



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE LORRAINE
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES
LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLECULAIRE
ECOLE DOCTORALE :
Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement

THESE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE
Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Miao WANG
Ingénieur ENSCM

Nouveaux polycondensats greffés à perméabilité contrôlée

*Application à la purification d'un biocarburant par un procédé de
séparation membranaire.*

Soutenance publique le 16 décembre 2014

COMPOSITION DU JURY

Mme Anne JONQUIERES	Université de Lorraine/ENSIC	Directeur de thèse
M. André DERATANI	Centre National de la Recherche Scientifique	Rapporteur
M. Laurent LEBRUN	Université de Rouen	Rapporteur
Mme Eliane ESPUCHE	Université Claude Bernard Lyon 1	Examineur
Mme Carole ARNAL-HERAULT	Université de Lorraine/ENSIC	Co-Encadrant
M. Jérôme BABIN	Université de Lorraine/ENSIC	Examineur

Remerciements

Cette thèse a été financée par le Ministère de l'éducation nationale, de l'enseignement supérieur et de la recherche.

Je tiens à remercier d'abord Anne Jonquières de m'avoir fait confiance pour ce sujet de thèse et de sa disponibilité durant ces 3 ans. Ses compétences professionnelles, ses connaissances profondes sur le domaine de recherche et ses explications pédagogiques m'ont permis de développer de nouvelles aptitudes notamment dans la perméation et la modélisation.

Je souhaite également exprimer ma gratitude à Carole Arnal-Hérault pour son accompagnement sur le terrain et sa contribution dans l'encadrement de cette thèse. Avec une attitude positive, rigoureuse et ouverte pour la recherche, elle est un modèle pour la suite de ma carrière.

Je voudrais remercier aussi Jérôme Babin pour son encadrement scientifique, son accessibilité, ses conseils sur ma thèse, sa bonne humeur et les moments animés par lui autour d'une tasse de café.

Je voudrais aussi exprimer ma gratitude à Alain Durand pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire Chimie Physique Macromoléculaire.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance à Sanghon Kim et Aurélie Palenzuela pour leur contribution à la mise au point de la synthèse de polycondensats fonctionnels durant leur stage de Master.

Je remercie également toutes les personnes du LCPM qui ont apporté leur contribution à ces travaux : Olivier Fabre pour tous les spectres RMN, Marie-Christine Grassiot pour la SEC-MALLS et Henri Lenda pour sa contribution aux mesures de pervaporation, MDSC et pycnométrie.

Je tiens à remercier aussi Laurent David pour la détermination de la microstructure des matériaux synthétisés par synchrotron SAXS et Sophie Didierjean et Feina Xu pour les expériences de sorption dans la vapeur d'eau.

Je voudrais remercier chaleureusement Eliane Espuche pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider mon jury de thèse, André Deratani et Laurent Lebrun d'avoir bien voulu accepté d'examiner mon travail en étant rapporteurs de cette thèse.

Je souhaiterais également exprimer un profond merci à l'ensemble des membres du LCPM, notamment à Chrystel, Jeanine, les deux Marie-Christine, Jean-Claude, Jean-Luc, Cécile et Nathalie pour leurs soutiens durant les 3 ans de ma thèse.

Je voudrais également remercier tous les anciens et actuels chercheurs contractuels et stagiaires, plus particulièrement Xavier, Asma, Eugénie, Lucie, Maxime, Baptiste, Hadrien et Alberth, pour la bonne ambiance qui règne toujours en ce lieu et aussi pour des bonnes fêtes en dehors du laboratoire.

En dernier lieu, je souhaiterais exprimer ma plus profonde reconnaissance à l'ensemble de ma famille et de mes amis pour leurs soutiens durant mes études, notamment à ma mère pour ses aides financières tout au long de ma scolarité et l'art de vivre qu'elle m'a transmis.

Nouveaux polycondensats greffés à perméabilité contrôlée. Application à la purification d'un biocarburant par un procédé de séparation membranaire.

Résumé :

Ce travail a consisté en la synthèse et la caractérisation de nouveaux polycondensats poly(urée-imide)s (PUIs) greffés par une réaction de chimie "click" avec des nombres de greffons variables. Deux familles de matériaux ont été obtenues à partir d'un même PUI et de greffons de structures différentes mais de mêmes masses molaires : poly(méthoxy (diéthylène glycol) méthacrylate) (PMDEGMA) synthétisé par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) ; poly(hydroxyéthyl acrylate) (PHEA) préparé par Single Electron Transfer Living Radical Polymerization (SET-LRP). Ces matériaux ont ensuite été étudiés pour la purification du biocarburant éthyl *tert*-butyl éther (ETBE) par le procédé membranaire de pervaporation. Pour la séparation correspondante du mélange azéotropique ETBE/éthanol, les polycondensats avec des greffons PMDEGMA ont conduit à d'excellentes performances en extrayant l'éthanol de manière très sélective. La stratégie de greffage a permis d'augmenter fortement le flux tout en maintenant une excellente sélectivité et de pallier ainsi la limitation classique des polycondensats linéaires pour lesquels flux et sélectivité varient fortement de manière opposée. Les propriétés de ces polycondensats greffés ont été corrélées à leur morphologie particulière étudiée par MDSC et Synchrotron SAXS. Les greffons PHEA avec des groupes hydroxyle ont permis d'augmenter encore l'affinité pour l'éthanol. Cette affinité ayant dépassé les espérances avec des membranes trop gonflées par le mélange cible, les propriétés de sorption et de perméation de la seconde famille de copolymères greffés ont finalement étudiées pour le transport de l'eau, autre domaine de la perméabilité à forts enjeux industriels.

Mots clés : polycondensation, polymérisation radicalaire contrôlée, chimie "click", copolymères greffés, pervaporation, perméabilité, membranes, relations propriétés-structure-morphologie

New graft step-growth copolymers with controlled permeability. Application to biofuel purification by a membrane separation process.

Abstract :

This work deals with the synthesis and characterization of new graft step-growth copolymers poly(urea-imide)s (PUIs) by 'click' chemistry with variable graft amounts. Two families of materials were obtained from the same PUI and polymer grafts with different structures and the same molecular weights : poly(methoxy (diethylene glycol) methacrylate) (PMDEGMA) prepared by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP); poly(hydroxyethyl acrylate) (PHEA) obtained by Single Electron Transfer Living Radical Polymerization (SET-LRP). These materials were then investigated for the purification of the ethyl *tert*-butyl ether (ETBE) biofuel by the pervaporation membrane process. For the corresponding separation of the azeotropic mixture ETBE/ethanol, the copolymers with the PMDEGMA grafts showed excellent performances with very selective ethanol extraction. The grafting strategy enabled to increase the flux strongly while maintaining an excellent selectivity and thus overcame the classical limitation of linear step-growth copolymers, for which flux and selectivity strongly vary in opposite ways. The properties of the graft copolymers were correlated to their particular morphology characterized by MDSC and Synchrotron SAXS. The PHEA grafts with their hydroxyl groups enabled to further increase affinity for ethanol. This affinity having gone beyond expectation with a too strong membrane swelling in the targeted mixture, the sorption and permeability properties of the second series of graft copolymers were finally investigated for water transport, i.e. another permeability field with strong industrial stakes.

Key words : polycondensation, controlled radical polymerization, click chemistry, grafted copolymers, pervaporation, permeability, membranes, structure-morphology-property relationships

Liste des symboles et des abréviations

Liste des symboles latins

a	Activité d'un composé
A	Surface utile de la membrane
A_i	aire sous le pic i d'un spectre RMN ^1H
C_i'	Fraction massique du composé i dans le perméat
C_{BET}	Paramètre ajustable du modèle BET
C_{GAB}	Paramètre ajustable du modèle GAB
C_m	Paramètre ajustable des modèle BET et GAB
C_i^s	Fraction massique du composé i absorbé par un matériau polymère
D	Coefficient moyen de diffusion (cm^2/s)
e	Epaisseur moyenne de la membrane
I(q)	Intensité diffusée
J	Flux de pervaporation ($\text{kg}/(\text{m}^2\text{h})$)
J($5\mu\text{m}$)	Flux de pervaporation normé pour une épaisseur normée de membrane de $5\mu\text{m}$ ($\text{kg}\cdot 5\mu\text{m}/(\text{m}^2\text{h})$)
k	Paramètre ajustable du modèle GAB
k_p	Paramètre ajustable du modèle ENSIC
k_s	Paramètre ajustable du modèle ENSIC
M_n	Masse molaire moyenne en nombre (g/mol)
M_w	Masse molaire moyenne en masse (g/mol)
n	Paramètre ajustable du modèle BET avec 3 paramètres
N_c	Nombre moyen de molécules d'eau par agrégat
P_i	Perméabilité du composé i ($\text{kg}\cdot\mu\text{m}/(\text{m}^2\text{h Pa})$)
p_i^{vapeur}	Pression de vapeur saturante du composé i (Pa)
q	Vecteur d'onde (\AA^{-1})
R	Coefficient de corrélation
S	Gonflement global d'une membrane de sorption (% en masse)
S^*	Coefficient de sorption selon le modèle de sorption-diffusion ($\text{kg}/(\text{m}^3\text{ Pa})$)
T	Température ($^{\circ}\text{C}$ ou K)

T_g	Température de transition vitreuse ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
w_s, w_D	Masse de membrane gonflée à l'équilibre de sorption et masse de membrane sèche, respectivement
$w.t. \%$	Pourcentage en masse
X_n	Degré moyen de polymérisation en nombre

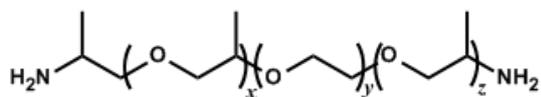
Liste des symboles grecs

α	Facteur de séparation
ρ	Masse volumique (g/cm^3)
ϕ_s	Fraction volumique du soluté
\mathcal{D}	Dispersité
χ	Paramètre de Flory-Huggins
χ^2	Paramètre issu du test statistique de χ^2 relatif à la probabilité pour un risque d'erreur de 5%
ω	Fraction massique de partie souple dans les copolymères greffés

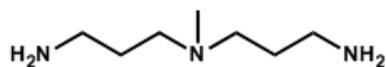
Liste des abréviations

ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization ou polymérisation par transfert d'atome
BET	Modèle Brunauer Emmet Teller
CCl_4	Tétrachlorométhane
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
ENSIC	Modèle Engaged Species Induced Clustering
ETBE	Ethyl <i>tert</i> -Butyl Ether
EtOH	Ethanol
GAB	Modèle Guggenheim Anderson Boer
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence spectroscopy
IR	Spectroscopie infrarouge
MDSC	Calorimétrie différentielle à balayage modulée
PV	Pervaporation
RMN ^1H ou ^{13}C	Spectroscopie résonance magnétique nucléaire de proton ou de carbone
SEC-MALLS	Chromatographie par exclusion stérique avec un détecteur par diffusion de lumière multi-angle
TF	Taux de fonctionnalisation pour le PUI « clickable »
TG	Taux de greffage pour les PUIs greffés
THF	Tétrahydrofurane

