer les propriétés de transport et de séparation. En effet, les nanotubes de carbone et le graphène ont la même structure chimique, mais ne possèdent pas la même architecture d'agencement. Le graphène est un plan unique de la structure du graphite. Il est constitué d'une seule couche d'atomes de carbone (sous forme hybride sp<sup>2</sup>) arrangés selon un réseau hexagonal de cycles aromatiques (**Figure 1**).



**Figure 1:** représentation d'une couche de graphène. Les boules noires représentent les atomes de carbone, les boules bleues représentent les atomes d'hydrogène

Ce matériau est imperméable à tous les gaz, même à l'Hélium [18]. Cette imperméabilité est due au fait que la densité d'électrons de ses cycles aromatiques est suffisamment importante pour repousser les atomes et les molécules qui tentent de passer à travers les cycles aromatiques [20]. Lorsqu'un ou plusieurs feuillets de graphène sont enroulés sur eux-mêmes, ils forment un nanotube de carbone monofeuillet ou multifeuillets (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNT, Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWNT) (**Figure 2**).



**Figure 2:** représentation d'un feuillet de carbone (image de gauche) et d'un nanotube de carbone monofeuillet (à droite)

Par cette architecture sous forme de feuillets cylindriques, le système devient perméable aux gaz, et acquiert des propriétés de transport très intéressantes en termes de transfert [21-23]. Par ces résultats, l'architecture d'un système membranaire va impacter sur ses propriétés de transport de gaz.

### **I. 3. 2. 2. Cas des systèmes macromoléculaires**

Pour les systèmes macromoléculaires, il existe peu d'études qui consistent à relier l'effet de la géométrie architecturale du système macromoléculaire sur les propriétés de transport. Mais, il existe quelques exemples concrets où la modification de l'architecture du système macromoléculaire modifie les propriétés de transport de gaz.

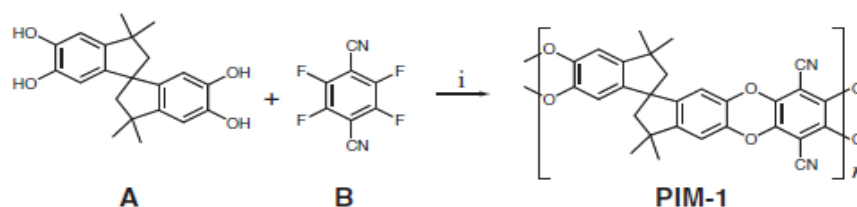
La plupart des systèmes macromoléculaires utilisés comme membrane pour la séparation de gaz ont une géométrie architecturale de type linéaire. Cependant, certains exemples de systèmes macromoléculaires peuvent adopter une géométrie architecturale qui va être favorable au transfert de gaz.

En effet, pour une même structure chimique, l'architecture d'un matériau va influencer les propriétés de transport. C'est le cas pour les systèmes macromoléculaires à base d'oxyde de polyéthylène. Les chaînes macromoléculaires de ce polymère ont tendance à cristalliser. Donc, ce polymère se retrouve souvent avec une architecture de type semi-cristalline. Il est connu que les régions cristallines d'un système macromoléculaire semi-cristallin sont imperméables aux gaz, à la différence des parties amorphes. Donc, en fonction de l'architecture du système macromoléculaire, les propriétés de transport de gaz s'en retrouvent modifiées. Ceci est

### Chapitre III

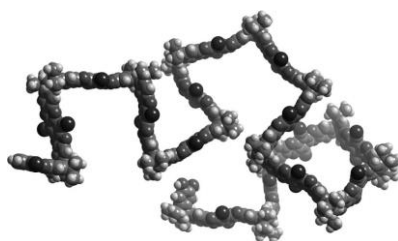
observable avec les travaux de Freeman et al. Ils ont étudié la perméabilité de gaz dans un système macromoléculaire semi-cristallin composé de chaînes linéaires d'oxyde de polyéthylène et dans un système macromoléculaire amorphe composé de chaînes d'oxyde de polyéthylène. Les auteurs évitent la cristallisation des chaînes d'oxyde de polyéthylène par création d'un réseau réticulé de ces chaînes. Au final, le changement d'architecture de ces chaînes permet d'obtenir de meilleures perméabilités, ainsi que de meilleures diffusions de gaz [10-11].

Ces dernières années, des progrès significatifs ont été accomplis dans le développement de nouvelles architectures de systèmes macromoléculaires en tant que matériaux membranaires. On peut citer les polymères à porosité intrinsèque (PIMs) [24]. Ce nouveau type de polymères avec une perméabilité aux gaz relativement élevée a une structure de type Ladder et a la particularité de présenter un design de l'unité monomérique différent par rapport aux polymères présentant un design sous forme de chaînes linéaires. Le système macromoléculaire le plus intéressant de cette classe est le produit de condensation entre le 3,3,3',3'-tetraméthyl-1,1''-spirobisindane-5,5',6,6'-tétrol (A) et le 2,3,5,6-tetrafluorophthalonitrile (B) pour donner le PIM-1. Sa structure est représentée ci-dessous (**Figure 3**).



**Figure 3:** représentation de la structure du PIM-1[24]

Ces polymères possèdent une géométrie architecturale en forme de zig-zag ou d'épine dorsale torsadée qui ne peut pas subir des changements conformationnels à grande échelle (**Figure 4**). En effet, la rotation autour des liaisons simples dans le squelette est limitée par des groupes latéraux volumineux, ou parce que le squelette est constitué de cycles condensés. Ceci provient du fait que l'un des deux monomères précurseurs contient un "site de contorsion".

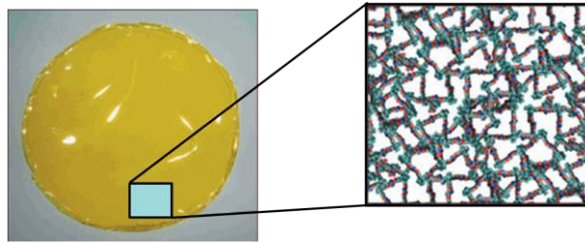


**Figure 4:** Modèle moléculaire d'un fragment de chaînes du système macromoléculaire PIM-1, qui montre une géométrie architecturale de la chaîne contorsionnée, de forme en zig-zag [24]

La réaction de polymérisation donne des systèmes macromoléculaires qui, par la géométrie architecturale de leurs chaînes, possèdent une surface spécifique élevée, ce qui tend à montrer que ceux-ci peuvent être considérés comme poreux (**Figure 5**)[24].



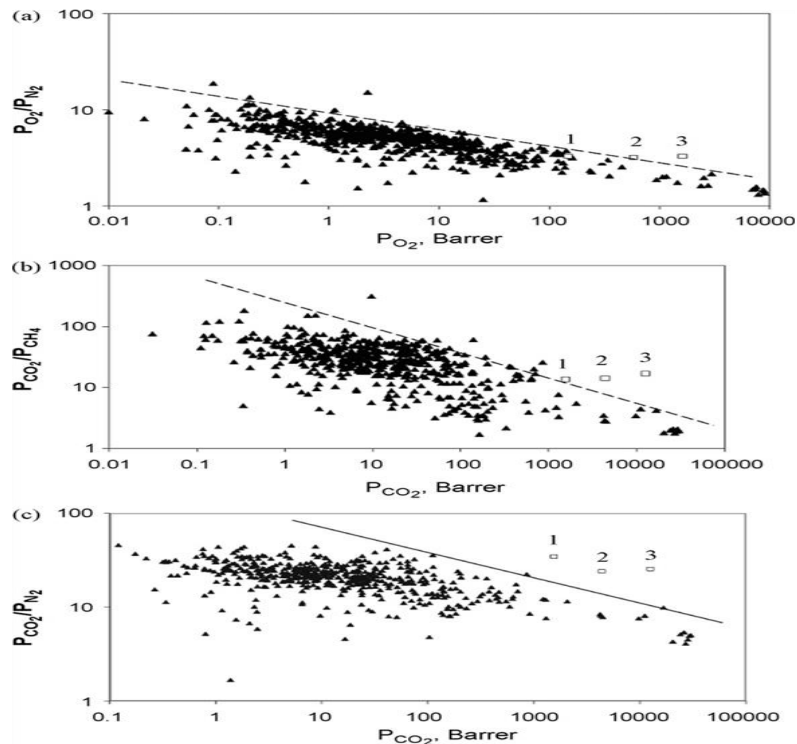
### Chapitre III



**Figure 5:** film de PIM-1 obtenu par la méthode de coulage-évaporation. Le zoom représente la géométrie architecturale du système macromoléculaire [25]

La géométrie architecturale du système macromoléculaire induit la formation de cavités de taille inférieure à 2 nm. Ceci a été confirmé par des analyses de mesure d'absorption-désorption d'azote (méthode BET). Cette mesure nous donne la surface spécifique du PIM-1 qui sont comprises entre 850 et 760 m<sup>2</sup> / g [26-28].

Ce polymère fait partie des polymères qui possèdent une grande fraction de volume libre (FFV) de 0,26 [29], ce qui fait qu'il possède des propriétés de transport de gaz très intéressantes et très performantes [29-30] (**Figure 6**), qui dépassent les limites supérieures données par les diagramme de Robeson [31].

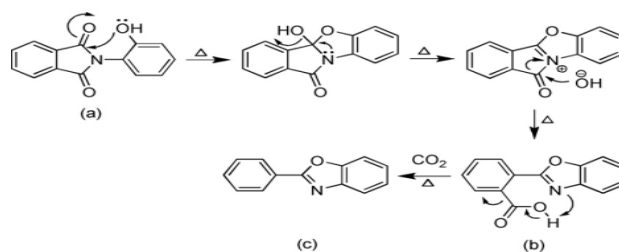


**Figure 6:** Diagramme de Robeson pour les paires de gaz : a) O<sub>2</sub> / N<sub>2</sub>, b) CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> et c) CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> [30]. Les points en noirs représentent une collection (TIPS) de résultats de perméation de sélectivité en gaz de différents polymères vitreux [32]. Les point notés 1, 2, 3 correspondent aux performances du PIMs en fonction des divers traitements opératoires subis. La ligne noire représente la limite supérieure donnée par Robeson en 1991 [31]

Toutefois, les relations complexes entre l'architecture moléculaire, la distribution du volume libre et les propriétés de transport ne sont pas encore entièrement comprises.

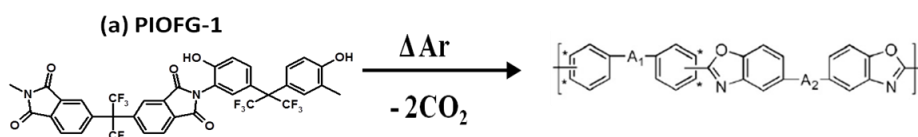
Un autre exemple sur l'impact de l'architecture d'un système macromoléculaire est celui des polyimides qui ont subi un réarrangement induit par un traitement thermique [33] (**Figure 9**).

### Chapitre III



**Figure 9:** Mécanisme proposé du réarrangement thermique du groupement hydroxy provenant du polyimide. Les étapes a, b, c et d indiquent comment le réarrangement thermique a lieu avec une perte d'une molécule de dioxyde de carbone [33]

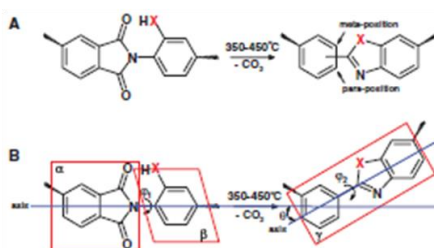
Par le biais de ce réarrangement, la géométrie architecturale des chaînes macromoléculaires s'en retrouve changée. On passe d'une géométrie linéaire, à une géométrie torsadée. Le réarrangement thermique induit une augmentation des performances de transport de gaz du système. Celui-ci devient plus perméable aux gaz [33].



**Figure 10:** Conformation possible des chaînes du polyimide (PIOFGs) après traitement thermique [33]

L'exemple ci-dessus et les résultats qui vont suivre concernent le PIOFG-1 (**Figure 10**). Il existe trois types de conformation des chaînes lors de la réorganisation thermique : la méta-méta, la méta-para et la para-para. Ceci suppose que l'angle (de torsion) entre le cycle d'imide et l'hydroxy positionné en ortho du cycle aromatique peut varier suivant sa position en méta ou para. Au final, le polymère ayant subi le réarrangement thermique adopte une conformation aléatoire séquencée, qui est un mélange arbitraire des trois différents types de conformation des chaînes.

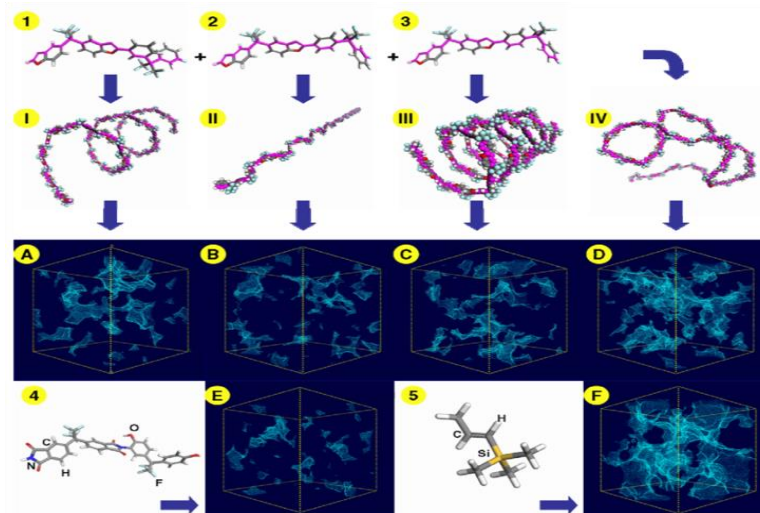
Des études de simulation ont permis de mieux comprendre la variation des propriétés physiques ainsi que le changement de la géométrie architecturale du système macromoléculaire. **La Figure 11. A** nous indique que le changement de conformation de la chaîne polymère peut être réalisé en méta ou en para du noyau aromatique. **La Figure 11. B** indique que la relocalisation spatiale due au réarrangement de la chaîne conduit à un changement de la fraction de volume libre. Le plan  $\alpha$  correspond au cycle imide-phthalique, le plan  $\beta$  correspond au cycle phénylène contenant le groupement  $-XH$ , le plan  $\gamma$  correspond au nouveau hétérocycle créé. Si X est un atome d'oxygène (O), nous avons un cycle de type benzoxazole-phénylène, si X est un atome de soufre (S), nous avons un cycle de type benzothiazole-phénylène,  $\phi_1$  et  $\phi_2$  sont les angles dièdres qui correspondent aux angles de l'axe de rotation des différents cycles ;  $\theta$  correspond à l'angle d'inclinaison après transformation entre deux unités monomériques [34].



**Figure 11:** représentation des changements d'angle des axes de rotation des différents cycles de la chaîne macromoléculaire [34]

### Chapitre III

En fonction de la position (méta ou para) où se réalise le réarrangement thermique, les changements d'angle des axes de rotation par rapport aux différents cycles ne vont pas induire une même variation dans la géométrie architecturale du système macromoléculaire. En effet, la **Figure 12** ci-dessous donne les conformations possibles que peut prendre une chaîne de TR-1 en fonction de la position du réarrangement. On ne retrouve pas la même architecture pour un réarrangement en méta-méta (cas 1) que pour un réarrangement en méta-para (cas 3). Cependant, comme ce réarrangement se fait aléatoirement, nous obtenons l'architecture du cas 4, qui est un mélange statistique des cas 1, 2 et 3 [34].



**Figure 12:** Résultats de simulation provenant du PIOFG-1 traité à 450°C (TR-1 450) (1) méta-méta (2) méta-para (=p-m) and (3) para-para, (4) PIOFG-1 et (5) PTMSP [34]

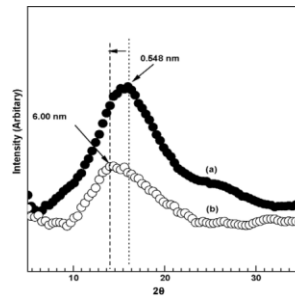
La **Figure 12** indique aussi qu'en fonction de la position où se réalise le réarrangement thermique, il va y avoir une variation dans la création et la répartition des fractions de volume libre. Cependant, comme ces réarrangements sont aléatoires, la fraction du volume libre du système macromoléculaire est une combinaison des 3 cas cités précédemment [34].

Ce réarrangement thermique des chaînes induit aussi un changement dans les propriétés physiques du système macromoléculaire. En effet, les auteurs observent des variations de la densité, de la fraction de volume libre (FFV) ainsi que de la distance interchaîne (**Tableau 1**).

**Tableau 1:** propriétés physiques des systèmes macromoléculaire, avant (PIOFG-1) et après (TR-1) traitement thermique à 450°C [33]

Sample	Density (g cm <sup>-3</sup> )	V (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>w</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	FFV	Increment in FFV (%)	d-spacing (nm)
PIOFG-1	1.536	0.665	0.430	0.159		0.548
TR-1	1.293	0.773	0.439	0.263	65	0.600

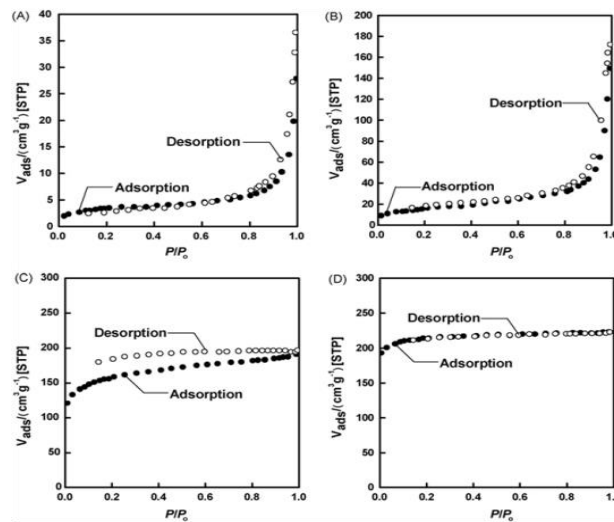
La distance interchaîne du système macromoléculaire PIOFG-1 augmente après le traitement thermique à 450°C (**Figure 13**), ce qui indique qu'il y a bien une variation de l'architecture des chaînes au niveau géométrique [33].



**Figure 13:** Diffractogramme du film : a) PIOFG sans traitement thermique, b) après traitement thermique à 450°C [33]

La variation de la densité est en accord avec la perte de dioxyde de carbone du système macromoléculaire. Ceci est cohérent avec les résultats de simulation qui indiquent un changement de la géométrie architecturale des chaînes macromoléculaires du système. Ceci indique aussi que la variation de la fraction de volume libre augmente lorsque que la densité diminue, pour un même système macromoléculaire.

La mesure d'adsorption-désorption d'azote indique que les polymères n'ayant pas subi le réarrangement thermique sont non poreux (PIOFG-1 : surface BET  $<20\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ ) alors que les polymères ayant subi le réarrangement thermique sont devenus microporeux (TR-1-450 : surface BET  $> 500\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ ). Les isothermes d'azote pour TR-1-450 sont irréversibles et montrent une hystérésis en raison de la désorption d'azote à partir des micropores ( $<2\text{ nm}$ ) (**Figure 14**) [33].



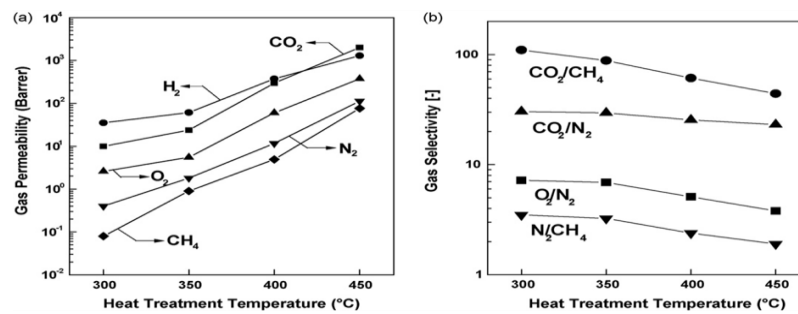
**Figure 14:** Isothermes adsorption/désorption à l'azote du polyimide PIOFG-1 sans traitement thermique (a), et après traitement thermique TR-1 à 400°C (b), 450°C (c) et 500°C (d) [33]

Au final, les propriétés de perméabilité en gaz vont évoluer en fonction de la température du traitement thermique. Plus la température augmente et plus la perméabilité en gaz augmente. On remarque que l'ordre des perméabilités correspond à l'ordre des diamètres cinétiques des gaz ( $d_k\text{ H}_2 (0,26\text{ nm}) < d_k\text{ CO}_2 (0,33\text{ nm}) < d_k\text{ O}_2 (0,346\text{ nm}) < d_k\text{ N}_2 (0,364\text{ nm}) < d_k\text{ CH}_4 (0,38\text{ nm})$ ). Ceci est typique d'un système macromoléculaire à l'état vitreux. Cet ordre est valable pour n'importe quelle température de traitement thermique (**Figure 15**) [33].

Le traitement thermique, et donc le changement de géométrie architecturale du système macromoléculaire, améliore le transport de gaz. Cependant, on note qu'il y a une diminution des performances permselectives des couples de gaz lorsque la température du traitement thermique augmente. Ceci va dans le sens de ce qu'a prédit Robeson, qui indique qu'une augmentation des

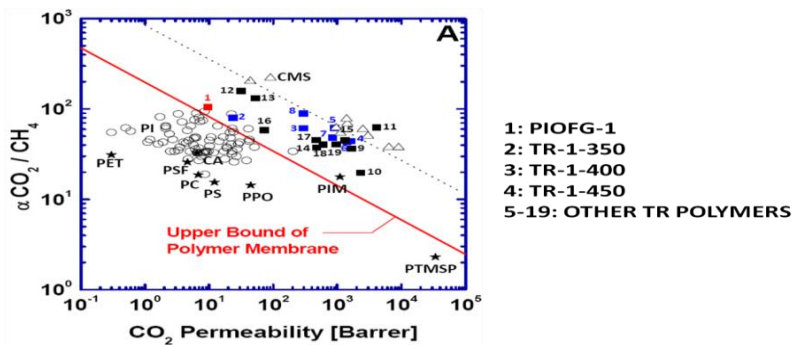
### Chapitre III

perméabilités en gaz d'un système macromoléculaire engendre une diminution de ces sélectivités (**Figure 15**) [33].



**Figure :** a) Perméabilité en gaz et b) sélectivité idéal de pair de gaz pour après traitement thermique du film (TR-1) [33]

Ces polymères thermiquement réarrangés (TR) présentent des performances bien au-dessus de la limite supérieure donnée par Robeson pour la paire de gaz CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (Figure 16) [34].



**Figure 16:** Relation entre la perméabilité du CO<sub>2</sub> et la sélectivité du couple de gaz CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub>. La ligne rouge et la ligne en pointillé représentent la limite supérieure de Robeson tel qu'il l'indiquait respectivement en 1991 et 2008. Les points noirs représentent les résultats provenant de la littérature de systèmes macromoléculaires ayant subi un réarrangement après traitement thermique. Les points étoilés représentent les résultats provenant de la littérature de systèmes macromoléculaires à l'état vitreux classique. Le point rouge représente les résultats pour le PIOFG-1 avant traitement thermique, et les points bleus représentent les résultats après traitement thermique à diverses températures [34].

La partie ci-dessus avait pour but de montrer que les systèmes macromoléculaires pouvaient posséder plusieurs géométries architecturales permettant d'obtenir de nouvelles propriétés perméatives. Ceci nous a amené à nous intéresser à la séparation de gaz avec des membranes denses polymériques en observant l'effet de la géométrie architecturale d'un réseau macromoléculaire sur ces propriétés de transport de gaz. Donc, on peut se demander quels sont les avantages de la conception de systèmes polymériques par assemblage dynamique d'entités moléculaires et macromoléculaires adaptés à la séparation des gaz.

Dans la partie caractérisation, nous avons pu établir un lien entre l'évolution de la géométrie architecturale du système macromoléculaire avec la géométrie, la taille ainsi que la composition en briques de construction (précurseurs macromonomériques).

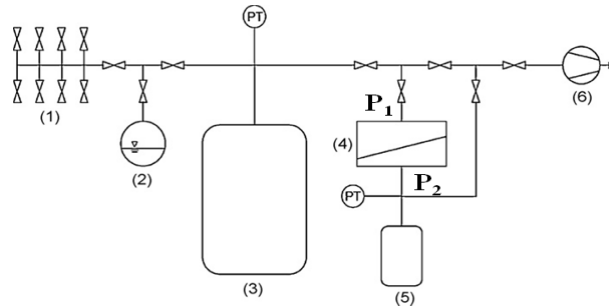
Dans la partie qui va suivre, nous allons étudier l'effet de la géométrie architecturale du réseau macromoléculaire des trois séries de dynamères élaborés et observer l'évolution de leurs propriétés de transport vis-à-vis de différents gaz. Mais avant cela, nous allons présenter l'appareil de mesure de perméation de gaz utilisés ainsi que les conditions opératoires dans lesquelles ses mesures ont été réalisées.

# II. Mesure de perméabilité et de diffusion de gaz

## II.1. description de l'appareil

Les mesures de perméabilité de gaz purs ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$  and  $CO_2$ ) ont été réalisées par le Dr. Wilfredo Yave au centre de recherche de la GKSS à Geesthacht (Forschungszentrum Geesthacht GmbH). Ceci a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre l'IEM par le biais du directeur de recherche Mihai Barboiu et le centre de recherche de la GKSS par le biais du professeur Klaus-Victor Peinemann.

L'appareil utilisé [35] pour réaliser les mesures de perméabilité en gaz à travers des films denses polymériques, est présenté sur la **Figure 17**. L'appareil est placé dans une enceinte thermostatée à  $30^\circ C$ . Le compartiment amont est relié à l'arrivée du gaz à analyser et le compartiment aval possède un compartiment à volume fixe.



**Figure 17:** schéma du perméamètre à remonter de pression en gaz. (1) entrée du gaz d'alimentation, (2), piège cryogénique à azote liquide, (3) volume d'alimentation de gaz sous pression, (4) compartiment membranaire, (5) volume de remontée en pression du perméat, (6) pompe à vide, (PT) sont les capteurs de pression,  $P_1$  est la pression sur la face amont de la membrane et  $P_2$  est la pression sur la face avale de la membrane

## II. 2. Mode opératoire des analyses

Avant toute mesure, le compartiment amont, aval et le film polymérique sont entièrement désorbés sous vide secondaire pendant 12 heures. Ceci est réalisé afin d'éliminer les couches de gaz sorbés à la surface interne des conduits de l'appareil, ainsi que les gaz sorbés à l'intérieur de la matrice polymérique pendant le stockage. Avant d'effectuer les mesures de perméabilité, l'évolution du vide statique au sein de l'appareil est suivie par l'enregistrement de la remontée en pression. Cette opération est entreprise pour deux raisons : la première est la détection de fuites, ce qui viendrait fausser les mesures, la deuxième est que, bien que le système soit fermé hermétiquement de l'air extérieur, il existe toujours des fuites résiduelles de très faibles amplitudes qui peuvent affecter légèrement les mesures si on ne les prend pas en compte. Donc, toutes les mesures de perméabilité ont subi les corrections sur les mesures de pression lors de l'exploitation des courbes.

## II. 3. Conditions opératoires

Pour tous les systèmes macromoléculaires de chaque série étudiée dans ce travail, nous avons déterminé par perméation à  $30^\circ C$  (303 K), sous une pression d'alimentation (en amont) de 300-400 mbar et une remontée de pression de 15 mbar (enregistrée en fonction du temps), les

### Chapitre III

coefficients de perméabilité à l'hydrogène, à l'oxygène, à l'azote, au méthane et au dioxyde de carbone. Nous avons calculé les coefficients de diffusion (D) par la méthode du temps de retard (time-lag). Le coefficient de solubilité a été déduit en appliquant la relation  $Pe = D \times S$ . Ces coefficients sont déterminés en supposant que le transport des gaz repose sur les lois de Fick. Chaque mesure a été répétée au moins deux fois pour 2 systèmes macromoléculaires de la même composition. Pour des gaz rapides et non condensables comme l'hydrogène, l'erreur de D est principalement basée sur l'erreur de la mesure du temps de retard (time-lag). Cette erreur a été déterminée à moins de 0,05 secondes. L'erreur statistique sur la mesure de la diffusion est d'environ 25 % pour l'hydrogène. Ce taux d'erreur a été mesuré à partir du taux d'erreur de la mesure du temps de retard et d'autres erreurs expérimentales.

Le procédé de séparation de gaz à l'aide de membranes est réalisé par une différence de pression à travers la membrane. L'aptitude d'une membrane à être perméable à un gaz est exprimée en termes de perméance ou perméabilité. La perméance est une mesure de la quantité de perméat (gaz) qui passe à travers une surface et une épaisseur de membrane, dans un temps donné, pour une différence de pression donnée. C'est le rapport du taux de transmission sur la différence de pression du gaz entre les deux faces de la membrane.

La résolution des équations de Fick sur un film d'épaisseur  $e$ , de surface  $A$  dont les faces amont et aval sont respectivement aux concentrations  $C_1$  et  $C_2$  (ou  $P_1$  et  $P_2$  si la concentration en gaz est indépendante de la pression), est réalisée en émettant des hypothèses sur les conditions aux limites [36] :

- $C_1$  est constante pendant toute la durée de la mesure,
- $C_2$  est très faible par rapport à  $C_1$ ,
- Initialement  $C(x) = 0$ , avec  $x$  compris entre 0 et  $l$ ,
- $D$  ne dépend pas de la concentration des gaz.

La quantité totale de gaz  $Q$  qui passe à travers l'épaisseur  $e$  de la membrane polymérique pendant une unité de temps  $t$  et par unité de surface est donnée par l'équation (1) :

$$dQ_i = dA \frac{D_i}{e} (C_{2i} - C_{1i}) \quad (1)$$

avec  $dQ_i$  le flux volumique du gaz  $i$  ( $m^3/h$ ),  $e$  l'épaisseur de la membrane (m) et  $dA$  l'aire de la membrane ( $m^2$ ).

Le flux diffusif  $J$  est la quantité de gaz qui traverse la membrane polymérique pendant une unité de temps et par unité de surface (2) :

$$J = \frac{dQ_i}{Adt} \quad (2)$$

Le lien qui relie perméance et perméabilité est le même que celui qui relie résistance et résistivité. Le premier tient compte de l'épaisseur (ou longueur) réelle et l'autre, pas.

Pour un polymère caoutchoutique, le transport de gaz est réalisé par un flux diffusif. Celui-ci est décrit par les lois de Fick [37]. En régime stationnaire (état d'équilibre), le flux à travers la membrane est constant. Ceci a pour conséquence que les concentrations sur la face amont et sur la face aval de la membrane sont constante (3).

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = 0 \quad (3)$$

L'intégration de la 1<sup>ère</sup> loi de Fick (3) conduit à l'équation (4) :

### Chapitre III

$$J = -D \frac{(C_2 - C_1)}{e} \quad (4)$$

avec  $e$  l'épaisseur du film,  $C_1$  et  $C_2$  les concentrations de gaz sur les faces amont et aval de la membrane et  $J$  la densité de flux de gaz dans le film.

Si la sorption du gaz est basée sur la loi de Henry, la concentration en gaz dans la membrane est directement proportionnelle à la pression appliquée (5).

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (5)$$

On a donc :

$$J = -\frac{DS(P_2 - P_1)}{e} = -\frac{Pe(P_2 - P_1)}{e} \quad (6)$$

Cette expression indique que la quantité de gaz qui passe à travers la membrane par unité de surface et de temps est proportionnelle de la différence de pression de la face amont (haute pression) et la face avale (basse pression) de la membrane, et inversement proportionnelle à son épaisseur. On obtient donc (7) :

$$P_e = D_i \cdot S_i \quad (7)$$

Le coefficient de perméabilité est un paramètre qui quantifie le flux (ou transfert) de gaz qui passe à travers la membrane soumise à un gradient de pression. Cette grandeur est intrinsèque au matériau et ne dépend pas de l'épaisseur de la membrane. C'est une grandeur intensive. La perméance multipliée par l'épaisseur donne la perméabilité  $P_e$ , appelé plus strictement le coefficient de perméabilité, qui est une caractéristique du matériau. En principe, la perméabilité est indépendante de l'épaisseur de membrane pour une membrane homogène.

Les valeurs de perméabilité sont souvent exprimées en Barrer. Mais ces valeurs peuvent être exprimées selon plusieurs unités :

$$\begin{aligned} 1 \text{ Barrer} &= 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot [\text{STP}] \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1} \\ &= 3.348 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \\ &= 2,968 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1} \end{aligned}$$

Il en découle que  $D$  et  $S$  peuvent être exprimés selon plusieurs unités :

$$\begin{aligned} D &= \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} & S &= \text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cmHg}^{-1} \\ &= \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} & &= \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1} \\ &= \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1} & &= \text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1} \end{aligned}$$

## III. Résultats et discussion des tests de perméation de gaz

Le modèle de solution-diffusion [38] est appliqué pour discuter les propriétés de transport des gaz des différents systèmes macromoléculaires de notre étude.

Les propriétés de transport d'un système macromoléculaire vis-à-vis d'un gaz dépendent grandement des conditions opératoires dans lesquelles est réalisé ce transport. Pour un même système et pour différents gaz, ces propriétés dépendent essentiellement de la température et de la pression en gaz.



### Chapitre III

Le choix d'effectuer les tests de perméation à 300-400 mbar se justifie par le fait que dans ces conditions, la diffusion du gaz est indépendante de la pression et est régie par les lois de Fick. La solubilité est elle aussi indépendante de la pression et s'exprime par l'équation de Henry. De plus, dans ces conditions, on évite les phénomènes qui induisent une perturbation de la mobilité des chaînes macromoléculaires. Ces phénomènes sont l'effet « décrassement » ou compaction des chaînes macromoléculaires dû à la pression hydrostatique des gaz non condensables (peu ou pas polaires) et l'effet de plastification des chaînes macromoléculaires dû à la trop grande concentration en gaz condensable (polaire). Ces effets-là vont perturber et modifier la perméabilité des gaz au sein de la matrice polymérique. Dans ces conditions, les lois de Fick sont respectées, la perméabilité, la diffusion et la solubilité sont indépendantes de la pression en gaz.

Avant d'aborder la partie « résultats des systèmes macromoléculaires » de cette étude, il faut rappeler que les propriétés de transport d'un gaz à travers une couche dense polymérique dépendent de l'état dans lequel se trouve le système macromoléculaire ainsi que de sa structure chimique.

Dans un polymère caoutchoutique, les mouvements des chaînes macromoléculaires sont de grandes amplitudes, ce qui les rend flexibles. Ceci permet au gaz de diffuser rapidement. Le coefficient de diffusion des gaz va être grand et va très peu dépendre de la taille du gaz. La solubilité d'un gaz dans ces polymères va dépendre des propriétés physiques du gaz et de la structure chimique du polymère. Pour un polymère possédant des groupements polaires (comme les éthers par exemple), la solubilité de gaz polaires comme le CO<sub>2</sub> sera grande alors que la solubilité de gaz peu ou pas polaires sera faible. Dans le cas où la structure chimique du polymère ne possède pas de groupement polaire, on a le même phénomène, mais avec une amplitude plus faible.

Dans un polymère vitreux, les mouvements des chaînes macromoléculaires sont de faible amplitude et locaux. Elles sont presque à l'état figé. Ceci va permettre aux volumes libres d'être gelés. C'est ce qu'on appelle l'excès de volume libre. Grâce à ceci, la valeur des solubilités de gaz sera plus grande que dans les polymères caoutchoutiques et ce, pour tous les gaz. En effet, ces excès de volume libre sont assimilés à des nanocavités non connectées entre elles (inférieures à 1nm). La diffusion est différente dans ces polymères. Comme leurs mouvements de chaînes sont de très faible amplitude, la diffusion de gaz ne va pas être favorisée (limitée) et va fortement dépendre de la taille du gaz.

Dans les parties qui vont suivre, les résultats de transport de gaz des systèmes macromoléculaires des différentes séries sont présentés dans l'ordre suivant : série C1, puis série C3 et enfin série C2. Ceci a été fait afin de comparer les résultats de transport de gaz entre les séries C1/C3 et C3/C2.

## III. 1. Transport de gaz des systèmes macromoléculaires de la série C0

### III. 1. 1. Propriétés de transport des systèmes macromoléculaires de la série C0

Les propriétés de transport de la série C0 sont traitées dans l'annexe D de ce manuscrit.

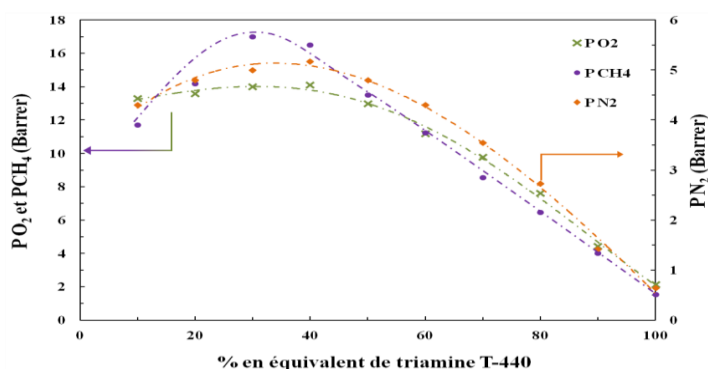
## III. 2. Transport de gaz des systèmes macromoléculaires de la série C1

Dans cette partie-là, les résultats de transport de gaz à travers les membranes de la série C1 sont interprétés par rapport à la géométrie architecturale des systèmes macromoléculaires. Il faut se rappeler que la série C1 est synthétisée avec le macromonomère linéaire le plus long, c'est-à-dire le **polyTHF-1100** et le macromonomère de forme étoilée le plus court, c'est-à-dire la triamine **T-440**. Nous allons discuter et donner une interprétation de l'allure des résultats de perméabilité et de diffusion des gaz en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440.

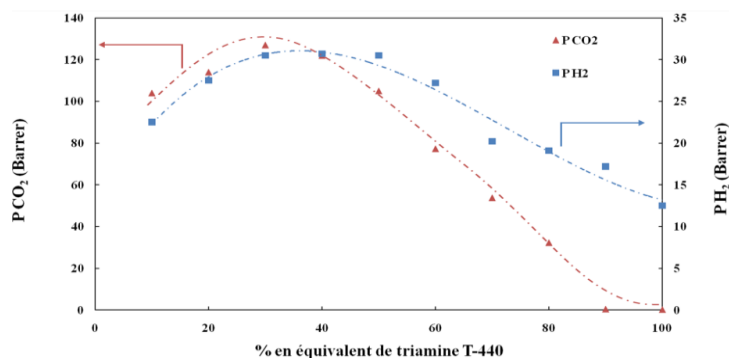
### III. 2. 1. Propriétés de transport des systèmes macromoléculaires de la série C1

#### III. 2. 1. 1. Evolution du coefficient de perméabilité

L'observation des valeurs de perméabilité de l'hydrogène ( $H_2$ ), de l'oxygène ( $O_2$ ), du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), de l'azote ( $N_2$ ) et du méthane ( $CH_4$ ) indique que tous ces gaz suivent la même évolution, en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440 des systèmes macromoléculaires de la série C1 (**Figures 18 et 19**). Les courbes en pointillés sur les **Figures 18 et 19** sont là pour guider la lecture et indiquent seulement la tendance des perméabilités des gaz. Elles ne reflètent pas un modèle mathématique.



**Figure 18:** perméabilités de l'oxygène (X), de l'azote (♦) et du méthane (●) des systèmes macromoléculaires de la série C1 en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440



**Figure 19:** perméabilités de l'hydrogène (■) et du dioxyde de carbone (▲) des systèmes macromoléculaires de la série C1 en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440

### Chapitre III

Cette évolution n'est pas linéaire et suit une tendance en forme de cloche qui peut être découpée en trois zones. Dans un premier temps, il y a une augmentation de la perméabilité des gaz lorsque le pourcentage en triamine T-440 augmente pour arriver à un maximum. Cependant, ce maximum n'intervient pas au même pourcentage selon les gaz. Pour les gaz non condensables ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ), le maximum de la perméabilité est obtenu pour le système macromoléculaire qui possède 40 % en équivalent de triamine T-440. Pour les systèmes macromoléculaires C1 90/10 à C1 60/40, les valeurs de perméabilité sont pour l' $H_2$  : de 22,5 à 30,7 barrer, pour l' $O_2$  : de 13,3 à 14,1 barrer et pour l' $N_2$  : de 4,3 à 5,2 barrer. Ces augmentations de perméabilité restent cependant faibles. Pour les gaz à caractère condensable ( $CH_4$ ,  $CO_2$ ), ce maximum est obtenu pour 30 %. Pour les systèmes macromoléculaires C1 90/10 à C1 70/30, les valeurs de perméabilité sont pour le  $CO_2$  : de 104 à 127 barrer, et pour le  $CH_4$  : de 11,7 à 17 barrer. Une fois ce maximum atteint, la perméabilité chute graduellement pour tous les gaz lorsque le pourcentage en triamine T-440 augmente. Les valeurs des perméabilités des gaz pour chaque système macromoléculaire de cette série sont reportées en **annexe H** de ce mémoire.