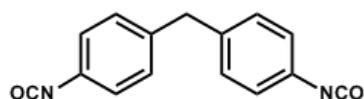
Liste des molécules et macromolécules essentielles



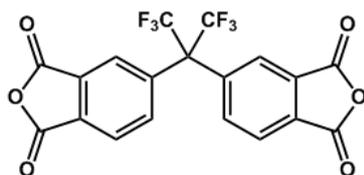
1 : JFAED 600 (Jeffamine[®] ED600)



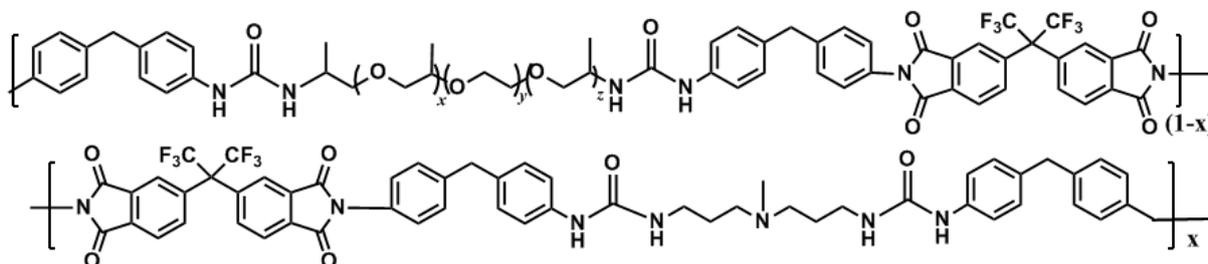
2 : DAMP (3,3'-Diamino-N-méthyldipropylamine)



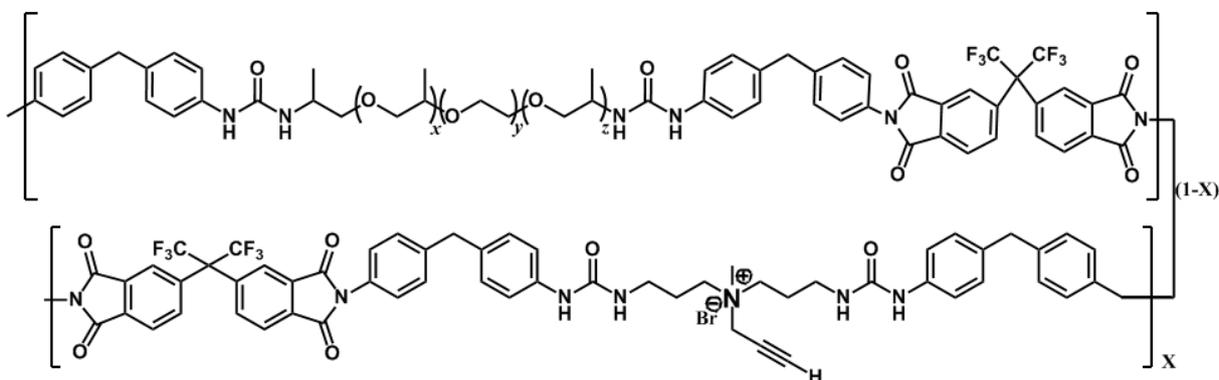
3 : MDI (4,4'-Méthylène-bis-phénylisocyanate)



4 : 4,4'-Hexafluoroisopropylidène-bis-(anhydride phtalique)



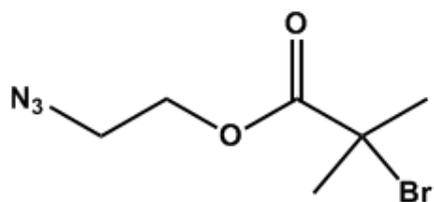
5 : Poly(urée-imide) (PUI) précurseur



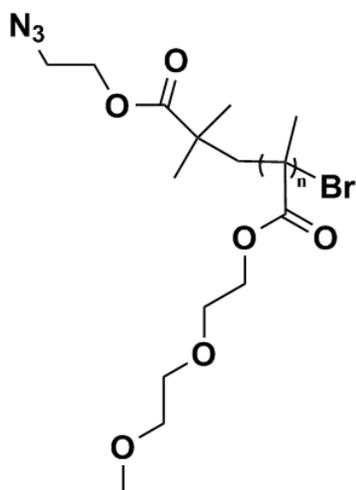
6 : PUI « clickable »



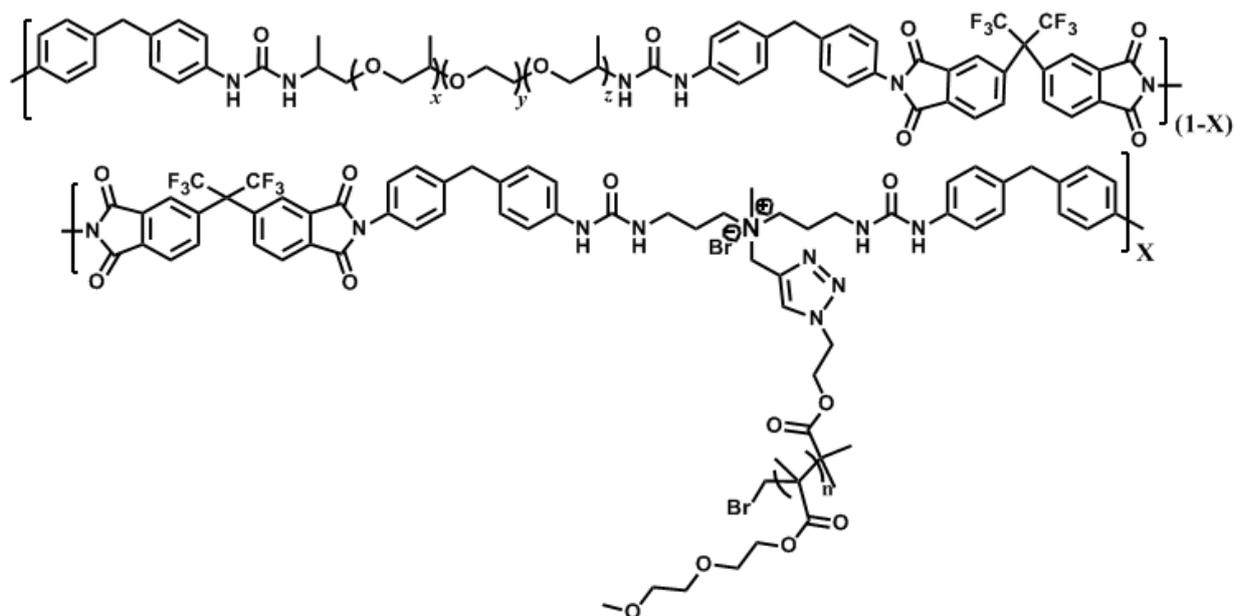
7 : 2-azidoéthanol



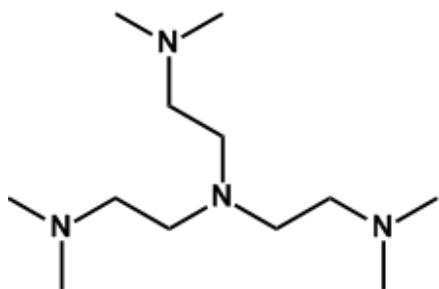
8 : 2-azidoéthyl 2-bromoisobutyrate (AEBiB)



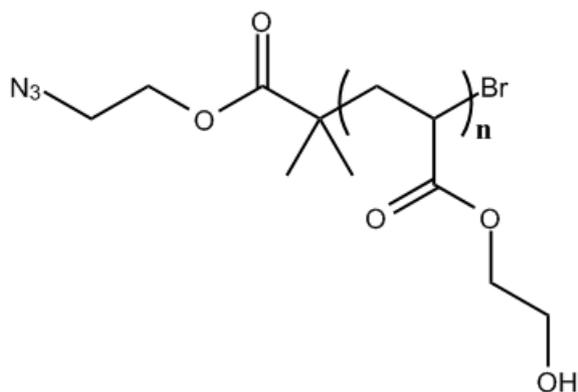
9: Poly(méthoxy diéthylène glycol méthylacrylate) azido-fonctionnalisé (PMDEGMA-N₃)



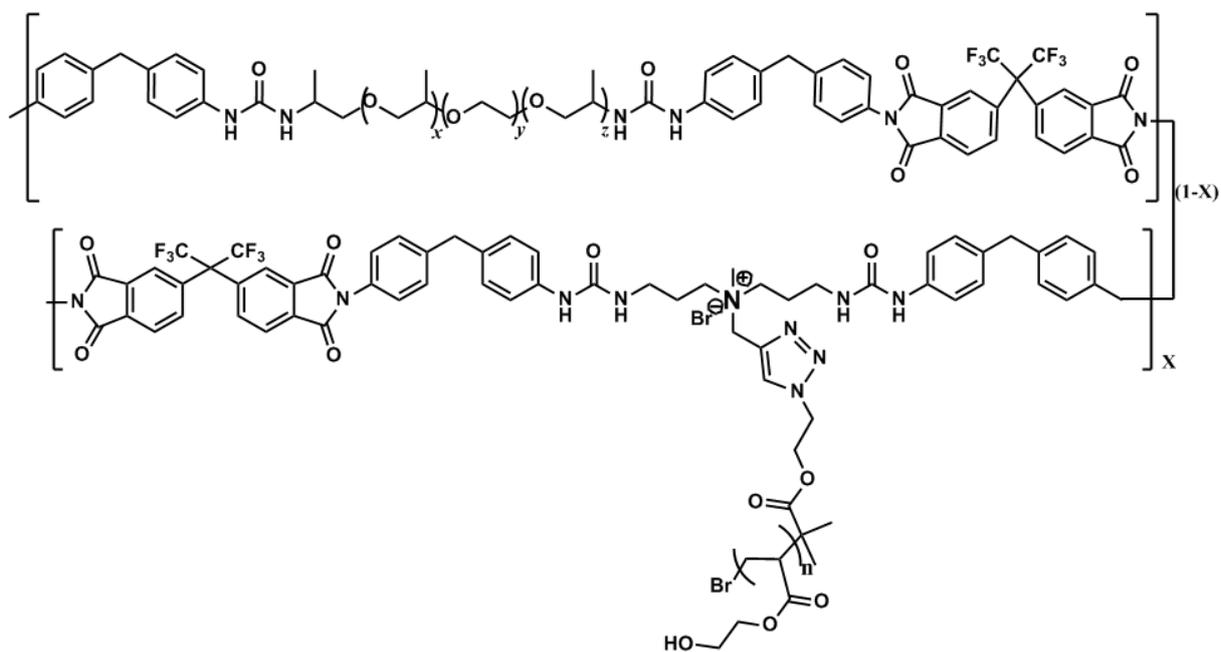
1010-14 : PUIs greffés de la série 1 avec du PMDEGMA (PUI-g-PMDEGMA)



15 : Tris[2-(diméthylamino)éthyl]amine (Me₆-TREN)



16 : Poly(hydroxyéthyl acrylate) azido-fonctionnalisé (PHEA-N₃)



11 : PUIs greffés de la série 2 avec du PHEA (PUI-g-PHEA)

<u>INTRODUCTION GENERALE.....</u>	<u>1</u>
<u>RÉFÉRENCES.....</u>	<u>4</u>
CHATITRE 1 BIBLIOGRAPHIE SUR LA SYNTHÈSE DES MATERIAUX.....	6
<u>I.INTRODUCTION</u>	<u>6</u>
<u>II.SYNTHÈSE DE POLY(URETHANE OU UREE-IMIDE)S (PUIS).....</u>	<u>6</u>
II.1 INTRODUCTION SUR LES PUIS.....	6
II.2 SYNTHÈSE DE PUIS LINEAIRES.....	7
II.2.1. SYNTHÈSE CLASSIQUE A PARTIR DE PREPOLYMERES PUS α,ω -DIISOCYANATES ET DE DIANHYDRIDES AROMATIQUES.....	7
II.2.2. DIFFERENTES VARIANTES DE LA SYNTHÈSE CLASSIQUE A PARTIR DE PREPOLYMERES PUS α,ω -DIISOCYANATES	8
II.2.3. SYNTHÈSE "INVERSE" A PARTIR DE PREPOLYMERES PIS α,ω -DIISOCYANATES	9
II.2.4. SYNTHÈSE A PARTIR D'OLIGOMERES α,ω -DIAMINES ET DE DIANHYDRIDES AROMATIQUES	10
II.2.5. SYNTHÈSE PAR REACTION DIELS-ALDER A PARTIR DE MONOMERES DE TYPE BISFURANE-URETHANE ET DE BISMALÉIMIDES.....	11
II.3 SYNTHÈSE DE PUIS RETICULES	12
II.4 SYNTHÈSE DE PUIS HYPERBRANCHES.....	13
<u>III.SYNTHÈSE DE PUIS FONCTIONNALISES.....</u>	<u>14</u>
III.1 PUIS A BASE DE MONOMERES CHIRAUX	14
III.2 PUIS COMPORTANT DES MOTIFS SULFONES OU THIOUREES.....	16
III.3 PUIS INSATURES	17
III.4 PUIS COMPORTANT DES MOTIFS D'OXYDE DE PHOSPHINE	17
III.5 PUIS COMPORTANT DES GROUPES DE TYPE AMINE TERTIAIRE OU LEUR DERIVE DE TYPE AMMONIUM QUATERNAIRE.....	17
<u>IV.SYNTHÈSE DE PUIS ET DE PUS « CLICKABLES ».....</u>	<u>18</u>
IV.1 INTRODUCTION.....	18
IV.2 LA CHIMIE « CLICK »	19
IV.3 SYNTHÈSE DE PUS « CLICKABLES »	22

IV.3.1. INCORPORATION DE FONCTIONS « CLICKABLES » DANS LES BLOCS RIGIDES DE PUS.....	23
IV.3.2. INCORPORATION DE FONCTIONS « CLICKABLES » DANS LES BLOCS SOUPLES DE PUS	24

V.CONCLUSION.....25

RÉFÉRENCES.....27

CHAPITRE 2 SYNTHÈSE ET ELABORATION DES MATERIAUX COPOLYMERES GREFFES AVEC DU PMDEGMA.....33

I.INTRODUCTION.....33

II.« DESIGN » ET STRATEGIE DE SYNTHÈSE DES COPOLYMERES A BLOCS GREFFES.....33

II.1 « DESIGN » DES NOUVEAUX COPOLYMERES A BLOCS GREFFES	33
II.2 STRATEGIE DE SYNTHÈSE DES MATERIAUX.....	34
II.3 NATURE DES MONOMERES IMPLIQUES DANS LA SYNTHÈSE DES COPOLYMERES MULTI-BLOCS GREFFES	37
II.3.1. POUR LE COPOLYMERE PUI	37
II.3.2. POUR LE GREFFON.....	37

III.SYNTHÈSE DES COPOLYMERES GREFFES37

III.1 DETERMINATION DE LA TENEUR OPTIMALE DE CHAQUE BLOC COMPOSANT LE COPOLYMERE GREFFE	37
III.2 SYNTHÈSE DE GREFFONS « CLICKABLES » AZIDO-FONCTIONNELS PMDEGMA-N ₃ PAR ATRP.....	38
III.2.1. L'ATRIP ET SES ACTEURS	38
III.2.2. SYNTHÈSE DES GREFFONS	40
III.2.3. CARACTERISATION DES GREFFONS PMDEGMA.....	44
III.2.4. CONCLUSION.....	48
III.3 SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DES PUIS « CLICKABLES » (ETAPES 1 ET 2).....	48
III.3.1. SYNTHÈSE DU PUI PRECURSEUR (ETAPE 1).....	48
III.3.2. MODIFICATION CHIMIQUE DU PUI PRECURSEUR POUR L'OBTENTION DU PUI « CLICKABLE »	54
III.4 SYNTHÈSE DES COPOLYMERES PUIS GREFFES AVEC DES GREFFONS PMDEGMA-N ₃ PAR CHIMIE "CLICK"	57
III.4.1. CARACTERISATION DES COPOLYMERES GREFFES AVEC PMDEGMA-N ₃	58
III.5 CONCLUSION	62

IV.ELABORATION DES MATERIAUX MEMBRANAIRES63

<u>V.CARACTERISATIONS DES PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES MATERIAUX.....</u>	<u>64</u>
V.1 OBJECTIF.....	64
V.2 PROPRIETES THERMIQUES DETERMINEES PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE MODULEE (MDSC).....	64
V.3 MORPHOLOGIE ANALYSEE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES (SAXS)	69
<u>VI.CONCLUSION</u>	<u>71</u>
<u>RÉFÉRENCES.....</u>	<u>73</u>
CHAPITRE 3 ETUDES DES PROPRIETES DE PERMEABILITE ET DE SELECTIVITE DES COPOLYMERES GREFFES PUI-g-PMDEGMA.....	73
<u>I.INTRODUCTION</u>	<u>74</u>
<u>II.GENERALITES SUR LA PERMEABILITE DES MEMBRANES DENSES</u>	<u>74</u>
II.1 LE PRINCIPE DE LA PERVAPORATION	74
II.2 LES AVANTAGES DE LA PERVAPORATION.....	75
II.3 LE MODELE DE SORPTION-DIFFUSION	77
II.3.1. PRESENTATION DU MODELE	77
II.4 LE TRANSFERT DE MATIERE PAR PERVAPORATION[2].....	78
II.5 LES GRANDEURS CARACTERISTIQUES DE LA PERMEABILITE.....	79
II.5.1. LES GRANDEURS CARACTERISTIQUES DE LA PERVAPORATION.....	79
II.5.2. LES GRANDEURS CARACTERISTIQUES DE LA SORPTION.....	80
II.5.3. LES GRANDEURS CARACTERISTIQUES DE LA DIFFUSION	80
<u>III.SEPARATION DU MELANGE AZEOTROPIQUE ETBE/ETOH PAR PERVAPORATION.....</u>	<u>81</u>
III.1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES DIFFERENTS MATERIAUX POLYMERES POUR LA PURIFICATION DU MELANGE AZEOTROPIQUE ETBE/ETOH PAR PERVAPORATION	82
III.1.1. LES POLYMERES A BASE D'ESTERS CELLULOSIQUES ET LEURS DERIVES	82
III.1.2. LES MELANGES DE POLYMERES A BASE DE PVP.....	84
III.1.3. LES COPOLYMERES A BLOCS	84
III.2 PROPRIETES DE SEPARATION DES MEMBRANES DE PUI-g-PMDEGMA ET DE LEUR PRECURSEUR	85
III.2.1. LES PROPRIETES DE SORPTION DES COPOLYMERES GREFFES	85
III.2.2. ETUDES DES PROPRIETES DE PERMEATION DES MATERIAUX PAR PERVAPORATION.....	91

III.2.3. ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE POUR UNE MEILLEURE COMPREHENSION DES PROPRIETES MEMBRANAIRES DES COPOLYMERES PUI-G-PMDEGMA ET DE LEUR PRECURSEUR.....	96
---	----

IV.CONCLUSION99

REFERENCES.....101

CHAPITRE 4 ETUDE DU TRANSPORT D'EAU DES COPOLYMERES GREFFES AVEC DU POLY(HYDROXYETHYL ACRYLATE).....104

I.INTRODUCTION105

II.SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COPOLYMERES GREFFES PUI-G-PHEA105

II.1 PRINCIPE DE SET-LRP106

II.2 SYNTHESE DES GREFFONS109

II.2.1. SYNTHESE DE GREFFONS POLY(HYDROXYETHYL ACRYLATE) (PHEA) PAR SET-LRP 110

II.2.2. CARACTERISATION DU GREFFON 110

II.3 SYNTHESE DES COPOLYMERES GREFFES PAR CHIMIE « CLICK »112

II.3.1. SYNTHESE DES COPOLYMERES GREFFES AVEC DES GREFFONS PHEA-N₃..... 113

II.3.2. CARACTERISATION DES COPOLYMERES GREFFES AVEC DES GREFFONS PHEA-N₃..... 113

II.4 CONCLUSION PARTIELLE116

III.ELABORATION DES MATERIAUX MEMBRANAIRES117

III.1 POUR LES ETUDES DE SORPTION DANS L'EAU LIQUIDE117

III.2 POUR LES ETUDES DE SORPTION DE VAPEUR D'EAU ET DE PERMEABILITE PAR PERVAPORATION117

IV.CARACTERISATION DES PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES MATERIAUX117

V.ETUDE EXPERIMENTALE DES PROPRIETES DE SORPTION DES COPOLYMERES GREFFES PUI-G-PHEA DANS L'EAU PURE LIQUIDE ET DANS LA VAPEUR D'EAU A ACTIVITE VARIABLE118

V.1 INTRODUCTION SUR LA SORPTION DE L'EAU DANS POLYMERES.....119

V.2 LES PROPRIETES DE SORPTION DES COPOLYMERES GREFFES DANS L'EAU PURE LIQUIDE (A=1)120

V.3 LES PROPRIETES DE SORPTION DES COPOLYMERES GREFFES DANS LA VAPEUR D'EAU A ACTIVITE VARIABLE...121

V.3.1.	DETERMINATION EXPERIMENTALE DES ISOTHERMES DE SORPTION	122
V.3.2.	CLASSIFICATION DES ISOTHERMES DE SORPTION	124
V.3.3.	RESULTATS ET DISCUSSIONS	125
V.4	CONCLUSION PARTIELLE	127