L'ordre des valeurs de perméabilité de gaz varie en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440. Entre 10 et 60 % en équivalent de triamine T-440, on a :  $P_{CO_2} > P_{H_2} > P_{CH_4} > P_{O_2} > P_{N_2}$ . A l'exception de l'hydrogène, l'ordre des coefficients de perméabilité reflète l'ordre de décroissance des températures critiques des gaz (**Tableau 2**) (Cf *chapitre I, partie II. 5. 4. Influence de la nature du gaz*)

**Tableau 2:** valeurs des températures critiques (K) des gaz [39]

Gaz	$T_c$ (K)
He	5,3
$H_2$	33
$N_2$	126
$O_2$	155
$CH_4$	191
$CO_2$	304

Pour ces pourcentages en triamine T-440, le transport des gaz à travers les systèmes macromoléculaires est gouverné par la condensabilité des gaz. Ceci est observable dans la plupart des systèmes macromoléculaires caoutchoutiques [12,14, 40,41]. En effet, le gaz qui possède la température critique la plus élevée possède le coefficient de solubilité le plus élevé. Pour ces pourcentages en équivalent de triamine T-440 et en comparaison avec les autres gaz, le  $CO_2$  est le gaz le plus perméable.

En comparant les valeurs de perméabilité de ces systèmes macromoléculaires avec d'autres systèmes macromoléculaires contenant des chaînes linéaires de polyTHF, on observe des valeurs qui sont du même ordre de grandeur [41,42].

Entre 60 et 80 % en triamine T-440, on observe une inversion de l'ordre entre l'oxygène et le méthane:  $P_{CO_2} > P_{H_2} > P_{O_2} \approx P_{CH_4} > P_{N_2}$ .

Cependant, à partir de 80 %, on observe que le système macromoléculaire devient imperméable au  $CO_2$ . L'ordre des perméabilités devient :  $P_{H_2} > P_{O_2} > P_{N_2} > P_{CH_4} > P_{CO_2}$ . Ceci indique qu'à partir de 80 % en triamine T-440, la perméabilité des gaz est gouvernée par leur taille.

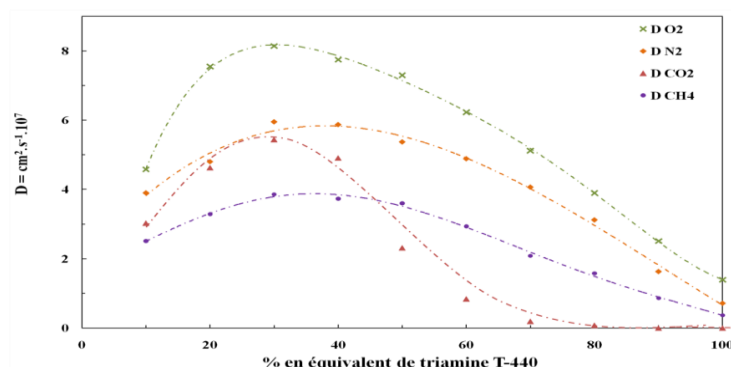
### Chapitre III

La haute perméabilité du CO<sub>2</sub>, entre 10 et 80 % en équivalent de triamine, est due à la bonne affinité de ce gaz avec les groupements éthers du polyTHF-1100 et de la triamine T-440. Ce phénomène va entraîner une hausse de la solubilité de ce gaz dans la matrice polymérique. En effet, les groupements éther du polyTHF-1100 (oxyde de tétraméthyle) et de la triamine T-440 (oxyde de propylène) présentent une bonne affinité pour les gaz polaires comme le CO<sub>2</sub> [8].

A partir de 90 % en triamine, la perméabilité du CO<sub>2</sub> chute de manière drastique et devient plus faible que la perméabilité des autres gaz. A ce stade de l'étude, la chute de la perméabilité du CO<sub>2</sub> est sûrement due à sa forte interaction avec la matrice polymérique. On aurait pu croire que cette chute soit due à la géométrie architecturale du réseau polymérique car plus elle tend vers un réseau hyperbranché, plus elle va restreindre la perméabilité des gaz de grande taille. Cependant, on observe que le méthane, qui possède une taille plus grande que le CO<sub>2</sub>, a une perméabilité plus grande que le CO<sub>2</sub>. Donc cette hypothèse est écartée.

#### III. 2. 1. 2. Evolution du coefficient de diffusion

Les tendances observées pour les perméabilités se retrouvent pour les coefficients de diffusion de gaz à travers les membranes C1 (**Figure 20**). Les valeurs de diffusion de l'hydrogène sont exclues car le pourcentage d'erreurs sur ces valeurs est trop grand.



**Figure 20:** coefficients de diffusion de l'oxygène (X), de l'azote (◇), du dioxyde de carbone (▲) et du méthane (●), des systèmes macromoléculaires de la série C1 en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440

Pour tous les gaz, la valeur maximum du coefficient de diffusion se trouve pour le système macromoléculaire comportant 30 % en équivalent de triamine T-440. Entre 10 et 30 %, les valeurs de diffusion ont presque doublé pour l'oxygène (de  $4,58$  à  $8,14 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et le dioxyde de carbone ( $3,03$  à  $4,58 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Pour l'azote ( $3,9$  à  $5,95 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et le méthane ( $2,31$  à  $3,81 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), cette augmentation est moins marquée. Lorsque le pourcentage en triamine T-440 augmente au-delà des 30 % en équivalent, les valeurs des coefficients de diffusion de tous les gaz chutent. Les valeurs des coefficients de diffusion des gaz pour chaque système macromoléculaire de cette série sont reportées en **annexe H** de ce manuscrit.

Entre 10 et 40 % en équivalent de triamine T-440, l'oxygène possède le plus grand coefficient de diffusion. Il est suivi par l'azote, le CO<sub>2</sub> puis le CH<sub>4</sub>.

En classant ces gaz par ordre des coefficients de diffusion, on a :  $D_{\text{O}_2} > D_{\text{N}_2} > D_{\text{CO}_2} > D_{\text{CH}_4}$ . On observe que cet ordre correspond à l'ordre des volumes critiques des gaz, donné par le **Tableau 3** ci-dessous. Les valeurs de coefficient de diffusion entre l'azote et le CO<sub>2</sub> sont assez proches car la différence entre leurs volumes critiques est de  $1,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Cet ordre est valable

### Chapitre III

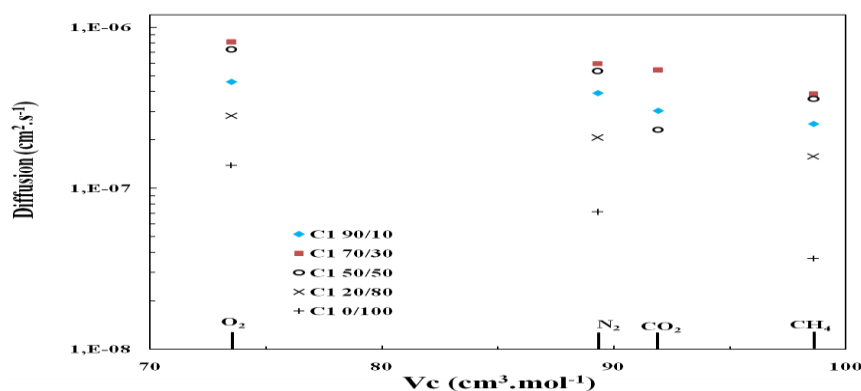
pour les systèmes macromoléculaires qui ont un pourcentage en équivalent de triamine T-440 inférieur à 50 %.

**Tableau 3:** valeurs des tailles de gaz en fonction de leurs diamètres cinétiques [43] et de leurs volumes critiques [44]

Gas	Volume critique $V_c$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	Diamètre cinétique, $d_k$ (Å)
He	57.5	2.6
H <sub>2</sub>	64.9	2.89
CO <sub>2</sub>	91.9	3.3
O <sub>2</sub>	73.5	3.46
N <sub>2</sub>	89.3	3.64
CH <sub>4</sub>	98.6	3.8

Cela peut paraître contradictoire de prendre cette échelle par rapport à celle du diamètre cinétique. En effet, avec l'échelle du diamètre cinétique, le gaz CO<sub>2</sub> possède un diamètre plus petit que l'oxygène, l'azote et le méthane. Avec l'échelle des volumes critiques, le CO<sub>2</sub> possède une taille supérieure à l'azote et à l'oxygène, mais inférieure au méthane. A ce stade de l'étude, on peut émettre l'hypothèse que le CO<sub>2</sub> possède de fortes interactions avec la matrice polymérique, ce qui traduit une diffusion plus faible par rapport à l'azote et à l'oxygène.

Entre cet intervalle de **10 et 40 % en triamine T-440**, les systèmes macromoléculaires possèdent une faible aptitude de tamis moléculaire, et la diffusion est faiblement influencée par la taille du gaz. Ce comportement est typique des polymères caoutchoutiques [14,42]. Pour la gamme de taille des gaz considérés, le coefficient de diffusion varie très peu (inférieur à 2 ordre de grandeur). Pour se rendre compte de cette faible influence, nous avons reporté sur la **Figure 21** les valeurs des coefficients de diffusion de chaque gaz en fonction de leur volume critique.



**Figure 21:** effet de la taille du gaz sur le coefficient de diffusion. Les points représentent les valeurs des coefficients de diffusion de gaz. La couleur et la forme des points représentent les coefficients de diffusion de chaque système macromoléculaire : (◆) pour C1 90/10, (■) pour C1 70/30, (○) pour C1 50/50, (+) pour C1 20/80, (x) pour C1 0/100

Lorsque la composition du système macromoléculaire est **supérieure à 40 % en Triamine T-440**, on observe une déviation de l'ordre de diffusion des gaz. Le coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> diminue et sa valeur est inférieure à celle du CH<sub>4</sub>. En ne considérant que les gaz peu ou pas polaires (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>), l'ordre des coefficients de diffusion respecte l'ordre des valeurs de volume critique (**Tableau 3**):  $V_c \text{ O}_2 < V_c \text{ N}_2 < V_c \text{ CH}_4$  et  $D \text{ O}_2 > D \text{ N}_2 > D \text{ CH}_4$ .

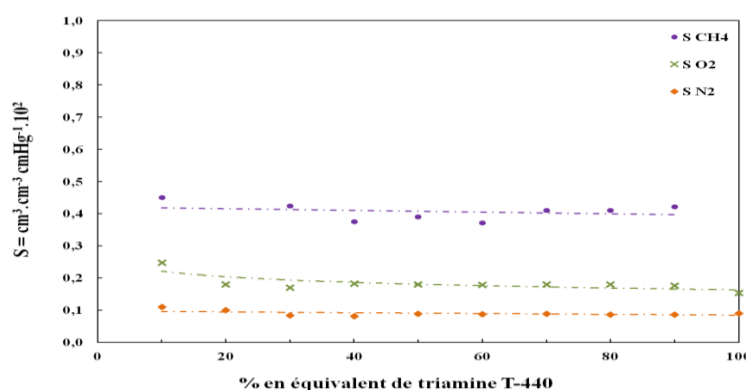
### Chapitre III

Cependant, cette tendance peut être bouleversée. Si le pénétrant présente de fortes interactions avec la matrice polymère, ces dernières vont ralentir la migration du pénétrant à travers le polymère. On peut donc supposer que la forte chute du coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> est due à la présence de fortes interactions avec la matrice polymère. Le coefficient de diffusion de CO<sub>2</sub> diminue généralement avec l'augmentation de la polarité de la matrice polymérique. Si la polarité de la matrice est suffisamment élevée, il n'est pas rare d'observer des coefficients de diffusion de CO<sub>2</sub> qui soient inférieurs à ceux de O<sub>2</sub> ou même de N<sub>2</sub>, même si le diamètre cinétique de CO<sub>2</sub> est inférieur à ceux de O<sub>2</sub> ou de N<sub>2</sub> [42,45,46]. Ce phénomène est observable à partir de 50 % en triamine T-440. Le coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> devient inférieur au CH<sub>4</sub>, qui est le gaz qui possède la taille la plus grande. Cependant, en ne considérant que l'oxygène, l'azote et le méthane, l'ordre des valeurs de coefficients de diffusion respecte l'ordre des valeurs de volume critique. On notera que pour ces systèmes macromoléculaires, la diffusion est faiblement influencée par la taille du gaz et ce, jusqu'à 80 % en triamine T-440 (**Figure 21**). Au-delà de ce pourcentage, on observe que la diffusion de gaz devient plus sensible à la taille du gaz (**Figure 21**).

Cette amélioration de l'aptitude de tamis moléculaire des systèmes macromoléculaires ayant un pourcentage en triamine T-440 supérieur à 80 % provient de l'augmentation de leur température de transition vitreuse. Ceci indique que leur comportement tend vers celui d'un polymère vitreux.

#### III. 2. 1. 3. Evolution du coefficient de solubilité

Les **Figures 22 et 23** présentent les résultats de solubilité des gaz dans les systèmes macromoléculaires de la série C1. Pour les gaz peu ou pas polaires (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>), la valeur du coefficient de solubilité peut être considérée comme constante et ce, quelque soit le pourcentage en équivalent de triamine T-440 (**Figure 22**). Le changement de polarité du système macromoléculaire n'a aucune influence sur la solubilité des gaz peu ou pas polaires.

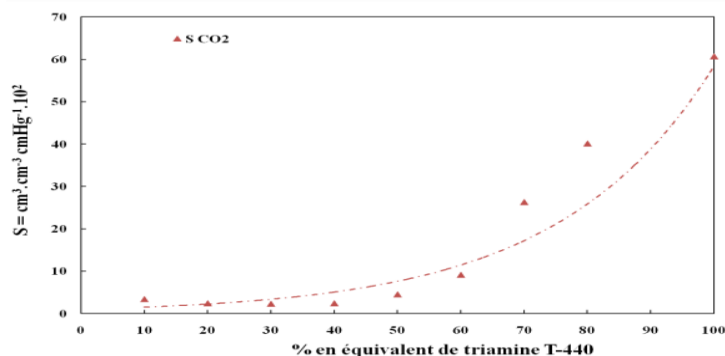


**Figure 22:** coefficients de solubilité du méthane (●), de l'oxygène (X) et de l'azote (◆) des systèmes macromoléculaires de la série C1 en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440

Cette constance dans la valeur du coefficient de solubilité de ces gaz indique que leurs affinités avec la matrice polymérique ne varient pas en fonction du pourcentage en triamine T-440. Pour comprendre cela, il faut analyser la structure chimique des systèmes macromoléculaires. Ceux-ci sont constitués de polyéther. Il est connu que les gaz peu ou pas polaires ont peu d'affinité avec les groupements éthers [40,41,43].

### Chapitre III

Pour les cas du dioxyde de carbone, on observe que la valeur de coefficient de solubilité varie très peu pour les systèmes macromoléculaires allant jusqu'à 40 % en triamine T-440. Au-delà de 40 % en triamine T-440 (**Figure 23**), le coefficient de solubilité croît de façon exponentielle en fonction du pourcentage.

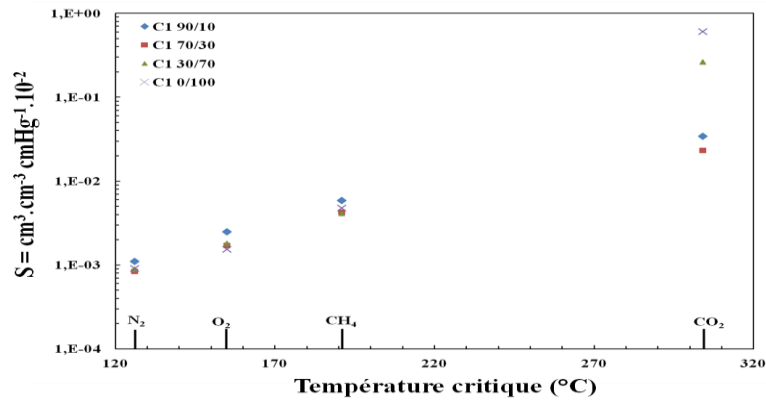


**Figure 23:** coefficients de solubilité du dioxyde de carbone ( $\blacktriangle$ ) des systèmes macromoléculaires de la série C1, en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440

L'augmentation du coefficient de solubilité à partir de 50 % en triamine peut s'expliquer grâce à plusieurs phénomènes. Premièrement, lorsque le pourcentage en triamine T-440 augmente, la structure chimique et l'architecture des systèmes macromoléculaires évoluent. On passe d'un système de structure chimique composé majoritairement de chaînes macromoléculaires de polyTHF, à un système composé majoritairement de chaînes macromoléculaires d'oxyde de polypropylène. Ce changement de structure chimique implique une variation de la polarité du système, qui devient de plus en plus favorable à la sorption de gaz polaire comme le dioxyde de carbone.

Deuxièmement, la température de transition vitreuse augmente aussi à partir de 40 % en triamine T-440. Ceci signifie que la mobilité des chaînes macromoléculaires diminue. Le système macromoléculaire passe d'un état purement caoutchoutique à un état qui tend vers le vitreux. Il est connu que les polymères vitreux possèdent une meilleure solubilité que les polymères caoutchoutiques. Ce changement d'état du polymère induit l'apparition de « microvides » piégés au sein de la matrice polymérique. La quantité de microvides augmente au fur et à mesure que le pourcentage en triamine T-440 augmente et entraîne une augmentation de la quantité de gaz piégés. Cependant, pour notre cas, il faut que le gaz possède une affinité particulière avec la matrice pour que sa quantité augmente. Ceci est clairement le cas avec le dioxyde de carbone. Au final, ceci confirme les observations faites sur la chute des coefficients de perméabilité et de diffusion du dioxyde de carbone. Cette chute est due à la trop forte affinité qu'il existe entre le dioxyde de carbone et la matrice polymérique, ce qui entraîne une augmentation de la solubilité mais ralentit la migration du dioxyde de carbone à travers le système macromoléculaire.

L'ordre des valeurs des coefficients de solubilité des gaz correspond à l'ordre des valeurs de température critique (**Tableau 2**) :  $S_{\text{CO}_2} > S_{\text{CH}_4} > S_{\text{O}_2} > S_{\text{N}_2}$  et  $T_c_{\text{CO}_2} > T_c_{\text{CH}_4} > T_c_{\text{O}_2} > T_c_{\text{N}_2}$ . Cet ordre ne varie pas quelque soit le pourcentage en triamine des systèmes macromoléculaires (**Figure 24**).



**Figure 24:** effet de la température critique du gaz sur le coefficient de solubilité. Les points représentent les valeurs des coefficients de diffusion de gaz. La couleur et la forme des points représentent les coefficients de diffusion de chaque système macromoléculaire : (♦) pour C1 90/10, (■) pour C1 70/30, (●) pour C1 30/70 et (x) pour C1 00/100

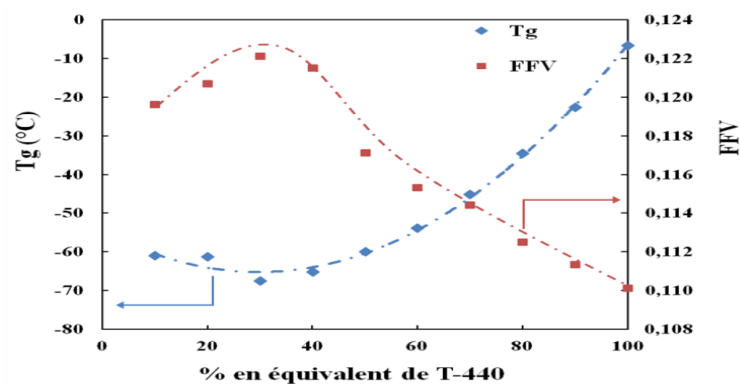
Cet ordre se retrouve dans les polymères caoutchoutiques et vitreux et n'est pas ou peu influencé par la structure chimique des polymères. En effet, les gaz les plus polaires et les plus facilement condensables posséderont toujours la plus grande solubilité au sein des matrices polymériques.

### III. 2. 2. Discussions sur les propriétés de transport en fonction de l'architecture du système macromoléculaire

L'évolution des valeurs de perméabilité des gaz est dictée par l'évolution de leurs coefficients de diffusion (**Figure 18, 19 et 20**).

Pour comprendre l'évolution des coefficients de diffusion des gaz en fonction du pourcentage en équivalent de la triamine T-440, il faut se reporter aux résultats des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) et du calcul de la fraction du volume libre (FFV) des systèmes macromoléculaires de cette série en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440 (**Figure 25**).

Dans la partie caractérisation (*chapitre 2, III. 1. 1. f. et III. 1. 3. c*), nous avons observé que l'évolution de la  $T_g$  et de la FFV suivent la même tendance. Lorsque la  $T_g$  diminue, la FFV augmente, et lorsque la  $T_g$  augmente, la FFV diminue (**Figure 25**).



**Figure 25:** évolution de la  $T_g$  (♦) et de la fraction de volume libre en fonction (FFV, ■) du pourcentage en triamine T-440 des systèmes macromoléculaires de la série C1

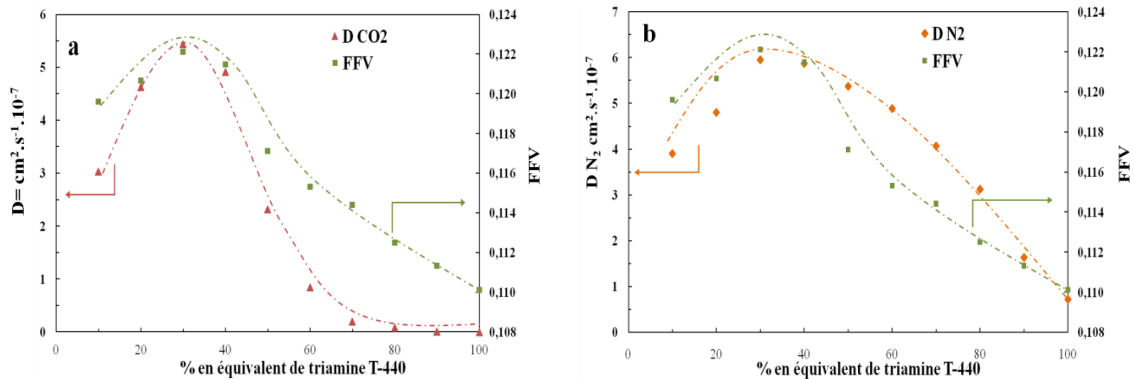
L'évolution de la température de transition vitreuse ainsi que la FFV, en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440, peuvent nous renseigner sur l'évolution de la



### Chapitre III

géométrie architecturale du réseau macromoléculaire. Lorsque le pourcentage en équivalent de triamine augmente de 10 à 30 %, les valeurs de  $T_g$  diminuent et les FFV augmentent. A 30 % en triamine T-440, la  $T_g$  (-67 °C) est minimale et la FFV (0,122) est maximale.

En comparant l'évolution de la FFV avec la diffusion du gaz le plus perméable (le  $\text{CO}_2$ ) (**Figure 26 a**) et le gaz le moins perméable ( $\text{N}_2$ ) (**Figure 26 b**), on remarque qu'elles évoluent de la même manière.



**Figure 26:** évolution de la diffusion du  $\text{CO}_2$  ( $\blacktriangle$ , a) et de  $\text{N}_2$  ( $\blacklozenge$ , b) et de la fraction de volume libre ( $\blacksquare$ ) en fonction du pourcentage en triamine T-440 des systèmes macromoléculaires de la série C1

Entre 10 et 30 % en triamine T-440, la diffusion en gaz augmente en même temps que la FFV. Passé ce pourcentage, on remarque que la diffusion décroît en même temps que la FFV. Pour le  $\text{CO}_2$ , la forte chute de sa diffusion, comparée à la chute de la diffusion du  $\text{N}_2$ , s'explique que celui-ci crée des interactions fortes avec la matrice polymérique, en plus de l'évolution de la géométrie architecturale du réseau macromoléculaire qui devient moins favorable à la diffusion de gaz.

Entre 10 et 30 % en équivalent, la triamine T-440 se comporte comme un plastifiant. Les chaînes macromoléculaires deviennent plus mobiles. Ceci est sans doute dû à la diminution des interactions entre les chaînes linéaires de polyTHF. Il est possible d'imaginer que la diminution de ces interactions est due à la géométrie en étoile de la triamine T-440. Les résultats de RMN nous ont permis de conclure que la constitution des systèmes macromoléculaires est homogène en macromonomères de forme linéaire et étoilée et respecte les fractions en équivalent de chacun. Donc il est possible que la triamine T-440 vienne s'insérer au sein de l'architecture linéaire du système macromoléculaire et induire une géométrie architecturale périodique et cohérente de sorte qu'elle va écarter les chaînes linéaires de polyTHF-1100 voisines en les éloignant les unes des autres. Cette hypothèse sur l'écartement des chaînes est confirmée par les valeurs de  $T_g$  (**Figure 25**) qui indiquent une augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires.

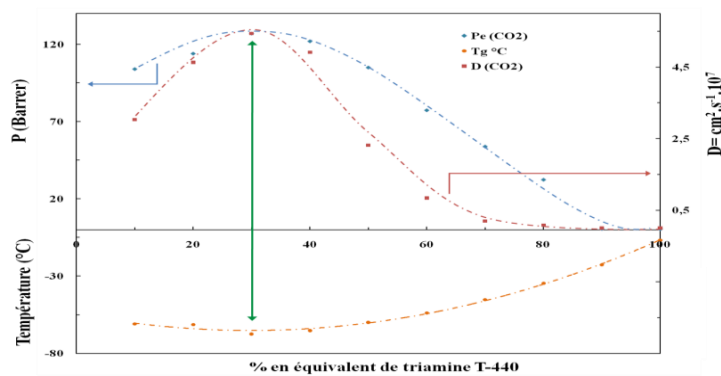
Au final, la variation de la constitution en macromonomère des systèmes macromoléculaires amène une évolution de la géométrie architecturale de leur réseau et n'entraîne pas de modification de l'état caoutchoutique du système. Cette évolution est bénéfique aux transports de gaz en augmentant leur diffusion et donc leur perméabilité.

Lorsque le pourcentage en triamine T-440 augmente au-delà de 30 %, la  $T_g$  augmente et la FFV diminue de façon graduelle. L'accroissement de la fraction en triamine T-440 diminue la mobilité des chaînes macromoléculaires et diminue leurs FFV. Cependant, la distance interchaîne augmente, ce qui devrait engendrer une augmentation de la diffusion en gaz. Or, les résultats des masses volumiques indiquent que lorsque la fraction en triamine T-440 augmente, la densité du système macromoléculaire augmente. Ceci s'explique par le fait que l'on passe d'un système

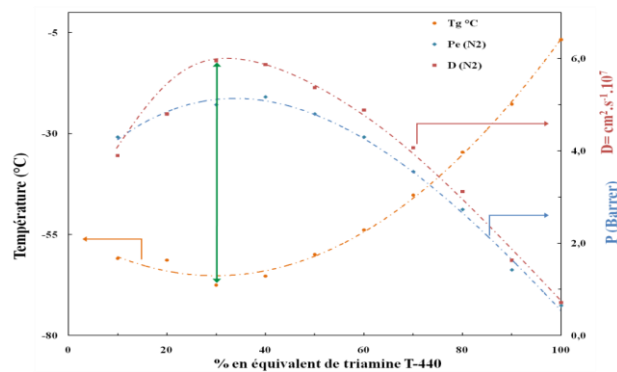
### Chapitre III

macromoléculaire purement caoutchoutique à un système macromoléculaire qui tend vers un caractère vitreux. Donc, il y a un effet de densification du système macromoléculaire induit par une diminution de la mobilité de ces chaînes. Ce changement de caractère indique que la géométrie architecturale du réseau macromoléculaire passe d'une géométrie linéaire espacée à une géométrie de plus en plus réticulée, pour au final atteindre une géométrie de type hyperbranchée.

Ceci permet d'expliquer la diminution des coefficients de diffusion des gaz. Lorsqu'un gaz pénétrera dans la matrice polymérique, celui-ci sera ralenti par la faible mobilité des chaînes du réseau. Donc, la diffusion des gaz diminue graduellement avec la diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires. Ceci est observable sur les **Figures 27 et 28**, avec l'exemple de l'évolution de la perméabilité du dioxyde de carbone et de l'azote, ainsi que leurs coefficients de diffusion et de l'évolution de la Tg des systèmes macromoléculaire de la série C1, en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440.



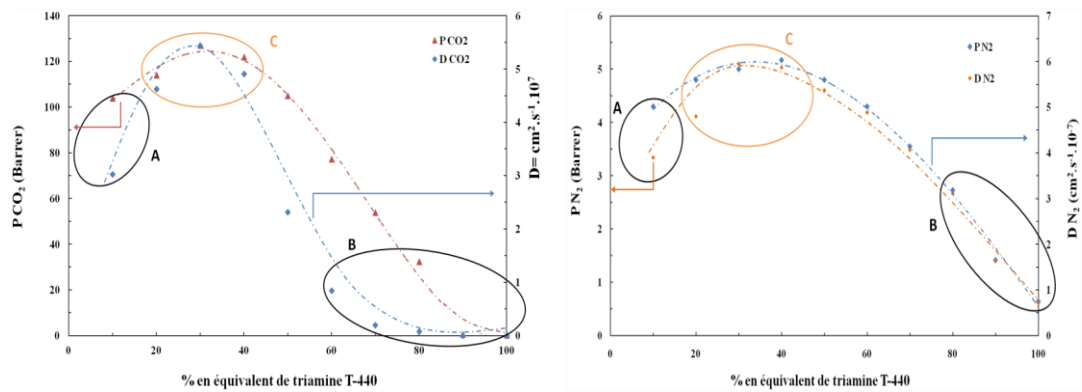
**Figure 27:** évolution de la perméabilité (◆) et de la diffusion (■) du CO<sub>2</sub> et de la Tg (●) en fonction du pourcentage en triamine T-440 des systèmes macromoléculaires de la série C1



**Figure 28:** évolution de la perméabilité (◆) et de la diffusion (■) du N<sub>2</sub> et de la Tg (●) en fonction du pourcentage en triamine T-440 des systèmes macromoléculaires de la série C1

A la valeur maximum de la FFV, correspond la valeur maximum du coefficient de diffusion et du coefficient de perméabilité de CO<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> (**Figure 27 et 28**). Ces deux gaz ont été pris comme exemple mais les mêmes observations sont visibles pour l'oxygène et le méthane. Au final, les propriétés de transport des gaz pour les systèmes macromoléculaires de cette série sont dictées par la géométrie architecturale du réseau macromoléculaire. Celle-ci influence la diffusion des gaz et donc leur coefficient de perméabilité.

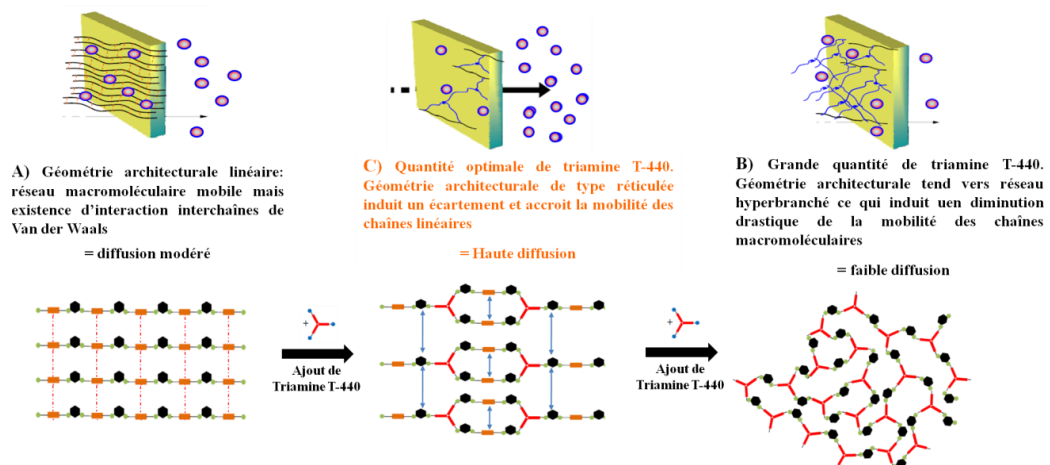
## Chapitre III



**Figure 29:** a) évolution de la perméabilité (♦) et de la diffusion (■) du CO<sub>2</sub> en fonction du pourcentage en triamine T-440 des systèmes macromoléculaires de la série C1, b) évolution de la perméabilité (♦) et de la diffusion (■) du N<sub>2</sub> en fonction du pourcentage en triamine T-440 des systèmes macromoléculaires de la série C1

La **Figure 29** résume les effets qui sont responsables de l'évolution de la perméabilité de gaz en fonction du pourcentage en équivalent de triamine. Nous avons pris comme exemple le cas du dioxyde de carbone et l'azote. Pour de faibles pourcentages en triamine T-440, le système macromoléculaire possède une architecture linéaire donnée par les chaînes de polyTHF-1100. Ces chaînes linéaires, présentent des interactions interchaînes faibles de type Van der Waals. Ces interactions, bien qu'elles soient modérées, vont maintenir la cohésion des chaînes linéaires. Ceci se retrouve pour les polyéthers linéaires non ramifiés comme c'est le cas pour l'oxyde de polyméthylène ou pour l'oxyde de polyéthylène. Cependant, dans ces cas-là, les interactions interchaînes sont fortes comparées à celles dans le polyTHF.

En partant de ce constat, la diffusion d'un gaz sera modérée dans un système macromoléculaire composé de chaînes linéaires de polyTHF et limitée par les interactions interchaînes de ces dernières. Lorsque le pourcentage en triamine T-440 augmente et arrive à 30 % en équivalent, le système macromoléculaire évolue vers une géométrie architecturale de type réticulée en réseau 3D. La formation de ce réseau 3D permet d'espacer les chaînes linéaires de polyTHF. Ceci diminue les interactions interchaînes, ce qui augmente leur mobilité. Pour ce cas-là, on observe une augmentation de la diffusion de gaz. On peut dire qu'elle est optimisée (**Figure 30**).



**Figure 30:** évolution du coefficient de diffusion et de perméabilité de l'azote en a) et du dioxyde de carbone en b) et mise en relation de leurs évolutions par rapport à l'évolution de la géométrie architecturale des systèmes macromoléculaires en fonction du pourcentage en triamine T-440

## Chapitre III

Lorsque le pourcentage triamine T-440 dépasse les 30 % en équivalent, le système tend vers une géométrie architecturale de type hyperbranché. Cette géométrie architecturale va fortement diminuer la mobilité des segments de chaînes du système macromoléculaire. Au final, la diffusion en gaz ne va pas être avantagée et va donc être faible.

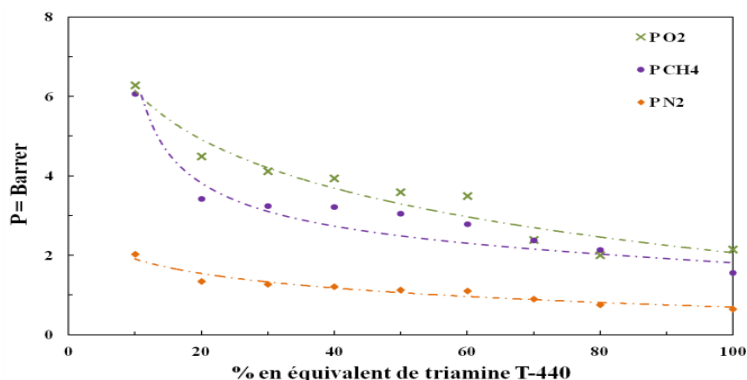
### III. 3. Transport de gaz des systèmes macromoléculaires de la série C3

Il faut se rappeler que la série C3 est synthétisée avec le macromonomère linéaire le plus court, c'est à dire le **polyTHF-350** et le macromonomère de forme étoilée le plus court, c'est-à-dire la triamine T-440. Dans cette partie, nous allons discuter et donner une interprétation de l'allure des résultats de perméabilité et de diffusion des gaz en fonction du pourcentage en équivalent de triamine **T-440**. La différence provient de la longueur de la chaîne du macromonomère de forme linéaire. On a remplacé le polyTHF-1100 par le polyTHF-350. L'objectif ici, est de savoir si le changement de la longueur de la chaîne linéaire, qui induit un changement de la géométrie architecturale du système, va avoir une incidence positive ou négative sur les propriétés de transport de gaz. Pour cela, un comparatif des résultats de perméabilité et de diffusion des gaz entre les systèmes macromoléculaires de cette série et de la série précédente sera établi.

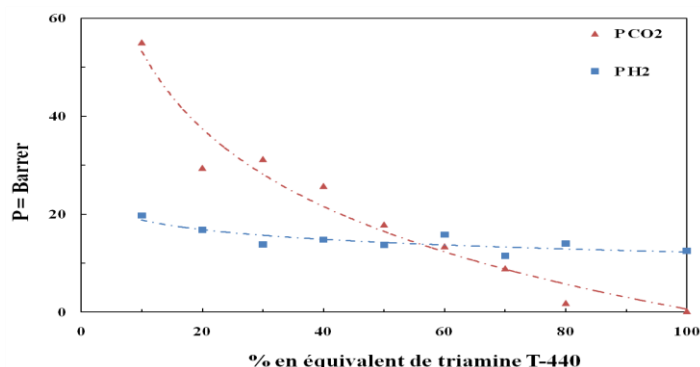
#### III. 3. 1. Propriétés de transport des systèmes macromoléculaires de la série C3

##### III. 3. 1. 1. Evolution du coefficient de perméabilité

L'observation des valeurs de perméabilité de l'hydrogène ( $H_2$ ), de l'oxygène ( $O_2$ ), du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), de l'azote ( $N_2$ ) et du méthane ( $CH_4$ ) indique que tous ces gaz suivent la même évolution en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440 des systèmes macromoléculaires de cette série (**Figures 31 et 32**).



**Figure 31:** perméabilités de l'oxygène (X), de l'azote (♦) et du méthane (●) des systèmes macromoléculaires de la série C1 en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440



**Figure 32:** perméabilités à l'hydrogène (■) et au dioxyde de carbone (▲) des systèmes macromoléculaires de la série C3 en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440

Cette évolution suit une tendance de décroissance linéaire. Quelque soit le gaz considéré, la perméabilité chute de manière régulière lorsque le pourcentage en triamine T-440 augmente.

Pour les gaz peu ou pas polaires (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>), on observe une chute importante de la perméabilité lorsque le système macromoléculaire passe de 10 à 20 % en équivalent de triamine T-440. On passe de 2,02 à 1,34 barrer pour l'azote, de 6,258 à 4,49 barrer pour l'oxygène, de 6,06 à 3,42 pour le méthane et de 19,7 à 16,8 barrer pour l'hydrogène. Après 20 %, la perméabilité a tendance à se stabiliser pour les systèmes macromoléculaires composés de 30 à 60 % en triamine. Après 60 %, la perméabilité de ces gaz diminue de façon linéaire.

Pour le CO<sub>2</sub>, qui est un gaz polaire, on observe la même évolution mais celle-ci est plus importante. En premier, on observe une forte chute de la perméabilité entre 10 et 20 % en triamine T-440. On passe de 55,1 barrer à 29,5 barrer. Ensuite, entre 30 et 50 % en triamine T-440, la perméabilité a tendance à se stabiliser. A partir de 60 %, la perméabilité chute de manière croissante en fonction du pourcentage en triamine T-440.

Les valeurs des perméabilités des gaz pour chaque système macromoléculaire de cette série sont reportées en **annexe H** de ce mémoire.

On n'observe pas de changement de l'ordre des perméabilités des gaz entre 10 et 50 % en triamine T-440. On a  $P_{CO_2} > P_{H_2} > P_{O_2} \approx P_{CH_4} > P_{N_2}$ . Entre 60 et 80 % en triamine, on a une inversion de l'ordre des perméabilités entre le CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Le H<sub>2</sub> devient le gaz le plus perméable et on a :  $P_{H_2} > P_{CO_2} > P_{O_2} \approx P_{CH_4} > P_{N_2}$ . A l'exception de l'hydrogène, l'ordre des coefficients de perméabilité correspond à l'ordre de décroissance des températures critiques des gaz (**Tableau 2**).

Entre cet intervalle de pourcentages en triamine T-440, le dioxyde de carbone possède la perméabilité la plus haute. Ceci provient de la bonne affinité du dioxyde de carbone avec les oxygènes des groupements d'éthers du système macromoléculaire, ainsi que de la forte aptitude de ce gaz à se condenser à température ambiante par simple montée de la pression. La haute perméabilité du dioxyde de carbone, entre 10 et 80 % en équivalent de triamine, est due à la bonne affinité de ce gaz avec les groupements éthers du polyTHF-350 et de la triamine T-440.

Ce phénomène va entraîner une hausse de la solubilité de ce gaz dans la matrice polymérique. En effet, les groupements éther du polyTHF-350 (oxyde de tétraméthyle) et de la triamine T-440 (oxyde de propylène) présentent une bonne affinité pour les gaz polaires comme le dioxyde de carbone [8].

La différence de perméabilité entre l'hydrogène, l'oxygène et l'azote provient de leur taille. En effet, l'hydrogène possède une taille plus petite que l'oxygène et l'azote. Ceci explique sa plus grande perméabilité vis-à-vis de ces deux gaz. Pour l'oxygène et l'azote, leur différence de

### Chapitre III

perméabilité provient de la différence de leur taille ainsi que de leur condensabilité. L'oxygène possède une taille plus petite que l'azote, ainsi qu'une température critique plus élevée, ce qui fait qu'il est plus perméable.

Le méthane est un gaz qui possède une température et un volume critique plus grand que l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. De part ces caractéristiques, il va s'en doute créer plus d'interactions avec les chaînes macromoléculaires du système et va lui permettre d'être plus soluble dans les matrices polymériques, en comparaison avec l'oxygène, l'azote et l'hydrogène. Cependant, on observe que sa perméabilité est légèrement inférieure à la perméabilité de l'oxygène. Ceci indique que le transport de ce gaz à travers les systèmes macromoléculaires est gouverné par la solubilité.

Ces observations se retrouvent dans la plupart des systèmes macromoléculaires caoutchoutiques [12,14,40,41]. En effet, le gaz qui possède la température critique la plus élevée possède le coefficient de solubilité le plus élevée. Pour ces pourcentages en équivalent de triamine T-440 et en comparaison avec les autres gaz, le dioxyde de carbone est le gaz le plus perméable.

Entre 60 et 80 % en triamine T-440, l'ordre des perméabilités entre le dioxyde de carbone et l'hydrogène s'inverse. Cependant, en ne considérant que le dioxyde de carbone, l'oxygène, le méthane et l'azote, nous avons :  $P_{CO_2} > P_{O_2} \approx P_{CH_4} > P_{N_2}$ . L'inversion du gaz le plus perméable entre le dioxyde de carbone et l'hydrogène est due aux fortes interactions entre le dioxyde de carbone et la matrice polymérique. Ceci ralentit la diffusion de ce dernier, et donc va venir perturber sa perméabilité. Ce phénomène est similaire à celui observé pour la série C1, à la différence que celui-ci intervient à un pourcentage en triamine moins élevé.

A partir de 90 %, on observe le même phénomène que pour les systèmes macromoléculaires de la série C1. Le dioxyde de carbone devient imperméable, sa perméabilité est plus faible que les autres gaz et l'ordre des perméabilités devient :  $P_{H_2} > P_{O_2} \approx P_{CH_4} > P_{N_2} > P_{CO_2}$

Ceci indique qu'à partir de ce pourcentage en triamine T-440, la perméabilité des gaz est gouvernée par leur taille.

#### III. 3. 1. b. Evolution du coefficient de diffusion

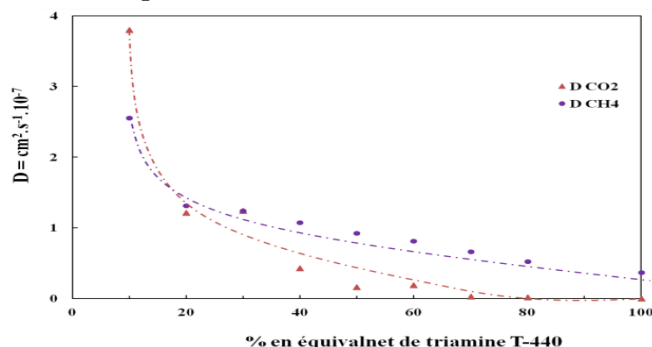
Les tendances observées pour les perméabilités se retrouvent pour les coefficients de diffusion (**Figure 33 et 34**). Les valeurs de diffusion de l'hydrogène sont exclues car le pourcentage d'erreur sur ces valeurs est trop grand.

Pour tous les gaz, la valeur maximum du coefficient de diffusion se trouve pour le système macromoléculaire comportant 10 % en équivalent de triamine T-440. Pour ce pourcentage en équivalent de triamine T-440, l'oxygène possède le plus grand coefficient de diffusion. Il est suivi par l'azote, du dioxyde de carbone et du méthane.

Au-delà de 10 %, le dioxyde de carbone et le méthane voient leur diffusion diminuer de manière continue lorsque le pourcentage en triamine T-440 augmente (**Figure 33**). Cependant, cette diminution est plus « douce » pour le méthane que pour le dioxyde de carbone. Pour le méthane, lorsque le pourcentage en triamine passe de 10 à 20 % en triamine, on observe une forte baisse en passant de 2,55 à 1,31  $cm^2 \cdot s^{-1}$ . Au-delà de ce pourcentage, la diffusion diminue doucement. Pour le dioxyde de carbone, on observe aussi une forte chute entre 10 et 20 % en triamine, en passant de 3,8 à 1,21  $cm^2 \cdot s^{-1}$ . Passé ce pourcentage, la diffusion diminue de façon plus importante, pour arriver à des valeurs quasi nulles à partir du système macromoléculaire possédant 60 % en triamine. Ce phénomène est similaire à celui observé pour la diffusion dans les

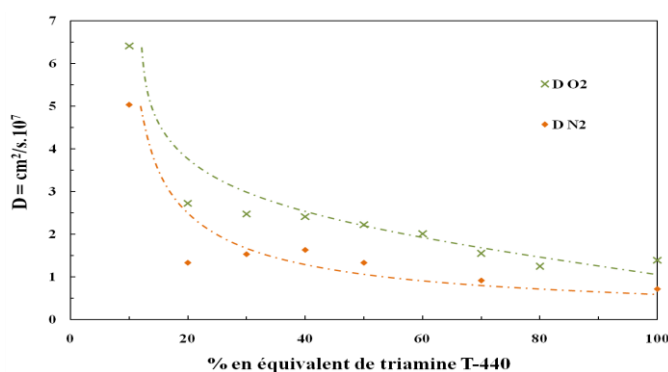
### Chapitre III

systèmes macromoléculaires de la série C1. Toutefois, il est plus marqué. Pour la série C1, on a observé que la diminution de la diffusion du dioxyde de carbone est due aux fortes interactions créées entre celui-ci et la matrice polymérique. On observe que ce phénomène est nettement plus important pour les systèmes macromoléculaires de cette série et arrive à des pourcentages plus faibles en triamine T-440, en comparaison de ceux de la série C1.



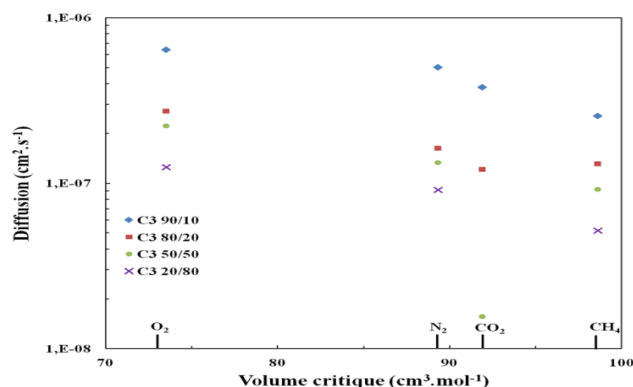
**Figure 33:** coefficients de diffusion du dioxyde de carbone ( $\blacktriangle$ ) et du méthane ( $\bullet$ ) des systèmes macromoléculaires de la série C3 en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440

Pour l'azote et l'oxygène, les valeurs des coefficients de diffusion entre 10 et 20 % en triamine T-440 suivent le même phénomène que la diffusion du dioxyde de carbone et du méthane (**Figure 34**). On observe une chute de la diffusion de l'oxygène qui passe de 6,28 à 4,49  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ , et de la diffusion de l'azote qui passe de 2,02 à 1,34  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ . Entre 20 et 60 %, la diffusion reste quasiment constante. Au-delà de 60 %, la diffusion diminue légèrement en fonction du pourcentage en triamine.



**Figure 34:** coefficients de diffusion de l'oxygène ( $\times$ ), de l'azote ( $\blacklozenge$ ) des systèmes macromoléculaires de la série C3 en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440

Lorsque le système macromoléculaire possède 10 % en triamine T-440, nous avons l'ordre de diffusion des gaz suivant :  $D_{\text{O}_2} > D_{\text{N}_2} > D_{\text{CO}_2} > D_{\text{CH}_4}$ . Cet ordre correspond à l'ordre des volumes critiques des gaz, donné par le **Tableau 3**. A partir de 20 %, on observe que la diffusion du dioxyde de carbone diminue fortement, et celui-ci devient le gaz qui diffuse le moins vite. En écartant le cas du dioxyde de carbone, et en ne considérant que le méthane, l'oxygène et l'azote, on observe l'ordre suivant :  $D_{\text{O}_2} > D_{\text{N}_2} > D_{\text{CH}_4}$ . Celui respecte bien l'ordre des volumes critiques de ces gaz, et ne change pas en fonction du pourcentage en triamine T-440 (**Figure 35**).

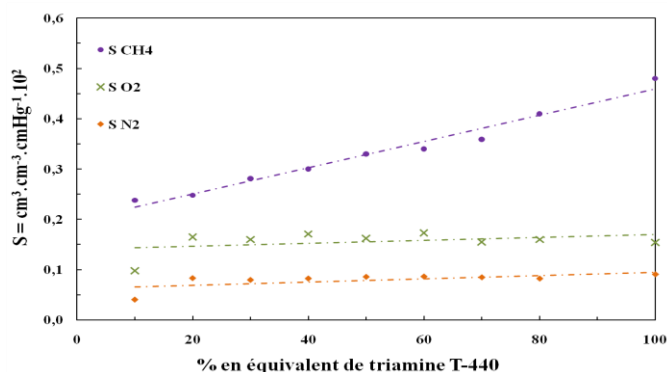


**Figure 35:** effet de la taille du gaz sur le coefficient de diffusion. Les points représentent les valeurs des coefficients de diffusion de gaz. La couleur et la forme des points représentent les coefficients de diffusion de chaque système macromoléculaire : (◆) pour C3 90/10, (■) pour C3 80/20, (●) pour C3 50/50 et (×) pour C3 20/80

### III. 3. 1. c. Evolution du coefficient de solubilité

Les **Figures 36 et 37** présentent les résultats de solubilité des gaz dans les systèmes macromoléculaires de la série C3.

Pour les gaz non polaires (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>), la valeur du coefficient de solubilité peut être considérée comme constante et ce, quelque soit le pourcentage en équivalent de triamine T-440 (**Figure 36**). Le changement de polarité du système macromoléculaire n'a aucune influence sur la solubilité de ces gaz. Leurs valeurs sont similaires à celles trouvées pour les systèmes macromoléculaires de la série C1.



**Figure 36:** coefficients de solubilité du méthane (●), de l'oxygène (×) et de l'azote (◆) des systèmes macromoléculaires de la série C3 en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440

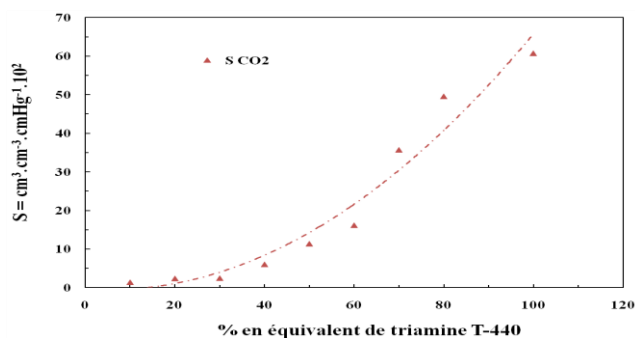
Pour le méthane qui est un gaz peu polaire, mais qui possède une température critique plus grande que celle de l'azote et de l'oxygène, on remarque que sa solubilité augmente de façon linéaire avec l'augmentation du pourcentage en triamine T-440. L'augmentation de la solubilité du méthane en fonction du pourcentage en triamine T-440 peut s'expliquer par le changement de structure chimique du système macromoléculaire. L'introduction de groupement apolaire de type méthyle favorise la solubilité du méthane. La triamine T-440 est constituée d'unités d'oxyde de propylène et chaque unité monomérique d'oxyde de propylène possède un méthyle. L'augmentation du pourcentage en triamine T-440 des systèmes macromoléculaire entraîne une augmentation du taux de méthyle dans le système macromoléculaire. Ceci favorise vraisemblablement la solubilité du méthane, et donc l'augmentation du pourcentage en triamine dans le système macromoléculaire va accroître la solubilité de celui-ci (**Figure 36**).



### Chapitre III

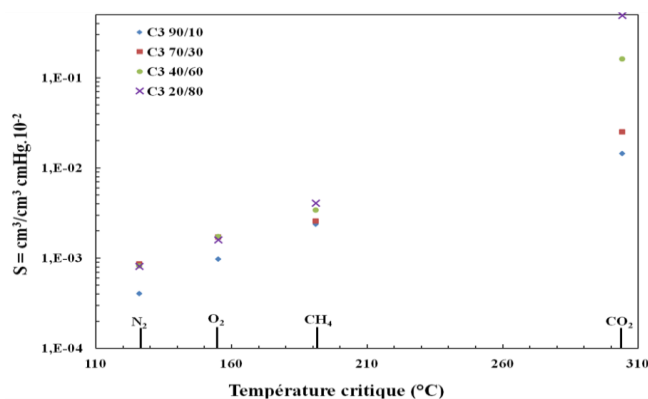
Pour le dioxyde de carbone, on observe que la valeur de coefficient de solubilité suit la même tendance observée que pour les systèmes macromoléculaires de la série C1. Cependant, on observe que les valeurs du coefficient de solubilité augmentent légèrement pour les systèmes macromoléculaires allant jusqu'à 30 % en triamine T-440. Au-delà de 30 %, le coefficient de solubilité croît de façon exponentielle en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440 (**Figure 37**).

Les hypothèses sur les causes de cette augmentation du coefficient de solubilité du dioxyde de carbone en fonction du pourcentage en triamine T-440 sont les mêmes que celles émises lors de l'étude des solubilités des systèmes macromoléculaires de la série C1.



**Figure 37:** coefficients de solubilité du dioxyde de carbone ( $\blacktriangle$ ) des systèmes macromoléculaires de la série C3 en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440

Quelque soit le pourcentage en triamine T-440 du système macromoléculaire considéré, l'ordre des valeurs des coefficients de solubilité des gaz correspond à l'ordre des valeurs de leur température critique (**Tableau 2**).  $S_{CO_2} > S_{CH_4} > S_{O_2} > S_{N_2}$  et  $T_c CO_2 > T_c CH_4 > T_c O_2 > T_c N_2$ . Le dioxyde de carbone possède la plus forte solubilité (**Figure 38**).



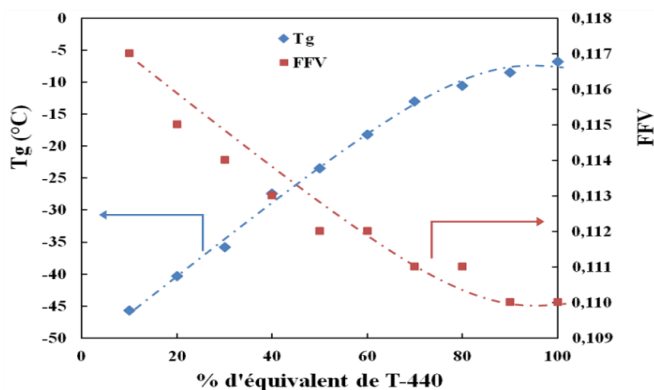
**Figure 38:** solubilité en fonction de la température critique des gaz pour différents systèmes macromoléculaires de la série C3. Les points représentent les valeurs des coefficients de solubilité des gaz. La couleur et la forme des points représentent les coefficients de diffusion de chaque système macromoléculaire : ( $\blacklozenge$ ) pour C3 90/10, ( $\blacksquare$ ) pour C3 50/50, ( $\bullet$ ) pour C3 40/60 et ( $\times$ ) pour C3 20/80

### III. 3. 2. Discussions sur les propriétés de transport en fonction de l'architecture du système macromoléculaire

Comme pour la série C1, l'évolution de la perméabilité des gaz des systèmes macromoléculaires de la série C3 est dictée par leurs coefficients de diffusion (**Figure 31, 32, 33, 34**).

### Chapitre III

Pour comprendre l'évolution des coefficients de diffusion des gaz en fonction du pourcentage en équivalent de la triamine T-440, il faut se reporter aux résultats des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) et du calcul de la fraction du volume libre (FFV) des systèmes macromoléculaires de cette série. On observe que ces deux paramètres évoluent en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440 (**Figure 39**).



**Figure 39:** évolution de la  $T_g$  (♦) et de la fraction de volume libre (FFV, ■) en fonction du pourcentage en triamine T-440 des systèmes macromoléculaires de la série C3

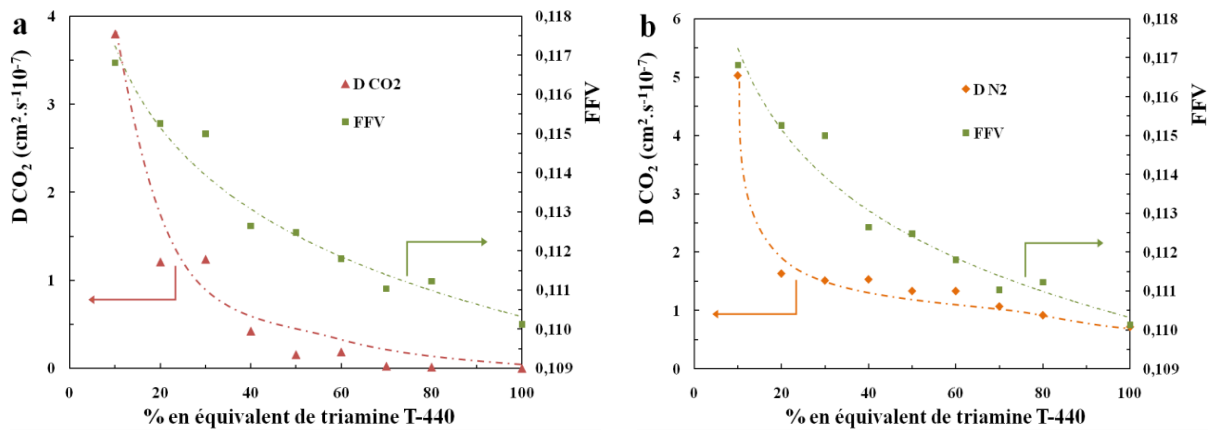
Dans la partie caractérisation des systèmes macromoléculaires de la série C3 (*chapitre 2, III. 3. 1. b. et III. 3. 3. b*), nous avons observé que la  $T_g$  et la FFV évoluent en même temps. Lorsque la  $T_g$  augmente, la FFV diminue (**Figure 39**).

Pour cette série, lorsque le pourcentage en triamine T-440 augmente dans le système macromoléculaire, on remarque que la diffusion décroît en même temps que la FFV. Pour le  $\text{CO}_2$ , la forte chute de sa diffusion, comparée à la chute de la diffusion du  $\text{N}_2$ , s'explique car celui-ci crée de fortes interactions avec la matrice polymérique. De plus, la géométrie architecturale du réseau macromoléculaire évolue et devient moins favorable à la diffusion de gaz (**Figure 40a et 40b**). Cette conclusion est la même que celle énoncée pour le transport de gaz dans les systèmes macromoléculaires de la série C1.

L'évolution de la géométrie architecturale du réseau macromoléculaire est différente pour cette série. Ici, l'ajout de la triamine T-440 n'a pas d'effet positif sur la perméabilité des gaz. Bien au contraire, on observe une diminution de la perméabilité des gaz en fonction du pourcentage en triamine T-440, et ce, quelque soit le gaz.

On aurait pu penser que comme la chaîne linéaire de polyTHF est plus courte pour cette série (par rapport celle de la série C1), le système aurait pu établir une géométrie architecturale plus fine avec une meilleure résolution dans l'espacement des chaînes linéaires. Cependant, la variation de la constitution en macromonomère des systèmes macromoléculaires amène une évolution de la géométrie architecturale qui n'est pas bénéfique au transport de gaz car elle diminue la diffusion des gaz au sein du réseau macromoléculaire et donc leur perméabilité (**Figure 40 a et b**).

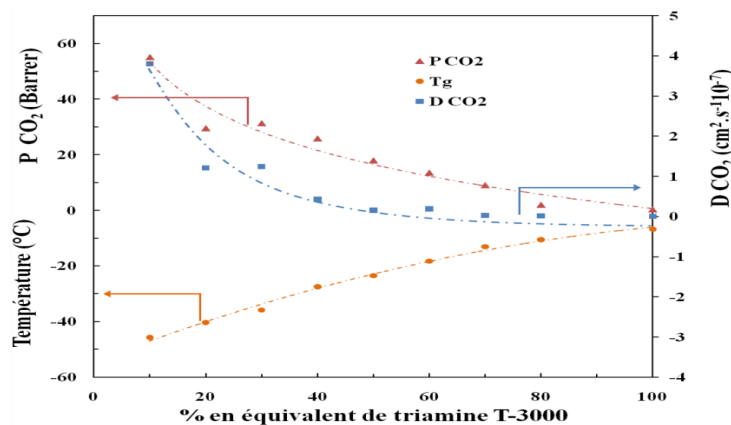
### Chapitre III



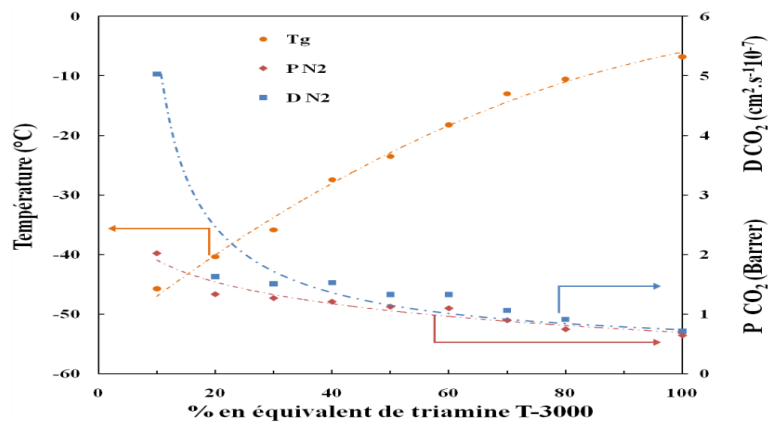
**Figure 40:** évolution de la diffusion du CO<sub>2</sub> (▲, a) et de N<sub>2</sub> (◆, b) et de la fraction de volume libre (■) en fonction du pourcentage en triamine T-440 des systèmes macromoléculaires de la série C3

Lorsque le pourcentage en triamine T-440 augmente, la T<sub>g</sub> augmente et la FFV diminue de façon graduelle. A la valeur maximum de la FFV correspond la valeur maximum du coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> (**Figure 40 a et b**). Ces deux gaz ont été pris comme exemple. Les mêmes observations sont visibles pour l'oxygène et le méthane.

La diminution de la fraction en triamine T-440 reflète une diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires. Les résultats des masses volumiques indiquent que lorsque la fraction en triamine T-440 augmente, la densité du système macromoléculaire augmente. Ceci s'explique par le fait que l'on passe d'un système macromoléculaire purement caoutchoutique à un système macromoléculaire qui tend vers un caractère vitreux. Donc, il y a un effet de densification du système macromoléculaire induit par une diminution de la mobilité de ces chaînes. Ce changement de caractère indique que la géométrie architecturale du réseau macromoléculaire passe d'une géométrie linéaire espacée à une géométrie de plus en plus réticulée pour, au final, atteindre une géométrie de type hyperbranchée. Ces conclusions sont identiques à celles établies pour la série C1.

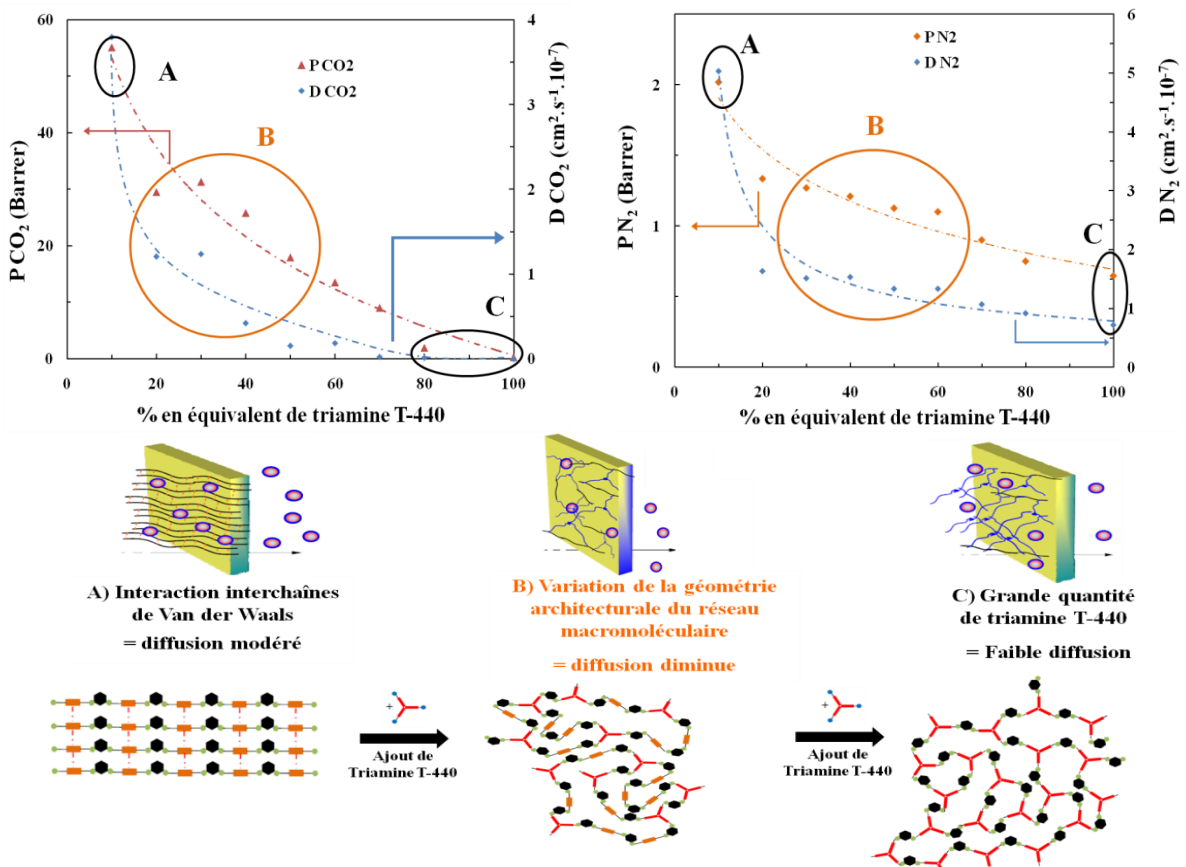


**Figure 41:** évolution de la perméabilité (◆) et de la diffusion (■) du CO<sub>2</sub> et de la T<sub>g</sub> (●) en fonction du pourcentage en triamine T-440 des systèmes macromoléculaires de la série C3



**Figure 42:** évolution de la perméabilité (♦) et de la diffusion (■) du N<sub>2</sub> et de la Tg (●) en fonction du pourcentage en triamine T-440 des systèmes macromoléculaires de la série C3

Donc la diffusion des gaz diminue graduellement avec la diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires. Ceci est observable sur les **Figures 41 et 42**, avec les exemples de l'évolution de la perméabilité et du coefficient de diffusion du dioxyde de carbone et de l'azote et de l'évolution de la Tg des systèmes macromoléculaires de la série C3, en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-440. On observe que la diffusion et la perméabilité de ces gaz décroissent au fur et à mesure que la Tg du système macromoléculaire augmente (**Figure 43**).



**Figure 43:** a) évolution de la perméabilité (♦) et de la diffusion (■) du CO<sub>2</sub> en fonction du pourcentage en triamine T-440 des systèmes macromoléculaires de la série C3, b) évolution de la perméabilité (♦) et de la diffusion (■) du N<sub>2</sub> en fonction du pourcentage en triamine T-440 des systèmes macromoléculaires de la série C3

## Chapitre III

Au final, les propriétés de transport des gaz pour les systèmes macromoléculaires de cette série sont dictées par la géométrie architecturale du réseau macromoléculaire. Cependant, celle-ci a une influence négative sur leur transport. La constitution du système macromoléculaire tend vers une géométrie architecturale hautement réticulée (cas B et C) et non cohérente qui ne favorise pas la diffusion des gaz et donc leur perméabilité.

### III. 4. Conclusion sur la différence de transport de gaz entre les systèmes macromoléculaires des séries C1 et C3

L'évolution de la géométrie architecturale du réseau macromoléculaire est différente pour la série C1 et la série C3. On a remplacé le **polyTHF-1100** par le **polyTHF-350**. Ici, on a voulu savoir si l'effet de la longueur des chaînes macromoléculaires linéaires avait une incidence sur la géométrie architecturale du réseau macromoléculaire et *in fine* sur les propriétés de transport de gaz.

On aurait pu penser que comme la chaîne linéaire de polyTHF est plus courte pour la série C3, par rapport à celle de la série C1, le système aurait pu établir une géométrie architecturale plus fine avec une meilleure résolution dans l'espacement des chaînes linéaires. Cependant, la variation de la constitution en macromonomère des systèmes macromoléculaires amène une évolution de la géométrie architecturale qui n'est pas bénéfique au transport de gaz car elle diminue leur diffusion au sein du réseau macromoléculaire et donc leur perméabilité (**Figures 30 et 43**).

### III. 5. Transport de gaz des systèmes macromoléculaires de la série C2

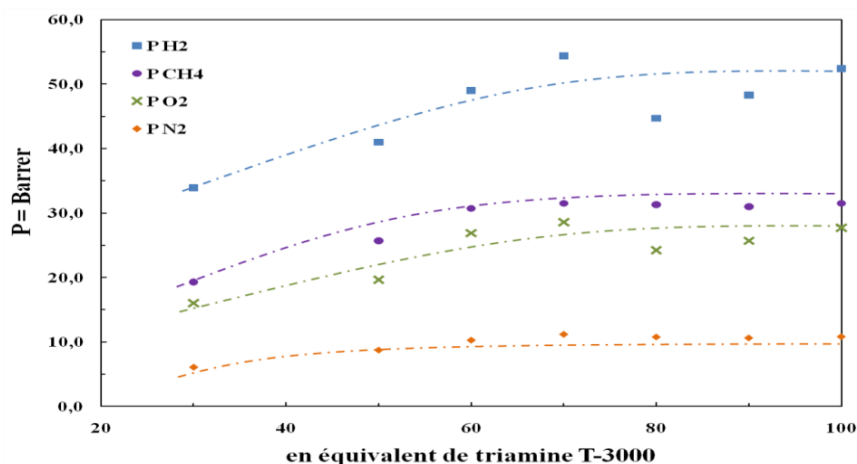
Dans cette série on a gardé le même macromonomère de forme linéaire, c'est-à-dire le **polyTHF-350**. La différence provient de la longueur de la chaîne du macromonomère de forme étoilée. On a remplacé la triamine **T-440** par la triamine **T-3000**. L'objectif ici est d'observer si le changement de la longueur de la chaîne du macromonomère étoilé, qui induit un changement de la géométrie architecturale du système, va avoir une incidence positive ou négative sur les propriétés de transport de gaz. Pour cela, un comparatif des résultats de perméabilité et de diffusion des gaz entre les systèmes macromoléculaires de cette série et de la série précédente sera établi.

#### III. 5. 1. Propriétés de transport des systèmes macromoléculaires de la série C2

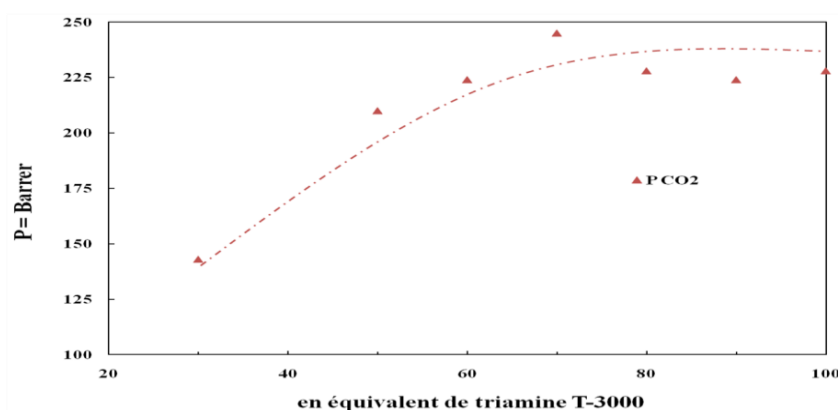
##### III. 5. 1. 1. Evolution du coefficient de perméabilité

L'observation des valeurs de perméabilité de l'hydrogène (H<sub>2</sub>), de l'oxygène (O<sub>2</sub>), du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), de l'azote (N<sub>2</sub>) et du méthane (CH<sub>4</sub>) montre la même évolution en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-3000 des systèmes macromoléculaires de cette série (**Figure 44 et 45**). Les courbes en pointillés sur les figures indiquent seulement la tendance des perméabilités des gaz et ne reflète pas un modèle mathématique.

### Chapitre III



**Figure 44:** perméabilités de l'hydrogène (■), de l'oxygène (X), de l'azote (◆) et du méthane (●) des systèmes macromoléculaires de la série C2 en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-3000



**Figure 45:** perméabilités du dioxyde de carbone (▲) des systèmes macromoléculaires de la série C2, en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-3000

Cette évolution n'est pas linéaire et suit une tendance de type logarithmique qui peut être découpée en deux zones. Dans un premier temps, il y a une augmentation de la perméabilité des gaz lorsque le pourcentage en triamine T-3000 augmente, pour arriver à un maximum. Ce maximum intervient au même pourcentage, pour les gaz non condensables (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) et les gaz à caractère condensable (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>). Ce maximum de la perméabilité est trouvé pour le système macromoléculaire qui possède 70 % en équivalent de triamine T-3000. Pour les systèmes macromoléculaires C2 70/30 à C2 30/70, les valeurs de perméabilité sont pour l'H<sub>2</sub> : de 33,9 à 54,4 barrer, pour l'O<sub>2</sub> : de 16 à 28,6 barrer, pour l'N<sub>2</sub> : de 6,07 à 11,22 barrer, pour le CO<sub>2</sub> : de 143 à 245 barrer et pour le CH<sub>4</sub> : de 19,3 à 31,5 barrer. Une fois ce maximum atteint, la perméabilité pour tous les gaz chute légèrement à partir de 80 % en triamine et devient constante lorsque le pourcentage en triamine T-3000 augmente et arrive à 100 % en équivalent. Les valeurs des perméabilités des gaz pour chaque système macromoléculaire de cette série sont reportées en **annexe H** de ce mémoire.

L'ordre des valeurs de perméabilité de gaz ne varie pas en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-3000. Quelque soit le pourcentage en équivalent de triamine T-3000, on a :  $P_{CO_2} > P_{H_2} > P_{CH_4} > P_{O_2} > P_{N_2}$ . A l'exception de l'hydrogène, l'ordre des coefficients de perméabilité reflète l'ordre de décroissance des températures critiques des gaz (**Tableau 2**).

Le transport des gaz à travers les systèmes macromoléculaires caoutchoutiques est gouverné par la condensabilité des gaz et le CO<sub>2</sub> est le gaz le plus perméable. Ceci est observable dans la

### Chapitre III

plupart des systèmes macromoléculaires caoutchoutiques [12, 14, 40, 41]. En effet, le gaz qui possède la température critique la plus élevée possède le coefficient de solubilité le plus élevé.

En comparant les valeurs de perméabilité de ces systèmes macromoléculaires avec d'autres systèmes macromoléculaires contenant des chaînes linéaires d'oxyde de polypropylène, on observe des valeurs qui sont du même ordre de grandeur [41, 42].

La haute perméabilité du CO<sub>2</sub> est due à la bonne affinité de ce gaz avec les groupements éthers de l'oxyde de polypropylène de la triamine T-3000 [8].

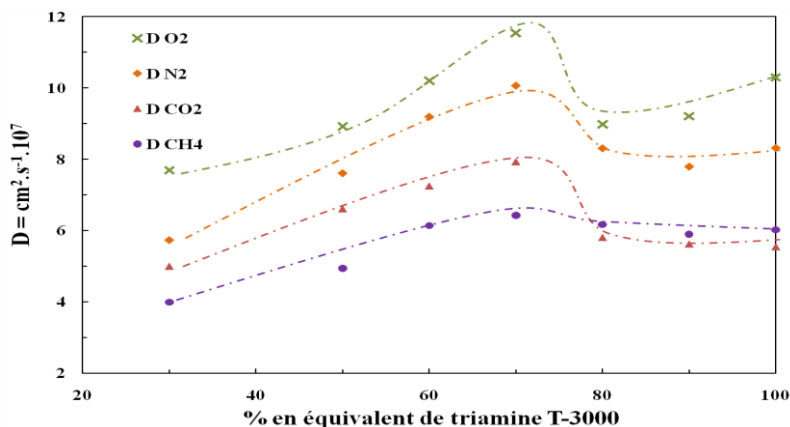
#### III. 5. 1. 2. Evolution du coefficient de diffusion

Les tendances observées pour les perméabilités se retrouvent pour les coefficients de diffusion (**Figure 46**). Les valeurs de diffusion de l'hydrogène sont exclues car le pourcentage d'erreur sur ces valeurs est trop grand. Quelque soit le pourcentage en équivalent de triamine T-3000 du système macromoléculaire, l'oxygène possède le plus grand coefficient de diffusion.

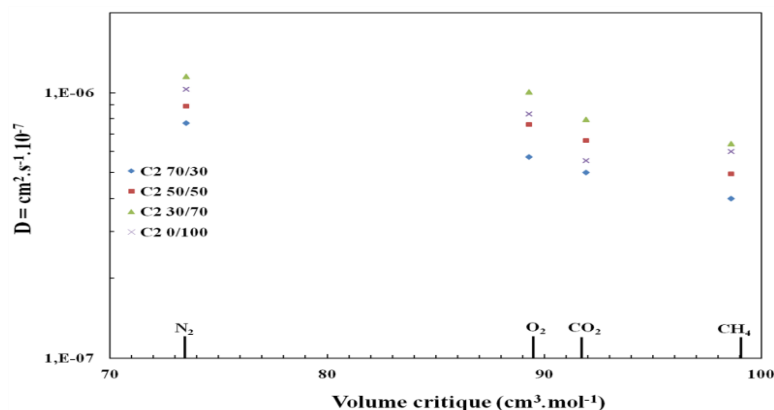
Pour tous les gaz, la valeur maximum du coefficient de diffusion se trouve pour le système macromoléculaire comportant 50 % en équivalent de triamine T-3000. Il est suivi de l'azote, du dioxyde de carbone et du méthane.

Entre 30 et 70 % en triamine T-3000, la diffusion des gaz augmente de façon croissante en fonction du pourcentage en triamine T-3000 pour arriver à un maximum à 70 %. Pour ces pourcentages, nous avons l'ordre suivant :  $D_{O_2} > D_{N_2} > D_{CO_2} > D_{CH_4}$ . Cet ordre correspond à l'ordre des volumes critiques des gaz, donné par le **Tableau 3**.

Au-delà de ce pourcentage, la diffusion diminue et reste quasiment constante. On observe aussi qu'à partir de ce pourcentage, la diffusion du méthane est légèrement supérieure à celle du dioxyde de carbone. Celui-ci devient le gaz qui diffuse le moins vite. Ceci indique que le dioxyde de carbone crée de fortes interactions avec la matrice polymérique qui vont ralentir sa diffusion. Ce phénomène est similaire à celui observé pour les séries C1 et C3, mais avec une amplitude plus faible (**Figure 20, 33, 34**). En écartant le cas du dioxyde de carbone, et en ne considérant que le méthane, l'oxygène et l'azote, on observe l'ordre suivant :  $D_{O_2} > D_{N_2} > D_{CH_4}$ . Celui-ci respecte bien l'ordre des volumes critiques de ces gaz, et ne change pas en fonction du pourcentage en triamine T-3000 (**Figure 47**).