VI. MODELISATION DES PROPRIETES DE SORPTION D'EAU DANS LES COPOLYMERES GREFFES PUI-G-PHEA.....128

VI.1	INTRODUCTION.....	128
VI.2	MODELISATION SELON DES MODELES DE RESEAUX	128
VI.2.1.	MODELISATION SELON LE MODELE FLORY-HUGGINS	129
VI.2.2.	MODELISATION SELON LE MODELE THEORIQUE DE KONINGSVELD ET KLEINTJENS	131
VI.2.3.	MODÈLE ENGAGED SPECIES INDUCED CLUSTERING (ENSIC)	133
VI.3	MODELISATION DE LA SORPTION SELON DES MODELES D'ADSORPTION	134
VI.3.1.	MODELE BRUNAUER EMMET TELLER (BET)	135
VI.3.2.	MODELE GUGGENHEIM ANDERSON BOER (GAB)	138
VI.4	APPLICATION DE LA MODELISATION A L'ANALYSE DE LA SORPTION D'EAU DANS LES COPOLYMERES GREFFES PUI-G-PHEA EN TERMES DE RELATIONS PROPRIETE/STRUCTURE.....	140
VI.4.1.	INTRODUCTION.....	140
VI.4.2.	INFLUENCE DE LA PARTIE SOUPLE DES COPOLYMERES GREFFES SUR LA SORPTION.....	141
VI.4.3.	INFLUENCE DE LA PARTIE SOUPLE DES COPOLYMERES GREFFES SUR LA TAILLE DES AGREGATS D'EAU.....	145
VI.5	CONCLUSION PARTIELLE	147

VII. ETUDE DES PROPRIETES DE PERMEABILITE A L'EAU PURE LIQUIDE DES COPOLYMERES GREFFES PUI-G-PHEA PAR PERVAPORATION148

VII.1	GENERALITES SUR LES MATERIAUX POUR LA PERMEATION DE L'EAU	148
VII.2	DETERMINATION DES FLUX DE L'EAU PAR PERVAPORATION.....	149
VII.3	CALCUL DES PERMEABILITES A L'EAU	150
VII.4	ANALYSE DE LA PERMEABILITE A L'EAU SELON LE MODELE DE SORPTION-DIFFUSION	152
VII.5	CONCLUSION PARTIELLE	153

VIII. CONCLUSION.....153

RÉFÉRENCES.....156

PARTIE EXPERIMENTALE	166
<u>IMATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION</u>	167
I.1 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE : IR	167
I.2 RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE : RMN	167
I.3 CHROMATOGRAPHIE PAR EXCLUSION STERIQUE : SEC	167
I.4 CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE MODULEE : MDSC	168
I.5 DIFFRACTION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES : SAXS	168
I.6 MESURE GRAVIMETRIQUE : MICROBALANCE DE SORPTION	169
I.7 PYGNOMETRIE	169
<u>ILMODES OPERATOIRES</u>	169
II.1 REACTIFS ET SOLVANTS	169
II.2 SYNTHESE DU PUI PRECURSEUR	172
II.3 SYNTHESE DU PUI « CLICKABLE »	173
II.4 SYNTHESE DES GREFFONS « CLICKABLES » : POLY[METHOXY DI(ETHYLENE GLYCOL) METHACRYLATE] AZIDO-FONCTIONNALISE (PMDEGMA-N₃)	174
II.4.1. L'AMORCEUR	174
II.5 SYNTHESE DES COPOLYMERES GREFFES AVEC DU PMDEGMA-N₃ (SERIE I)	175
II.6 SYNTHESE DE GREFFONS « CLICKABLES » : POLY(2-HYDROXYETHYL ACRYLATE) AZIDO-FONCTIONNALISE (PHEA-N₃)	177
II.6.1. SYNTHESE DU LIGAND : TRIS[2-(DIMETHYLAMINO) ETHYL] AMINE (ME ₆ TREN).....	177
II.6.2. SYNTHESE DE L'OLIGOMERE PHEA « CLICKABLE » AZIDO-FONCTIONNALISE PAR SET-LRP.....	177
II.6.3. SYNTHESE DES COPOLYMERES GREFFES AVEC L'OLIGOMERE PHEA-N ₃ (SERIE II)	178
<u>REFERENCE</u>	180
<u>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</u>	180

Introduction générale

Les contraintes environnementales et les perspectives d'épuisement des réserves pétrolières sont de fortes incitations au développement de politiques durables favorisant de nouvelles ressources énergétiques. Il a par exemple été montré que les émissions de gaz à effet de serre sont fortement liées à la combustion incomplète des carburants. Dans ce contexte, l'amélioration de la combustion des carburants est un enjeu important. Ainsi, l'addition de composés oxygénés dans les carburants est actuellement largement utilisée à l'échelle mondiale pour en améliorer la combustion et limiter l'émission de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures non brûlés. Parmi ces composés oxygénés (alcools et alkyl éthers), l'éthyl-*tert*-butyléther (ETBE) est un additif oxygéné majeur [1-3], qui est également considéré comme l'un des biocarburants les plus prometteurs lorsqu'il est produit à partir de bioéthanol [4]. En France, l'utilisation d'ETBE est recommandée dans le cadre de la politique des filières de carburants pour un développement durable et sa production excède les 400 000 tonnes par an [5].

En raffinerie, l'ETBE est obtenu à partir de l'éthanol, dont l'origine peut être agricole, et de l'isobutène (Figure 1-1), co-produit du raffinage du pétrole [2]. Incorporé à l'essence, l'ETBE présente plusieurs avantages majeurs. Comparé à l'éthanol, l'ETBE a un meilleur indice d'octane, une plus faible enthalpie de vaporisation et un caractère hydrophile moins marqué[2]. Ce dernier avantage est parfois considéré comme déterminant par l'industrie des carburants car il évite des problèmes liés à la démixtion dans les lignes et stockages de carburants, en présence d'eau résiduelle dans les carburants contenant de l'éthanol. Mélangé à l'essence, il conduit à une combustion quasi-complète des carburants, ce qui permet de réduire de manière significative les émissions toxiques[2]. Comparé au méthyl-*tert*-butyl éther, additif oxygéné apparenté, il présente une bien meilleure biodégradabilité en raison de la présence d'un atome en β du groupe éther [1] et de meilleures propriétés antidétonantes [6].

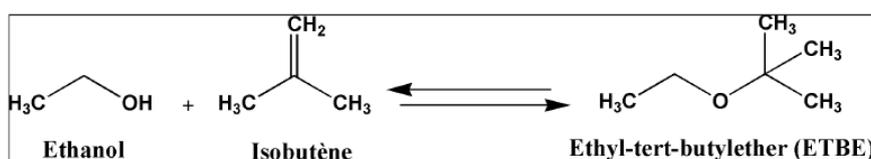


Figure 1-12 : Schéma de production de l'ETBE

Cependant, pour éviter les inconvénients liés à la présence d'éthanol et surtout d'eau associée dans les carburants, la purification de l'ETBE s'avère indispensable. Le procédé de production industriel de cet éther se heurte ici à la difficulté de séparer le mélange azeotropique ETBE/éthanol (contenant 20% en masse d'éthanol) obtenu [7-9]. Actuellement, les procédés les plus utilisés font appel à la distillation ternaire qui est très coûteuse à la fois en temps et en énergie [10]. L'Institut Français du Pétrole (IFP) a par ailleurs montré que l'utilisation d'un procédé hybride [11] couplant la

distillation à un module de séparation membranaire pourrait permettre une économie pouvant aller jusqu'à 54 millions d'euros par an en fonction des propriétés des membranes utilisées [12].

L'objectif de cette thèse est de contribuer à la recherche de nouveaux matériaux membranaires pour la purification de l'ETBE par le procédé de pervaporation. Ce procédé permet la séparation de mélanges de liquides par vaporisation partielle à travers une membrane dense dont la face aval est maintenue sous basse pression [13]. Pour que le procédé de pervaporation soit efficace et énergétiquement favorable, il est primordial de choisir un matériau membranaire adapté au composé minoritaire dans le mélange à séparer. Dans le cas présent, une séparation efficace du mélange azéotropique ETBE/éthanol nécessite le développement de membranes organosélectives capables d'extraire l'éthanol de façon rapide et sélective.

Selon une étude bibliographique qui sera développée ultérieurement, trois grandes familles de matériaux polymères ont jusqu'à présent conduit aux meilleures performances pour cette séparation membranaire par pervaporation : des matériaux à base d'esters cellulosiques et leurs dérivés, des mélanges de polymères et des copolymères à base de poly *N*-vinylpyrrolidone (PVP), et des polycondensats de type copolymères à blocs. Cette dernière famille de matériaux a été largement étudiée au LCPM et certains poly(uréthane ou urée-imide)s ont présenté des propriétés intéressantes pour cette application [14-18]. Ces copolymères à blocs comportent des blocs souples de différentes natures (polyéthers, polyesters, polycarbonate etc.) et des blocs rigides uréthane ou urée-imide responsables de leur forte réticulation physique, qui est notamment à l'origine de l'excellente tenue mécanique des membranes correspondantes dans le mélange à séparer. De manière générale, la sélectivité de ces copolymères à blocs augmente fortement avec la polarité du bloc souple au détriment du flux [16]. Par ailleurs, une augmentation de la proportion des blocs souples permet d'augmenter le flux de façon importante mais la sélectivité diminue alors fortement [16]. Les propriétés de ces copolymères à blocs linéaires sont donc actuellement limitées par le compromis classique entre flux et sélectivité.

Serait-il possible de s'affranchir de ce compromis des copolymères à blocs linéaires, qui présentent par ailleurs de nombreux avantages pour les procédés membranaires comme une grande variabilité de structure, une réticulation physique et un excellent caractère filmogène qui facilitent l'élaboration de membranes ? Cette thèse décrit une nouvelle stratégie de greffage des copolymères à blocs pour relever ce défi par une approche originale qui dépasse la simple variation de la structure chimique ou de la longueur des différents blocs qui a été jusqu'à présent décrite dans la littérature pour des copolymères à blocs pour la séparation membranaire de gaz, vapeurs et liquides [14, 19-24].

Le chapitre 1 est consacré à une étude bibliographique des différentes voies de synthèse et de fonctionnalisation des copolymères à blocs de type poly(uréthane et urée-imide). Il décrit également

les travaux apparentés sur le développement de poly(uréthane et urée)s fonctionnalisés par des groupes latéraux alcynes ou azotures, permettant leur modification ou greffage par chimie "click".

Le chapitre 2 expose la synthèse et la caractérisation d'un copolymère à blocs de type poly(urée-imide) qui présente une excellente sélectivité membranaire mais un relativement faible flux, sa fonctionnalisation par des groupes alcynes latéraux puis son greffage par des greffons polyméthacrylates par chimie "click". La combinaison de trois chimies orthogonales (polycondensation, modification chimique et greffage) conduit à une famille de copolymères à blocs greffés avec différents teneurs en greffons. Des travaux antérieurs sur des copolymères à blocs linéaires ont montré le rôle très important joué par leur morphologie sur les propriétés membranaires pour différentes séparations [14, 19-24]. Le chapitre 2 s'attache ainsi également à décrire la morphologie des copolymères à blocs greffés sur la base de caractérisations par calorimétrie différentielle à balayage modulée et par diffraction des rayons X aux petits angles en collaboration avec le Pr Laurent David du Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères IMP@Lyon 1.