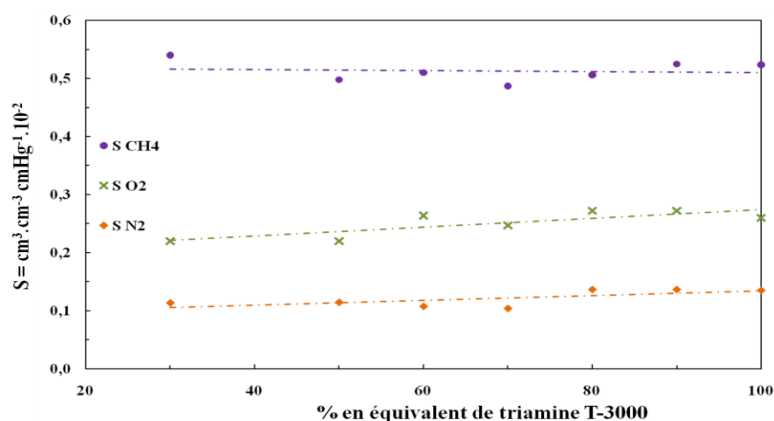
**Figure 46:** coefficients de diffusion de l'oxygène (X), de l'azote (◇), du dioxyde de carbone (▲) et du méthane (●), des systèmes macromoléculaires de la série C2 en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-3000



**Figure 47:** effet de la taille du gaz sur le coefficient de diffusion. Les points représentent les valeurs des coefficients de diffusion de gaz. La couleur et la forme des points représentent les coefficients de diffusion de chaque système macromoléculaire : (♦) pour C2 70/30, (■) pour C2 50/50, (▲) pour C2 30/70 et (x) pour C2 0/100

### III. 5. 1. 3. Evolution du coefficient de solubilité

Les **Figures 48 et 49** présentent les résultats de solubilité des gaz dans les systèmes macromoléculaires de la série C2. Pour l'oxygène et l'azote, les coefficients de solubilité augmentent très légèrement en fonction du pourcentage en triamine T-3000 et peuvent être considérés comme constants. Pour le méthane, on peut considérer que les valeurs des coefficients de solubilité varient très peu et restent constantes quelque soit le pourcentage en triamine T-3000. On peut conclure que le changement de structure chimique du système macromoléculaire n'a pas de grande influence sur la solubilité de ces gaz. Les valeurs des solubilités de cette série sont similaires aux valeurs de solubilités des autres gaz des deux autres séries.

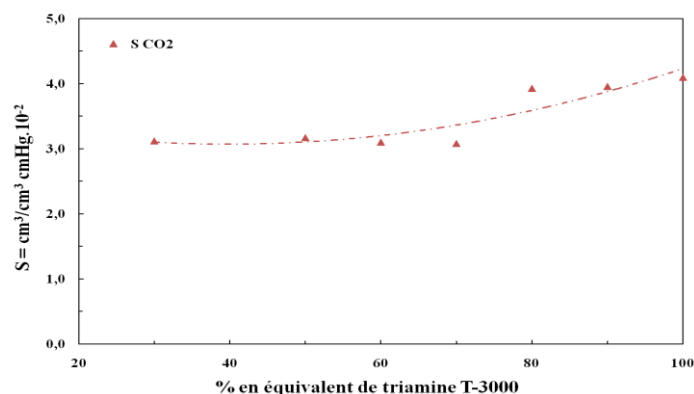


**Figure 48:** coefficients de solubilité du méthane (●), de l'oxygène (X) et de l'azote (♦) des systèmes macromoléculaires de la série C2 en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-3000

De plus, bien que les valeurs des coefficients de solubilité fluctuent légèrement en fonction du pourcentage en triamine T-3000, celle-ci ne perturbe pas le transport des gaz ainsi que les tendances de leur perméabilité.

Pour le dioxyde de carbone, on observe que la valeur de coefficient de solubilité varie très peu pour les systèmes macromoléculaires allant jusqu'à 70 % en triamine T-3000. Entre 70 et 80 % en triamine T-3000, le coefficient de solubilité augmente pour passer de  $3$  à  $4 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ . Au-delà de 80 %, le coefficient de solubilité augmente légèrement et peut être considéré comme constant (**Figure 49**).

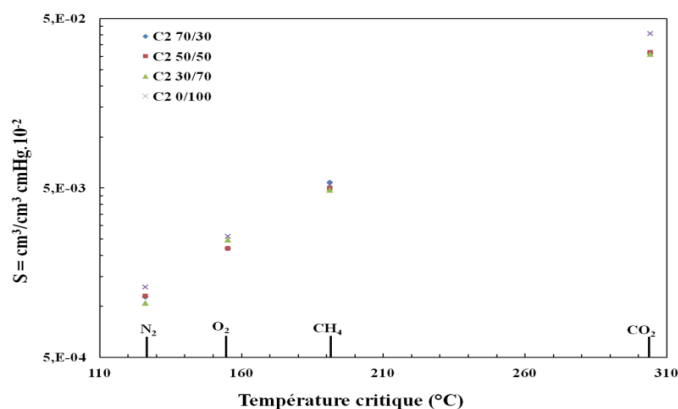




**Figure 49:** coefficients de solubilité du dioxyde de carbone ( $\blacktriangle$ ) des systèmes macromoléculaires de la série C2 en fonction du pourcentage en équivalent de triamine T-3000

L'augmentation de la solubilité du dioxyde de carbone intervient au même pourcentage en triamine T-3000 (80 %) que pour la diminution de la diffusion du dioxyde de carbone. Ceci indique que le dioxyde de carbone va créer de fortes interactions avec la matrice polymérique, ce qui va ralentir sa diffusion. Ce phénomène est le même que celui observé pour les systèmes macromoléculaires de la série C1 et C3. Toutefois, il intervient à des pourcentages plus élevés en triamine et il est de plus faible amplitude, même s'il engendre la même conséquence : la diffusion du dioxyde de carbone est plus faible que celle du méthane.

L'ordre des valeurs des coefficients de solubilité des gaz correspond à l'ordre de leurs valeurs de température critique (**Figure 50**) :  $S_{CO_2} > S_{CH_4} > S_{O_2} > S_{N_2}$  et  $T_c CO_2 > T_c CH_4 > T_c O_2 > T_c N_2$ . Cet ordre ne varie pas quelque soit le pourcentage en triamine des systèmes macromoléculaires.



**Figure 50:** effet de la température critique du gaz sur son coefficient de solubilité. Les points représentent les valeurs des coefficients de diffusion de gaz. La couleur et la forme des points représentent les coefficients de diffusion de chaque système macromoléculaire : ( $\blacklozenge$ ) pour C2 70/30, ( $\blacksquare$ ) pour C2 50/50, ( $\blacktriangle$ ) pour C2 30/70 et ( $\times$ ) pour C2 0/100

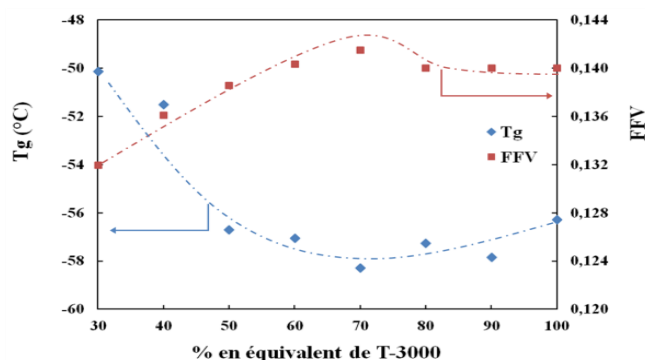
### III. 5. 2. Discussions sur les propriétés de transport en fonction de l'architecture du système macromoléculaire

Comme pour la série C1 et C3, l'évolution de la perméabilité des gaz des systèmes macromoléculaires de la série C2 est dictée par l'évolution de leurs coefficients de diffusion (**Figure 44, 45, 46**).

Pour comprendre l'évolution des coefficients de diffusion des gaz en fonction du pourcentage en équivalent de la triamine T-3000, il faut se reporter aux résultats des températures de transition

### Chapitre III

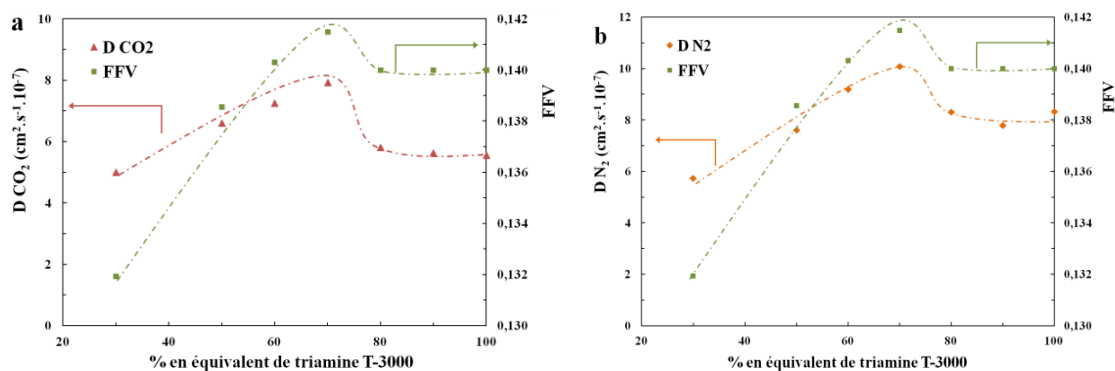
vitreuse ( $T_g$ ) et du calcul de la fraction du volume libre (FFV) des systèmes macromoléculaires de cette série. Dans la partie caractérisation des systèmes macromoléculaires de la série C3 (*chapitre 2, III. 2. 1. b. et III. 3. 2. b*), nous avons observé que la  $T_g$  et de la FFV évoluent en même temps. Lorsque la  $T_g$  augmente, la FFV diminue (**Figure 51**).



**Figure 51:** évolution de la  $T_g$  (♦) et de la fraction de volume libre (FFV, ■) en fonction du pourcentage en Triamines T-3000 des systèmes macromoléculaires de la série C2

Les systèmes macromoléculaires de cette série et de la série C3 sont formés avec le polyTHF-350. En observant l'évolution des coefficients de diffusion des gaz de ces deux séries, on remarque qu'elle est différente.

Ici, l'ajout de triamine T-3000 dans le système macromoléculaire joue le rôle inverse que celui de la triamine T-440. Lorsque le pourcentage en triamine T-3000 augmente dans le système macromoléculaire, la diffusion des gaz augmente en même temps que la FFV (**Figure 52a et 52b**). Cette conclusion est à l'opposé de celle énoncée pour le transport des gaz des systèmes macromoléculaires de la série C3.



**Figure 52:** évolution de la diffusion du  $CO_2$  (▲, a), de  $N_2$  (♦, b) et de la fraction de volume libre (■) en fonction du pourcentage en triamine T-3000 des systèmes macromoléculaires de la série C2

Entre 30 et 70 % en triamine T-3000, la FFV des systèmes macromoléculaires augmente. Ceci explique l'augmentation de la diffusion des gaz entre ces pourcentages. A partir de 80 %, on observe une diminution de la FFV qui induit une diminution de la diffusion des gaz. Toutefois, cette diminution est de faible amplitude et est faiblement défavorable à la diffusion des gaz. La **Figure 52 a et b** décrit la dépendance de la diffusion du dioxyde de carbone et de l'azote par rapport à la FFV du système macromoléculaire. Au-delà de 80 % en triamine T-3000, la FFV reste constante ainsi que les valeurs de diffusion.

On peut penser que l'évolution de la diffusion des gaz est due au changement de structure chimique du système car on passe d'un système formé majoritairement d'unités monomériques d'oxyde de tétraméthylène à un système formé majoritairement d'unités monomériques d'oxyde de

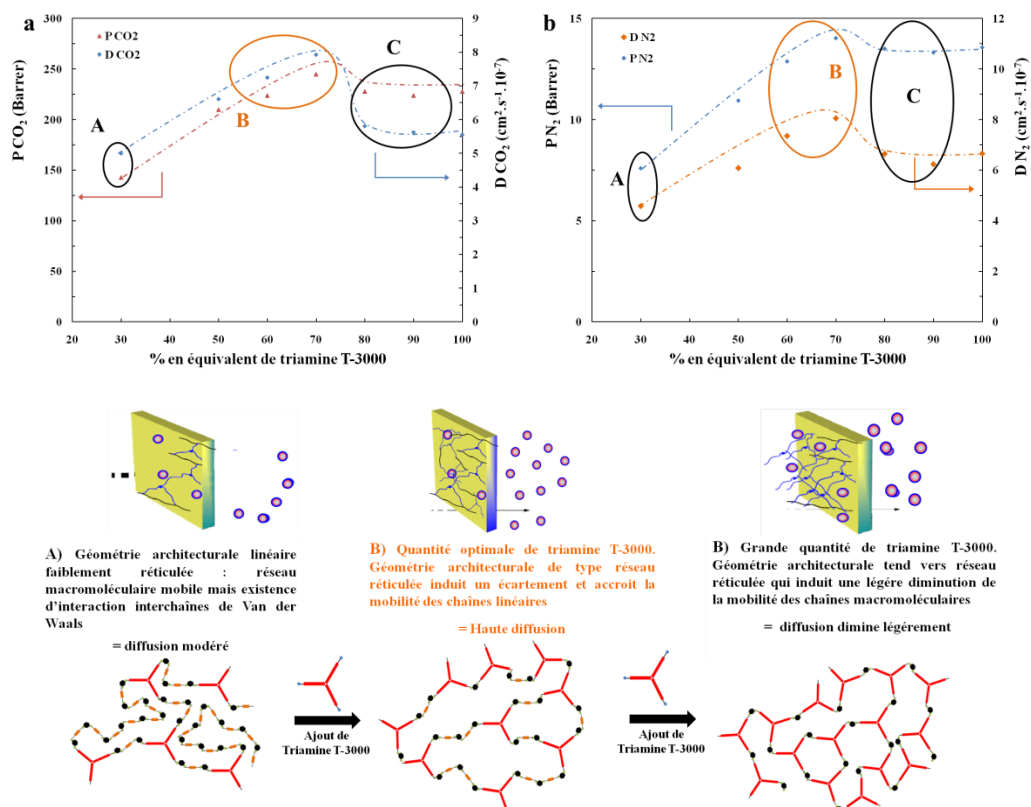
### Chapitre III

propylène. Il est connu que les gaz sont plus diffusifs dans des systèmes macromoléculaires formés d'oxyde de propylène. Cependant, lorsque le système est composé à 100 % de triamine T-3000, c'est-à-dire en totalité d'unités monomériques d'oxyde de propylène, la diffusion et la perméabilité des gaz diminuent. Ceci indique clairement que le transport de gaz évolue dans le même sens que l'évolution de la géométrie architecturale du système macromoléculaire.

L'ajout de triamine T-3000 (entre 30 et 70 % en équivalent) modifie la géométrie architecturale du système macromoléculaire, en écartant les chaînes de polyTHF. Celui-ci passe d'un système à architecture linéaire formé de chaînes courtes et assez mobiles à un système à architecture espacée.

Mais à partir de 80 % en triamine T-3000, la  $T_g$  et la FFV n'évolue plus. Ceci traduit le fait qu'il n'y a plus de variation de la mobilité des chaînes du système. L'architecture ne subit plus de modification au niveau géométrique et reste sous forme d'un réseau macromoléculaire faiblement réticulé et de forme linéaire à chaînes longues.

Au final, on peut conclure que l'évolution de la géométrie architecturale du réseau macromoléculaire est différente pour cette série, par rapport à ce que l'on a pu observer pour la série C3. Ici, l'ajout de la triamine T-3000 n'a pas d'effet négatif sur la perméabilité des gaz. Bien au contraire, on observe une augmentation de leur perméabilité en fonction du pourcentage en triamine T-3000, et ce, quelque soit le gaz (**Figure 53**).



**Figure 53:** a) évolution de la perméabilité (♦) et de la diffusion (■) du CO<sub>2</sub> en fonction du pourcentage en triamine T-3000 des systèmes macromoléculaires de la série C2, b) évolution de la perméabilité (♦) et de la diffusion (■) du N<sub>2</sub> en fonction du pourcentage en triamine T-3000 des systèmes macromoléculaires de la série C2

On aurait pu penser qu'avec la chaîne linéaire de polyTHF, qui est la plus courte pour cette série par rapport celle de la série C1, le système aurait pu établir une géométrie architecturale plus fine avec une meilleure résolution dans l'espacement des chaînes linéaires. Cependant, la variation de la constitution en macromonomère des systèmes macromoléculaires amène une évolution de la

## Chapitre III

géométrie architecturale qui n'est pas bénéfique au transport de gaz car elle diminue la diffusion des gaz au sein du réseau macromoléculaire et donc leur perméabilité (**Figures 53**).

### III. 4. Conclusions sur les transports de gaz

Les tests de perméation de gaz des séries C1, C2 et C3 nous ont permis de révéler la variation de la géométrie architecturale des systèmes macromoléculaires en fonction de l'augmentation du pourcentage en équivalent de la triamine.

Nous avons remarqué que l'ordre des perméabilités des gaz respecte l'ordre des valeurs de température critique des gaz. Plus celui-ci possède une température critique élevée, et plus sa perméabilité est élevée. Ce comportement est typique d'un matériau membranaire à base de macromolécules à l'état caoutchoutique. Pour la diffusion, on a observé que l'ordre des diffusions respecte l'ordre des valeurs de volume critique des gaz. Plus celui-ci possède un volume critique petit, et plus sa diffusion est importante. Cependant, cet ordre est vrai lorsque le dioxyde de carbone ne possède pas ou peu d'interactions avec la matrice macromoléculaire, c'est-à-dire jusqu'à 40 et 10 % en triamine T-440 respectivement pour la série C1 et la série C3, et 70 % en triamine T-3000 pour la série C2. Passé ces pourcentages en triamine, on observe que ces interactions augmentent et les ordres des perméabilités et des diffusions des gaz ne respectent plus les valeurs des températures et volumes critiques. Toutefois, si on ne considère que les gaz peu ou pas polaires, c'est-à-dire l'oxygène, l'azote et le méthane, on remarque que les ordres sont respectés et ce, quelque soit le pourcentage en triamine pour les trois séries.

Nous avons remarqué aussi que l'évolution de la perméabilité des gaz est directement reliée à l'évolution de leurs coefficients de diffusion.

Pour comprendre cette évolution de la diffusion en fonction du pourcentage en équivalent de triamine, nous avons observé que la température de transition vitreuse ainsi que la fraction de volume libre des systèmes macromoléculaires évoluaient en fonction du pourcentage en triamine. Nous nous sommes aperçus que la diffusion des gaz suivait la même évolution que celle de la mobilité des chaînes du système macromoléculaire. Ceci nous a permis de confirmer que l'ajout de triamine modifiait la géométrie architecturale du système macromoléculaire et que c'est celle-ci qui conditionne la mobilité des chaînes et donc la diffusion des gaz. On note tout de même que cette géométrie architecturale évolue de façon différente selon la géométrie et la longueur, ainsi que la composition en précurseurs macromoléculaires du système macromoléculaire.

L'ordre des coefficients de solubilité des gaz, déduit des résultats de perméabilité et de diffusion, indique qu'il respecte l'ordre des températures critiques des gaz. Plus celui-ci possède une température critique élevée, plus sa solubilité est importante. On remarque que pour les gaz peu ou pas polaires, les solubilités au sein des matrices macromoléculaires ne varient quasiment pas. Celles-ci restent constantes en fonction de l'augmentation du pourcentage en triamine. Ceci est vrai pour l'oxygène et l'azote. Pour le méthane, on observe que sa solubilité augmente légèrement lorsque le pourcentage en triamine T-440 augmente dans la série C3, alors que pour la série C1 et C2, sa valeur est considérée comme constante. Pour le dioxyde de carbone, la valeur de solubilité reste constante jusqu'à 40 et 30 % en triamine T-440 respectivement pour la série C1 et C3. Passés ces pourcentages, la solubilité augmente de manière exponentielle avec l'ajout de triamine T-440. Pour la série C2, on observe une légère augmentation de la solubilité du dioxyde de carbone lorsque le pourcentage en triamine T-3000 dépasse les 70 % en équivalent. L'augmentation de la solubilité du dioxyde de carbone au sein de la matrice macromoléculaire

### Chapitre III

signifie que celui-ci crée de fortes interactions avec la matrice. Du coup, ces interactions vont ralentir sa diffusion. Donc, on peut dire que ces interactions marquent l'arrêt de l'augmentation de la diffusion du CO<sub>2</sub>.

Au final, on peut conclure que la géométrie architecturale est optimum pour la perméation de gaz lorsque les blocs de construction du système sont de tailles différentes.

Pour que l'étude des propriétés de transport des gaz au sein des systèmes macromoléculaires des séries C1, C2 et C3 soit complète, nous allons observer leur performance en ce qui concerne la perméabilité (appelée aussi sélectivité idéale).

## IV. Sélectivité et performance des systèmes macromoléculaires

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux propriétés perméatives des membranes dynamères vis-à-vis des couples de gaz qui font l'objet d'études dans le cadre de la séparation du dioxyde de carbone dans les centrales thermiques. C'est le cas pour la perméabilité des couples CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> pour la technologie de postcombustion, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> pour la technologie de précombustion, et O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> pour la technologie d'oxycombustion. La perméabilité du CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> concerne la purification du gaz naturel.

### IV. 1. Sélectivités idéales

La sélectivité des couples de gaz correspond au rapport de leur perméabilité :  $S = P_a/P_b$  avec P<sub>a</sub> le gaz le plus perméable. Dans notre cas, les sélectivités sont dites idéales quand nous sommes dans des conditions où l'on ne travaille pas avec des mélanges de gaz. Les valeurs de sélectivité des couples de gaz énoncés se trouvent en **annexe H** de ce manuscrit (**Figure 54**).

#### IV. 1. Cas des couples CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>

Les sélectivités idéales des couples de gaz CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> sont supérieures à 1 pour les membranes dynamères des séries C1 et C3 ayant des pourcentages de triamine T-440 compris entre 10 et 80 %. Toutefois, on remarque que, plus le pourcentage en triamine T-440 augmente, plus le dioxyde de carbone interagit avec la matrice. Ceci engendre une diminution des sélectivités idéales de ces deux couples de gaz. Lorsque le pourcentage en triamine T-440 dépasse les 80 %, le dioxyde de carbone possède de trop fortes interactions avec la matrice macromoléculaire et les sélectivités idéales des couples de gaz deviennent inférieures à 1.

Pour le cas où les valeurs de sélectivités idéales de CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> sont supérieures à 1, celles-ci se font par différence de solubilité. Cette différence de solubilité augmente lorsque la solubilité du dioxyde de carbone augmente et vient du fait que ce gaz possède une température critique plus élevée (304 K) que l'azote (126 K) et l'hydrogène (33 K), donc il est plus soluble (**Figure 54**). On remarque que la différence de diffusion est inférieure à 1 pour ces deux couples de gaz (**Figure 54**). Ceci est logique vu que le dioxyde de carbone possède le volume critique le plus élevé (91,9 cm<sup>3</sup>/mol) par rapport à l'azote (89,3cm<sup>3</sup>/mol) et l'hydrogène (64,9 cm<sup>3</sup>/mol).

### Chapitre III

% Triamine	S CO <sub>2</sub> / S N <sub>2</sub>			D CO <sub>2</sub> / D N <sub>2</sub>			P CO <sub>2</sub> / P N <sub>2</sub>		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
10	31,3		36,0	0,78		0,76	24,2		27,3
20	24,6		29,7	0,96		0,74	23,8		22,1
30	27,7	27,4	29,4	0,91	0,87	0,82	25,4	23,5	24,6
40	30,3		76,8	0,84		0,28	23,6		21,3
50	51,1	27,6	133,9	0,43	0,87	0,12	21,9	24,0	15,9
60	105,3	28,7	195,7	0,17	0,79	0,14	18,0	21,7	12,3
70	297,5	29,5	422,8	0,05	0,79	0,02	15,2	21,8	10,0
80	464,2	30,2	604,5	0,03	0,70	0,02	11,8	21,1	2,6
90	569,1	28,9		0,0006	0,72		0,3	21,0	
100	671,6	31,4	671,6	0,0006	0,67	0,0006	0,4	21,0	0,4

% Triamine	S CO <sub>2</sub> / S H <sub>2</sub>			D CO <sub>2</sub> / D H <sub>2</sub>			P CO <sub>2</sub> / P H <sub>2</sub>		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
10	44,7		39,3	0,10		0,07			2,8
20	36,2		40,3	0,11		0,04	4,1		1,8
30	38,8	37,1	44,4	0,12	0,12	0,05	4,2	7,4	2,3
40	43,5		121,8	0,09		0,01	4,0		1,7
50	77,8	37,7	219,0	0,04	0,14	0,01	3,4	8,2	1,3
60	168,3	33,2	328,1	0,02	0,14	0,01	2,8	7,3	0,9
70	516,3	41,6	600,4	0,0049	0,11	0,0013	2,7	7,8	0,8
80	742,1	40,1	833,1	0,0023	0,13	0,0006	1,7	7,3	0,1
90	901,2	41,7		0,00003	0,11		0,0	7,2	
100	1063,2	48,6	1063,2	0,00002	0,09	0,00002	0,0	7,2	0,0

**Figure 54:** Sélectivité par solubilité, sélectivité par diffusion, et sélectivité par perméabilité en fonction du pourcentage en triamine des couples : dioxyde de carbone / azote et dioxyde de carbone / hydrogène

Pour les membranes dynamères de la série C2, les sélectivités idéales sont supérieures à 1 quelque soit le pourcentage en triamine T-3000. On observe une faible diminution de ces valeurs lorsque le pourcentage en triamine T-3000 augmente. Les sélectivités idéales des couples de gaz CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> sont réalisées par différence de solubilité. Lorsque le pourcentage en triamine T-3000 augmente de 30 à 100 %, la différence de solubilité reste supérieure à 1 et augmente, tandis que la différence de diffusion reste inférieure à 1 et diminue.

#### IV. 1. 2. Cas du couple CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub>

L'étude des sélectivités idéales du couple de gaz CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> donnent les mêmes conclusions que pour les couples CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>. Elles sont supérieures à 1 pour les membranes dynamères des séries C1 et C3 ayant des pourcentages de triamine T-440 compris entre 10 et 80 %.

% Triamine	S CO <sub>2</sub> / D CH <sub>4</sub>			D CO <sub>2</sub> / D CH <sub>4</sub>			P CO <sub>2</sub> / P CH <sub>4</sub>		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
10	7,6		6,1	1,21		1,49	8,9		9,1
20	5,7		9,3	1,41		0,92	8,0		8,6
30	5,5	5,8	9,8	1,41	1,25	1,00	7,5	4,2	9,7
40	6,5		20,3	1,32		0,40	7,4		8,0
50	11,6	6,4	34,6	0,64	1,34	0,17	7,8	5,1	5,9
60	24,7	6,1	47,7	0,29	1,18	0,23	6,9	4,6	4,9
70	64,1	6,3	99,5	0,09	1,23	0,04	6,3	4,5	3,8
80	97,9	7,8	120,9	0,05	0,94	0,03	5,0	5,1	0,9
90	117,5	7,5		0,0011	0,95		0,1	4,6	
100	144,5	7,8	126,5	0,0011	0,92	0,0011	0,2	4,4	0,2

**Figure 55:** Sélectivité par solubilité, sélectivité par diffusion, et sélectivité par perméabilité en fonction du pourcentage en triamine du couple : dioxyde de carbone / méthane

Pour le cas où les valeurs de sélectivités idéales de CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> sont supérieures à 1, celles-ci reposent sur la différence de solubilité. Cette différence de solubilité augmente lorsque la solubilité du dioxyde de carbone augmente et vient du fait que ce gaz (304 K) possède une température critique plus élevée que le méthane (191 K), donc il est plus soluble (**Figure 55**).

En ce qui concerne la différence de diffusion, on remarque que celle-ci est supérieure à 1 pour des pourcentages en triamine T-440 compris entre 10 et 40 %. Ce résultat est en accord avec le

### Chapitre III

fait que le dioxyde de carbone ( $89,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) possède un volume critique inférieur à celui du méthane ( $98 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ). Passé ce pourcentage, cette différence devient inférieure à 1 (**Figure 55**). Ce phénomène s'explique par le fait qu'à partir de ce pourcentage, le dioxyde de carbone va fortement interagir avec la matrice macromoléculaire et va diminuer sa diffusion.

Pour les membranes dynamères de la série C2, les sélectivités idéales sont supérieures à 1 quelque soit le pourcentage en triamine T-3000. On observe que ces valeurs restent du même ordre de grandeur lorsque le pourcentage en triamine T-3000 augmente (**Figure 55**). Les sélectivités idéales du couple de gaz  $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$  reposent sur la différence de solubilité. Lorsque le pourcentage en triamine T-3000 augmente de 30 à 100 %, la différence de solubilité est supérieure à 1 et augmente. Pour la différence de diffusion, on observe qu'entre 30 et 70 % en triamine T-3000, celle-ci est supérieure à 1 (**Figure 55**). Ce résultat est en accord avec le fait que le dioxyde de carbone ( $91,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) possède un volume critique inférieur à celui du méthane ( $98 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ). A partir de 80 % en triamine, la différence de diffusion devient inférieure à 1. Comme nous l'avons dit pour les séries C1 et C3, ce phénomène s'explique par le fait qu'à partir de ce pourcentage, le dioxyde de carbone va fortement interagir avec la matrice macromoléculaire et va diminuer sa diffusion.

#### IV. 1. 3. Cas du couple $\text{O}_2 / \text{N}_2$

Les valeurs des sélectivités idéales du couple de gaz  $\text{O}_2 / \text{N}_2$  sont supérieures à 1 pour les trois séries de systèmes macromoléculaires et ce, quelque soit le pourcentage en triamine (**Figure 56**). Les sélectivités idéales du couple de gaz  $\text{O}_2 / \text{N}_2$  reposent sur la combinaison de la différence de solubilité et de la différence de diffusion. Celles-ci sont supérieures à 1 quelque soit le pourcentage en triamine des membranes dynamères des trois séries (**Figure 56**). L'oxygène possède un volume critique ( $73,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) plus petit que celui de l'azote ( $89,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) et une température critique (155 K) plus grande que l'azote (126 K). Donc, l'oxygène possède une meilleure solubilité et une meilleure diffusion dans les membranes dynamères des trois séries.

% Triamine	$S_{\text{O}_2} / S_{\text{N}_2}$			$D_{\text{O}_2} / D_{\text{N}_2}$			$P_{\text{O}_2} / P_{\text{N}_2}$		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
10	2,3		2,4	1,2		1,3	3,1		3,1
20	1,8		2,0	1,6		1,7	2,8		3,4
30	2,0		2,0	1,4	1,3	1,6	2,8	2,6	3,2
40	2,3	1,9	2,0	1,3		1,6	2,7		3,3
50	2,0	1,9	1,9	1,4	1,2	1,7	2,7	2,2	3,2
60	2,1	2,4	2,1	1,3	1,1	1,5	2,6	2,6	3,2
70	2,0	2,4	1,8	1,3	1,1	1,5	2,6	2,5	2,7
80	2,1	2,1	2,0	1,3	1,1	1,4	2,6	2,2	2,7
90	2,0	2,0		1,5	1,2		3,1	2,4	
100	1,7	2,0	1,7	1,9	1,2	1,9	3,3	2,6	3,3

**Figure 56:** Sélectivité par solubilité, sélectivité par diffusion, et sélectivité par perméabilité en fonction du pourcentage en triamine du couple : oxygène / azote

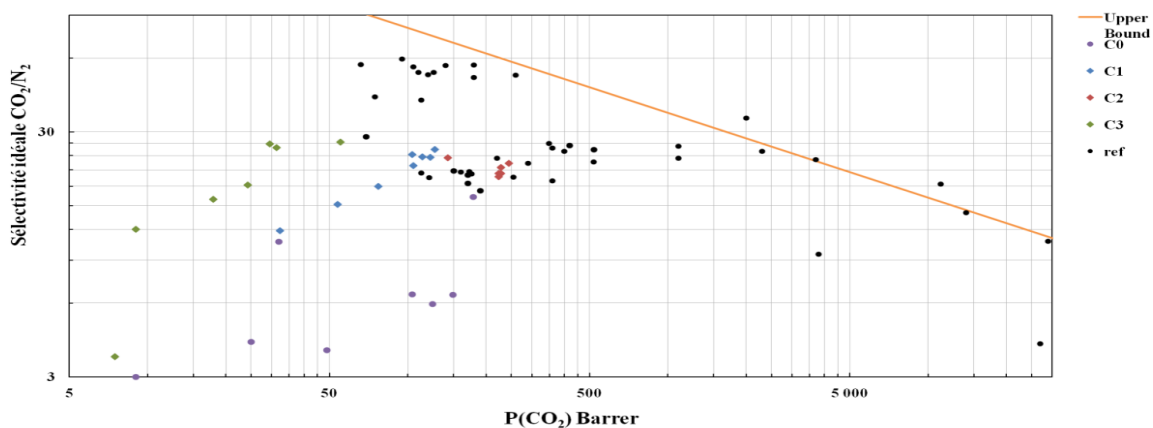
Au final, pour ces quatre couples de gaz, on remarque que les sélectivités idéales sont principalement dues à la différence de solubilité. Pour les couples de gaz qui impliquent le dioxyde de carbone, plus celui-ci va créer des interactions avec la matrice macromoléculaire, plus sa diffusion va être ralentie. Par cet effet, la différence de diffusion chute drastiquement et entraîne une diminution des valeurs de sélectivités idéales.

## IV. 2. Performances des membranes dynamères en termes de transport et de séparation de gaz

Pour évaluer les performances de perméabilités et de sélectivités des membranes dynamères des trois séries, nous avons utilisés les diagrammes de Robeson. Dans ces diagrammes, les valeurs de perméabilité du gaz le plus perméable sont placées en abscisse et les valeurs de sélectivités sont placées en ordonnée. Nous avons placé les points relatifs du couple CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (**Figure 57**), du couple CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (**Figure 58**) et du couple CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (**Figure 59**) en fonction de la perméabilité au dioxyde de carbone, ainsi que les sélectivités du couple O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (**Figure 60**) en fonction de la perméabilité à l'oxygène.

Les points de couleurs représentent les différentes valeurs de sélectivités du couple de gaz considérés en fonction du gaz le plus perméable pour les différents systèmes macromoléculaires. Les points noirs représentent la sélectivité du couple de gaz considérés en fonction du gaz le plus perméable de divers systèmes macromoléculaires de la littérature. Ces valeurs sont reportées dans le tableau à la fin de cette partie. Les droites de couleurs représentent les limites supérieures de Robeson de 1991 [31] (en bleu) et de 2008 [52] (en orange). Pour le cas de la séparation du dioxyde de carbone de l'hydrogène, la limite supérieur de Robeson est représentée par le trait de couleur orange, et est dessiné en suivant la figure se trouvant dans la référence [47]. Il est couramment admis que les points situés au-dessus de la courbe de Robeson [31,52] représentent des polymères intéressant dans le domaine de la séparation gazeuse.

En comparant les résultats des membranes dynamères des quatre séries avec ceux relevés dans la littérature (valeurs données dans le **Tableau 4**), on constate qu'en fonction de la géométrie du système macromoléculaire, nous pouvons couvrir une large gamme de perméabilités. Ces valeurs de sélectivités en fonction de la perméabilité des gaz se retrouvent dans la moyenne par rapport aux résultats pris dans la littérature (points noir). Les résultats de la série C0 ont juste été intégrés dans les diagrammes pour révéler leurs performances ont plus faibles que les trois autres séries, ainsi que ceux de la littérature.



**Figure 57:** performances des membranes dynamères des séries C0 (●), C1 (◆), C2 (◆) et C3 (◆)



### Chapitre III

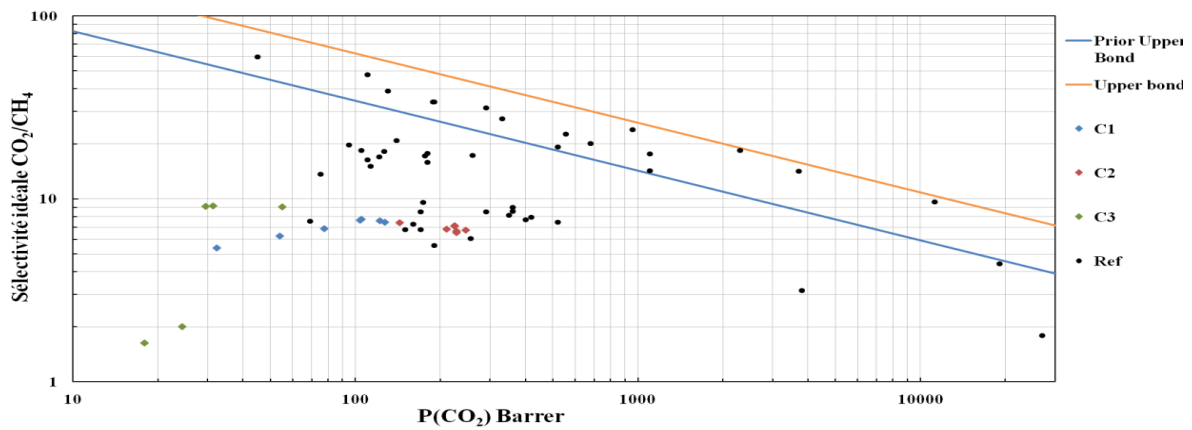


Figure 58: performances des membranes dynamères des séries C0 (●), C1 (◆), C2 (◆) et C3 (◆)

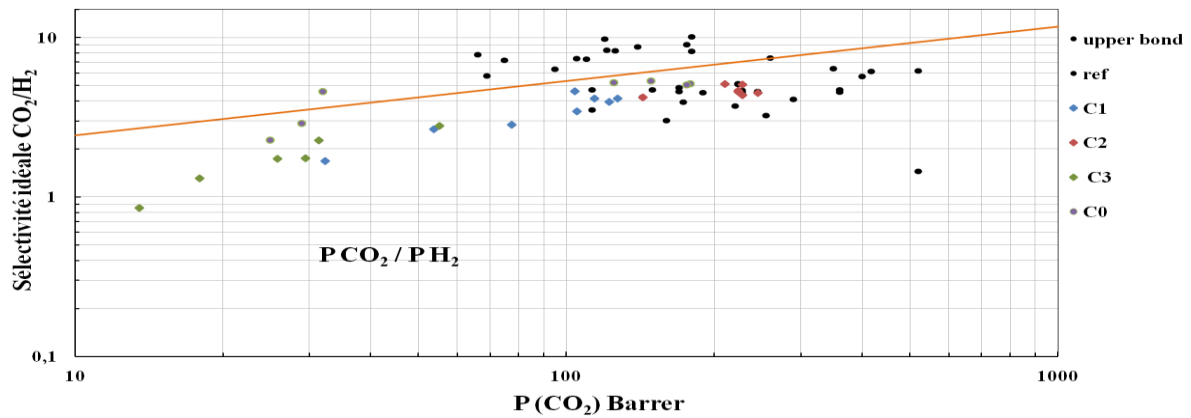


Figure 59: performances des membranes dynamères des séries C0 (●), C1 (◆), C2 (◆) et C3 (◆)

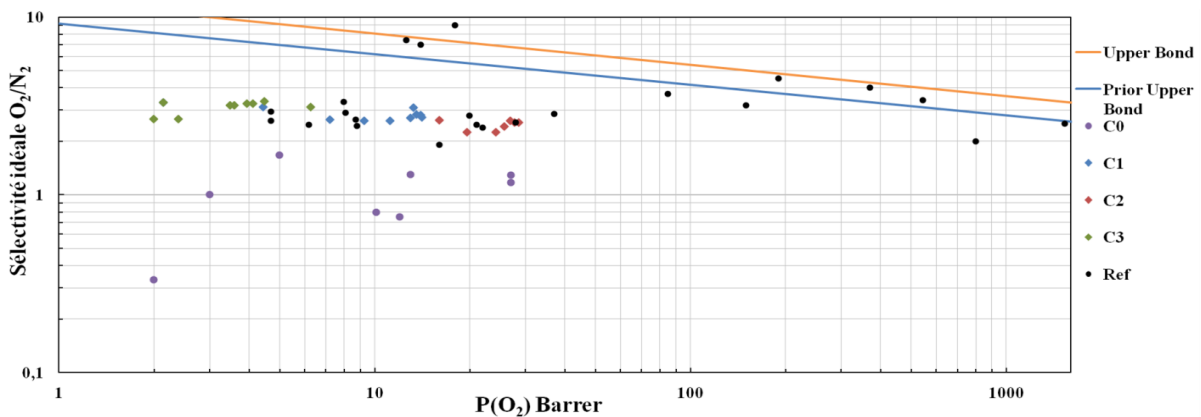


Figure 60: performances des membranes dynamères des séries C0 (●), C1 (◆), C2 (◆) et C3 (◆)

Nous remarquons que les performances de séparation du dioxyde de carbone par rapport à l'azote, l'hydrogène et le méthane, et de séparation de l'oxygène par rapport à l'azote par ces trois séries de systèmes macromoléculaires sont assez proches des résultats trouvés dans la littérature. Les meilleurs résultats sont trouvés pour les membranes dynamères de la série C2. Ils sont assez regroupés et sont dans la moyenne haute. Pour les séries C1 et C3, on remarque que les performances des membranes dynamères diminuent avec l'augmentation du pourcentage en triamine T-440. Les membranes dynamères de la série C1 possèdent de meilleures performances que ceux de la série C3.

De manière générale on observe que plus la perméabilité diminue, et plus la sélectivité augmente, et ceux pour les couples de gaz  $\text{CO}_2 / \text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$  et  $\text{O}_2 / \text{N}_2$ . Cependant, ce phénomène est faible en termes de variation. Pour le couple de gaz  $\text{CO}_2 / \text{H}_2$  où on observe l'effet

### Chapitre III

inverse. C'est-à-dire que lorsque la perméabilité augmente, la sélectivité augmente. Ici, ce phénomène est clairement visible.

**Tableau 4:** donnée des résultats de perméabilités de gaz et de sélectivités de couple de gaz trouvées dans la littérature.

	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Référence
PEGDMA/SIGMA	95	15	4,8	4,7	1,6		6,3	19,8	20,2	59,4	2,9	[48]
	113	24	7,5	8,1	2,8		4,7	15,1	14,0	40,4	2,9	
	173	44	18	16	8,4		3,9	9,6	10,8	20,6	1,9	
	255	79	42	37	13		3,2	6,1	6,9	19,6	2,8	
PPO PTMO <sub>2000</sub> PTMO <sub>2000</sub> PTMO-PEO PEO	190	42	34	28	11		4,5	5,6	6,8	17,3	2,5	[41]
	170	37	25	22	9,2		4,6	6,8	7,7	18,5	2,4	
	170	35	20	21	8,5		4,9	8,5	8,1	20,0	2,5	
	150	32	22	20	7,2		4,7	6,8	7,5	20,8	2,8	
	69	12	9,1	8	2,4		5,8	7,6	8,6	28,8	3,3	
80PTMEO/PA12 53PTMEO/PA12 55PEO/PA12 57PEO/PA6	221	59,7			9,4		3,7			23,4		[42]
	113	32,3			5,5		3,5			20,4		
	120	12,2			2,3		9,8			51,4		
	66	8,5			1,2		7,8			56,4		
XLPPGDA/PPGMEA	160	53	22		7,8		3,0	7,3		20,5		[9]
	290	71	34		13		4,1	8,5		22,3		
	360	77	42		19		4,7	8,6		18,9		
	360	79	40		14		4,6	9,0		25,7		
XLPEGA80	110	1,5	6,7		2,1		73,3	16,4		52,4		[9]
PDMS	3800	890	1200	800	400		4,3	3,2	4,8	9,5	2,0	[14]
PIM-PI1 PIM-PI3 PIM-PI8	1100	530	77	150	47		2,1	14,3	7,3	23,4	3,2	[49]
	520	360	27	85	23		1,4	19,3	6,1	22,6	3,7	
	3700	1600	260	545	160		2,3	14,2	6,8	23,1	3,4	
PIM-1	11200	3300	1160	1530	610		3,4	9,7	7,3	18,4	2,5	[30]
PTMSP	27000	15000	15000	9000	6600		1,8	1,8	3,0	4,1	1,4	[50]
PEO <sub>1000</sub> -TΦT PEO <sub>1500</sub> -TΦT PEO <sub>2000</sub> -TΦT PEO <sub>4000</sub> -TΦT	105	14,2	5,7		1,9		7,4	18,4		55,3		[12]
	126	15,3	6,9		2,4		8,2	18,3		52,5		
	418	68,3	52,4		15,8		6,1	8,0		26,5		
	520	84,3	69,5		20,5		6,2	7,5		25,4		
PPO <sub>2000</sub> /PEO <sub>2000</sub>	400	70	52		16		5,7	7,7		25,0		[12]
	350	55	43		13		6,4	8,1		26,9		
	260	35	15		5,1		7,4	17,3		51,0		
	180	22	10,1		3,2		8,2	17,8		56,3		
	140	16	6,7		2,5		8,8	20,9		56,0		
PEO <sub>1000</sub> -T6T6T PEO <sub>2000</sub> -T6T6T (PEO <sub>2000</sub> /T) <sub>2000</sub> -T6T6T (PEO <sub>4000</sub> /T) <sub>2000</sub> -T6T6T	75	10,4	5,5	4,7	1,8		7,2	13,6	16,0	41,7	2,6	[51]
	180	17,9	11,3	8,8	3,6		10,1	15,9	20,5	50,0	2,4	
	121	14,6	7,1	6,2	2,5		8,3	17,0	19,5	48,4	2,5	
	176	19,6	10,2	8,7	3,3		9,0	17,3	20,2	53,3	2,6	

# Conclusion

Les tests de perméation de gaz nous ont permis de mettre en avant une modulation de la géométrie architecturale du système macromoléculaire en fonction de la géométrie, de la taille et de la composition en macromonomères. Nous avons constaté que pour la série C1, lorsque le pourcentage en triamine T-440 augmente jusqu'à 30 %, il induit une évolution géométrique de l'architecture qui a un effet positif sur la diffusion et la perméabilité de gaz. Passé ce pourcentage, la géométrie du système tend vers un réseau réticulé qui induit un effet négatif sur la diffusion et sur la perméabilité.

Pour la série C3, l'ajout de triamine T-440 n'a pas d'effet positif sur la diffusion et la perméabilité des gaz. Bien au contraire, son ajout induit le système vers une géométrie réticulée qui s'amplifie au fur et à mesure que le pourcentage en triamine T-440 augmente. Ici, c'est la longueur de la chaîne linéaire de polyTHF qui est responsable de cette évolution. En effet, la différence entre les systèmes macromoléculaires de la série C1 et C3 provient de la longueur de la chaîne linéaire de polyTHF. Lorsque l'on passe d'une chaîne longue (polyTHF-1100) à une chaîne courte (polyTHF-350), ceci induit la géométrie du système vers un réseau réticulé compact qui perd en flexibilité.

Pour la série C2, nous avons gardé le macromonomère linéaire à chaîne courte (polyTHF-350). Nous avons remplacé le macromonomère de forme étoilée à chaînes courtes (triamine T-440) par le macromonomère de forme étoilée à chaînes longues (triamine T-3000). Ici, nous avons observé que lorsque le pourcentage en triamine T-3000 augmente jusqu'à 70 %, il induit une évolution de la géométrie architecturale qui a un effet positif sur la diffusion et la perméabilité des gaz. Passé ce pourcentage, la géométrie du système tend vers un réseau où le taux de réticulation est plus important, ce qui diminue la flexibilité des chaînes. Cependant, l'effet négatif sur la diffusion et la perméabilité des gaz est faible en amplitude, donc cela reste léger.

## Bibliographie :

- [1] High-temperature membranes in power generation with CO<sub>2</sub> capture, R. Bredesen, K. Jordal, O. Bolland, *Chemical Engineering and Processing*, 2004, 43, 1129-1158
- [2] Materials for separation membranes in hydrogen and oxygen production and future power generation, J. W. Phair, S. P. S. Badwal, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2006, 7, 792-805
- [3] Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review, S. Yun, S. T. Oyama, *Journal of Membrane Science*, 2011, 375, 28-45.
- [4] Synthesis and oxygen permeation properties of ceramic-metal dual-phase membranes, J. Kim, Y.S. Lin, *Journal of Membrane Science*, 2000, 167, 123-133
- [5] Oxygen Permeation Through Perovskite-Type Oxides, Y. Teraoka, H. M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe, *Chemistry Letters*, 1985, 11, 1743-1746
- [6] Perovskite hollow-fiber membranes for the production of oxygen-enriched air, H. Wang, S. Werth, T. Schiestel, J. Caro, *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44, 6906-6909
- [7] Investigation of the permeation behavior and stability of a Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen membrane, Z.P. Shao, W.S. Yang, Y. Cong, H. Dong, J.H. Tong, G.X. Xiong, *Journal of Membrane Science*, 2000, 172, 177-188
- [8] Materials selection guidelines for membranes that remove CO<sub>2</sub> from gas mixtures, H. Lin, B. D. Freeman, *Journal of Molecular Structure*, 2005, 739, 57-74
- [9] Relation between network structure and gas transport in crosslinked poly(propylene glycol diacrylate), R. D. Raharjo, H. Lin, D. F. Sanders, B. D. Freeman, S. Kalakkunnath, D. S. Kalika, *Journal of Membrane Science*, 2006, 203, 253-265
- [10] The effect of crosslinking on gas permeability in crosslinked poly(ethylene glycol diacrylate), H. Lin, T. Kai, B.D. Freeman, S. Kalakkunnath, D.S. Kalika, *Macromolecules*, 2005, 38, 8381-8393
- [11] Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide), H. Lin, B.D. Freeman, *Journal of Membrane Science*, 2004, 239, 105-117.
- [12] Tuning of mass transport properties in multi-block copolymers for CO<sub>2</sub> capture applications, S. R. Reijerkerk, A. Arun, R. J. Gaysmans, K. Nijmeijer, M. Wessling, *Journal of Membrane Science*, 2009, 359, 54-63
- [13] Highly hydrophobic, rubbery membranes for CO<sub>2</sub> capture and dehydration, S. R. Reijerkerk, R. Jordana, K. Nijmeijer, M. Wessling, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011, 5, 26-36
- [14] Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane), T. C. Merkel, V. I. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman, I. Pinnau, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2000, 38, 415-434
- [15] Poly(ethylene glycol) and poly(dimethyl siloxane): Combining their advantages into efficient CO<sub>2</sub> gas separation membranes, S. R. Reijerkerk, M. H. Knoef, K. Nijmeijer, M. Wessling, *Journal of Membrane Science*, 2010, 352, 126-135
- [16] Tailor-made Polymeric Membranes based on Segmented Block Copolymers for CO<sub>2</sub> Separation, A. Car, C. Stropnik, W. Yave, K.-V. Peinmann, *Advanced Functional Materials*, 2008, 18, 2815-2823
- [17] CO<sub>2</sub>-Philic Polymer Membrane with Extremely High Separation Performance, W. Yave, A. Car, S. S. Funari, S. P. Nunes, K.-V. Peinemann, *Macromolecules*, 2010, 43, 326-333
- [18] Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets, J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen, *Nano Letters*, 2008, 8, 2458-2462
- [19] Porous Graphene as the Ultimate Membrane for Gas Separation, D. Jiang, V. R. Cooper, S. Dai, *Nano Letters*, 2009, 9, 4019-4024
- [20] Rapid Transport of Gases in Carbon Nanotubes, A.I. Skoulidas, D. M. Ackerman, J. K. Johnson, D.S. Scholl, *Physical Review Letters*, 2002, 89, 185901-1,
- [21] Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Membranes, B. J. Hinds, N. Chopra, T. Rantell, R. Andrews, V. Gavalas, L. G. Bachas, *Science*, 2004, 303, 62-65
- [22] Mass transport Through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes, J. K. Holt, H. G. Park, Y. Wang, M. Staderman, A. B. Artyukhin, C. P. Grigoropoulos, A. Noy, O. Bakajin, *Science*, 2006, 312, 1034-1037

### Chapitre III

- [24] Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity, P. M. Budd, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, B. S. Ghanem, K. J. Reynolds, N. B. McKeown, D. Fritsch, *Journal of Membrane Science*, **2005**, 251, 263-269
- [25] Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs): Bridging the Void between Microporous and Polymeric Materials, N. B. McKeown, P. M. Budd, K. J. Msayib, B. S. Ghanem, H. J. Kingston, C. E. Tattershall, S. Makhseed, K. J. Reynolds, D. Fritsch, *Chemistry A European Journal*, **2005**, 11, 2610-2620
- [26] Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials, P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, *Chemical Communications*, **2004**, 230-231
- [27] Towards polymer-based hydrogen storage materials: engineering ultramicroporous cavities within polymers of intrinsic microporosity, N.B. McKeown, B. Gahnem, K. Msayib, P.M. Budd, C. Tattershall, K. Mahmood, S. Tan, D. Brook, H.W. Langmi, A. Walton, *Angewandte Chemie International Edition*, **2006**, 45, 1804-1807
- [28] Linear high molecular weight ladder polymer via fast polycondensation of 5,5',6,6'-tetrahydroxy-3,3',3'-tetramethylspirobisindane with 1,4-dicyanotetrafluorobenzene, N. Du, J. Song, G.P. Robertson, I. Pinnau, M.D. Guiver, *Macromolecular. Rapid Communications*, **2008**, 29, 783-788
- [29] Pure- and mixed-gas permeation properties of a microporous spirobisindane-based ladder polymer (PIM-1), S. Thomas, I. Pinnau, N. Du, M. D. Guiver, *Journal of Membrane Science*, **2009**, 333, 125-131
- [30] Gas permeation parameters and other physicochemical properties of a polymer of intrinsic microporosity: Polybenzodioxane PIM-1, P. M. Budd, N. B. McKeown, B. S. Ghanem, K. J. Msayib, D. Fritsch, L. Starannikova, N. Belov, O. Sanfirova, Y. Yampolskii, V. Shantarovich, *Journal of Membrane Science*, **2008**, 325, 851-860
- [31] Correlation of separation factor versus permeability for polymeric Membranes, L. M. Robeson, *Journal of Membrane Science*, **1991**, 62, 165
- [32] Data base "Gas separation parameters of glassy polymers", Institute of Petrochemical Synthesis, No. 3585, Informregistr, **1998**.
- [33] Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO<sub>2</sub> separation, H. B. Park, S. H. Han, C. H. Jung, Y. M. Lee, A. J. Hill, *Journal of Membrane Science*, **2010**, 359, 11-24
- [34] Polymers with Cavities Tuned for Fast Selective Transport of Small Molecules and Ions, H. B. Park, C. H. Jung, Y. M. Lee, A. J. Hill, S. J. Pas, S. T. Mudie, E. V. Wagner, B. D. Freeman, D. J. Cookson, *Science*, **2007**, 318, 254-258
- [35] Pebax® / polyethylene glycol blend thin film composite membranes for CO<sub>2</sub> separation: Performance with mixed gases, *Separation and Purification Technology*, **2008**, 62, 110-117.
- [36] J. H. Petropoulos, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, **1970**, A2, 8, 1797
- [37] J. Crank, G. S. Park, Methods of measurement. In the mathematics of diffusion, J. Crank, Ed., Oxford University Press: London, **1975**, 1-39.
- [38] The solution-diffusion model: a review, J.G. Wijmans, R.W. Baker, *Journal of Membrane Science*, **1995**, 107, 1-21.
- [39] V. T. Stannett, In Diffusion in Polymers; Crank, J. Park, G. S., Eds. ; Academic Press : New York, 1968, ; pp 41-73
- [40] Influence of chemical structure of short chain pendant groups on gas transport properties of cross-linked poly(ethylene oxide) copolymers, V. A. Kusuma, B. D. Freeman, M. A. Borns, D. S. Kalika. *Journal of Membrane Science*, **2009**, 327, 195-207
- [41] Gas permeation properties of poly(urethane-urea)s containing different polyethers, H. Lin, B. D. Freeman, O. M. Ekiner, *Journal of Membrane Science*, **2011**, 369, 49-58
- [42] Gas transport Properties of poly(ether-b-amide) Segmented Block Copolymers, V. I. Bondar, B. D. Freeman, I. Pinnau, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, **2000**, 38, 2051-2062
- [43] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves : Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, Inc, New York, NY, USA, 1974, pp. 593-724.
- [44] D. R. Reid, J. M. Prausntz, B. E. Poling, *The properties of Gases and Liquids*; McGraw Hill : New York, 1987.
- [45] The barrier properties of polyacrylonitrile, S. M. Allen, M. Fujii, V. Stannett, H. B. Hopfenberg, J. L. Williams, *Journal of Membrane Science*, **1977**, 2, 153-163

### Chapitre III

- [46] The effect of basic substituents on gas sorption and permeation in polysulfone, K. Ghosal, R.T. Chern, B.D. Freeman, W.H. Daly, I.I. Negulesco, *Macromolecules*, **1996**, 29, 4360–4369
- [47] Influence of chemical structure of short chain pendant groups on gas transport properties of cross-linked poly(ethylene oxide) copolymers, V. A. Kusuma, B. D. Freeman, M. A. Borns, D. S. Kalika, *Journal of Membrane Science*, 327, **2009**, 195-207.
- [48] Gas permeability of cross-linked poly(ethylene-oxide) based on poly(ethylene glycol) dimethacrylate and a miscible siloxane co-monomer, V. A. Kusuma, G. Gunawan, Z. P. Smith, B. D. Freeman, *Polymer*, **2010**, 51, 5734-5743.
- [49] High-performance membranes from polyimides with intrinsic microporosity, B. S. Ghanem, N. B. McKeown, P. M. Budd, J. D. Selbie, D. Fritsch, *Advanced Materials*, **2008**, 20, 2766-2771
- [50] Sorption and Transport of Hydrocarbon and Perfluorocarbon Gases in Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), T. C. Merkel, V. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2000**, 38, 273-296
- [51] CO<sub>2</sub> permeation properties of poly(ethylene oxide)-based segmented block copolymers, D. Husken, T. Visser, M. Wessling, R. J. Gaymans, *Journal of Membrane Science*, **2010**, 346, 194-201
- [52] The upper bound revisited, L. M. Robeson, *Journal of Membrane Science*, 2008, 320, 390-400



# Conclusion Générale et Perspectives

## Conclusion Générale

L'objet de ce travail est l'étude de nouvelles voies de synthèse de systèmes membranaires. Cette étude a permis de montrer les liens qui existent entre l'évolution de la géométrie architecturale d'un système macromoléculaire et l'évolution des propriétés de transport de gaz qui en découlent. La question centrale était de savoir s'il est possible de concevoir des systèmes macromoléculaires de géométrie architecturale variable en utilisant le concept de chimie dynamique constitutionnelle. Pour répondre à cette question, nous avons élaboré des systèmes macromoléculaires sous forme d'un réseau ayant une géométrie architecturale complexe à l'échelle nanométrique. Ces systèmes ont donné, après mise en forme, des films macromoléculaires fonctionnels aux propriétés semi-perméables modulables en fonction de la géométrie et de la taille des précurseurs macromoléculaires et de leur formulation.

Cette étude s'est déroulée en deux étapes complémentaires l'une de l'autre. La première étape est centrée sur le mode de synthèse des systèmes macromoléculaires élaborés. Ce mode de synthèse s'inspire du concept Bottom-Up, ou construction par le bas. Un des outils pour accéder à l'élaboration de systèmes moléculaires ou macromoléculaires fonctionnels est la chimie dynamique constitutionnelle (CDC). Par le biais de la CDC, nous avons formé par auto-assemblage des systèmes macromoléculaires dynamiques covalents avec création de liaisons imines réversibles. Grâce à cette réversibilité, la CDC est capable de modifier la constitution du système par échange de ses briques de construction, et permet d'accéder à une bibliothèque d'assemblage, dans laquelle les combinaisons possibles entre briques de construction sont quasi-illimitées. Ceci permet de générer de la diversité moléculaire. Toutefois, l'information moléculaire confère à la structure finale souhaitée une enthalpie libre de formation plus favorable que toutes les autres possibilités d'auto-assemblage. Ceci permet aux systèmes dynamiques de choisir l'état le plus stable « *par affinité constitutionnelle* ». Ce concept chimique apporte, *in fine*, une dimension évolutive et adaptative du système, à l'échelle nanométrique et au-delà. Dans notre cas, son application permet d'orienter les systèmes macromoléculaires vers le choix de la géométrie architecturale du réseau la plus stable et la mieux adaptée. En partant de ce principe, nous avons élaboré trois séries de systèmes macromoléculaires et nous avons observé que la géométrie architecturale des systèmes macromoléculaires est influencée par deux paramètres : le premier est la composition en macromonomères du système et le deuxième est la géométrie ainsi que la taille des précurseurs macromonomériques.

Diverses caractérisations physico-chimiques ont été pratiquées pour mettre en évidence l'influence de ces deux paramètres. Les analyses ATG ont indiqué la bonne stabilité thermique des systèmes macromoléculaires des trois séries. Les analyses DSC ont montré que les systèmes macromoléculaires élaborés étaient tous dans un état caoutchoutique. Cette analyse nous a permis d'observer une évolution de la température de transition vitreuse des systèmes en fonction du pourcentage en triamine. Ceci a mis en évidence une évolution de la mobilité des chaînes macromoléculaires, ainsi que de la fraction de volume libre et de leur densité. Ces observations sont conformes avec les résultats trouvés pour d'autres systèmes macromoléculaires de la littérature. La bonne connexion, par formation de liaisons imines, des précurseurs moléculaires et



## Conclusion Générale

macromoléculaires a été mise en évidence par analyse spectrale infrarouge et RMN du proton. L'évolution de la composition chimique a été mise en avant par les analyses spectrales infrarouge où certaines bandes de vibration diminuent et d'autres augmentent en intensité. Les analyses quantitatives par RMN du proton nous ont indiqué que la composition en précurseurs macromonomériques était homogène et respectait les pourcentages en équivalent des systèmes macromoléculaires. Cette analyse nous a permis d'établir que les systèmes macromoléculaires adoptaient une géométrie architecturale homogène et cohérente dans son ensemble.

La deuxième partie est centrée sur l'étude des propriétés de transport de gaz de petite taille. Nous sommes partis du principe que le transfert de gaz s'effectue selon la théorie du transport par solution-diffusion, qui est le mécanisme général de transport de gaz au sein d'une matrice macromoléculaire. Les coefficients de transport ont été déterminés par la méthode du temps de retard, à 30 °C et avec une différence de pression entre l'amont et l'aval de 300 mbar. Ces conditions ont été choisies pour se placer dans les conditions d'un transport diffusif de type Fickien (indépendant de la pression) et afin que la solubilité du gaz respecte la loi de Henry (indépendante de la pression). Dans ces conditions, le transfert de gaz n'est pas ou peu influencé par la pression du gaz. Cette méthode nous donne le coefficient de perméabilité, ainsi que le coefficient de diffusion du gaz à travers le système macromoléculaire. Le coefficient de solubilité est déduit des deux coefficients précédents.

Pour chaque série de systèmes macromoléculaires, nous avons démontré que l'évolution des valeurs de perméabilité de chaque gaz était conditionnée par l'évolution des valeurs de leurs coefficients de diffusion et que la variation des coefficients de diffusion évoluait en fonction du pourcentage en équivalent de triamine. Ceci nous a permis de démontrer que la diffusion des gaz est directement reliée à la géométrie architecturale du système macromoléculaire. En effet, la diffusion évolue dans le même sens que la mobilité ainsi que la fraction de volume libre des systèmes macromoléculaires, pour chaque série. Ce raisonnement est applicable pour l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le méthane. Cependant, pour le dioxyde de carbone, ce raisonnement est applicable seulement lorsque ce gaz ne présente pas de forte affinité avec le système macromoléculaire. Lorsque celui-ci présente de fortes interactions, sa diffusion chute de manière drastique et n'est plus due à l'évolution de la géométrie architecturale du système macromoléculaire.

Au final, l'évolution de la géométrie architecturale du système en fonction du pourcentage en équivalent du précurseur macromoléculaire de forme étoilée influence fortement le transport des gaz par l'intermédiaire du facteur diffusif mais aussi par l'intermédiaire du facteur de solubilité. L'ordre des valeurs de perméabilité des gaz, pour tous les systèmes macromoléculaires, respecte l'ordre de leur température critique, et donc de leur condensabilité. La différence de perméabilité du dioxyde de carbone vis-à-vis des autres gaz est basée sur la différence de leur solubilité au sein du système macromoléculaire et dépend de la structure chimique de celui-ci. Ceci est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature qui indiquent que dans un système macromoléculaire caoutchoutique, la différence de perméabilité de gaz est due à leur différence de solubilité. Les gammes de perméabilité obtenues sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature.

Les performances de perméabilité et de sélectivité de nos systèmes macromoléculaires ont été comparées avec d'autres systèmes macromoléculaires et placées dans des diagrammes de Robeson. Bien que tous nos résultats se trouvent en dessous des courbes de Robeson, il apparaît

## Conclusion Générale

que les systèmes macromoléculaires de la série C2 présentent les meilleures performances en termes de perméabilité et de sélectivité.

Pour finir, le concept développé pour ces systèmes a permis d'apporter de nouvelles pistes sur le chemin de l'élaboration de nouveaux matériaux membranaires. En effet, il est tout à fait envisageable de transposer ces principes à d'autres systèmes macromoléculaires traditionnels pour améliorer leurs propriétés et les rendre plus performants. Ces nouveaux systèmes permettront ainsi de répondre aux exigences des nouvelles technologies et d'être des vecteurs d'innovation. Ceci leur garantirait un bel avenir en qualité de matériaux du futur.

**En conclusion, ce travail a démontré que la composition en précurseurs ayant des géométries et des tailles diverses permet de contrôler la géométrie architecturale de systèmes macromoléculaires dynamiques et, *in fine*, de moduler les propriétés de transport de gaz.**

## Perspectives

Les perspectives de travail sur l'élaboration de nouveaux systèmes macromoléculaires sont multiples. Dans cette thèse, le but était de faire varier la géométrie architecturale de systèmes macromoléculaires par auto-assemblage de briques de construction de géométries et de tailles différentes. On peut étendre cette étude vers le développement et l'étude de nouvelle géométrie architecturale pour le transport de gaz. Ici, le but serait de construire des systèmes avec des précurseurs moléculaires et macromoléculaires de taille et de géométrie différente.

Il est aussi envisageable de créer des systèmes biomimétiques à transport de gaz facilité. Les membranes à transport facilité sont une classe de membrane très étudiée. Elles s'inspirent des phénomènes de transfert de gaz que l'on trouve dans la nature, comme le transport du dioxyde de carbone par l'anhydrase carbonique lors de la respiration ou le transport de l'oxygène par fixation de celui-ci sur l'atome de fer(II) de l'hémoglobine. En intégrant des unités moléculaires qui participent à la diffusion facilité de gaz comme des amines ou des groupements imidazole, il est envisageable de construire des systèmes macromoléculaire biomimétiques adaptés à la séparation de gaz.



## Annexes

## Annexe A : Calcul des masses en macromonomères en fonction de leurs % en équivalent

$$m_{Diamine} = \frac{m_{Dial}}{M_{Dial}} * x * Mn_{polyTHF}$$

$$m_{Triamine} = \frac{m_{Dial}}{M_{Dial}} * y * \frac{2}{3} * Mn_{Triamine}$$

où : Mn polyTHF1100 = 1100 g. mol<sup>-1</sup>, Mn polyTHF350 = 350 g. mol<sup>-1</sup>, Mn Triamine T-3000 = 3000 g. mol<sup>-1</sup>, Mn Triamine T-440 = 440 g. mol<sup>-1</sup>.

Pour chacune des trois séries, les valeurs des masses calculées à partir des masses de dialdéhydes prélevées, sont présentées dans les tableaux suivants. Le prélèvement des produits s'est fait avec le plus de précision possible en respectant une marge de plus ou moins 0.0005 g par produit prélevé.

échantillons	m dial (g)	m THF 1100 (g)	m T-440 (g)	totale	échantillons	m dial (g)	m THF 350 (g)	m T-3000 (g)	totale
C1 0/100	0,6400	0,0000	1,3996	2,0396	C2 0/100	0,1260	0,0000	1,8788	2,0048
C1 10/90	0,5400	0,4429	1,0628	2,0457	C2 10/90	0,1360	0,0355	1,8251	1,9966
C1 20/80	0,4600	0,7545	0,8048	2,0193	C2 20/80	0,1500	0,0783	1,7893	2,0176
C1 30/70	0,4000	0,9841	0,6123	1,9965	C2 30/70	0,1640	0,1284	1,7118	2,0042
C1 40/60	0,3600	1,1809	0,4724	2,0133	C2 40/60	0,1820	0,1900	1,6283	2,0002
C1 50/50	0,3200	1,3122	0,3499	1,9821	C2 50/50	0,2060	0,2688	1,5358	2,0106
C1 60/40	0,3000	1,4762	0,2624	2,0386	C2 60/40	0,2360	0,3695	1,4076	2,0131
C1 70/30	0,2800	1,6074	0,1837	2,0711	C2 70/30	0,2760	0,5041	1,2346	2,0148
C1 80/20	0,2600	1,7058	0,1137	2,0795	C2 80/20	0,3320	0,6931	0,9901	2,0151
C1 90/10	0,2400	1,7714	0,0525	2,0639	C2 90/10	0,4160	0,9770	0,6203	2,0133
C1 100/0	0,2200	1,8042	0,0000	2,0242	C2 100/0	0,5560	1,4508	0,0000	2,0068

échantillons	m dial (g)	m THF 350 (g)	m T-440 (g)	totale
C3 0/100	0,6300	0,0000	1,3778	2,0078
C3 10/90	0,6240	0,1628	1,2282	2,0150
C3 20/80	0,6160	0,3215	1,0777	2,0152
C3 30/70	0,6080	0,4760	0,9308	2,0147
C3 40/60	0,6000	0,6263	0,7873	2,0136
C3 50/50	0,5920	0,7724	0,6473	2,0117
C3 60/40	0,5840	0,9143	0,5109	2,0092
C3 70/30	0,5760	1,0521	0,3779	2,0060
C3 80/20	0,5680	1,1857	0,2484	2,0022
C3 90/10	0,5620	1,3198	0,1229	2,0047
C3 100/0	0,5560	1,4508	0,0000	2,0068

## Annexe B: Techniques d'analyses

### Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés par un diffractomètre de type Philips X'Pert-Pro en mode  $\theta/\theta$ , en utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre (1.54056 Å), à 20°C. Les Rayons X, qui sont la base de l'analyse, sont collectés par un détecteur de type X'Celerator et sont convertis en impulsions électriques. Cette méthode permet de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction:  $I=f(2\theta)$ .

$$\delta = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

Où  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ,  $n = 1$ ,

Cette équation constitue la loi de Bragg. Si les macromolécules sont organisées en polymères cristallins ou semi-cristallins et que la condition de Bragg est satisfaite, on observera : pour le polymère cristallin un ou plusieurs pics de diffraction dans la direction  $\theta$  (l'abscisse du diffractogramme étant en  $2\theta$ ) représenté par son intensité  $I$  (ordonnée). Pour les polymères semi-cristallins, la présence d'une phase cristalline dans un environnement amorphe donnera lieu à des pics de diffraction superposés au halo (ou patatoïde) de la zone amorphe. Pour un polymère amorphe, les chaînes macromoléculaires ne sont pas organisées et leurs diffractogrammes donnent souvent lieu à un seul halo amorphe. La seule information pouvant être traitée est l'espace  $d$  qui sépare deux chaînes macromoléculaires.

### Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à chauffer un échantillon de manière progressive dans un four et à enregistrer sa perte de masse en fonction de l'élévation de sa température. Les profils thermogravimétriques des matériaux polymériques ont été réalisés sur une thermo-balance de type TGAQ50 de Thermal Analysis sous flux de gaz inerte (azote). Une masse voisine de 5-15 mg de polymère est placée dans un creuset en platine, puis chauffée entre 30°C et 1000°C avec un gradient de température de 20°C/min. Le logiciel TA Universal Analysis nous a permis d'enregistrer et de calculer l'évolution de la masse et de sa dérivée en fonction de la température.

La courbe de la dérivée de la perte de masse par rapport à la température nous a permis de distinguer les débuts de perte de masse successifs. En fonction des échantillons, nous pouvons observer sur ces thermogrammes, les déshydratations, les dénaturations et les dégradations.

### Résonance Magnétique Nucléaire-RMN

La résonance magnétique nucléaire a été utilisée dans diverses situations ; identification et quantification de la nature des groupements fonctionnels dans des molécules organique, dosage des proportions molaires des blocs constitutifs du copolymère, détermination de leur microstructure, etc. Les produits à analyser (environ 30 mg) sont dissous dans le solvant deutéré (0,5 ml) approprié, à température ambiante. Les spectres sont ensuite réalisés à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 300 MHz. La largeur spectrale est de 20 ppm pour une capacité mémoire de 32 Ko, l'angle d'impulsion est de 30°, le temps de relaxation de 3 s et la résolution digitale de 0,2 Hz.pt-1. Le déplacement chimique est calibré par rapport au pic du solvant utilisé. Le traitement des spectres a été réalisé par l'intermédiaire du logiciel Xwin- NMR3.5 PL6.

## Analyses Calorimétriques Différentielles à Balayage

Cette technique a été utilisée pour déterminer les températures de transition de premier ordre, (fusion et cristallisation), la chaleur spécifique, le taux de cristallinité des polymères et leur conductibilité thermique. Le principe consiste en l'analyse des différences enthalpiques enregistrées entre un échantillon et une référence inerte qui subissent chacun le même traitement thermique.

L'échantillon, de masse d'environ 2-5 mg, est placé dans une capsule en aluminium sertie et hermétique afin que la mesure soit plus précise car la masse de l'échantillon est constante. Les mesures ont été réalisées sur un appareil TA instruments équipé d'un module DSC2920 entre - 100 °C et + 150 °C à une vitesse de chauffe de 10 °C.min<sup>-1</sup>. L'exploitation des résultats a été réalisée au moyen du logiciel TA Universal Analysis, commercialisé par TA Instruments.

## Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est un outil très utile pour l'analyse de la structure chimique d'un polymère. Les énergies de vibration des liaisons chimiques mesurées permettent d'identifier la nature des groupements fonctionnels présents dans l'échantillon.

L'appareillage utilisé dans cette étude est un spectromètre Nicolet Nexus à transformée de Fourier (vitesse du miroir = 0,6329 cm.s<sup>-1</sup>, ouverture de l'iris = 100, détecteur DTGS) équipé d'un accessoire ATR Diamant Golden Gate dont la résolution est fixée à 4 cm<sup>-1</sup>. La plage de fréquences balayées couvre le domaine de l'infrarouge moyen 400 - 4000 cm<sup>-1</sup>. L'acquisition des spectres est réalisée en mode transmittance (64 balayages).

## Mesure de densité par Pycnométrie

Un pycnomètre est un petit récipient en verre dont le bouchon est muni d'un tube capillaire. Pour réaliser une mesure de densité, on procède soigneusement en plusieurs étapes.

$M_0$  masse pycnomètre vide

$M_1$  masse pycnomètre plein de liquide de densité  $\rho_{liq}$

$M_2 = M_1 - M_0$  masse liquide seul

$V_{liq} = M_2 / \rho_{liq}$  capacité volumique pycnomètre

$M_{ech}$  masse échantillon seul

$M_3$  masse du pycnomètre contenant échantillon + liquide

$M_4 = M_3 - M_0$  masse échantillon + liquide

$M_5 = M_4 - M_{ech}$  masse liquide déplacé

$V_{ech} = M_5 / \rho_{liq}$  volume de l'échantillon (volume du liquide déplacé)

$\rho = M_{ech} / V_{ech}$  densité du polymère

## Détermination de l'épaisseur

L'épaisseur des films polymériques synthétisée a été déterminée en utilisant un micromètre digitale de type Deltascope<sup>®</sup> MP2C. Il est important que l'épaisseur des membranes analysées soit la plus homogène possible de façon que les phénomènes de transfert soient d'amplitude identique en tout point de la section du matériau. Toute zone de moindre épaisseur se traduit localement par un passage plus rapide du gaz et par la déformation de la courbe enregistrée lors

## **Annexes**

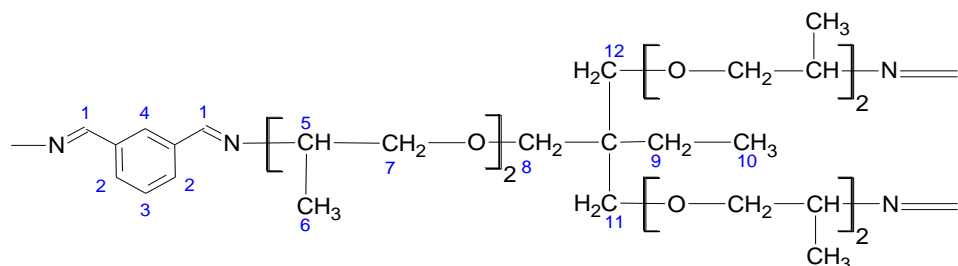
du régime transitoire. Cette homogénéité rend, à terme, l'exploitation de la courbe impossible dans le cas de la diffusion. A l'aide d'un micromètre, nous avons mesuré les épaisseurs en différents points de la membrane : au milieu et sur les quatre points cardinaux.

## Annexe C: Caractérisation des Dynamères

### Série C1

#### C1 0/100

Pour cet échantillon,  $m=2$ . La proportion de T-440 est de 100% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 1,4 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**$^1\text{H-NMR}$  ppm (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) exp:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8 (s, 0.9H, CH-4), 7.7 (d, 1.9H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0 (m, 24.35H, CH-5,7,8,11,12), 1.9-1.6 (quadru, 2.06H, CH-9), 1.4-1 (m, 18.66H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 3.16H, CH-10).

**$^1\text{H-NMR}$  ppm (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) th:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8 (s, 1H b, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0 (m, 24H, CH-5,7,8,11,12), 1.9-1.6 (quadru, 2H, CH-9), 1.4-1 (m, 18H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 3H, CH-10).

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2965, 2928, 2857, 1644, 1580, 1465, 1455, 1373, 1328, 1290, 1266, 1096, 968, 797, 6931295, 1242, 1101

**ATG:**  $230^\circ\text{C} \pm 6$

**DSC cycle 2: Tg ( $^\circ\text{C}$ ):**  $-7^\circ\text{C} \pm 2$ ,  $\Delta\text{Cp}$  J/(g. $^\circ\text{C}$ ) = 0,2044

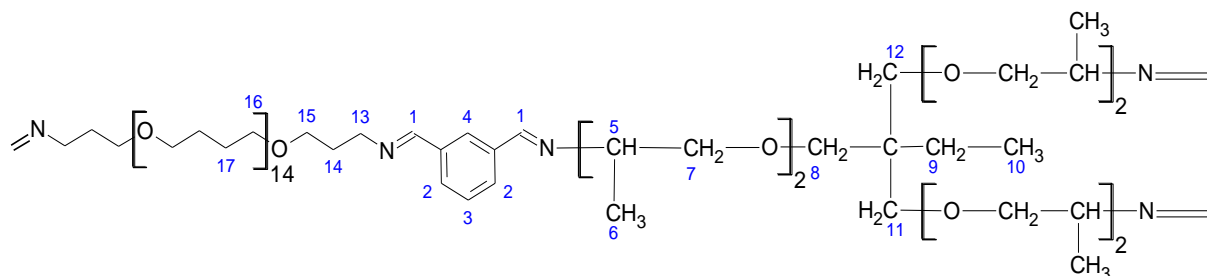
**d-spacing ( $\text{Å}$ ):** 4,65

**Masse volumique:**  $1,139 \text{ g/cm}^3 \pm 0,003$

**FFV:**  $0,110 \pm 0,002$

#### C1 10/90

Pour cet échantillon,  $n=14$  et  $m=2$ . La proportion en équivalent de polyTHF1100 est de 10% d'équivalent et la proportion de T-440 est de 90% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 1% de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) exp:** 8.3 (d, 2H, CH-1) ; 8.0 (s, 0.9H, CH-4) ; 7.7 (d, 1.9H, CH-2) ; 7.4 (t, 1.08H, CH-3) ; 3.8-3.0(m, 27.68H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16) ; 2-1.9 (quint, 0.45H, CH-14) ; 1.9-1.7 (quadru, 1.84H, CH-9), 1.7-1.5 (él, 5.9H, CH-17), 1.3-0.9 (m, 16.3H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 2.84H, CH-10).