Le chapitre 3 réalise une analyse fondamentale des propriétés membranaires des copolymères à blocs greffés en relation avec leur structure chimique et leur morphologie pour la purification de l'ETBE par pervaporation. Les éléments clés permettant de comprendre les propriétés très particulières de ces matériaux sont présentés et les avantages de la stratégie de greffage de copolymères à blocs sont soulignés pour le développement de nouveaux matériaux permsélectifs.

Le chapitre 4 étudie la synthèse et les propriétés d'une deuxième famille de copolymères à blocs greffés avec de nouveaux greffons comportant des groupes hydroxyles, conduisant à une affinité encore meilleure pour l'éthanol. Cette affinité ayant dépassé les espérances avec des membranes trop gonflées par le mélange azéotropique ETBE/éthanol, les propriétés de sorption et de perméation de cette seconde famille de copolymères greffés sont finalement étudiées pour le transport de l'eau, autre domaine de la perméabilité à forts enjeux industriels.

Le chapitre 5 résume enfin les différents protocoles et techniques expérimentales utilisées.

Références

- [1] Nouredini H, Ethyl tert-butyl ether and methyl tert-butyl ether: Status, review, and alternative use -Exploring the environmental issues of mobile, recalcitrant compounds in gasoline, ACS Symposium series, 799 (2002) 107-124.
- [2] R.C. E. Weber de Menezes, Optimization of the ETBE (ethyl-butyl ether) production process., Fuel processing technology 89 (2008) 1148-1152.
- [3] K.F. Yee, A.R. Mohamed, and S.H. Tan, A review on the evolution of ethyl tert-butyl ether (ETBE) and its future prospects, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 22 (2013) 604-620.
- [4] A. Douaud and J.-F. Gruson, *Recommandation pour un développement durable des biocarburant en France*. 2006, Rapport du groupe de travail sur les biocarburants de la Commission Interministérielle pour les véhicules propres et economies <http://www.developpement-durable.gouv.fr/energie/renou/biomasse/rap-douaud-civep.pdf>.
- [5] J.-F.G. André Douaud, *Recommandations pour un développement durable des biocarburants en France*. 2006, Commission Interministérielle pour les Véhicules Propres et Economes (CIVEPE).
- [6] R.D. Silva, R. Cataluna, E.W.D. Menezes, D. Samios, and C.M.S. Piatnicki, Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline, Fuel, 84 (2005) 951-959.
- [7] M.S. Chen, R.M. Eng, J.L. Glazer, and C.G. Wensley, Pervaporation process for separating alcohols from ethers, Pervaporation process for separating alcohols from ethers US patent 7,774,365, 1988.
- [8] U. Hommerich and R. Rautenbach, Design and optimization of combined pervaporation/distillation processes for the production of MTBE, Journal of Membrane Science, 146 (1998) 53-64.
- [9] B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar, and M. Ramakrishna, Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - a review, Journal of Membrane Science, 241 (2004) 1-21.
- [10] A. Jonquière, R. Clément, P. Lochon, J. Néel, M. Dresch, and B. Chrétien, Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries, Journal of Membrane Science, 206 (2002) 87-117.
- [11] F. Lipnizki, R.W. Field, and P.-K. Ten, Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics, Journal of Membrane Science, 153 (1999) 183-210.
- [12] C. Streicher, Institut Francais du Pétrole, Ethyl tertio-butyl ether purification process combining a membrane method and distillation, Ethyl tertio-butyl ether purification process combining a membrane method and distillation US Patent 5607557, 1997.
- [13] A. Jonquière, C. Arnal-Herault, and J. Babin, Pervaporation in Encyclopedia of Membrane Science and Technology, Vol. 3, Weilly, 2013, 1533-1559.
- [14] A. Jonquière, R. Clément, and P. Lochon, Permeability of block copolymers to vapors and liquids, Progress in Polymer Science, 27 (2002) 1803-1877.
- [15] A. Jonquière, D. Roizard, and P. Lochon, Polymer design for pervaporation membranes: Influence of the soft segment size of block copolymers (polyurethaneimides or polyureaimides) on their pervaporation features, Journal of Membrane Science, 118 (1996) 73-84.
- [16] A. Jonquière, D. Roizard, J. Cuny, A. Vicherat, and P. Lochon, Polarity measurements in block copolymers (polyurethaneimides) and correlation with their pervaporation features, Journal of Applied Polymer Science, 56 (1995) 1567-1579.
- [17] A. Jonquieres, R. Clement, and P. Lochon, New film-forming poly(urethane-amide-imide) block copolymers: influence of soft block on membrane properties for the purification of a fuel octane enhancer by pervaporation, European Polymer Journal, 41 (2005) 783-795.
- [18] A. Jonquière, M. Awkal, R. Clément, and P. Lochon, New ion-containing polyimides for the purification of bio-fuels by a membrane separation process, in Polyimides and High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications, Editor : K. L. Mittal, Koninklijke Brill NV Edition, Leiden Volume 5 (2009) 339-351.

- [19] V. Barbi, S.S. Sunari, R. Gehrke, N. Scharnagl, and N. Stribeck, SAXS and the gas transport in polyether-block-polyamide copolymer membranes, *Macromolecules* 36 (2003) 749-758.
- [20] A. Wolińska-Grabczyk, Relationships between permeation properties of the polyurethane-based pervaporation membranes and their structure studied by a spin probe method, *Polymer*, 45 (2004) 4391-4402.
- [21] S.P. Pinho and E.A. Macedo, Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in water, methanol, ethanol, and their mixed solvents, *Journal of Chemical Engineering Data*, 50 (2005) 29-32.
- [22] S.R. Reijerkerk, A. Arun, R.J. Gaymans, K. Nijmeijer, and M. Wessling, Tuning of mass transport properties of multi-block copolymers for CO₂ capture applications, *Journal of Membrane Science*, 359 (2010) 54-63.
- [23] S.L. Liu, L. Shao, M.L. Chua, C.H. Hau, H. Wang, and S. Quan, Recent progress in the design of advance PEO-containing membranes for CO₂ removal, *Journal of Membrane Science*, 38 (2013) 1089-1120.
- [24] A. Tena, A. Marcos-Fernandez, L. Palacio, P. Pradanos, A.E. Lozano, J. de Abajo, and A. Hernandez, On the influence of the proportion of PEO in thermally controlled phase segregation of copoly(ether-imide)s for gas separation, *Journal of Membrane Science*, 434 (2013) 26-34.

Chapitre 1 Bibliographie sur la synthèse des matériaux

I. Introduction

Le principal objectif de ce premier chapitre est de résumer et d'illustrer les travaux de la littérature portant sur la synthèse de copolymères segmentés de type poly(uréthane ou urée-imide)s (PUIs). Une attention particulière sera portée à des copolymères segmentés fonctionnalisés pouvant permettre d'introduire diverses fonctionnalités et qui pourraient présenter un intérêt dans le contexte du greffage développé dans la thèse.

Ce chapitre bibliographique se divise en trois parties. La première partie présente les différentes stratégies pour préparer divers polycondensats de type PUI. La deuxième partie est consacrée à la synthèse de différents PUIs fonctionnalisés. Dans la dernière partie, l'analyse bibliographique se concentre sur des copolymères segmentés qui comportent des fonctions alcynes ou azotures latérales. Ces copolymères présentent un intérêt particulier car ils permettent une fonctionnalisation par la réaction de chimie "click" la plus utilisée qui implique une cycloaddition de Huisgen 1,3-dipolaire catalysée par le cuivre (CuAAC).

II. Synthèse de Poly(uréthane ou urée-imide)s (PUIs)

II.1 Introduction sur les PUIs

Les PUIs sont des copolymères segmentés d'une grande diversité qui ont été utilisés dans divers domaines, par exemple revêtements, matériaux adhésifs et élastomères thermoplastiques [1]. Ils associent des blocs souples polyéthers, polyesters ou polycarbonates, et des blocs rigides de type (uréthane ou urée)-imide. Les blocs souples sont généralement les mêmes que ceux décrits pour les polyuréthanes ou polyurées et ils présentent une grande mobilité. Les blocs rigides, quant à eux, associent des groupements uréthanes ou urées et imides (Figure 1-1). Les études montrent qu'en comparant les PUIs avec leurs analogues polyuréthanes ou polyurées (PUs), les groupements imides sont responsables d'une meilleure réticulation physique, ce qui engendre une amélioration importante de leurs résistances thermique, mécanique et vis-à-vis de solvants [2-8]. Ce dernier point est très important pour l'application visée de la purification de l'ETBE car de simples PUs ne résistent pas dans le mélange azéotropique EtOH/ETBE à séparer, alors que des PUIs ont déjà été décrits pour cette application [9-15].

En terme de structure chimique, les PUIs peuvent être linéaires, hyperbranchés ou former des réseaux tridimensionnels (réticulés) suivant la stratégie de synthèse employée. La plupart de PUIs montrent également une excellente capacité filmogène et une forte adhésion à une large gamme de substrats, y

compris les plaquettes de verre et de silicium, qui sont des avantages importants pour certaines applications, comme par exemple les membranes et les micro-capteurs [16, 17].

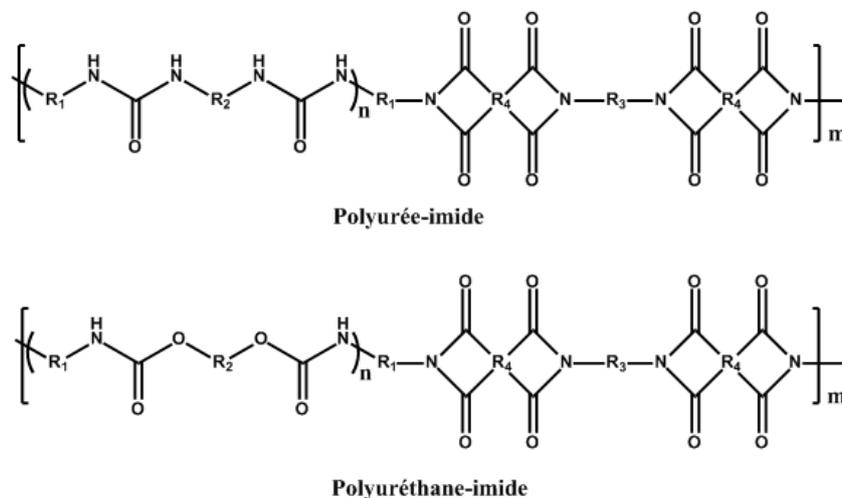


Figure II-1 : Structure générale des PUIs [18]

A présent, nous allons décrire les différentes voies de synthèse utilisées pour la préparation des PUIs linéaires, réticulés et hyperbranchés.