## Annexes

**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) theo:** 8.3 (d, 2H, CH-1) ; 8.0 (s, 1H, CH-2) ; 7.7 (d, 2H, CH-3) ; 7.4 (t, 1H, CH-4) ; 3.8-3.0(m, 28H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16) ; 2-1.9 (quint, 0.4H, CH-14) ; 1.9-1.7 (quadru, 1.8H, CH-9), 1.7-1.5 (m, 5.6H, CH-17), 1.3-0.9 (m, 16.2H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 2.7H, CH-10).

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2966, 2929, 2855, 2801, 1645, 1583, 1480, 1452, 1372, 1342, 1328, 1290, 1267, 1098, 1019, 967, 926, 866, 797, 693.

**ATG:**  $275^\circ\text{C} \pm 2$

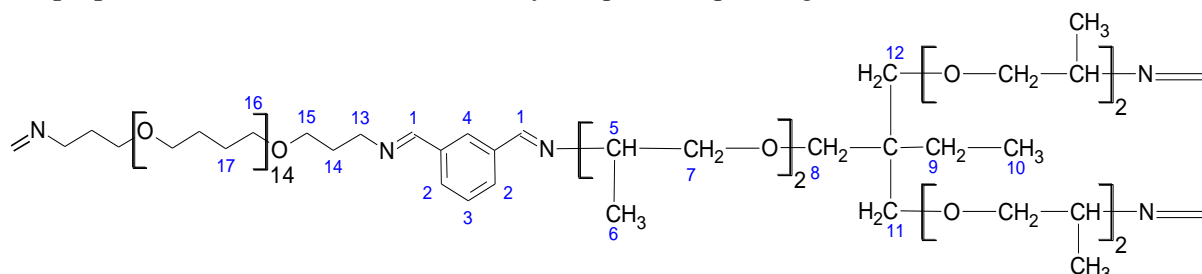
**DSC cycle 2: Tg ( $^\circ\text{C}$ ):**  $-23^\circ\text{C} \pm 2$ ,  $\Delta\text{Cp}$  J/(g. $^\circ\text{C}$ ) = 0,1923

**Masse volumique:**  $1,135 \text{ g/cm}^3 \pm 0,003$

**FFV :**  $0,111 \pm 0,002$

### C1 20/80

Pour cet échantillon,  $n= 14$  et  $m= 2$ . La proportion en équivalent de polyTHF1100 est de 20% d'équivalent et la proportion de T-440 est de 80% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 1,6 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) exp:** 8.3 (d, 2H, CH-1) ; 8.0 (s, 0.85H, CH-4) ; 7.7 (d, 1.8H, CH-2) ; 7.4 (t, 1H, CH-3) ; 3.8-3.0 (m, 31.48H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16) ; 2-1.9 (quint, 0.81H, CH-14) ; 1.9-1.7 (quad, 1.67H, CH-9), 1.7-1.6 (m, 11.42H, CH-17), 1.4-0.9 (m, 14.62H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 2.44H, CH-10)

**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) theo:** 8.3 (d, 2H, CH-1) ; 8.0 (s, 1H, CH-2) ; 7.7 (d, 2H, CH-3) ; 7.4 (t, 1H, CH-4) ; 3.8-3.0(m, 32H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 0.8H, CH-14) ; 1.9-1.7 (quad, 1.6H, CH-9), 1.7-1.6 (m, 11.2H, CH-17), 1.4-0.9 (m, 14.4H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 2.4H, CH-10)

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2963, 2930, 2853, 2796, 1645, 1583, 1481, 1446, 1371, 1342, 1290, 1266, 1098, 1019, 967, 873, 797, 693.

**ATG:**  $283^\circ\text{C} \pm 2$

**DSC cycle 2: Tg ( $^\circ\text{C}$ ):**  $-35^\circ\text{C} \pm 2$ ,  $\Delta\text{Cp}$  J/(g. $^\circ\text{C}$ ) = 0,1933

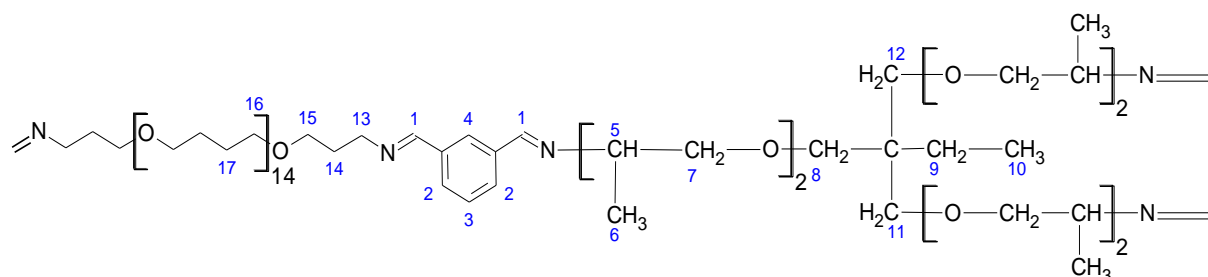
**Masse volumique:**  $1,131 \text{ g/cm}^3 \pm 0,003$

**FFV :**  $0,113 \pm 0,002$

### C1 30/70

Pour cet échantillon,  $n= 14$  et  $m= 2$  La proportion en équivalent de polyTHF1100 est de 30% d'équivalent et la proportion de T-440 est de 70% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 1,6 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.

## Annexes



**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) exp:** 8.3 (d, 2H, CH-1) ; 8.0 (s, 1H, CH-4) ; 7.7 (d, 1.8H, CH-2); 7.4 (t, 1H, CH-3) ; 3.8-3.0(m, 36.6H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16) ; 2-1.9 (quint, 1.24H, CH-14) ; 1.9-1.7 (quad, 1.5H, CH-9), 1.7-1.6 (m, 18.06H, CH-17), 1.3-0.9 (m, 12.82H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 2.28H, CH-10)

**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) theo:** 8.3 (d, 2H, CH-1) ; 8.0 (s, 1H, CH-2) ; 7.7 (d, 2H, CH-3); 7.4 (t, 1H, CH-4) ; 3.8-3.0(m, 36H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16) ; 2-1.9 (quint, 1.2H, CH-14) ; 1.9-1.7 (quad, 1.4H, CH-9), 1.7-1.6 (m, 16.8H, CH-17), 1.3-0.9 (m, 12.6H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 2.1H, CH-10)

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 2932, 2852, 2796, 1645, 1583, 1481, 1446, 1371, 1291, 1266, 1244, 1207, 1100, 967, 875, 797, 693.

**ATG:** 290°C ± 2

**DSC cycle 2: Tg (°C):** -45°C ± 2, ΔCp J/(g.°C) = 0,178

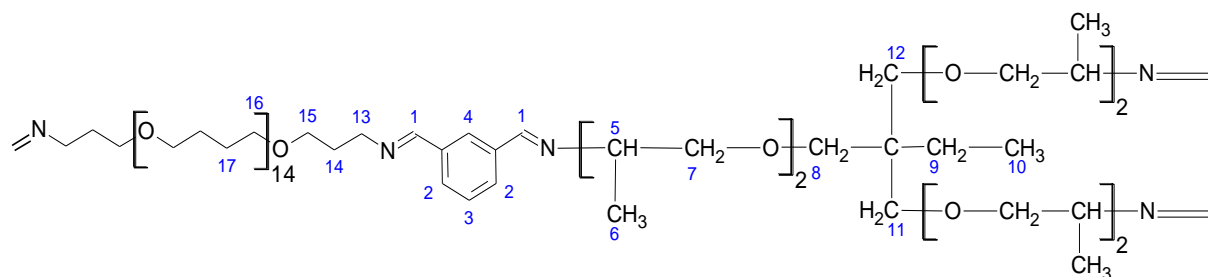
**d-spacing (Å):** 4,58

**Masse volumique:** 1,125 g/cm<sup>3</sup> ± 0,004

**FFV :** 0,114 ± 0,003

### C1 40/60

Pour cet échantillon, n= 14 et m= 2. La proportion en équivalent de polyTHF1100 est de 40% d'équivalent et la proportion de T-440 est de 60% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 2 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) exp:** 8.3 (d, 2H, CH-1) ; 8.0 (s, 0.9H, CH-4) ; 7.7 (d, 1.9H, CH-2); 7.4 (t, 1H, CH-3) ; 3.8-3.0(m, 40.88H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16) ; 2-1.9 (quint, 1.68H, CH-14) ; 1.9-1.7 (quad, 1.28H, CH-9), 1.7-1.6 (m, 24.72H, CH-17), 1.3-0.9 (m, 11.14H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 1.86H, CH-10)

**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) theo:** 8.3 (d, 2H, CH-1) ; 8.0 (s, 1H, CH-2) ; 7.7 (d, 2H, CH-3); 7.4 (t, 1H, CH-4) ; 3.8-3.0(m, 40H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16) ; 2-1.9 (quint, 1.6H, CH-14) ; 1.9-1.7 (quad, 1.2H, CH-9), 1.7-1.6 (m, 22.4H, CH-17), 1.3-0.9 (m, 10.8H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 1.8H, CH-10)

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 2934, 2852, 2795, 1645, 1583, 1482, 1446, 1369, 1291, 1242, 1209, 1100, 967, 867, 798, 693.

**ATG:** 300°C ± 2

## Annexes

**DSC cycle 2: Tg (°C):**  $-54^{\circ}\text{C} \pm 2$ ,  $\Delta\text{Cp J}/(\text{g}\cdot^{\circ}\text{C}) = 0,1931$

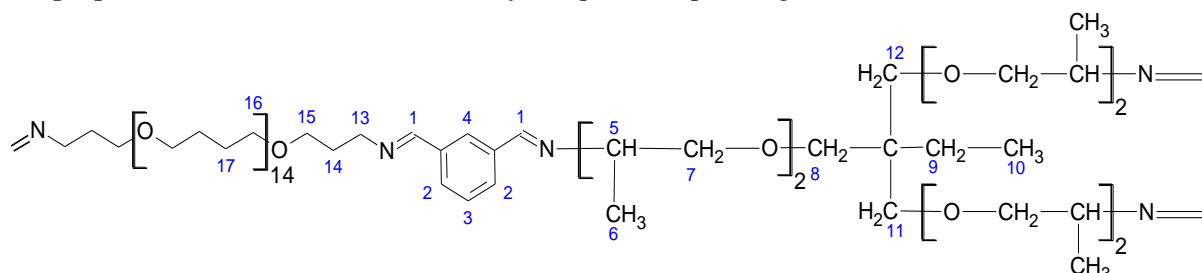
**d-spacing (Å):** 4,542

**Masse volumique:**  $1,122 \text{ g}/\text{cm}^3 \pm 0,004$

**FFV :**  $0,115 \pm 0,003$

### C1 50/50

Pour cet échantillon,  $n = 14$  et  $m = 2$ . La proportion en équivalent de polyTHF1100 est de 50% d'équivalent et la proportion de T-440 est de 50% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 6 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) exp:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 2H, CH-2), 7.4 (t, 1.1H, CH-3), 3.8-3.0(m, 44.52H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 1.9H, CH-14), 1.9-1.7 (quad, 1.1H, CH-9), 1.7-1.6 (m, 31.08H, CH-17), 1.3-0.9 (m, 9.8H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 1.6H, CH-10)

**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) theo:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0(m, 44H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 2H, CH-14), 1.9-1.7 (quad, 1H, CH-9), 1.7-1.6 (m, 28H, CH-17), 1.3-0.9 (m, 9H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 1.5H, CH-10)

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2935, 2851, 2795, 1646, 1583, 1482, 1368, 1291, 1243, 1208, 1100, 967, 866, 798, 693.

**ATG:**  $313^{\circ}\text{C} \pm 2$

**DSC cycle 2: Tg (°C):**  $-60^{\circ}\text{C} \pm 2$ ,  $\Delta\text{Cp J}/(\text{g}\cdot^{\circ}\text{C}) = 0,2164$ ,  $T_m (^{\circ}\text{C}): 5^{\circ}\text{C} \pm 2$ ,  $dHm (\text{J}/\text{g}): 0.1965$

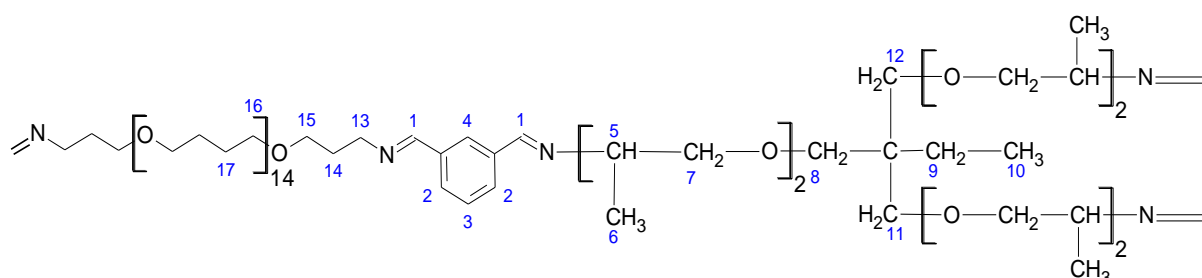
**d-spacing (Å):** 4,45

**Masse volumique:**  $1,117 \text{ g}/\text{cm}^3 \pm 0,004$

**FFV :**  $0,117 \pm 0,003$

### C1 60/40

Pour cet échantillon,  $n = 14$  et  $m = 2$ . La proportion en équivalent de polyTHF1100 est de 60% d'équivalent et la proportion de T-440 est de 40% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 6 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) exp:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 1.8H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0(m, 48.36H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 2.3H, CH-14), 1.9-1.7 (quad, 0.82H, CH-9), 1.7-1.6 (m, 36H, CH-17), 1.3-0.9 (m, 8.04H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 1.32H, CH-10)

## Annexes

**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) theo:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0(m, 48H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 2.4H, CH-14), 1.9-1.7 (quad, 0.8H, CH-9), 1.7-1.6 (m, 33.6H, CH-17), 1.3-0.9 (m, 7.2H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 1.2H, CH-10)

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 2936, 2851, 2795, 2739, 1702, 1046, 1583, 1482, 1446, 1367, 1292, 1243, 1208, 1101, 967, 866, 798, 693.

**ATG:** 320°C ± 2

**DSC cycle 2: Tg (°C):** -65°C ± 2, ΔCp J/(g.°C) = 0,2259, Tcrsit (°C): -14°C ± 2, dHcrist (J/g): 5.692, Tm (°C): 6°C ± 2, dHm (J/g): 6,39

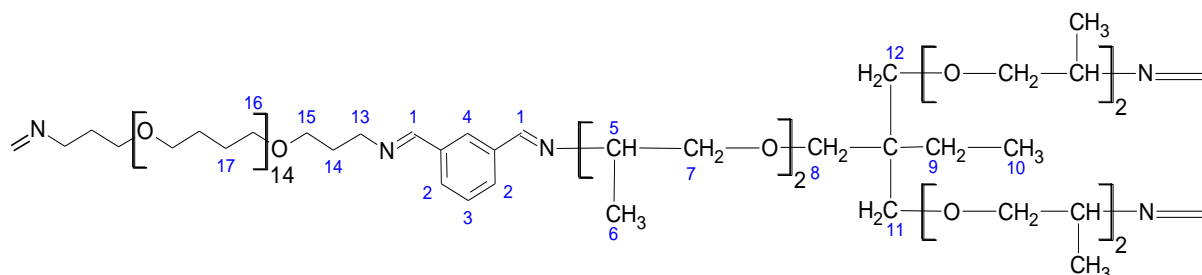
**d-spacing (Å):** 4,45

**Masse volumique:** 1,109 g/cm<sup>3</sup> ± 0,005

**FFV:** 0,121 ± 0,004

### C1 70/30

Pour cet échantillon, n= 14 et m= 2. La proportion en équivalent de polyTHF1100 est de 70% d'équivalent et la proportion de T-440 est de 30% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 10 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) exp:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 2H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0(m, 52.08H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 2.72H, CH-14), 1.9-1.7 (quad, 0.64H, CH-9), 1.7-1.6 (m, 39.48H, CH-17), 1.3-0.9 (m, 6.6H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 1.04H, CH-10)

**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) theo:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0(m, 52H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 2.8H, CH-14), 1.9-1.7 (quad, 0.6H, CH-9), 1.7-1.6 (m, 39.2H, CH-17), 1.3-0.9 (m, 5.92H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 0.9H, CH-10)

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 2936, 2851, 2795, 2739, 1702, 1646, 1583, 1482, 1446, 1367, 1292, 1242, 1208, 1101, 966, 866, 798, 693.

**ATG:** 331°C ± 2

**DSC cycle 2: Tg (°C):** -67°C ± 2, ΔCp J/(g.°C) = 0,2087, Tcrsit (°C): -24°C ± 2, dHcrist (J/g): 17.35, Tm (°C): 6°C ± 2, dHm (J/g): 25.36

**d-spacing (Å):** 4,47

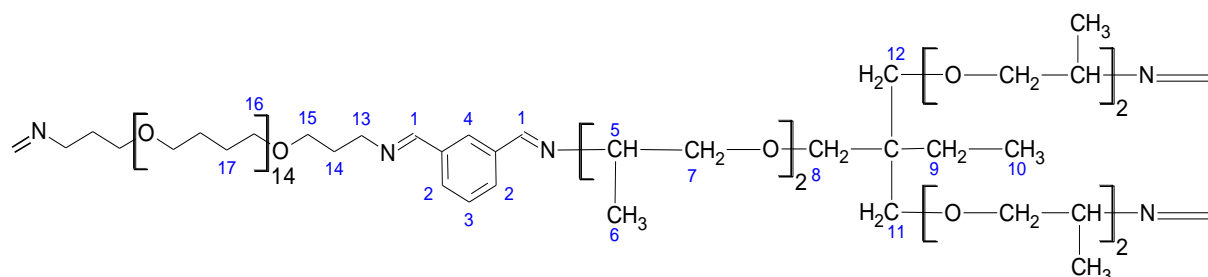
**Masse volumique:** 1,106 g/cm<sup>3</sup> ± 0,005

**FFV:** 0,122 ± 0,004

### C1 80/20

Pour cet échantillon, n= 14 et m= 2. La proportion en équivalent de polyTHF1100 est de 80% d'équivalent et la proportion de T-440 est de 20% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 10 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.

## Annexes



**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) exp:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 2H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0(m, 57.04H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 3.3H, CH-14), 1.9-1.7 (quad, 0.42H, CH-9), 1.7-1.6 (m, 45.68H, CH-17), 1.3-0.9 (m, 3.84H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 0.74H, CH-10)

**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) theo:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0(m, 56H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 3.2H, CH-14), 1.9-1.7 (quad, 0.4H, CH-9), 1.7-1.6 (m, 44.8H, CH-17), 1.3-0.9 (m, 3.6H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 0.6H, CH-10)

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2937, 2851, 2795, 2740, 1702, 1647, 1583, 1483, 1446, 1367, 1292, 1243, 1208, 1101, 966, 866, 799, 693.

**ATG:**  $342^\circ\text{C} \pm 2$

**DSC cycle 2: Tg ( $^\circ\text{C}$ ):**  $-61^\circ\text{C} \pm 2$ ,  $\Delta\text{Cp}$  J/(g. $^\circ\text{C}$ ) = 0,1552, Tcrsit ( $^\circ\text{C}$ ):  $-33^\circ\text{C} \pm 2$ , dHcrist (J/g): 0.2272, Tm ( $^\circ\text{C}$ ):  $11^\circ\text{C} \pm 2$ , dHm (J/g): 40.96

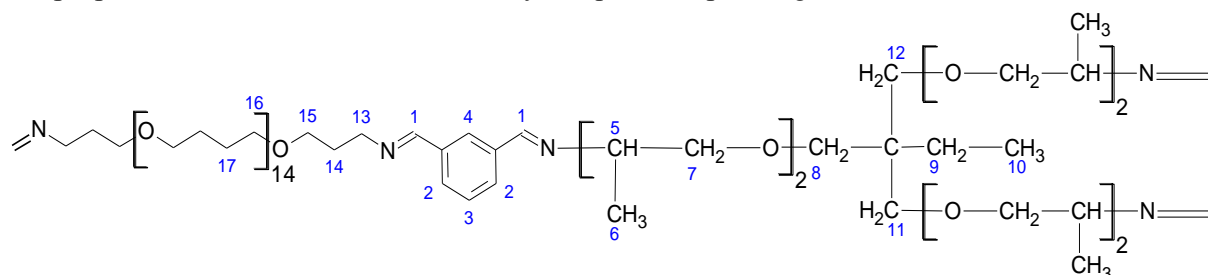
**d-spacing ( $\text{\AA}$ ):** 4,42

**Masse volumique:**  $1,106 \text{ g/cm}^3 \pm 0,005$

**FFV:**  $0,121 \pm 0,004$

### C1 90/10

Pour cet échantillon,  $n = 14$  et  $m = 2$ . La proportion en équivalent de polyTHF1100 est de 90% d'équivalent et la proportion de T-440 est de 10% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 12 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) exp:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 2H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0 (m, 61.26H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 3.7H, CH-14), 1.9-1.7 (quad, 0.26H, CH-9), 1.7-1.6 (m, 53.28H, CH-17), 1.3-0.9 (m, 3.46H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 0.46H, CH-10)

**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) theo:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0(m, 60H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 3.6H, CH-14), 1.9-1.7 (quad, 0.2H, CH-9), 1.7-1.6 (m, 50.4H, CH-17), 1.3-0.9 (m, 1.8H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 0.6H, CH-10)

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2937, 2851, 2795, 2740, 1702, 1646, 1483, 1446, 1366, 1328, 1292, 1242, 1208, 1102, 966, 798, 693.

**ATG:**  $346^\circ\text{C} \pm 2$

## Annexes

**DSC cycle 2: Tg(°C):**  $-61^{\circ}\text{C} \pm 2$ ,  $\Delta\text{Cp J}/(\text{g}\cdot^{\circ}\text{C}) = 0,1153$ , Tcrist (°C):  $-34^{\circ}\text{C} \pm 2$ , DHcrist (J/g): 1.68, Tm (°C):  $9^{\circ}\text{C} \pm 2$ , DHm (J/g): 37.52

**d-spacing (Å):** 4,41

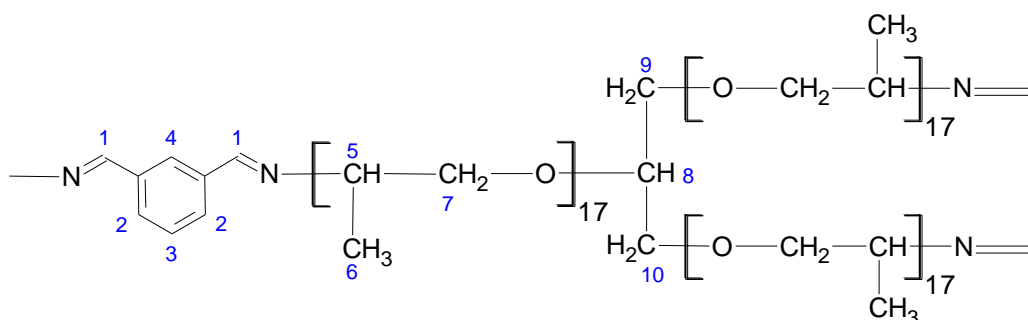
**Masse volumique:**  $1,105 \text{ g}/\text{cm}^3 \pm 0,005$

**FFV:**  $0,120 \pm 0,004$

## C2 Series

### C2 0/100

Pour cet échantillon,  $m = 17$ . La proportion en équivalent de T-3000 est de 100% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 20 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) exp:** 8.3 (s, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 2H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0 (m, 160.24H, CH-5,7,8,9,10), 1.1 (m, 153H, CH-6).

**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) theo:** 8.3 (s, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0 (m, 158H, CH-5,7,8,9,10), 1.1 (m, 153H, CH-6).

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2969, 2930, 2866, 1646, 1452, 1372, 1343, 1296, 1260, 1090, 1012, 969, 924, 867, 798, 693.

**ATG:**  $314^{\circ}\text{C} \pm 2$

**DSC cycle 2: Tg(°C):**  $-55^{\circ}\text{C} \pm 2$ ,  $\Delta\text{Cp J}/(\text{g}\cdot^{\circ}\text{C}) = 0,3035$

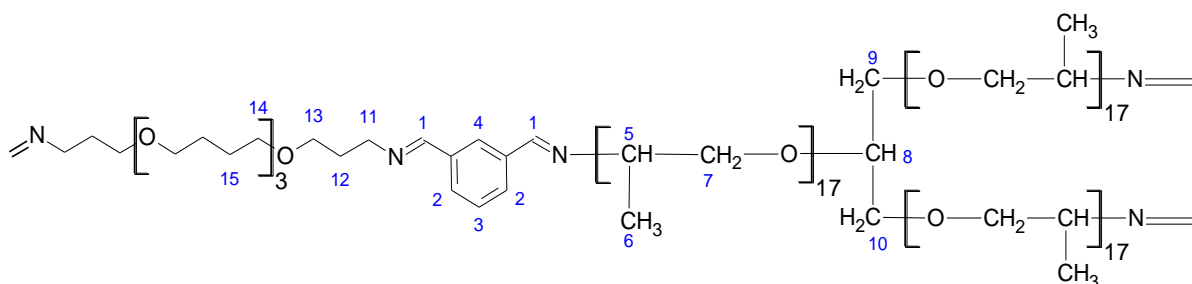
**d-spacing (Å):** 4,50

**Masse volumique:**  $1,099 \text{ g}/\text{cm}^3 \pm 0,004$

**FFV:**  $0,140 \pm 0,003$

### C2 10/90

Pour cet échantillon,  $n = 3$  et  $m = 17$ . La proportion en équivalent de polyTHF350 est de 10% d'équivalent et la proportion de T-3000 est de 90% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 12 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



## Annexes

**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) exp:** 8.3 (s, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 2H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0 (m, 145H, CH-5,7,8,9,10,11,13,14), 1.9 (m, 0.44H, CH-12), 1.6 (m, 1.36H, CH-15), 1.1 (m, 138.82H, CH-6).

**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) theo:** 8.3 (s, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0 (m, 144.2H, CH-5,7,8,9,10,11,13,14), 1.9 (m, 0.4H, CH-12), 1.6 (m, 1.2H, CH-15), 1.1 (m, 137.7H, CH-6).

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 2970, 2929, 2894, 2863, 1681, 1646, 1477, 1451, 1372, 1343, 1296, 1261, 1091, 1013, 1012, 969, 924, 867, 798

**ATG:** 308°C ± 2

**DSC cycle 2: Tg(°C):** -58°C ± 2, ΔCp J/(g.°C) = 0,2206

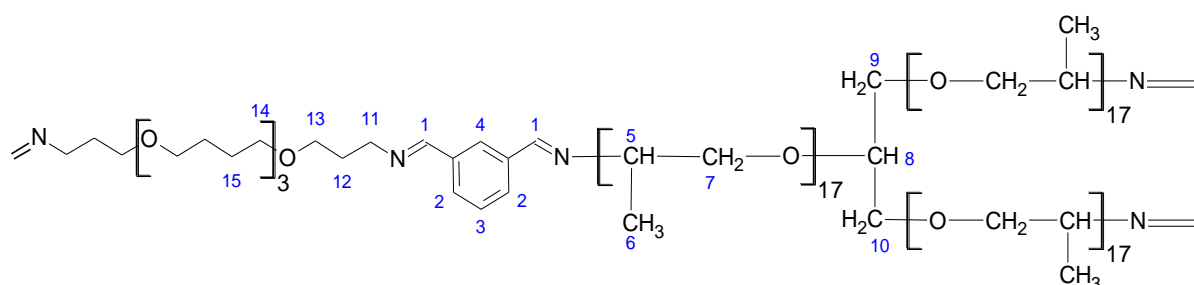
**d-spacing (Å):** 4,43

**Masse volumique:** 1,100 g/cm<sup>3</sup> ± 0,004

**FFV:** 0,140 ± 0,003

### C2 20/80

Pour cet échantillon, n= 3 et m= 17. La proportion en équivalent de polyTHF350 est de 20% d'équivalent et la proportion de T-3000 est de 80% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 8 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) exp:** 8.3 (s, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 2H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0 (m, 130.7H, CH-5,7,8,9,10,11,13,14), 1.9 (m, 0.92H, CH-12), 1.6 (m, 2.5H, CH-15), 1.1 (m, 123.96H, CH-6).

**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) exp:** 8.3 (s, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0 (m, 130.4H, CH-5,7,8,9,10,11,13,14), 1.9 (m, 0.8H, CH-12), 1.6 (m, 2.4H, CH-15), 1.1 (m, 122.4H, CH-6).

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 2970, 2930, 2894, 2864, 1681, 1646, 1477, 1451, 1372, 1343, 1296, 1262, 1092, 1013, 970, 925, 866, 801, 695.

**ATG:** 302°C ± 2

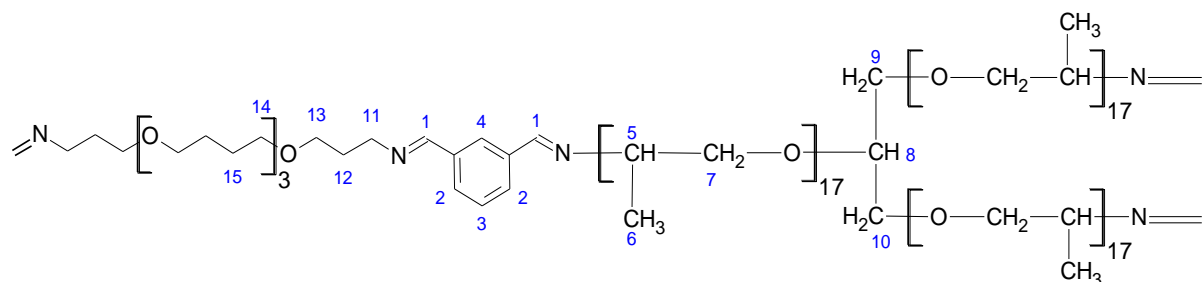
**DSC cycle 2: Tg(°C):** -57°C ± 2, ΔCp J/(g.°C) = 0,2141

**Masse volumique:** 1,099 g/cm<sup>3</sup> ± 0,004

**FFV:** 0,140 ± 0,003

### C2 30/70

Pour cet échantillon, n= 3 et m= 17. La proportion en équivalent de polyTHF350 est de 30% d'équivalent et la proportion de T-3000 est de 70% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 14 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) exp:** 8.3 (s, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 2H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0 (m, 116.16H, CH-5,7,8,9,10,11,13,14), 1.9 (m, 1.24H, CH-12), 1.6 (m, 3.9H, CH-15), 1.1 (m, 110.18H, CH-6).

**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) theo:** 8.3 (s, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0 (m, 116.6H, CH-5,7,8,9,10,11,13,14), 1.9 (m, 1.2H, CH-12), 1.6 (m, 3.6H, CH-15), 1.1 (m, 107.1H, CH-6).

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 2970, 2929, 2894, 2863, 1676, 1646, 1478, 1451, 1372, 1343, 1296, 1261, 1093, 1013, 969, 925, 866, 801, 694.

**ATG:** 292°C ± 2

**DSC cycle 2: Tg(°C):** -58°C ± 2, ΔCp J/(g.°C) = 0,2178

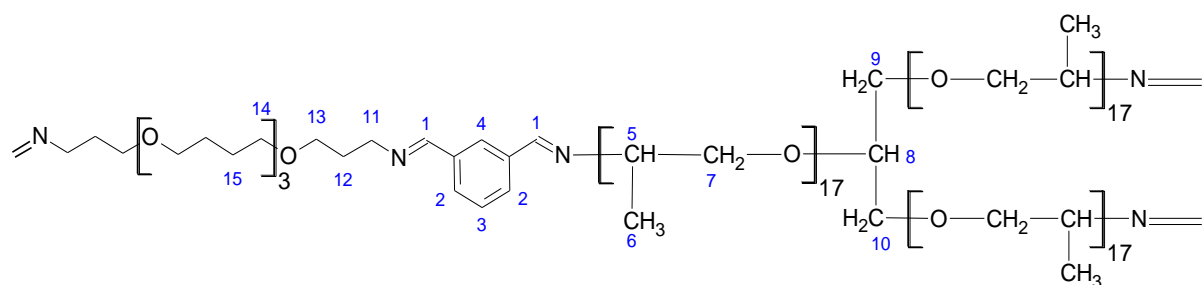
**d-spacing (Å):** 4,43

**Masse volumique:** 1,097 g/cm<sup>3</sup> ± 0,004

**FFV:** 0,141 ± 0,003

## C2 40/60

Pour cet échantillon, n= 3 et m= 17. La proportion en équivalent de polyTHF350 est de 40% d'équivalent et la proportion de T-3000 est de 60% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 12 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) exp:** 8.3 (s, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 2H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0 (m, 104.52H, CH-5,7,8,9,10,11,13,14), 1.9 (m, 1.68H, CH-12), 1.6 (m, 5.08H, CH-15), 1.1 (m, 92.9H, CH-6).

**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) theo:** 8.3 (s, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0 (m, 102.8H, CH-5,7,8,9,10,11,13,14), 1.9 (m, 1.6H, CH-12), 1.6 (m, 4.8H, CH-15), 1.1 (m, 91.8H, CH-6).

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 2969, 2929, 2894, 2864, 2797, 1646, 1453, 1372, 1344, 1296, 1261, 1092, 1013, 969, 925, 867, 831, 694.

**ATG:** 278°C ± 2

**DSC cycle 2: Tg(°C):** -57°C ± 2, ΔCp J/(g.°C) = 0,2098



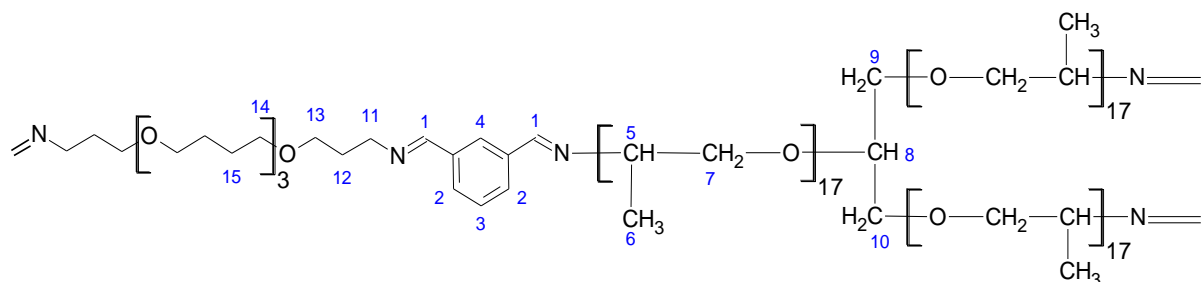
## Annexes

**Masse volumique:** 1,096 g/cm<sup>3</sup> ± 0,004

**FFV:** 0,140 ± 0,003

### C2 50/50

Pour cet échantillon, n= 3 et m= 17. La proportion en équivalent de polyTHF350 est de 50% d'équivalent et la proportion de T-3000 est de 50% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 18 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) exp:** 8.3 (s, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 2H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0 (m, 87.8H, CH-5,7,8,9,10,11,13,14), 1.9 (m, 2.08H, CH-12), 1.6 (m, 23.7H, CH-15), 1.1 (m, 77.64H, CH-6).

**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) theo:** 8.3 (s, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0 (m, 89H, CH-5,7,8,9,10,11,13,14), 1.9 (m, 2H, CH-12), 1.6 (m, 6H, CH-15), 1.1 (m, 76.5H, CH-6).

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 2970, 2930, 2895, 2862, 2799, 1681, 1646, 1478, 1451, 1372, 1343, 1296, 1262, 1093, 1013, 969, 926, 866, 694.

**ATG:** 273°C ± 2

**DSC cycle 2: Tg(°C):** -56°C ± 2, ΔCp J/(g.°C) = 0,2015

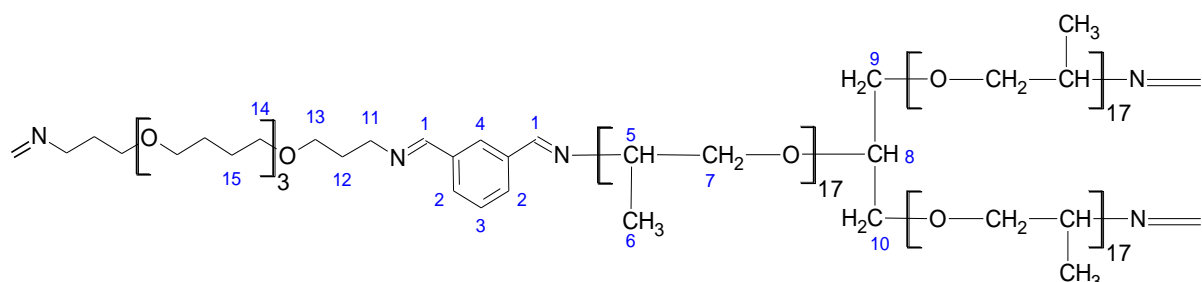
**d-spacing (Å):** 4,38

**Masse volumique:** 1,093 g/cm<sup>3</sup> ± 0,004

**FFV:** 0,139 ± 0,003

### C2 60/40

Pour cet échantillon, n= 3 et m= 17. La proportion en équivalent de polyTHF350 est de 60% d'équivalent et la proportion de T-3000 est de 40% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 16 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) exp:** 8.3 (s, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 2H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0 (m, 76.66H, CH-5,7,8,9,10,11,13,14), 1.9 (m, 2.52H, CH-12), 1.6 (m, 18.56H, CH-15), 1.1 (m, 62.96H, CH-6).

## Annexes

**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) theo:** 8.3 (s, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0 (m, 75.2H, CH-5,7,8,9,10,11,13,14), 1.9 (m, 2.4H, CH-12), 1.6 (m, 7.2H, CH-15), 1.1 (m, 61.2H, CH-6).

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2970, 2930, 2895, 2862, 2799, 1681, 1646, 1478, 1451, 1372, 1343, 1296, 1262, 1093, 1013, 969, 926, 866, 694.

**ATG:**  $270^\circ\text{C} \pm 2$

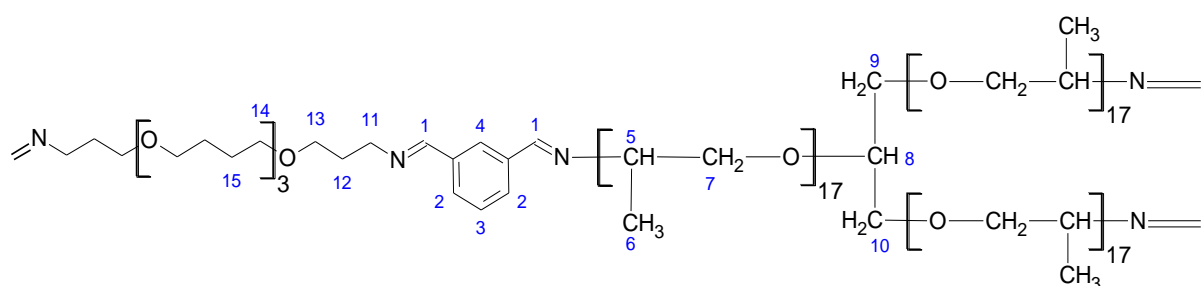
**DSC cycle 2:  $T_g$ ( $^\circ\text{C}$ ):**  $-51^\circ\text{C} \pm 2$ ,  $\Delta C_p$  J/(g. $^\circ\text{C}$ ) = 0,1942

**Masse volumique:**  $1,098 \text{ g/cm}^3 \pm 0,004$

**FFV:**  $0,136 \pm 0,003$

### C2 70/30

Pour cet échantillon,  $n=3$  et  $m=17$ . La proportion en équivalent de polyTHF350 est de 70% d'équivalent et la proportion de T-3000 est de 30% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 16 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) exp:** 8.3 (s, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 2H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0 (m, 63.04H, CH-5,7,8,9,10,11,13,14), 1.9 (m, 2.76H, CH-12), 1.6 (m, 10.02H, CH-15), 1.1 (m, 50.58H, CH-6).

**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) theo:** 8.3 (s, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0 (m, 61.4H, CH-5,7,8,9,10,11,13,14), 1.9 (m, 2.8H, CH-12), 1.6 (m, 8.4H, CH-15), 1.1 (m, 45.9H, CH-6).

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2970, 2919, 2894, 2858, 2797, 1681, 1646, 1478, 1450, 1372, 1343, 1295, 1260, 1094, 1013, 969, 926, 867, 799, 694.

**ATG:**  $265^\circ\text{C} \pm 2$

**DSC cycle 2:  $T_g$ ( $^\circ\text{C}$ ):**  $-50^\circ\text{C} \pm 2$ ,  $\Delta C_p$  J/(g. $^\circ\text{C}$ ) = 0,1896

**d-spacing ( $\text{Å}$ ):** 4,42

**Masse volumique:**  $1,103 \text{ g/cm}^3 \pm 0,004$

**FFV:**  $0,132 \pm 0,003$

## C3 Series

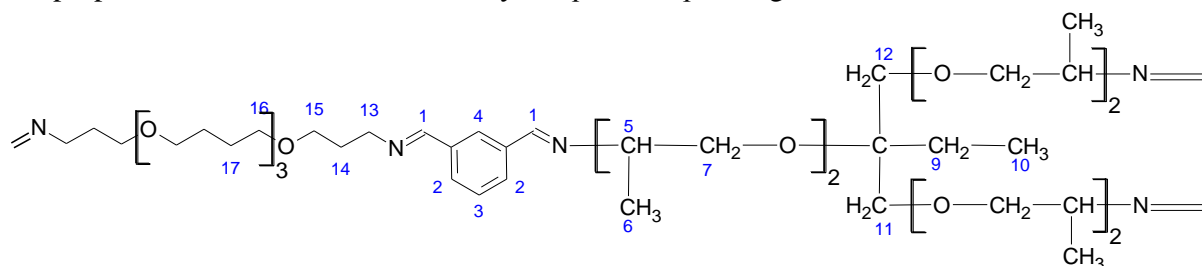
### C3 0/100

Voir caractérisation de l'échantillon C1 0/100

### C3 10/90

## Annexes

Pour cet échantillon,  $n = 3$  et  $m = 2$ . La proportion en équivalent de polyTHF350 est de 10% d'équivalent et la proportion de T-440 est de 90% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 1% de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) exp:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 2H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0(m, 23.28H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 0.44H, CH-14), 1.9-1.7 (quad, 1.48H, CH-9), 1.7-1.6 (m, 39.48H, CH-17), 1.3-0.9 (m, 18.66H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 3.16H, CH-10)

**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) theo:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0(m, 23.2H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 0.4H, CH-14), 1.9-1.7 (quad, 1.8H, CH-9), 1.7-1.6 (m, 39.2H, CH-17), 1.3-0.9 (m, 18H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 3H, CH-10)

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2966, 2927, 2854, 1645, 1583, 1480, 1454, 1373, 1342, 1328, 1290, 1264, 1097, 968, 925, 867, 797, 693.

**ATG:**  $233\text{ }^\circ\text{C} \pm 4$

**DSC cycle 2:  $T_g$ ( $^\circ\text{C}$ ):**  $-8^\circ\text{C} \pm 2$ ,  $\Delta C_p$  J/(g. $^\circ\text{C}$ ) = 0,1748

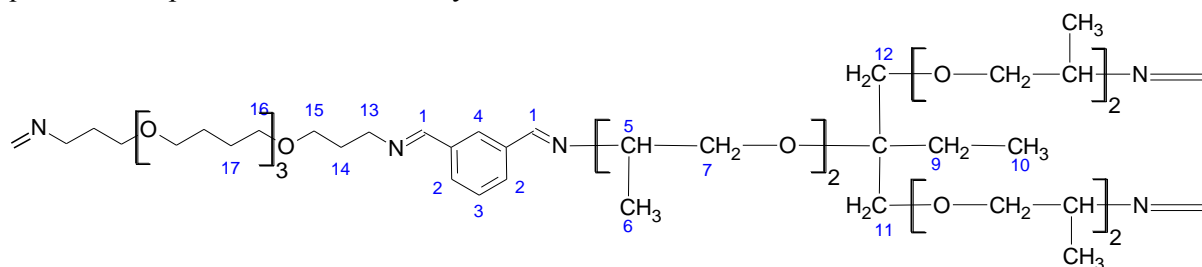
**d-spacing ( $\text{Å}$ ):** 4,65

**Masse volumique:**  $1,150\text{ g/cm}^3 \pm 0,003$

**FFV:**  $0,110 \pm 0,002$

### C3 20/80

Pour cet échantillon,  $n = 3$  et  $m = 2$ . La proportion en équivalent de polyTHF350 est de 20% d'équivalent et la proportion de T-440 est de 80% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, qu'il ne reste plus de fonctions aldéhydes.



**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) exp:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 2H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0(m, 22.96H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 0.8H, CH-14), 1.9-1.6 (m, 2.1H CH-9,17), 1.3-0.9 (m, 16.58H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 2.86H, CH-10)

**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) theo:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0(m, 22.8H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 0.8H, CH-14), 1.9-1.6 (m, 2H, CH-9,17), 1.3-0.9 (m, 16.2H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 2.7H, CH-10)

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2966, 2929, 2854, 1645, 1583, 1480, 1453, 1373, 1329, 1291, 1266, 1098, 968, 925, 868, 797, 693.

**ATG:**  $239^\circ\text{C} \pm 4$

**DSC cycle 2:  $T_g$ ( $^\circ\text{C}$ ):**  $-10^\circ\text{C} \pm 2$ ,  $\Delta C_p$  J/(g. $^\circ\text{C}$ ) = 0,2175

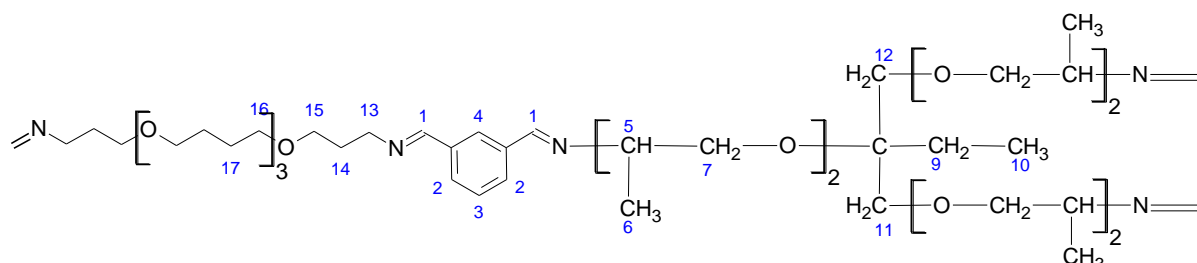
**Masse volumique:**  $1,145\text{ g/cm}^3 \pm 0,003$

## Annexes

FFV: 0,111 ± 0,002

### C3 30/70

Pour cet échantillon, n= 3 et m= 2. La proportion en équivalent de polyTHF350 est de 30% d'équivalent et la proportion de T-440 est de 70% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, qu'il ne reste plus de fonctions aldéhydes.



**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) exp:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 2H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0(m, 22.54H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 1.24H, CH-14), 1.9-1.6 (m, 6.34H, CH-9,17), 1.3-0.9 (m, 12.8H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 2.3H, CH-10)

**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) theo:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0(m, 22.8H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 1.2H, CH-14), 1.9-1.6 (m, 4.6H, CH-9,17), 1.3-0.9 (m, 12.6H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 2.1H, CH-10)

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 2965, 2927, 2854, 2799, 1645, 1583, 1480, 1453, 1373, 1329, 1291, 1264, 1098, 968, 925, 868, 799, 693.

**ATG:** 246 °C ± 3

**DSC cycle 2: Tg(°C):** -13°C ± 2, ΔCp J/(g.°C) = 0,2802

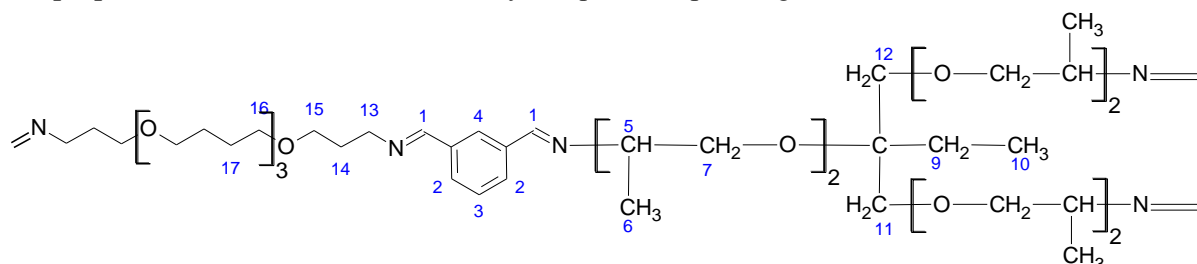
**d-spacing (Å):** 4,64

**Masse volumique:** 1,143 g/cm<sup>3</sup> ± 0,003

FFV: 0,111 ± 0,002

### C3 40/60

Pour cet échantillon, n= 3 et m= 2. La proportion en équivalent de polyTHF350 est de 40% d'équivalent et la proportion de T-440 est de 60% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 1 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) exp:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 2H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0(m, 22.16H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 1.68H, CH-14), 1.9-1.6 (m, 8.72H, CH-9,17), 1.3-0.9 (m, 11.14H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 1.94H, CH-10)

**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) theo:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0(m, 22H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 1.6H, CH-14), 1.9-1.6 (m, 6H, CH-9,17), 1.3-0.9 (m, 10.8H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 1.8H, CH-10)

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 2964, 2929, 2853, 2799, 1644, 1583, 1480, 1455, 1372, 1332, 1291, 1267, 1098, 968, 926, 797, 693.

## Annexes

**ATG:**  $256\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$

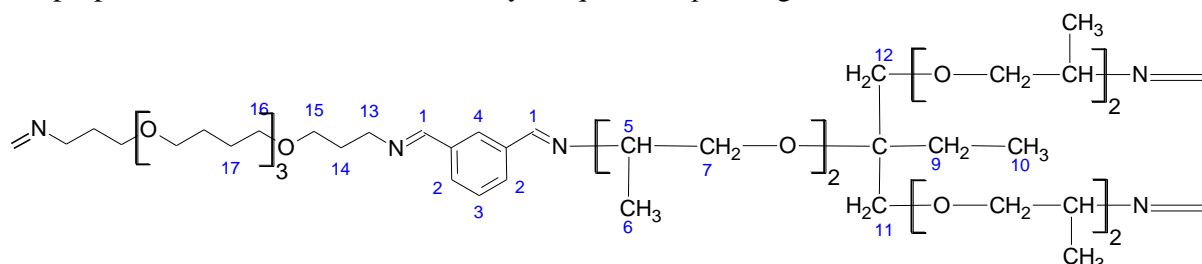
**DSC cycle 2: Tg(°C):**  $-18\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ ,  $\Delta\text{Cp J}/(\text{g}\cdot^{\circ}\text{C}) = 0,2356$

**Masse volumique:**  $1,141\text{ g}/\text{cm}^3 \pm 0,003$

**FFV:**  $0,112 \pm 0,002$

### C3 50/50

Pour cet échantillon,  $n=3$  et  $m=2$ . La proportion en équivalent de polyTHF350 est de 50% d'équivalent et la proportion de T-440 est de 50% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 2 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) exp:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 2H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0(m, 21.74H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 2.16H, CH-14), 1.9-1.6 (m, 7.12H, CH-9,17), 1.3-0.9 (m, 9.12H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 1.5H, CH-10)

**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) theo:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0(m, 21.6H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 2H, CH-14), 1.9-1.6 (m, 7H, CH-9,17), 1.3-0.9 (m, 9H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 1.5H, CH-10)

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2964, 2929, 2853, 2797, 1645, 1583, 1481, 1446, 1371, 1339, 1291, 1265, 1208, 1100, 1019, 967, 938, 865, 797, 693.

**ATG:**  $267\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$

**DSC cycle 2: Tg(°C):**  $-23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ ,  $\Delta\text{Cp J}/(\text{g}\cdot^{\circ}\text{C}) = 0,1792$

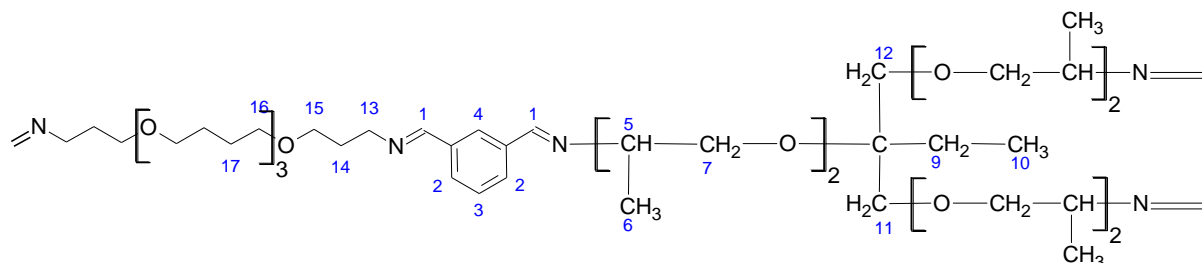
**d-spacing (Å):** 4,51

**Masse volumique:**  $1,138\text{ g}/\text{cm}^3 \pm 0,003$

**FFV:**  $0,112 \pm 0,002$

### C3 60/40

Pour cet échantillon,  $n=3$  et  $m=2$ . La proportion en équivalent de polyTHF350 est de 60% d'équivalent et la proportion de T-440 est de 40% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 6 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) exp:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 2H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0(m, 21.3H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 2.4H, CH-14), 1.9-1.6 (m, 10.6H, CH-9,17), 1.3-0.9 (m, 7.32H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 1.28H, CH-10)

**$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) theo:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0(m, 21.2H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 2.46H, CH-14), 1.9-1.6 (m, 8H, CH-9,17), 1.3-0.9 (m, 7.2H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 1.2H, CH-10)

## Annexes

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 2930, 2896, 2798, 1644, 1583, 1481, 1455, 1370, 1341, 1291, 1266, 1210, 1100, 968, 931, 797, 693.

**ATG:** 278°C ± 2

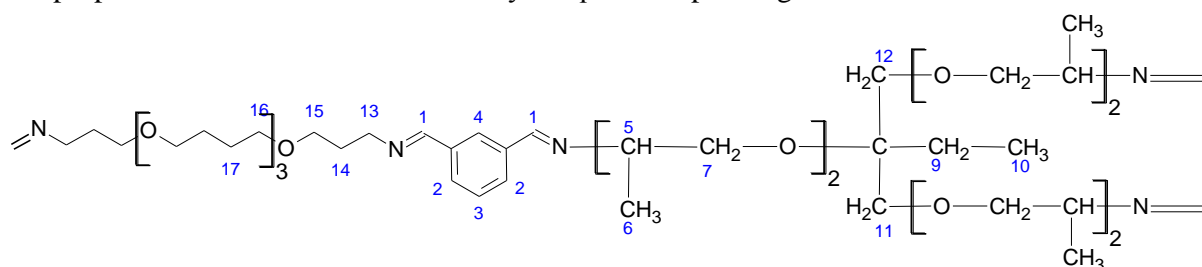
**DSC cycle 2: Tg(°C):** -27°C ± 2, ΔCp J/(g.°C) = 0.1663

**Masse volumique:** 1,135 g/cm<sup>3</sup> ± 0,003

**FFV:** 0,113 ± 0,002

### C3 70/30

Pour cet échantillon, n= 3 et m= 2. La proportion en équivalent de polyTHF350 est de 70% d'équivalent et la proportion de T-440 est de 30% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 8 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) exp:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 2H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0(m, 20.94H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 2.78H, CH-14), 1.9-1.6 (m, 11.7H, CH-9,17), 1.3-0.9 (m, 5.66H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 1.06H, CH-10)

**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) theo:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0(m, 20.8H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 2.8H, CH-14), 1.9-1.6 (m, 9H, CH-9,17), 1.3-0.9 (m, 5.4H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 0.9H, CH-10)

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 2934, 2851, 2796, 1645, 1583, 1482, 1446, 1371, 1369, 1339, 1291, 1265, 1207, 1101, 1019, 967, 867, 798, 693.

**ATG:** 285°C ± 2

**DSC cycle 2: Tg(°C):** -35°C ± 2, ΔCp J/(g.°C) = 0,1502

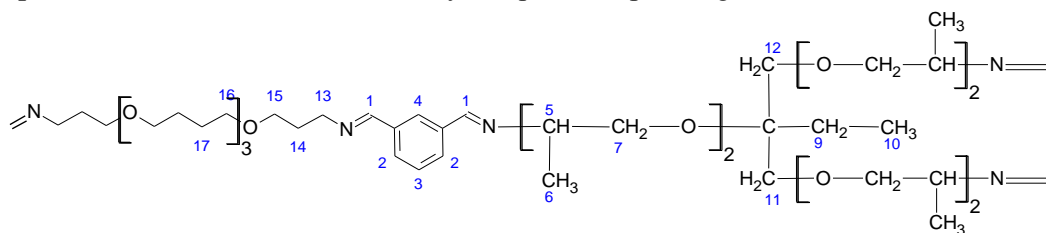
**d-spacing (Å):** 4,51

**Masse volumique:** 1,131 g/cm<sup>3</sup> ± 0,004

**FFV:** 0,114 ± 0,002

### C3 80/20

Pour cet échantillon, n= 3 et m= 2. La proportion en équivalent de polyTHF350 est de 80% d'équivalent et la proportion de T-440 est de 20% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 12 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) exp:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 2H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0(m, 20.56H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 3.16H, CH-14), 1.9-1.6 (m, 11.32H, CH-9,17), 1.3-0.9 (m, 3.72H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 0.72H, CH-10)

## Annexes

**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) theo:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0(m, 20.4H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 3.2H, CH-14), 1.9-1.6 (m, 10H, CH-9,17), 1.3-0.9 (m, 3.6H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 0.6H, CH-10)

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 2934, 2929, 2853, 2797, 1645, 1583, 1481, 1446, 1371, 1339, 1291, 1265, 1208, 1100, 1019, 967, 938, 865, 797, 693.

**ATG:** 289°C ± 2

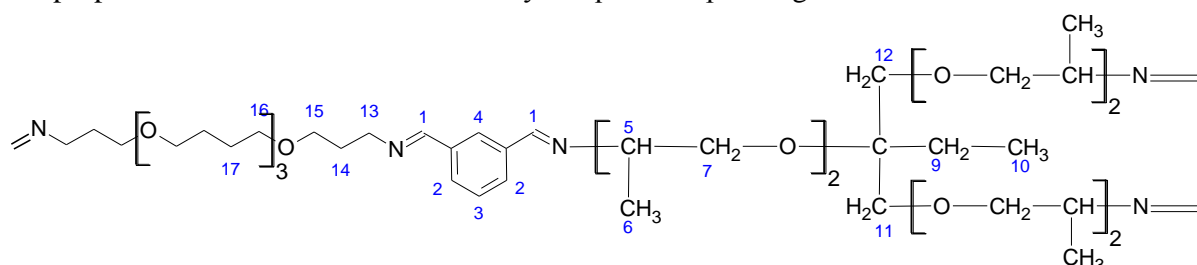
**DSC cycle 2: Tg(°C):** -40°C ± 2, ΔCp J/(g.°C) = 0,2026

**Masse volumique:** 1,128 g/cm<sup>3</sup> ± 0,004

**FFV:** 0,115 ± 0,002

### C3 90/10

Pour cet échantillon, n= 3 et m= 2. La proportion en équivalent de polyTHF350 est de 90% d'équivalent et la proportion de T-440 est de 10% d'équivalent. On remarque, sur le spectre RMN, une proportion de 18 % de fonctions aldéhydes qui n'ont pas réagi.



**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) exp:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-4), 7.7 (d, 2H, CH-2), 7.4 (t, 1H, CH-3), 3.8-3.0(m, 20.22H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 2.62H, CH-14), 1.9-1.6 (m, 13.08H, CH-9,17), 1.3-0.9 (m, 2.04H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 0.36H, CH-10)

**<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) theo:** 8.3 (d, 2H, CH-1), 8.0 (s, 1H, CH-2), 7.7 (d, 2H, CH-3), 7.4 (t, 1H, CH-4), 3.8-3.0(m, 20H, CH-5,7,8,11,12,13,15,16), 2-1.9 (quint, 2.6H, CH-14), 1.9-1.6 (m, 11H, CH-9,17), 1.3-0.9 (m, 1.8H, CH-6), 0.9-0.6 (t, 0.3H, CH-10)

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 2935, 2851, 2796, 1701, 1645, 1583, 1482, 1446, 1367, 1337, 1292, 1267, 1244, 1208, 1103, 968, 867, 798, 693.

**ATG:** 300 °C ± 2

**DSC cycle 2: Tg(°C):** -45°C ± 2, ΔCp J/(g.°C) = 0,2151

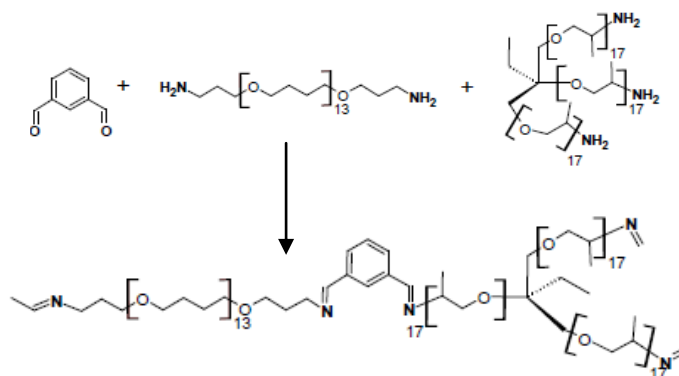
**d-spacing (Å):** 4,52

**Masse volumique:** 1,125 g/cm<sup>3</sup> °C ± 0,004

**FFV:** 0,117 ± 0,002

## Annexe D: données des caractérisations des systèmes macromoléculaires de la série C0

La série C0 a été synthétisée par Gihane Nasr dans sa thèse. Celle-ci utilisa le macromonomère de forme linéaire le plus long, c'est-à-dire le **polyTHF 1100** et le macromonomère en forme d'étoile le plus long, c'est-à-dire la triamine **T-3000** (**Figure 1**).



**Figure 1:** réaction de formation des systèmes macromoléculaires de la série C0

Les données de caractérisation des systèmes macromoléculaires de la série C0 sont celles relevées dans la thèse de Gihane Nasr (2007). Elles indiquent que les systèmes macromoléculaires sont tous à l'état caoutchoutique avec une température de transition vitreuse qui oscille entre 60 et 70 °C sans donner de précisions sur une possible évolution de cette valeur en fonction du pourcentage en triamine T-3000. Les analyses de diffraction de rayons X confirment ce résultat et le maximum du pic de diffraction varie entre les 21 et 23°. Aucun calcul de densité et de fraction de volume libre n'a été fait. Cependant, les analyses RMN et IR indiquent bien qu'il y a une modulation de la composition en précurseurs macromoléculaires, ainsi que la connexion entre eux par création de liaisons imines.

Les tests de perméabilités de cette série ont été réalisés au sein de l'Institut Européen des Membranes de Montpellier. Les tests ont été réalisés avec une différence de pression entre la face amont et la face aval de 3 bar, et à 25°C. Ces conditions opératoires sont différentes de celles utilisées pour les tests de perméation à GKSS par Dr Wilfredo Yave.

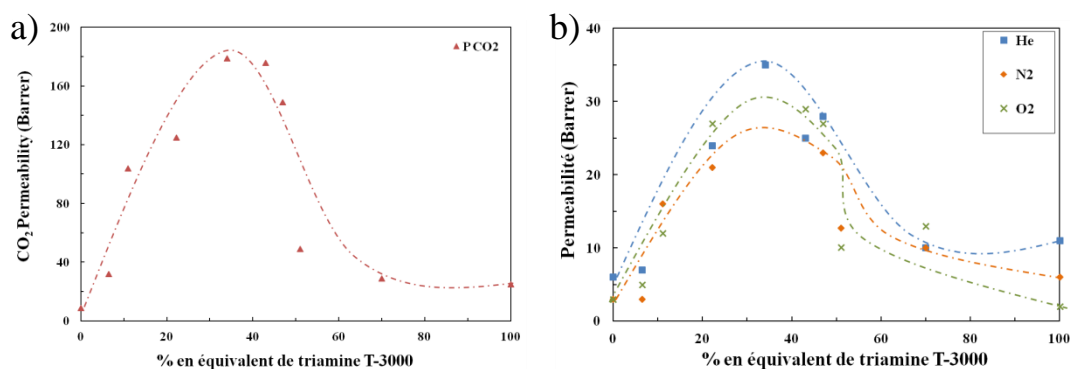
### *D 1. 1. a. Evolution du coefficient de perméabilité.*

L'observation des valeurs de perméabilités, de l'hélium (He), de l'oxygène (O<sub>2</sub>), du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et de l'azote (N<sub>2</sub>) montre qu'elles suivent la même évolution, en fonction du % en équivalent de triamine T-3000 des systèmes macromoléculaires de cette série (**Figure 1**). Les courbes en pointillés sur les figures indiquent seulement la tendance des perméabilités des gaz et ne reflètent pas un modèle mathématique.

Les perméabilités des gaz présentent la même tendance que celles observées pour la série C1. On observe une augmentation de la perméabilité lorsque que le % en triamine T-3000 augmente. Le maximum de la perméabilité se trouve aux alentours de 40 % en triamine T-3000 (**Figure 1**).



## Annexes

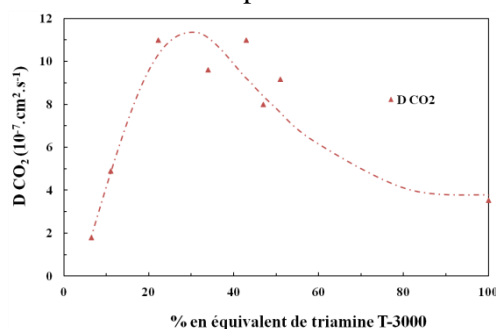


**Figure 1:** a) perméabilités du dioxyde de carbone (▲), b) perméabilités de l'hélium (■), de l'azote (◆), et l'oxygène (×) des systèmes macromoléculaires de la série C0 en fonction du % en équivalent de triamine T-3000

L'ordre des valeurs de perméabilité des gaz suit l'ordre des valeurs de température critique des gaz. Cependant, ceci n'est pas toujours vérifié pour tous les systèmes macromoléculaires de la série (C0 50/50 et C0 0/100). Ceci est assez curieux, car dans tous les systèmes macromoléculaires caoutchoutiques l'oxygène possède une perméabilité supérieure à l'azote. En effet, l'oxygène a une taille (volume critique ou diamètre cinétique) inférieure à celle de l'azote et une température critique supérieure (126 K pour l'azote et 155 K pour l'oxygène), ce qui fait qu'il possède une solubilité supérieure. Ces divergences proviennent sans doute d'erreurs lors des tests de perméabilités.

### *D 1. 1. b. Evolution du coefficient de diffusion.*

Seules les valeurs de diffusion du dioxyde de carbone en fonction du % en triamine T-3000 sont données dans la thèse de Gihane Nasr. On observe que la tendance observée pour la perméabilité du dioxyde de carbone se retrouve pour son coefficient de diffusion (**Figure 2**).



**Figure 2:** coefficient de diffusion du dioxyde de carbone (▲), des systèmes macromoléculaires de la série C0 en fonction du % en équivalent de triamine T-3000.

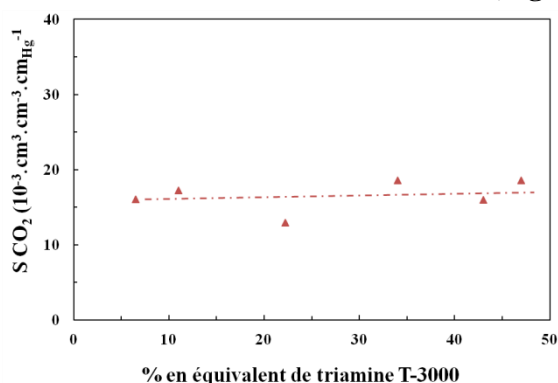
Cependant, à ce stade de l'étude, on observe quelques divergences par rapport aux résultats trouvés pour la série C2. Pour la série C2, le système macromoléculaire C2 0/100 formé à 100 % en triamine T-3000 présente une perméabilité de 228 Barrer et une diffusion de 5,55 cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, alors que pour le système macromoléculaire C0 0/100, qui est lui aussi composé de 100% en triamine T-3000, on trouve une perméabilité de 25 Barrer et une diffusion de 3,54 cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Cette différence dans les résultats des perméabilités et des diffusions après 50 % en triamine T-3000 sont en contradiction avec celles trouvées dans la littérature. En effet, les systèmes macromoléculaires constitués d'oxyde de polypropylène possèdent de bonnes perméabilités ainsi que de bonne diffusion de gaz due à la bonne mobilité des chaînes. Cette bonne mobilité des chaînes est due aux faibles interactions entre les chaînes d'oxyde de polypropylène.

## Annexes

Donc l'augmentation du pourcentage en triamine T-300 doit amener une augmentation de la diffusion et des perméabilités en gaz. Ces écarts entre les résultats de la série C0 après 50 % en triamine t-3000 avec ceux de la série C2 et les résultats trouvés dans la littérature proviennent sans doute d'erreur lors des manipulations ou de l'interprétation des résultats ou de problèmes de défaillances au niveau de l'appareil de mesure.

### *D 1. 1. c. Evolution du coefficient de solubilité.*

Pour les cas du dioxyde de carbone, on observe que la valeur du coefficient de solubilité varie très peu pour les systèmes macromoléculaires allant jusqu'à 50 % en triamine T-3000. Aucune n'est donnée lorsque le % en trimaine T-3000 va au-delà de 50 %. (**Figure 3**).



**Figure 3:** coefficients de solubilités du dioxyde de carbone ( $\blacktriangle$ ) des systèmes macromoléculaires de la série C0, en fonction du % en équivalent de triamine T-3000

Les valeurs de solubilités en dioxyde de carbone évoluent peu lorsque le % en triamine T-3000 augmente. Ceci nous permet de dire que la perméabilité des systèmes macromoléculaire est dépendante de la diffusion des gaz au sein des systèmes macromoléculaires. Cependant, nous ne savons pas si au-delà de 50 % en triamine, cette valeur de solubilité reste constante.

## Conclusions

Les valeurs de solubilités permettent d'affirmer que l'augmentation de la perméabilité est due à l'augmentation de la diffusion en gaz. Cette augmentation de la diffusion est sans doute due à un changement de la géométrie architecturale du système macromoléculaire avec, comme on a vu pour la série C1, un écartement des chaînes linéaires de polyTHF-1100. Ceci dit, on peut penser que cette augmentation de la diffusion peut provenir de l'augmentation du % en triamine T-3000. Cependant, il nous manque des données de caractérisation telles que la densité, la FFV ainsi que des données précises de valeurs de  $T_g$  pour chaque système macromoléculaires de la série C0.

En perspective, une analyse complète des caractéristiques physiques de chaque échantillon de la série C0 doit être faite. Ceci pourrait permettre de voir une possible évolution de la mobilité des chaînes ainsi qu'un changement de la géométrie architecturale en fonction de l'ajout de la triamine T-3000. Les analyses de perméation doivent être refaites dans les mêmes conditions que celles pratiquées à GKSS, et ce pour les mêmes gaz. Cela permettra de comparer les résultats avec ceux des trois autres séries et de tirer des conclusions définitives sur l'évolution de la géométrie architecturale du système macromoléculaire en fonction de la géométrie, de la taille ainsi que de la composition en précurseurs macromoléculaires.

## Annexe E: détermination des intégrations théoriques des systèmes macromoléculaires dans les 3 séries

Si les valeurs des intégrations expérimentales correspondent (avec une certaine marge d'erreurs) aux intégrations théoriques calculées, alors nous pourrions conclure que nos systèmes macromoléculaires sont bien homogènes en composition.

### Série C1

Pour calculer les intégrations théoriques des différents protons dans les systèmes macromoléculaires assemblés, nous sommes partis du fait que les protons en position 5, 7 8 11 et 12 doivent avoir quasiment le même déplacement chimique. En effet, un azote va avoir la même influence qu'un oxygène sur le ou les protons voisins.

Pour la composition C1 0/100. Nous avons 100 % d'équivalent en triamine T-440. Donc la fraction de triamine T-440 est de 1.

Si on additionne les protons H5,7,8,11,12, en leur indexant le nombre d'unité répétitive de leurs unités monomériques dans la macromolécule, nous avons la formule suivante :

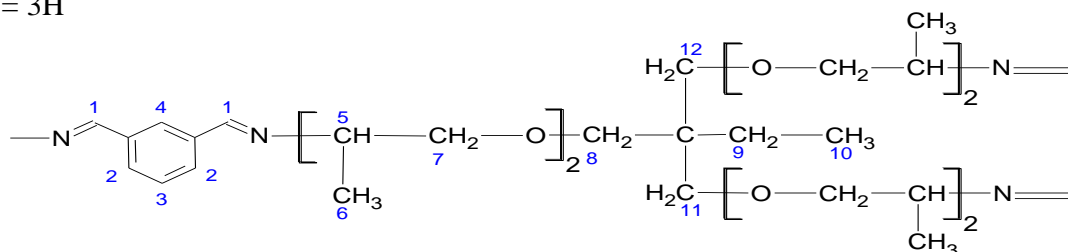
$$[(\mathbf{H5} + \mathbf{H7}) \times 2] \times 3 + \mathbf{H8} + \mathbf{H11} + \mathbf{H12} = [(1 + 2) \times 2] \times 3 + 2 + 2 + 2 = 24\mathbf{H}$$

Pour le cas des protons H6, H9 et H10, leur environnement est légèrement différent, ils n'ont donc pas les mêmes valeurs de déplacements chimiques.

$$[(\mathbf{H6} \times 2) \times 3] = 18\mathbf{H}$$

$$\mathbf{H9} = 2\mathbf{H}$$

$$\mathbf{H10} = 3\mathbf{H}$$



Cependant, le mode de calcul de l'intégration théorique des protons va changer lorsque la composition du système macromoléculaire va changer. Pour la composition C1 10/90. Nous avons 10% d'équivalent en polyTHF-1100 et 90 % d'équivalent en triamine T-440. Donc la fraction en équivalent de polyTHF-1100 est de 0,1 et celle de la triamine T-440 est de 0,9.

Maintenant, il faut ajouter les protons provenant du polyTHF aux formules précédentes. On remarque que les protons du polyTHF **H13,15,16** ont quasiment le même environnement que ceux des protons **H5,7,8,11,12** de la triamine T-440. Pour le calcul de la valeur de l'intégration le résultat de l'addition des protons **H5,7,8,11,12**, est indexé dans un premier temps par le nombre d'unités répétitive de leur unité monomérique dans la macromolécule, puis il sera indexé de la fraction en équivalent. Le même raisonnement est entrepris pour le polyTHF 1100. Au final, nous avons les formules suivantes:

$$[(\mathbf{H5} + \mathbf{H7}) \times 2] \times 3 + \mathbf{H8} + \mathbf{H11} + \mathbf{H12} = [(1 + 2) \times 2] \times 3 + 2 + 2 + 2 = 24\mathbf{H}$$

## Annexes

$$24 \text{ H} \times 0,9 = 21,6 \text{ H}$$

$$(\mathbf{H13} + \mathbf{H15}) \times 2 + (\mathbf{H16} \times 2) \times 14 = (2 + 2) \times 2 + (2 \times 2) \times 14 = 8 + 56 = 64\text{H}$$

$$64\text{H} \times 0,1 = 6,4\text{H}$$

$$6,4 + 21,6 = 28 \text{ H}$$

Pour le cas des protons H6, H9 et H10, H14 et H17, leur environnement est légèrement différent, ils n'ont donc pas les mêmes valeurs de déplacements chimiques.

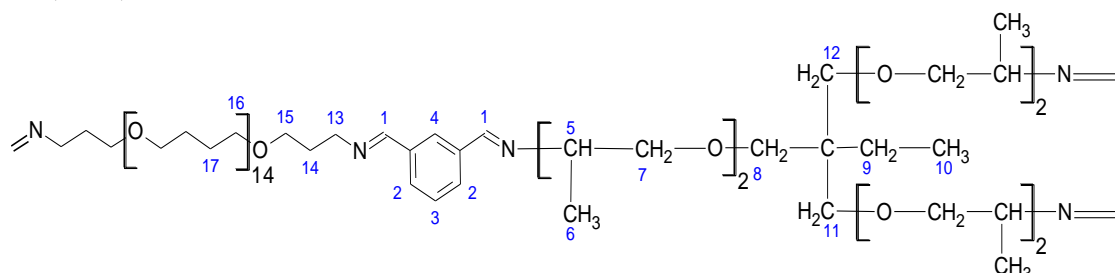
$$[(\mathbf{H6} \times 2) \times 3] = 18\text{H} \times 0,9 = 16,2\text{H}$$

$$\mathbf{H9} = 2\text{H} \times 0,9 = 1,8\text{H}$$

$$\mathbf{H10} = 3\text{H} \times 0,9 = 2,7\text{H}$$

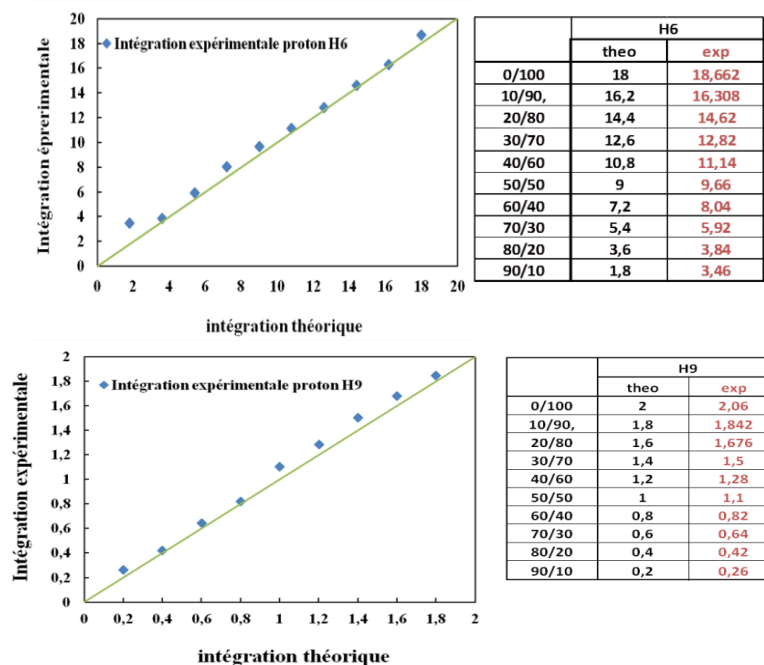
$$\mathbf{H14} = (2 \times 2) \times 0,1 = 0,4\text{H}$$

$$\mathbf{H17} = [(2 + 2) \times 14] \times 0,1 = 56 \times 0,1 = 5,6\text{H}$$

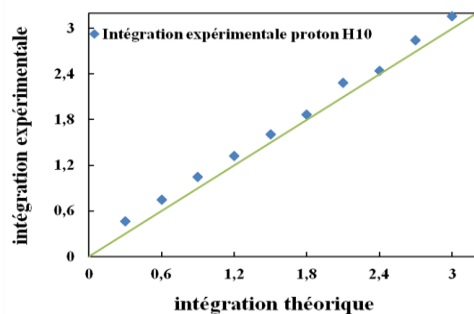


Cependant, lors de la détermination des valeurs d'intégration des différentes aires des pics, on a, au préalable, normalisé cette aire sur le pic de l'imine (H1). Or, cette valeur de l'aire correspond à deux protons. Donc la normalisation de l'aire d'intégration vaut pour deux protons.

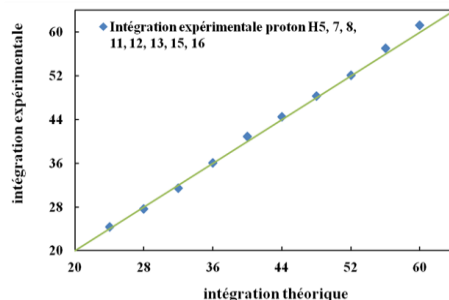
Au final, lors de l'intégration des différents pics pour les différents spectres des systèmes macromoléculaires, les valeurs devront être multipliées par deux.