II.2 Synthèse de PUIs linéaires

II.2.1. Synthèse classique à partir de prépolymères PUs α,ω -diisocyanates et de dianhydrides aromatiques

Cette voie de synthèse des PUIs, initialement décrite par Meyers en 1969 pour la synthèse de polyimides [19], est de loin la plus utilisée pour la synthèse de PUIs linéaires [2, 4, 7, 8, 20-25]. Dans ces travaux, la réaction entre les fonctions isocyanates de prépolymères PUs α, ω -diisocyanates et les fonctions anhydrides aromatiques d'agent d'extension de chaîne conduit à la formation de cycles imides en émettant du CO_2 à température modérée (Figure 1-2).

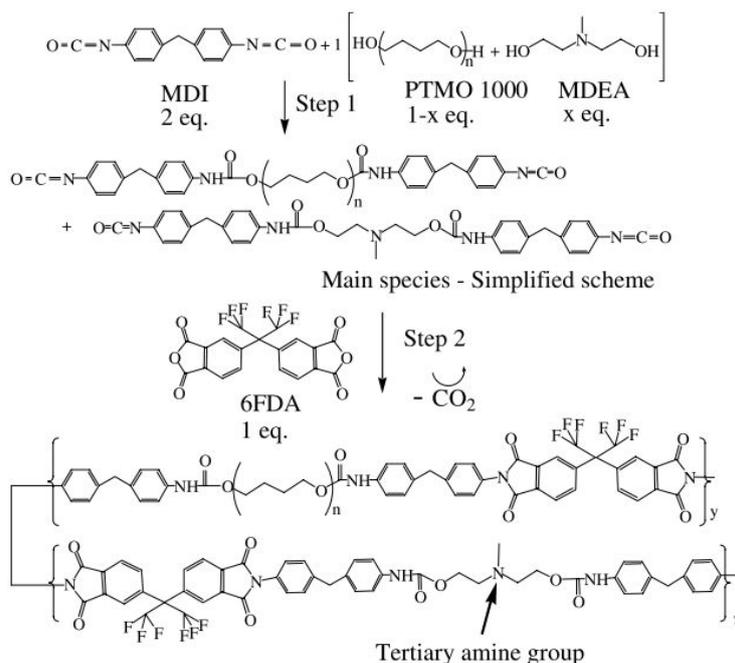


Figure II-2 : Exemple de schéma de synthèse d'un PUI à partir de prépolymères PUs α, ω -diisocyanates et d'un dianhydride aromatique [26]

L'introduction de groupements imides, motifs hautement rigides, dans les blocs rigides de ces copolymères PUIs conduit généralement à une diminution de flexibilité et d'extensibilité comparativement aux PUs correspondants. Cependant, dans un travail récent de l'équipe de Kausar, en utilisant un prépolymère PU α, ω -diisocyanate contenant des motifs thiourées, la flexibilité du prépolymère PU a pu être bien conservée après la formation de poly(uréthane-urée-imide)[8].

L'avantage de cette première méthode de synthèse des PUIs est de permettre d'augmenter la séparation de phases due à des fortes interactions dipôle-dipôle entre les groupements imides présents dans les blocs rigides. De plus, la simplicité de la synthèse et les larges choix de prépolymères rendent cette méthode très attractive pour de nombreuses applications industrielles.

II.2.2. Différentes variantes de la synthèse classique à partir de prépolymères PUs α, ω -diisocyanates

Comme la méthode de synthèse décrite précédemment, la synthèse des PUIs linéaires peut se réaliser toujours par l'extension des chaînes de prépolymères PUs portant des fonctions NCO aux deux extrémités, mais avec des diols ou diacides portant des motifs imides déjà formés (figure 1-3) [23, 27-31].

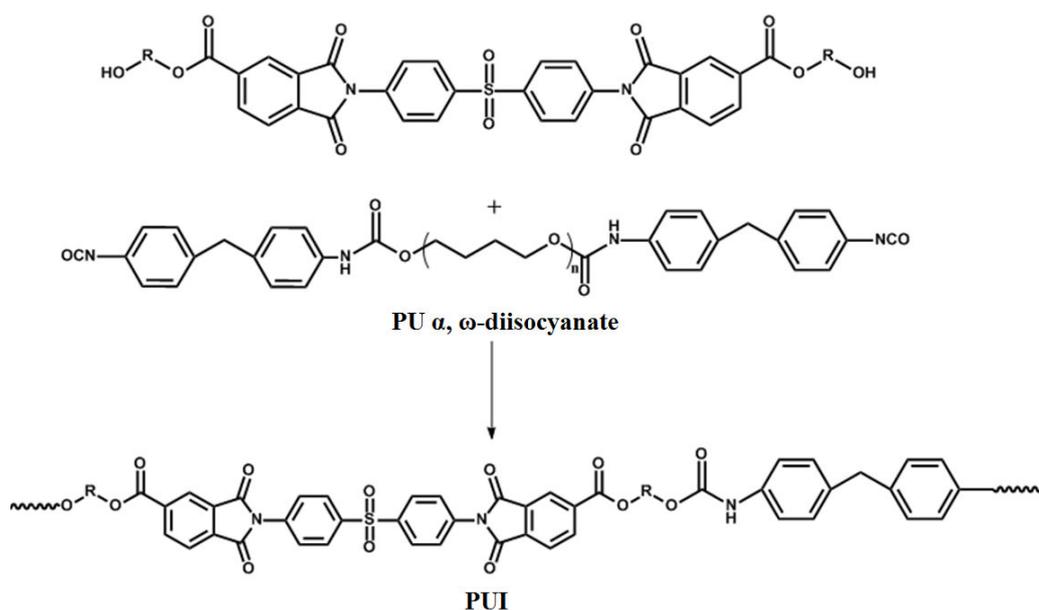


Figure 1-3 : Exemple de schéma de synthèse de PUIs à partir de prépolymères PUs α, ω -diisocyanates et d'un diol contenant des motifs imides [32]

Cette voie de synthèse permet d'incorporer les motifs imides en tant que blocs entiers préformés dans la chaîne de polymère, et de préparer plus aisément une variété de PUIs à haute performance en faisant varier les monomères diamines ou anhydrides utilisés pour la synthèse du bloc imide préformé, son degré de polymérisation et ses groupes terminaux.

II.2.3. Synthèse "inverse" à partir de prépolymères PIs α, ω -diisocyanates

Les PUIs peuvent être aussi préparés en suivant la voie de synthèse inverse à celle classique à partir de prépolymères polyimides (PIs) fonctionnalisés par des isocyanates aux deux extrémités et de diols ou diamines [2, 5, 7, 33-36]. Un autre schéma de synthèse apparenté pour les PUIs (figure 1-4), publié par l'équipe de Takeichi, permet d'envisager de nouvelles possibilités de blocs rigides en utilisant des oligoimides (PIs) téléchéliques α, ω -diisocyanates et des oligomères PUs. α, ω -di(amine, ol ou anhydride)s

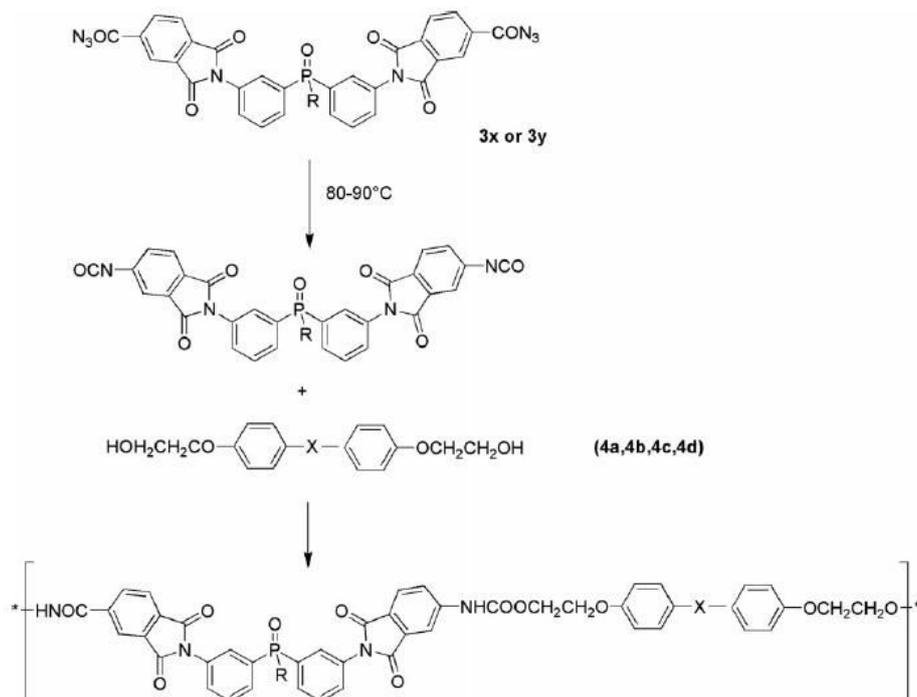


Figure 1-4 : Exemple de schéma de synthèse de PUIs à partir de prépolymères PIs α , ω -diisocyanates et de diols [35]

Probablement en raison de sa plus grande complexité, le nombre de références rapportant cette voie de synthèse reste très limité par rapport la voie de synthèse classique dans la littérature.

II.2.4. Synthèse à partir d'oligomères α,ω -diamines et de dianhydrides aromatiques

Une voie de synthèse de PUIs linéaires à partir d'oligomères α , ω -diamines et de dianhydrides aromatiques a également été décrite par quelques auteurs[3, 37-39].

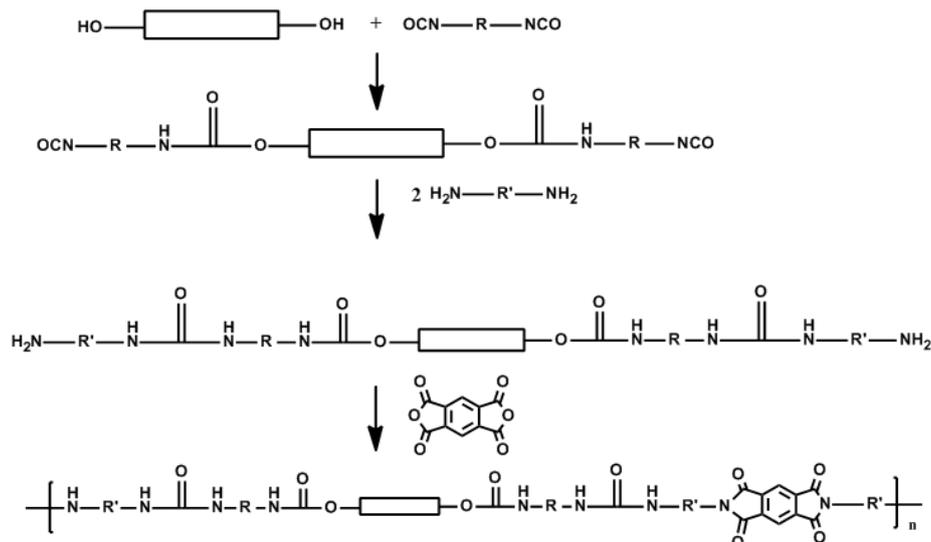


Figure 1-5 : Exemple de schéma de synthèse de PUIs à partir d'oligomères α, ω -diamines et d'un dianhydride aromatique [3]

La figure 1-5 montre que la stratégie décrite par Nair conduit à une étape supplémentaire comparativement à la voie classique de synthèse de PUIs. Cette étape supplémentaire correspond à la fonctionnalisation du macrodiisocyanate par une diamine. Cette nouvelle étape conduit par ailleurs à une rigidification plus importante des chaînes comparativement à la voie classique d'obtention des PUIs.

II.2.5. Synthèse par réaction Diels-Alder à partir de monomères de type bisfurane-uréthane et de bismaleimides

Selon une approche très différente des précédentes, des PUIs ont également été préparés par la réaction Diels-Alder, entre des monomères bisfuranes contenant des groupes uréthanes et différents bismaleimides, comme décrit par les équipes de Patel et Gaina [40-42] (figure 1-6).

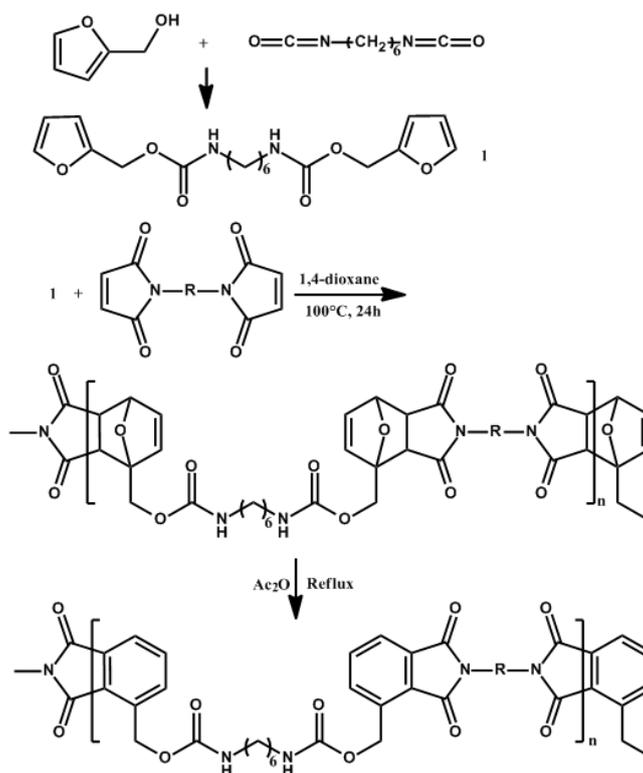


Figure 1-6 : Exemple de synthèse de PUIs par la réaction Diels-Alder[40]

La réaction Diels-Alder entre des dérivés de bisfurane et des bismaleimides permet de préparer des PUIs avec une bonne résistance aux solvants organiques et aux acides minéraux [40-42]. Cette voie de synthèse a par ailleurs offert une possibilité de préparer des matériaux composites avec une excellente adhésion avec des fibres de verre grâce à la formation de PUIs *in situ* dans le mélange réactionnel selon l'équipe de Patel.

II.3 Synthèse de PUIs réticulés

Les PUIs réticulés étant des polymères thermodurcissables, ils présentent généralement une stabilité thermique et des propriétés mécaniques supérieures comparativement à PUIs linéaires. La synthèse de ces polymères réticulés a principalement été réalisée à partir de différents prépolymères PUs fonctionnalisés aux extrémités par des fonctions maléimides [43, 44], époxys [45, 46] ou acrylates [6, 47]. Ces dernières réagissent ensuite par voie chimique avec un agent réticulant, ou par voie photochimique sous radiation d'ultraviolet. Un exemple typique de synthèse de PUIs réticulés à partir d'un PUI α, ω -diacrylate (de fonctionnalité égale à 4 lors de la photoréticulation) est exposé dans la figure 2-7 suivant :

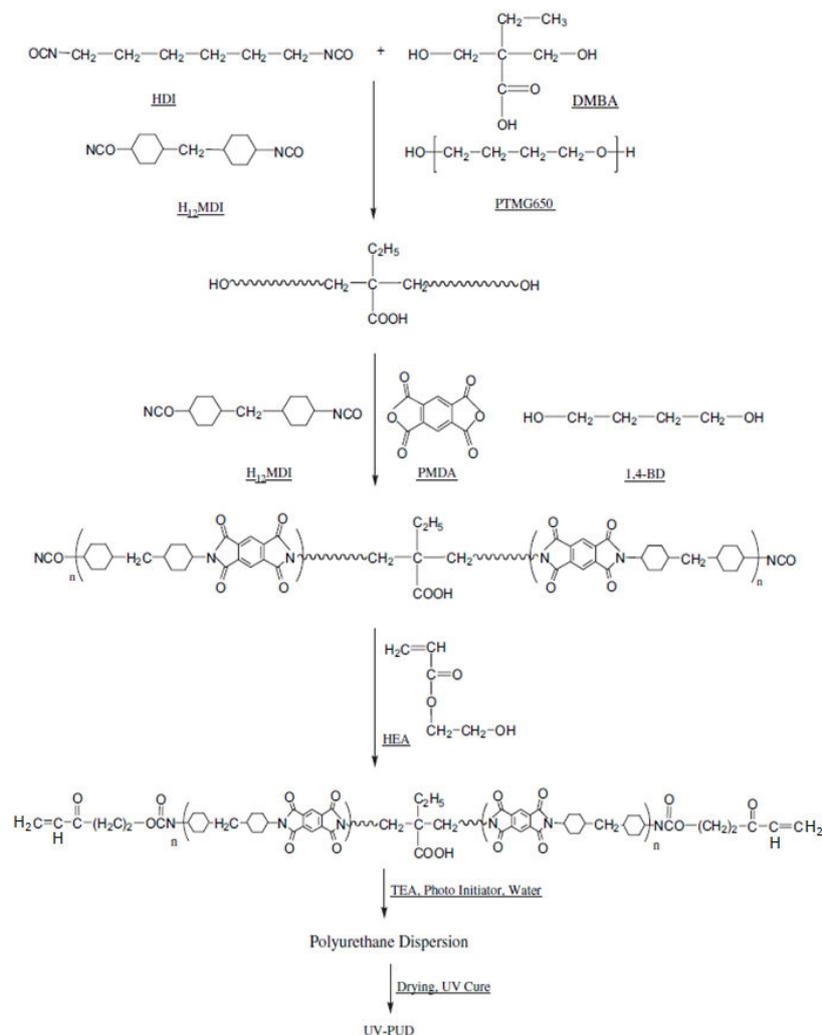


Figure 1-7 : Exemple de synthèse d'un PUI réticulé à partir de prépolymères PUIs α , ω -diacrylates [47]

Les équipes de Zuo et Tsai ont également publié une autre voie de synthèse pour obtenir des PUIs réticulés hautement résistants en faisant réagir des prépolymères PUs α , ω -diisocyanates ou d'autres polycondensats apparentés avec un poly(acide amique) [48-50]. Dans ce cas, le poly(acide amique) joue le rôle d'agent de réticulation multifonctionnel et la réaction de ses fonctions amines avec les groupes isocyanates conduit au PUI réticulé.

II.4 Synthèse de PUIs hyperbranchés

Récemment, quelques groupes de recherche se sont également intéressés à un nouveau type de PUIs, les PUIs hyperbranchés, préparés par la voie A₂+B₃ ou d'autres approches homologues (figure 1-8) [1, 51, 52]. Les PUIs hyperbranchés, grâce à leur architecture macromoléculaire particulière, présentent plusieurs propriétés exceptionnelles, à savoir architecture tridimensionnelle, structure sans enchevêtrement, faible viscosité à l'état fondu, bonne solubilité et grand nombre de groupements fonctionnels terminaux. Ces propriétés rendent ces polymères intéressants pour plusieurs domaines de recherche et industriels, par exemple des durcisseurs, des capteurs moléculaires, des modificateurs de rhéologie, des systèmes d'administration de médicament, des matériaux avec des propriétés en optique

non linéaire, et en nanotechnologie [52, 53]. Comparés à leurs analogues linéaires, une petite quantité de PUIs hyperbranchés est suffisante pour augmenter significativement la stabilité thermique, la résistance chimique, les propriétés mécaniques et l'élasticité de matériaux finaux dans des mélanges polymères.

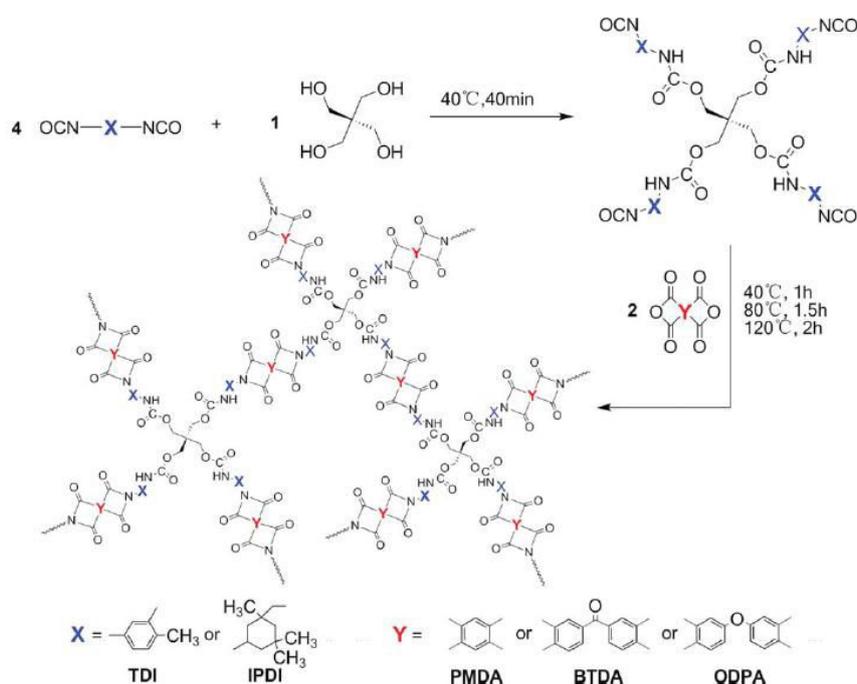


Figure II-8 : Exemple de préparation de PUIs hyperbranchés [51]