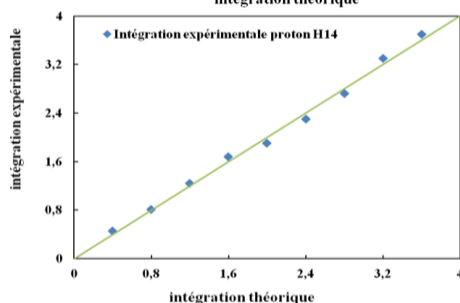
## Annexes



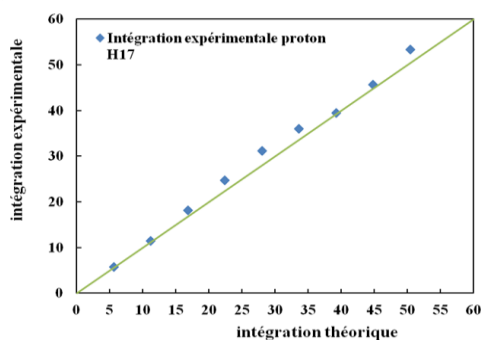
	H10	
	theo	exp
0/100	3	3,16
10/90,	2,7	2,84
20/80	2,4	2,44
30/70	2,1	2,28
40/60	1,8	1,86
50/50	1,5	1,6
60/40	1,2	1,32
70/30	0,9	1,04
80/20	0,6	0,74
90/10	0,3	0,46



	H5	H7	H8	H11	H12	H13	H15	H16
	Theo	exp						
0/100	24	24,356						
10/90,	28	27,68						
20/80	32	31,48						
30/70	36	36,06						
40/60	40	40,88						
50/50	44	44,52						
60/40	48	48,36						
70/30	52	52,08						
80/20	56	57,04						
90/10	60	61,26						



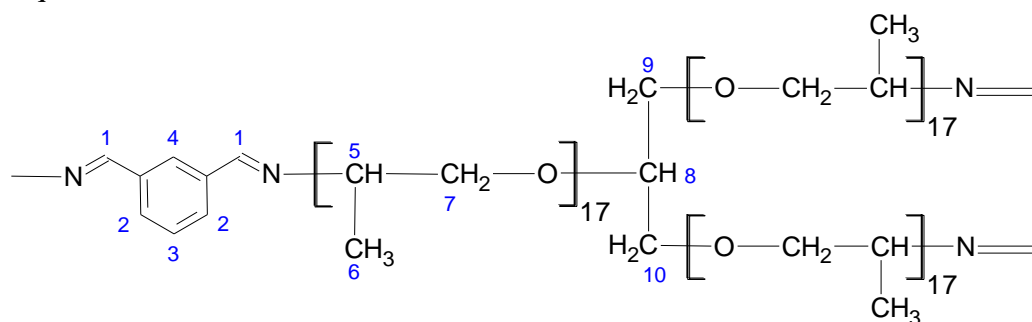
	H14	
	theo	exp
0/100		
10/90,	0,4	0,454
20/80	0,8	0,814
30/70	1,2	1,24
40/60	1,6	1,68
50/50	2	1,9
60/40	2,4	2,3
70/30	2,8	2,72
80/20	3,2	3,3
90/10	3,6	3,7



	H17	
	theo	exp
0/100		
10/90,	5,6	5,7
20/80	11,2	11,42
30/70	16,8	18,06
40/60	22,4	24,72
50/50	28	31,08
60/40	33,6	36
70/30	39,2	39,48
80/20	44,8	45,68
90/10	50,4	53,28

## Série C2

Pour la série C2, les précurseurs macromonomériques n'ont pas la même structure chimique. Pour la triamine T-3000 nous avons la formule suivante:



$$[(\mathbf{H5} + \mathbf{H7}) \times 17] \times 3 + \mathbf{H8} + \mathbf{H9} + \mathbf{H10} = [(1 + 2) \times 17] \times 3 + 1 + 2 + 2 = 158\mathbf{H}$$

## Annexes

Pour le cas des protons H6, leurs environnements sont légèrement différents, et n'ont donc pas les mêmes valeurs de déplacements chimiques.

$$[(\mathbf{H6} \times 17) \times 3] = 153\text{H}$$

Maintenant, il faut ajouter les protons provenant du polyTHF aux formules précédentes. On suit le même raisonnement établi pour la série C1, à la différence qu'ici, le macromonomère linéaire n'est plus du polyTHF 1100 mais du polyTHF 350. Donc, le nombre d'unités monomériques de cette macromolécule a varié. Au final, nous avons les formules suivantes:

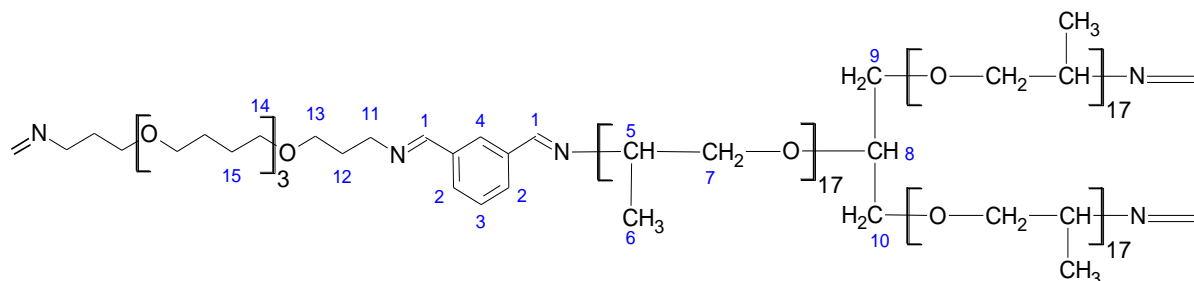
$$[(\mathbf{H5} + \mathbf{H7}) \times 17] \times 3 + \mathbf{H8} + \mathbf{H9} + \mathbf{H10} = [(1 + 2) \times 17] \times 3 + 1 + 2 + 2 = 158\text{H}$$

$$158 \text{ H} \times 0,9 = 142,2 \text{ H}$$

$$(\mathbf{H11} + \mathbf{H13}) \times 2 + (\mathbf{H14} \times 2) \times 3 = (2 + 2) \times 2 + (2 \times 2) \times 3 = 8 + 12 = 20\text{H}$$

$$20\text{H} \times 0,1 = 2\text{H}$$

$$2 + 142,2 = 144,2\text{H}$$



Pour le cas des protons **H6**, **H12** et **H15**, leur environnement est légèrement différent, ils n'ont donc pas les mêmes valeurs de déplacements chimiques.

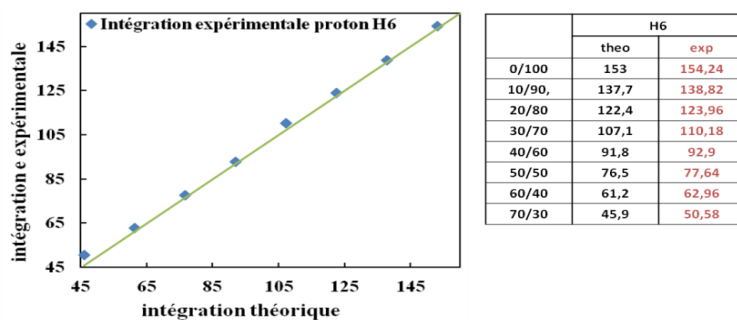
$$[(\mathbf{H6} \times 17) \times 3] = 153\text{H} \times 0,9 = 137,7\text{H}$$

$$\mathbf{H12} = (2 \times 2) \times 0,1 = 0,4\text{H}$$

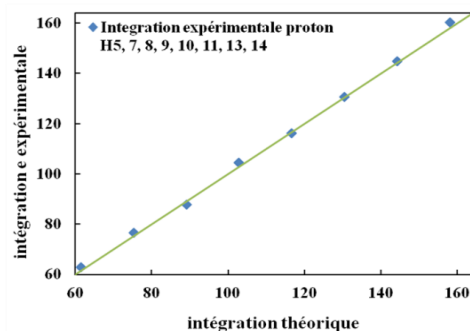
$$\mathbf{H15} = [(2 + 2) \times 3] \times 0,1 = 12 \times 0,1 = 1,2\text{H}$$

Cependant, lors de la détermination des valeurs d'intégrations des différentes aires des pics, on a, au préalable, normalisé cette aire sur le pic de l'imine (**H1**). Or cette valeur de l'aire correspond à deux protons. Donc la normalisation de l'aire d'intégration vaut pour deux protons.

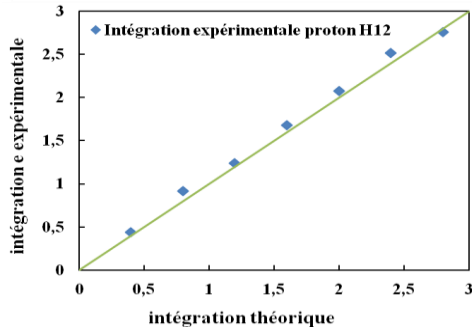
Au final, lors de l'intégration des différents pics pour les différents spectres des systèmes macromoléculaires, les valeurs devront être multipliées par deux.



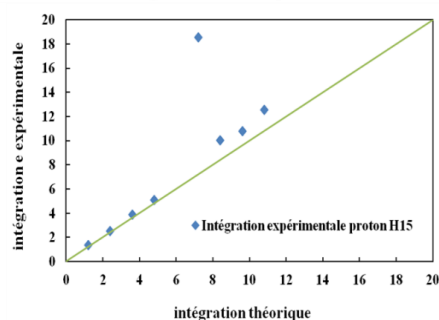
## Annexes



	H14	
	theo	exp
0/100	158	160,24
10/90,	144,2	145
20/80	130,4	130,7
30/70	116,6	116,16
40/60	102,8	104,52
50/50	89	87,8
60/40	75,2	76,66
70/30	61,4	63,04



	H12	
	theo	exp
0/100		
10/90,	0,4	0,44
20/80	0,8	0,92
30/70	1,2	1,24
40/60	1,6	1,68
50/50	2	2,08
60/40	2,4	2,52
70/30	2,8	2,76



	H15	
	theo	exp
0/100		
10/90,	1,2	1,36
20/80	2,4	2,5
30/70	3,6	3,9
40/60	4,8	5,08
50/50	6	23,7
60/40	7,2	18,56
70/30	8,4	10,02

## Série C3

Pour la série C3, les précurseurs macromonomériques n'ont pas la même structure chimique.

Pour la triamine T-440 nous avons la formule suivante:

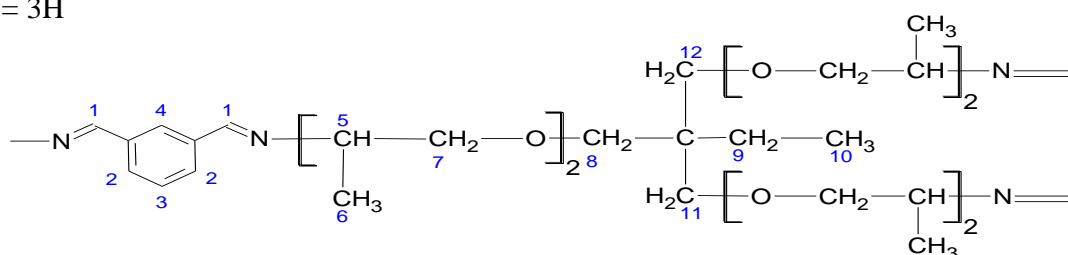
$$[(\mathbf{H5} + \mathbf{H7}) \times 2] \times 3 + \mathbf{H8} + \mathbf{H11} + \mathbf{H12} = [(1 + 2) \times 2] \times 3 + 2 + 2 + 2 = 24\mathbf{H}$$

Pour le cas des protons **H6**, **H9** et **H10**, leur environnement est légèrement différent, ils n'ont donc pas les mêmes valeurs de déplacements chimiques.

$$[(\mathbf{H6} \times 2) \times 3] = 18\mathbf{H}$$

$$\mathbf{H9} = 2\mathbf{H}$$

$$\mathbf{H10} = 3\mathbf{H}$$



Maintenant, il faut ajouter les protons provenant du polyTHF aux formules précédentes. On suit le même raisonnement établi pour la série C1, à la différence qu'ici, le macromonomère

## Annexes

linéaire n'est plus du polyTHF 1100 mais du polyTHF 350. Donc le nombre d'unités monomériques de cette macromolécule a varié. Au final, nous avons les formules suivantes:

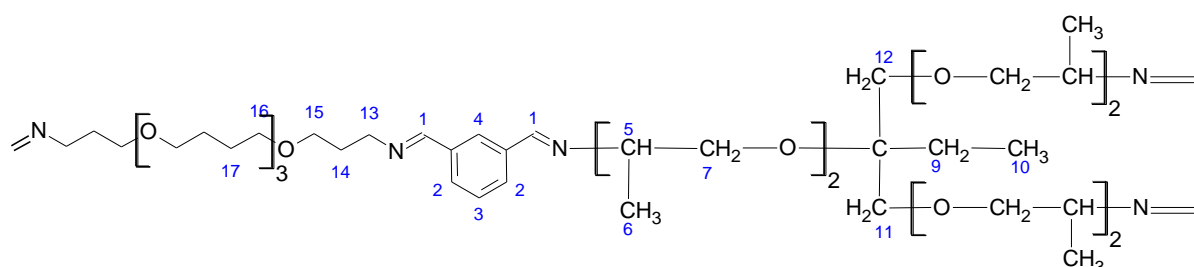
$$[(\mathbf{H5} + \mathbf{H7}) \times 2] \times 3 + \mathbf{H8} + \mathbf{H11} + \mathbf{H12} = [(1 + 2) \times 2] \times 3 + 2 + 2 + 2 = 24\text{H}$$

$$24 \text{ H} \times 0,9 = 21,6\text{H}$$

$$(\mathbf{H3} + \mathbf{H15}) \times 2 + (\mathbf{H16} \times 2) \times 3 = (2 + 2) \times 2 + (2 \times 2) \times 3 = 8 + 12 = 20\text{H}$$

$$20 \text{ H} \times 0,1 = 2\text{H}$$

$$1,2 + 21,6 = 23, \text{ H}$$



Pour le cas des protons **H6**, **H9**, **H10**, **H14** et **H17**, leur environnement est légèrement différent, ils n'ont donc pas les mêmes valeurs de déplacements chimiques.

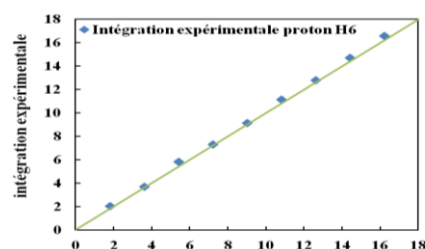
$$[(\mathbf{H6} \times 2) \times 3] = 18\text{H} \times 0,9 = 16,2\text{H}$$

$$\mathbf{H9} = 2\text{H} \times 0,9 = 1,8\text{H}$$

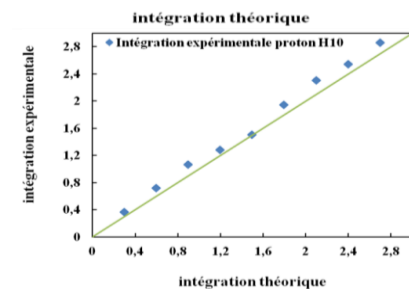
$$\mathbf{H10} = 3\text{H} \times 0,9 = 2,7\text{H}$$

$$\mathbf{H14} = (2 \times 2) \times 0,1 = 0,4\text{H}$$

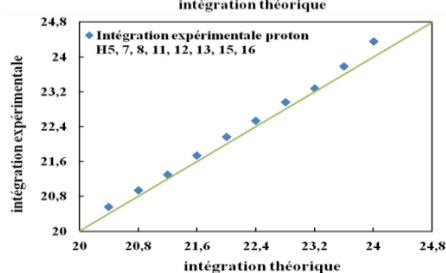
$$\mathbf{H17} = [(2 + 2) \times 3] \times 0,1 = 12 \times 0,1 = 1,2\text{H}$$



	H6	
	theo	exp
0/100	18	18,662
10/90	16,2	16,58
20/80	14,4	14,7
30/70	12,6	12,8
40/60	10,8	11,14
50/50	9	9,12
60/40	7,2	7,32
70/30	5,4	5,84
80/20	3,6	3,72
90/10	1,8	2,04



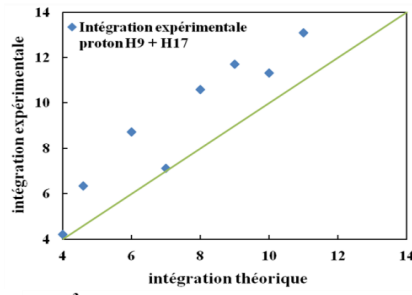
	H10	
	theo	exp
0/100	3	3,16
10/90	2,7	2,86
20/80	2,4	2,54
30/70	2,1	2,3
40/60	1,8	1,94
50/50	1,5	1,5
60/40	1,2	1,28
70/30	0,9	1,06
80/20	0,6	0,72
90/10	0,3	0,36



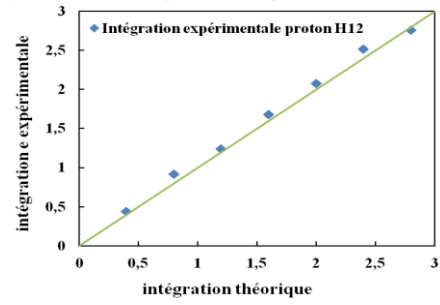
	H5 H7 H8 H11 H12 H13 H15 H16	
	Theo	exp
0/100	24	24,356
10/90	23,6	23,78
20/80	23,2	23,28
30/70	22,8	22,96
40/60	22,4	22,54
50/50	22	22,16
60/40	21,6	21,74
70/30	21,2	21,3
80/20	20,8	20,94
90/10	20,4	20,56



# Annexes



	H9 + H17	theo		exp	
20/80	0,8 + 1,2	2		2,1	
30/70	0,7 + 1,8	2,3		3,17	
40/60	0,6 + 2,4	3		4,36	
50/50	0,5 + 3	3,5		3,56	
60/40	0,4 + 3,6	4		5,3	
70/30	0,3 + 4,2	4,5		5,85	
80/20	0,2 + 4,8	5		5,66	
90/10	0,1 + 5,4	5,5		6,54	



	H12	
	theo	exp
0/100		
10/90	0,4	0,44
20/80	0,8	0,92
30/70	1,2	1,24
40/60	1,6	1,68
50/50	2	2,08
60/40	2,4	2,52
70/30	2,8	2,76

## Annexe F: Exemple de calcul de la fraction de volume libre

Connaissant les masses des différents précurseurs macromoléculaires prélevés, nous pouvons remonter au nombre de moles et à la fraction molaire des macromonomères des différents systèmes macromoléculaires. Le système macromoléculaire C1 10/90 a été pris comme exemple du calcul de la fraction de volume libre. Ce système macromoléculaire est constitué à 10 % en équivalent de polyTHF-1100 et de 90 % en équivalent de triamine T-440. Le **Tableau 1** ci-dessous donne le nombre de mole de chaque macromonomère et de l'agent connecteur (dial) pour chaque système macromoléculaire. Le tableau 2 ci-dessous donne les valeurs des volumes molaires et des masses molaires de chaque espèce ainsi que le nombre d'espèces constitutifs des macromonomères donné par Bondi.

**Tableau 1:** nombre de mole et fraction molaire de chaque éléments constitutifs des systèmes macromoléculaires

	n dial	n THF 1100	n T-440	nt	fn dial	fn THF 1100	fn T-440
C1 0/100	2,386E-03	0,000E+00	1,590E-03	3,976E-03	0,6000	0,0000	0,4000
C1 10/90	2,013E-03	2,013E-04	1,208E-03	3,422E-03	0,5882	0,0588	0,3529
C1 20/80	1,715E-03	3,430E-04	9,145E-04	2,972E-03	0,5769	0,1154	0,3077
C1 30/70	1,491E-03	4,473E-04	6,958E-04	2,634E-03	0,5660	0,1698	0,2642
C1 40/60	1,342E-03	5,368E-04	5,368E-04	2,416E-03	0,5556	0,2222	0,2222
C1 50/50	1,193E-03	5,964E-04	3,976E-04	2,187E-03	0,5455	0,2727	0,1818
C1 60/40	1,118E-03	6,710E-04	2,982E-04	2,088E-03	0,5357	0,3214	0,1429
C1 70/30	1,044E-03	7,306E-04	2,088E-04	1,983E-03	0,5263	0,3684	0,1053
C1 80/20	9,692E-04	7,754E-04	1,292E-04	1,874E-03	0,5172	0,4138	0,0690
C1 90/10	8,947E-04	8,052E-04	5,964E-05	1,759E-03	0,5085	0,4576	0,0339
C1 100/0	8,201E-04	8,201E-04	0,000E+00	1,640E-03	0,5000	0,5000	0,0000

**Tableau 2:** valeurs des volumes molaires et des masses molaires de chaque espèce ainsi que le nombre d'espèces constitutifs des macromonomères

espèce	Vi (cm <sup>3</sup> /mol)	Mi (g/mol)	Nombres d'espèces dans la structure				
			THF 1100	THF 350	T-3000	T-440	Dial
-CH <sub>3</sub>	15,03	13,67	0	0	51	7	0
-CH <sub>2</sub> -	14,03	10,23	62	18	53	10	0
>CH-	13,02	6,8	0	0	52	6	0
-O-	15,99	5,5	15	4	51	6	0
=N- (imine)	14	4,33	2	2	3	3	0
=CH- (imine)	13,02	8,47	0	0	0	0	2
benzène	76,06	43,3	0	0	0	0	1

$$FFV = 1 - 1.3 * \rho_{C1\ 10-90} \left[ \left( \frac{f_{ndial} * \sum v_i dial}{\sum M_i dial} \right) + \left( \frac{f_{nTHF1100} * \sum v_i THF\ 1100}{\sum M_i THF\ 1100} \right) + \left( \frac{f_{nT-440} * \sum v_i T-440}{\sum M_i T-440} \right) \right]$$

$$FFV = 1 - 1.3 * 1.135 \left[ \left( \frac{0.5882 * 60.24}{102.1} \right) + \left( \frac{0.0588 * 725.42}{1137.71} \right) + \left( \frac{0.3529 * 284.78}{461.57} \right) \right] = 0.111$$

polyTHF 1100				polyTHF 350			
Espèces		Σ Vi	Σ Mi	Espèces		Σ Vi	Σ Mi
-CH <sub>2</sub> -	62	634,26	869,86	-CH <sub>2</sub> -	18	184,14	252,54
-O-	15	82,5	239,85	-O-	4	22	63,96
=N- (imine)	2	8,66	28	=N- (imine)	2	8,66	28
<b>Totale</b>		<b>725,42</b>	<b>1137,71</b>	<b>Totale</b>		<b>214,8</b>	<b>344,5</b>

## Annexes

Triamine T-3000				Triamine T-440			
Espèces		$\Sigma Vi$	$\Sigma Mi$	Espèces		$\Sigma Vi$	$\Sigma Mi$
-CH <sub>3</sub>	51	697,17	766,53	-CH <sub>3</sub>	7	95,69	105,21
-CH <sub>2</sub> -	53	542,19	743,59	-CH <sub>2</sub> -	10	102,3	140,3
>CH-	52	353,6	677,04	>CH-	6	40,8	78,12
-O-	51	280,5	815,49	-O-	6	33	95,94
=N- (imine)	3	12,99	42	=N- (imine)	3	12,99	42
<b>Totale</b>		<b>1886,45</b>	<b>3044,65</b>	<b>Totale</b>		<b>284,78</b>	<b>461,57</b>

Dial			
Espèces		$\Sigma Vi$	$\Sigma Mi$
benzène	1	43,3	76,06
=CH- (imine)	2	16,94	26,04
<b>Totale</b>		<b>60,24</b>	<b>102,1</b>

## Annexe G: Détermination expérimentale des coefficients de transport

La détermination des coefficients de perméabilité, diffusion et solubilité peut être réalisée par plusieurs techniques. Généralement et conventionnellement, deux techniques sont utilisées : la méthode du temps de retard dit « time-lag » et les essais de sorption-désorption. La première permet d'accéder au coefficient de diffusion ainsi qu'à la perméabilité. Le coefficient de solubilité est déduit des deux premiers termes par l'équation  $P_e = D \times S$ .

### I. Principe de la mesure du « time-lag »

Cette méthode consiste à mesurer, au cours du temps, la remontée en pression dans le compartiment aval de volume  $V_2$ . La mesure de la pression va nous permettre de remonter à la quantité de gaz qui a traversé l'épaisseur  $e$  (cm) et la surface  $A$  (cm<sup>2</sup>) de la membrane polymérique.

### II. Détermination du coefficient de perméabilité.

La résolution des lois de Fick a été réalisée par Crank [1] et Barrer [2], qui ont proposé les hypothèses simplificatrices suivantes:

- Initialement,  $C(x, 0) = 0$  quelque soit  $x$ ,
- $C_1$  est maintenue constante pendant toute la durée de la mesure.
- $C_2$  est toujours nulle, ou du moins très négligeable devant  $C_1$  ( $C_2 \ll C_1$ )
- La membrane est initialement vide de tout soluté.
- Le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration en gaz

Pour ce dernier point, il faut comprendre que la loi de Henry est valide pendant le régime stationnaire, c'est à dire quand le coefficient de solubilité est constant et indépendant de la pression.

Dans ces conditions, la première loi de Fick,  $J = -D \frac{dc}{dx}$ , loi reliant le flux spécifique  $J$  au gradient de concentration pour un film mince, a pour solution l'expression analytique obtenue par Crank (I):

$$J = \frac{Pe (P_1 - P_2)}{e} \quad \text{(I)}$$

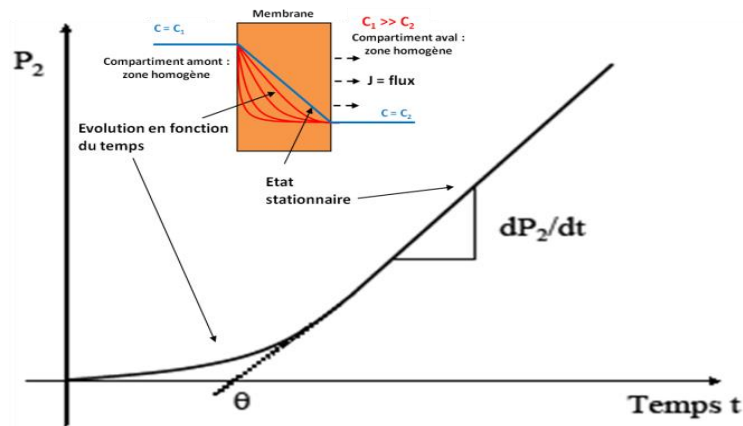
Si ces conditions sont vérifiées, la résolution analytique est possible. Ainsi pour un film d'épaisseur  $e$  (cm) et de surface  $A$  (cm<sup>2</sup>), la quantité de gaz diffusant est donnée par l'intégration de la deuxième loi de Fick (II):

$$Q(t) = \left[ \frac{D \times t}{e^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{D \times n^2 \times \pi^2 \times t}{e^2}\right) \right] C_1 \times e \times A \quad \text{(II)}$$

A partir de la deuxième loi de Fick, et lorsque le temps d'analyse tend vers des temps longs, le régime permanent est atteint. La quantité de gaz ayant traversé la membrane est linéaire avec le temps. L'expression tend alors vers l'équation d'une droite (III):

$$Q(t) = \frac{A \times D \times C_1}{e} \times \left( t - \frac{e^2}{6 \times D} \right) = a \times \left( t - \frac{e^2}{6 \times D} \right) \quad \text{(III)}$$

La **Figure 1** est un exemple de la courbe caractérisant la montée en pression du compartiment aval d'un appareil de mesure de la perméabilité d'une membrane vis-à-vis d'un gaz. L'asymptote coupe l'axe des abscisses à  $t = \theta = e^2 / (6 \times D)$ . La pente de l'asymptote est  $dP_2/dt$ . La valeur de la pente est liée à  $n$ , nombres de moles du pénétrant  $n$  ayant traversé l'échantillon au bout d'un temps  $t$ , et permet d'accéder au coefficient de perméabilité  $Pe$  et de diffusion  $D$ .



**Figure 1:** courbe expérimentale obtenue par la méthode du « temps de retard »

Nous pouvons observer que, dans les premiers instants, nous avons une variation transitoire de la pression (temps de retard ou time-lag). Cela est suivi d'un régime pseudo stationnaire représenté par une droite lorsque le transport gazeux est décrit par les lois de Fick et que la pression amont est toujours beaucoup plus élevée que la pression aval. Cette courbe nous permet de déterminer, tout d'abord le coefficient de diffusion lors du régime transitoire et le coefficient de perméabilité quand le régime pseudo stationnaire est atteint.

En supposant que le gaz a un comportement de gaz parfait, il est possible d'exprimer la quantité volumique de gaz  $Q$  (équation IV) en fonction de la remontée en pression  $P$  et du volume du compartiment aval  $V_2$  ( $\text{cm}^3$ ). Il faut noter que  $Q$  est considéré dans les conditions normales de température et de pression, soit à  $20^\circ\text{C}$  ( $298\text{ K}$ ) et  $1\text{ bar}$  ( $76\text{ cmHg}$ ). De plus, la pression  $P$  imposée en amont de la membrane est plus grande que celle en aval, que l'on peut considérer comme nulle, par conséquent nous avons:

$$Q = \frac{P_2 \times V_2}{76} \quad \text{(IV)}$$

Le flux  $J$  de la quantité de gaz  $Q$  ayant traversé la membrane est proportionnel à la surface  $A$  de la membrane et du temps  $t$ . On peut l'exprimer par la relation suivante (V):

$$J = \frac{dQ}{A \times dt} \quad \text{(V)}$$

D'où (VI):

$$J = \frac{V_2}{76 \times A} \times \frac{dP_2}{dt} \quad \text{(VI)}$$

Le coefficient de perméabilité  $Pe$  est relié à  $J$  par l'équation (V), ce qui conduit à la formule suivante (VII):

## Annexes

$$Pe = \frac{J \times e}{(P_1 - P_2)} = \frac{e \times V_2}{76 \times A \times (P_1 - P_2)} \times \frac{dP_2}{dt} \quad (\text{VII})$$

Sachant que  $P_2$  reste négligeable devant  $P_1$  pendant la durée de l'expérience, l'égalité précédente se simplifie par (VIII):

$$Pe = \frac{e \times V_2}{76 \times A \times P_1} \times \frac{dP_2}{dt} \quad (\text{VIII})$$

La perméabilité  $Pe$  du matériau est donnée par le produit  $S \times D$ . La pente de la droite permet de calculer  $Pe$  :

L'unité que nous utiliserons pour les coefficients de perméabilité que nous déterminerons est le Barrer, unité habituellement utilisée en perméation gazeuse (IX):

$$1. \text{Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3 (\text{STP})_{\text{Gaz}} \cdot \text{cm}_{\text{membrane}}}{\text{cm}^2_{\text{membrane}} \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \quad (\text{IX})$$

### III. Détermination du coefficient de diffusion $D$

Le coefficient de diffusion  $D$  est déduit du temps de retard à l'équilibre  $\theta$ . Ce dernier est obtenu par extrapolation de la droite définie dans le régime stationnaire sur l'axe des temps (X). Ainsi:

$$D = \frac{e^2}{6 \times \theta} \quad (\text{X})$$

L'unité que nous utiliserons pour les coefficients de diffusion que nous déterminerons est :  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

En partant de l'hypothèse que la diffusion du gaz sur toute l'épaisseur de la membrane obéit aux lois de Fick, l'égalité  $Pe = D \times S$  est vérifiée. Le coefficient de solubilité  $S$  peut alors être estimé à partir des mesures de perméation en appliquant la formule suivante (XI):

$$S = \frac{Pe}{D} \quad (\text{XI})$$

L'unité que nous utiliserons pour les coefficients de solubilité que nous déterminerons est:  $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cmHg}^{-1}$

#### Bibliographie:

- [1] Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*. 2d Ed. Oxford University Press ed.; **1975**; p 414
- [2] Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers, Barrer, R. M., *Transactions of the Faraday Society*, **1939**, 35, 628-43.

## Annexe H: Résultats de transport de gaz des séries C1, C2 et C3

Les tableaux 1, 2 et 3 ci-dessous présentent les valeurs des coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité, ainsi que la perméabilité de couple de gaz pour chaque système macromoléculaire de chaque série.

**Tableau 1:** coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, et CH<sub>4</sub> des systèmes macromoléculaires de la série C1

Série C1															
% T-440	P H <sub>2</sub>	D (H <sub>2</sub> ).10 <sup>-7</sup>	S (H <sub>2</sub> ).10 <sup>-3</sup>	P O <sub>2</sub>	D (O <sub>2</sub> ).10 <sup>-7</sup>	S (O <sub>2</sub> ).10 <sup>-3</sup>	P N <sub>2</sub>	D (N <sub>2</sub> ).10 <sup>-7</sup>	S (N <sub>2</sub> ).10 <sup>-3</sup>	P CO <sub>2</sub>	D (CO <sub>2</sub> ).10 <sup>-7</sup>	S (CO <sub>2</sub> ).10 <sup>-3</sup>	P CH <sub>4</sub>	D (CH <sub>4</sub> ).10 <sup>-7</sup>	S (CH <sub>4</sub> ).10 <sup>-3</sup>
10	22,5	29,00	0,077	13,3	4,58	0,248	4,3	3,90	0,110	104,0	3,03	3,44	11,7	2,51	0,450
20	27,5	40,50	0,068	13,6	7,55	0,180	4,8	4,80	0,100	114,0	4,63	2,46	14,2	3,29	0,430
30	30,5	44,90	0,060	14,0	8,14	0,171	5,0	5,95	0,084	127,0	5,44	2,33	17,0	3,86	0,424
40	30,7	54,50	0,057	14,1	7,75	0,183	5,2	5,87	0,081	122,0	4,91	2,46	16,5	3,73	0,375
50	30,5	52,50	0,059	13,0	7,30	0,180	4,8	5,37	0,089	105,0	2,32	4,55	13,5	3,60	0,391
60	27,2	49,90	0,055	11,2	6,23	0,180	4,3	4,89	0,087	77,3	0,84	9,17	11,3	2,94	0,372
70	20,2	39,70	0,051	9,3	5,12	0,180	3,6	4,07	0,089	53,8	0,19	26,33	8,6	2,08	0,411
80	19,1	35,30	0,054	7,2	3,90	0,180	2,7	3,12	0,087	32,3	0,08	40,15	6,5	1,58	0,410
90	17,2	31,00	0,055	4,4	2,51	0,176	1,4	1,63	0,087	0,5	0,00	49,56	4,0	0,86	0,422
100	12,5	21,90	0,057	2,1	1,39	0,154	0,6	0,71	0,090	0,2	0,00	60,71	1,6	0,37	0,420

% T-440	CO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> / O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>
10	24,2	8,9	7,8	4,6	0,2	3,1	1,9	0,4
20	23,8	8,0	8,4	4,1	0,2	2,8	1,9	0,3
30	25,4	7,5	9,1	4,2	0,2	2,8	1,8	0,3
40	23,6	7,4	8,7	4,0	0,3	2,7	1,9	0,3
50	21,9	7,8	8,1	3,4	0,3	2,7	2,3	0,4
60	18,0	6,9	6,9	2,8	0,4	2,6	2,4	0,4
70	15,2	6,3	5,8	2,7	0,4	2,6	2,4	0,4
80	11,8	5,0	4,5	1,7	0,6	2,6	2,9	0,4
90	0,3	0,1	0,1	0,0	36,1	3,1	4,3	0,4
100	0,4	0,2	0,1	0,0	50,3	3,3	8,0	0,4

**Tableau 2:** coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, et CH<sub>4</sub> des systèmes macromoléculaires de la série C2

Série C2															
%T-3000	P H <sub>2</sub>	D (H <sub>2</sub> ).10 <sup>-7</sup>	S (H <sub>2</sub> ).10 <sup>-3</sup>	P O <sub>2</sub>	D (O <sub>2</sub> ).10 <sup>-7</sup>	S (O <sub>2</sub> ).10 <sup>-3</sup>	P N <sub>2</sub>	D (N <sub>2</sub> ).10 <sup>-7</sup>	S (N <sub>2</sub> ).10 <sup>-3</sup>	P CO <sub>2</sub>	D (CO <sub>2</sub> ).10 <sup>-7</sup>	S (CO <sub>2</sub> ).10 <sup>-3</sup>	P CH <sub>4</sub>	D (CH <sub>4</sub> ).10 <sup>-7</sup>	S (CH <sub>4</sub> ).10 <sup>-3</sup>
30	33,9	42,9	0,084	16	7,69	0,220	6,1	5,73	0,114	143	5,00	3,120	19,3	3,99	0,540
50	41	48,8	0,084	19,6	8,92	0,220	8,8	7,61	0,115	210	6,61	3,170	25,7	4,94	0,498
60	49	52,5	0,093	26,9	10,20	0,264	10,3	9,20	0,108	224	7,25	3,100	30,7	6,14	0,510
70	54,4	73,4	0,074	28,6	11,54	0,247	11,2	10,07	0,105	245	7,93	3,080	31,5	6,43	0,487
80	44,7	46,4	0,098	24,3	8,99	0,272	10,8	8,31	0,130	228	5,81	3,930	31,3	6,17	0,506
90	48,3	50,7	0,095	25,7	9,21	0,272	10,7	7,80	0,137	224	5,63	3,960	31,0	5,90	0,525
100	52,4	63,4	0,084	27,7	10,30	0,260	10,9	8,32	0,131	228	5,55	4,100	31,5	6,02	0,523

%T-3000	CO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> / O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>
30	23,5	7,4	8,9	4,2	0,2	2,6	1,8	0,3
50	24,0	8,2	10,7	5,1	0,2	2,2	1,6	0,3
60	21,7	7,3	8,3	4,6	0,2	2,6	1,6	0,3
70	21,8	7,8	8,6	4,5	0,2	2,5	1,7	0,4
80	21,1	7,3	9,4	5,1	0,2	2,2	1,4	0,3
90	21,0	7,2	8,7	4,6	0,2	2,4	1,6	0,3
100	21,0	7,2	8,2	4,4	0,2	2,6	1,7	0,3

**Tableau 3:** coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, et CH<sub>4</sub> des systèmes macromoléculaires de la série C3

Série C3															
% T-440	P H <sub>2</sub>	D (H <sub>2</sub> ).10 <sup>-7</sup>	S (H <sub>2</sub> ).10 <sup>-3</sup>	P O <sub>2</sub>	D (O <sub>2</sub> ).10 <sup>-7</sup>	S (O <sub>2</sub> ).10 <sup>-3</sup>	P N <sub>2</sub>	D (N <sub>2</sub> ).10 <sup>-7</sup>	S (N <sub>2</sub> ).10 <sup>-3</sup>	P CO <sub>2</sub>	D (CO <sub>2</sub> ).10 <sup>-7</sup>	S (CO <sub>2</sub> ).10 <sup>-3</sup>	P CH <sub>4</sub>	D (CH <sub>4</sub> ).10 <sup>-7</sup>	S (CH <sub>4</sub> ).10 <sup>-3</sup>
10	19,7	53,65	0,0369	6,3	6,41	0,098	2,0	5,03	0,0403	55,1	3,80	1,45	6,1	2,55	0,238
20	16,8	27,65	0,0605	4,5	2,72	0,165	1,3	1,63	0,0821	29,5	1,21	2,44	3,4	1,31	0,261
30	13,8	24,25	0,0570	4,1	2,47	0,171	1,3	1,51	0,0860	31,3	1,24	2,53	3,2	1,24	0,258
40	14,8	29,55	0,0500	3,9	2,41	0,160	1,2	1,53	0,0793	25,8	0,42	6,09	3,2	1,07	0,300
50	13,7	26,25	0,0522	3,6	2,22	0,162	1,1	1,33	0,0854	17,9	0,16	11,43	3,1	0,92	0,330
60	15,8	32,05	0,0494	3,5	2,01	0,173	1,1	1,33	0,0828	13,5	0,19	16,21	2,8	0,81	0,340
70	11,5	19,20	0,0595	2,4	1,55	0,155	0,9	1,07	0,0845	9,0	0,03	35,72	2,4	0,66	0,359
80	14,0	23,40	0,0595	2,0	1,25	0,160	0,7	0,91	0,0820	1,9	0,02	49,57	2,1	0,52	0,410
100	12,5	21,90	0,0571	2,1	1,39	0,154	0,6	0,71	0,0904	0,2	0,00	60,71	1,6	0,37	0,420

% T-440	CO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> / O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>
10	27,3	9,1	8,8	2,8	0,4	3,1	3,3	0,3
20	22,1	8,6	6,6	1,8	0,6	3,4	4,9	0,4
30	24,6	9,7	7,6	2,3	0,4	3,2	4,3	0,4
40	21,3	8,0	6,5	1,7	0,6	3,3	4,6	0,4
50	15,9	5,9	5,0	1,3	0,8	3,2	4,5	0,4
60	12,3	4,9	3,9	0,9	1,2	3,2	5,7	0,4
70	10,0	3,8	3,8	0,8	1,3	2,7	4,8	0,4
80	2,6	0,9	1,0	0,1	7,3	2,7	6,6	0,4
100	0,4	0,2	0,1	0,0	50,3	3,3	8,0	0,4