III. Synthèse de PUIs fonctionnalisés

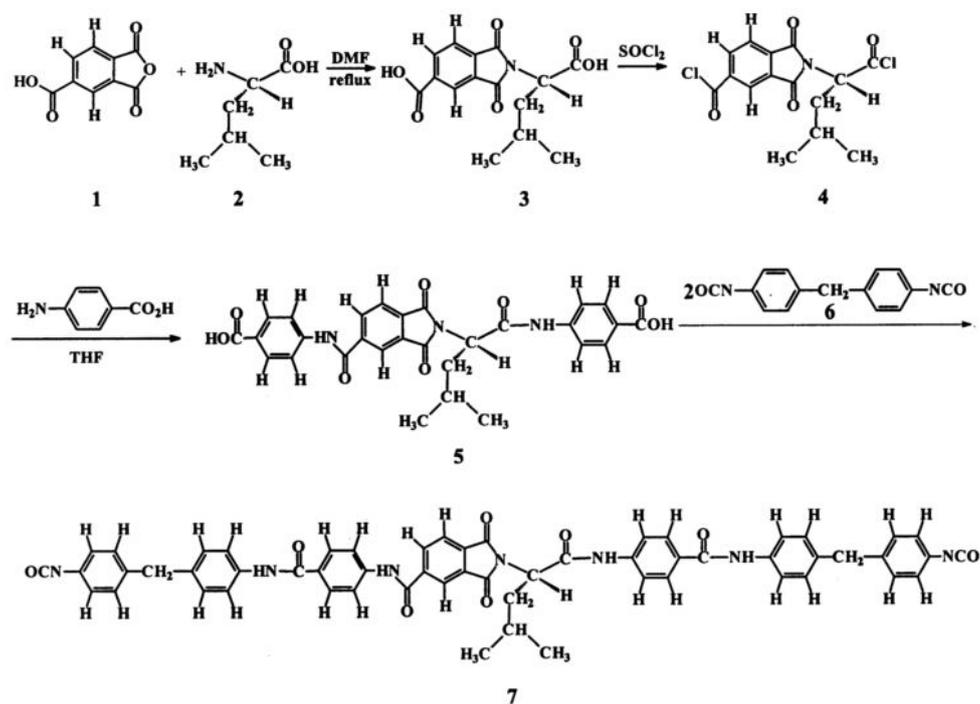
D'après cette étude bibliographique, quelques articles rapportent des PUIs fonctionnels qui sont une famille de matériaux très prometteurs et très polyvalents, mais les publications décrivant leur synthèse restent relativement rares. Les travaux publiés sur ce sujet se concentrent sur le développement de PUIs avec des activités optiques[7, 25, 34, 54-58], de PUIs thermostables[8, 29], de PUIs avec des solubilités et propriétés filmogènes améliorées [59], de PUIs aux propriétés ignifuges [35, 60] et de PUIs pour la purification de l'ETBE par séparation membranaire dans notre équipe[61-63]. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons également à des PUIs fonctionnalisés par des groupes latéraux qui permettront l'introduction ultérieure de greffons polymères.

III.1 PUIs à base de monomères chiraux

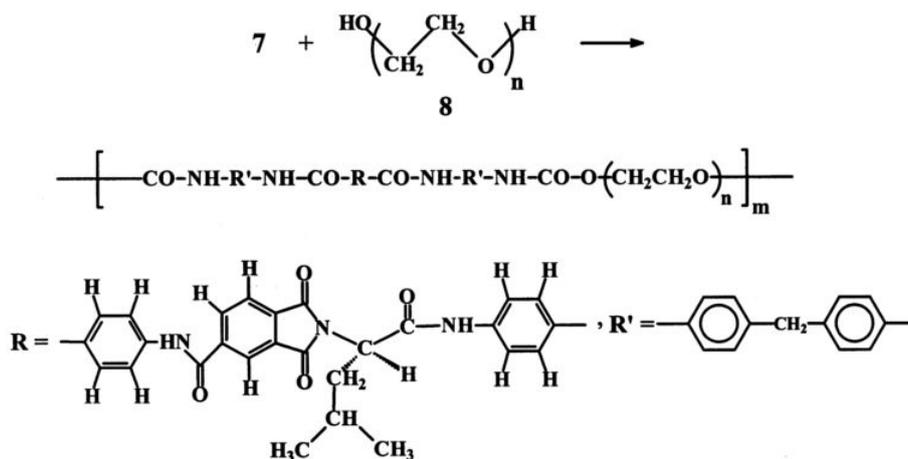
Les nombreuses applications intéressantes de PUIs chiraux, telles que les phases chirales pour la séparation d'énantiomères par chromatographie, les milieux chiraux pour les synthèses asymétriques, les cristaux liquides chiraux dans des ferroélectriques et les dispositifs optiques non-linéaires, rendent ces matériaux plus en plus attirants[7]. Leur synthèse s'effectue dans la plupart des cas par polymérisation en solution avec un monomère optiquement actif et d'autres monomères. Les

monomères optiquement actifs utilisés sont souvent des acides aminés ou des oligomères à base d'acides aminés puisque les acides aminés et leurs dérivés permettent souvent aussi d'apporter des propriétés de biodégradabilité et/ou biocompatibilité, et une réactivité biologique[64]. Les propriétés provenant des acides aminés et celles intrinsèques aux matériaux PUIs rendent les PUIs chiraux plus adaptés que les poly(amino acide)s pour des applications telles que les systèmes de distribution de médicament, les systèmes biométriques, les macromolécules biodégradables et les biomatériaux pour la purification chirale.

Un exemple de synthèse multi-étape de PUIs chiraux à partir d'un acide aminé (la leucine) est montré dans la figure 2-9 ci-dessous :



The first step



The second step

Figure 1-9 : Exemple de synthèse de PUIs chiraux à base d'acide aminé[7]

Dans ces travaux, Mallakpour et *al.* ont par ailleurs montré que la stabilité thermique de cette famille de PUIs est généralement meilleure comparativement à leurs analogues PUs mais que cette résistance thermique peut être affaiblie lorsque la taille du bloc souple, par exemple de type POE, augmente.

III.2 PUIs comportant des motifs sulfones ou thiourées

De nouvelles familles de PUIs comportant des motifs sulfones ou thiourées ont été développées par les équipes de Qin et de Kusar. Ces nouveaux copolymères montrent d'excellentes résistances thermiques et chimiques ainsi qu'une facilité de mise en forme améliorée par rapport aux PUIs conventionnels.

Qin et *al.* ont ainsi réalisé la synthèse de PUIs comportant les groupements sulfonyles par allongement de chaîne de PU macrodiisocyanates avec un diol contenant un groupe sulfonyle et des groupes imides qui avait déjà été utilisé par la même équipe (cf. figure 1-3)[32].

Kusar et *al.* ont par ailleurs développé une famille de PUIs contenant des motifs thiourées par allongement de chaîne d'un polythiourée macrodiisocyanate avec des dianhydrides (figure 1-10)[8]. L'introduction de fonctions thiourées dans les blocs rigides de ces PUIs crée des liaisons hydrogène avec une mobilité supérieure et perturbe l'organisation des blocs rigides, comparativement à des fonctions urées. Il en résulte une augmentation de solubilité des PUIs. Kausar et *al.* ont également indiqué que de bonnes stabilités thermiques et chimiques des PUIs étaient conservées grâce aux motifs imides et uréthanes permettant une structuration suffisante. Cette famille de matériaux présente ainsi des intérêts potentiels dans le domaine des revêtements où des résistances chimiques et/ou thermiques sont hautement demandées, par exemple peinture de type poudre, revêtement pour automobiles, revêtement d'isolation etc.

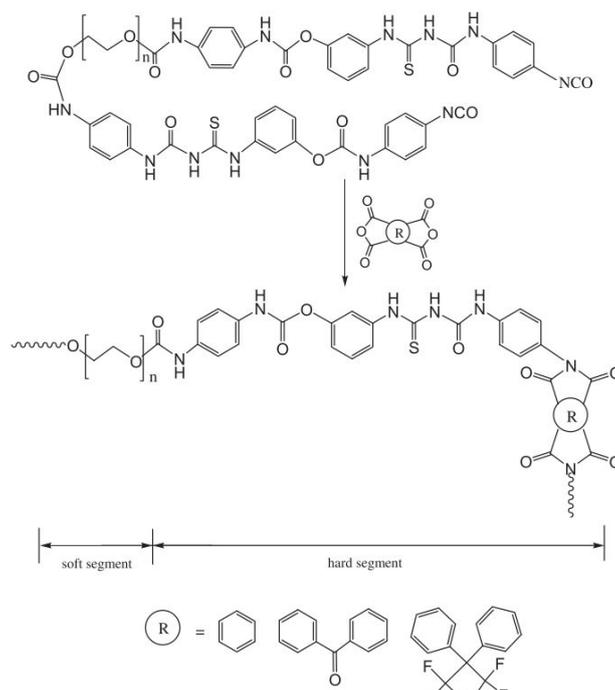


Figure 1-10 : Exemple de synthèse de PUIs comportant des motifs thiourées[8]

III.3 PUIs insaturés

Oprea et *al.* ont rapporté les préparations de nouveaux PUIs insaturés par la réaction entre des prépolymères PUs contenant des liaisons doubles C=C dans la chaîne polymère et l'anhydride maléique. Ces PUIs insaturés ont montré une solubilité supérieure dans les solvants organiques grâce à l'incorporation des liaisons insaturées qui perturbent la structuration des chaînes polymères et ils présentent également une très bonne capacité à former des films flexibles avec d'excellentes tenues mécaniques[59]. Ce type de fonctionnalisation pourrait présenter un intérêt particulier dans cette thèse en permettant un greffage par chimie "click" de type thiol-ène.

III.4 PUIs comportant des motifs d'oxyde de phosphine

Les PUIs, comme évoqué précédemment, présentent de meilleures résistances thermiques que les PUs correspondants. Les travaux de recherche publiés par Özarlan et *al.* et Chattopadhyay et *al.* sur les PUIs contenant des motifs d'oxyde de phosphine montrent que l'incorporation de ces motifs permet de les rendre résistants à la flamme[35, 60], ce qui est important pour un grand nombre d'applications dans le domaine des matériaux.

III.5 PUIs comportant des groupes de type amine tertiaire ou leur dérivé de type ammonium quaternaire

En s'inspirant les travaux de recherche d'Al-Salah et *al.* [65], notre équipe a publié une série de PUIs comportant des groupes de type amine tertiaire ou ammonium quaternaire pour différentes applications :

- Pour l'élaboration de micro-capteurs pour la détection du dioxyde de soufre SO₂, gaz acide, toxique et polluant de l'environnement, avec une sensibilité très élevée qui dépend de l'encombrement stérique des groupes amines tertiaires utilisés [66]
- Pour la purification de biocarburants par le procédé membranaire de pervaporation, où l'introduction de groupes ammoniums quaternaires conduit à une augmentation de flux avec un très faible impact sur la sélectivité[61-63]
- Après avoir résumé les différentes voies de synthèse des PUIs, linéaires, réticulés, hyperbranchés et fonctionnalisés, nous allons à présent nous intéresser à la synthèse d'un type particulier de PUIs fonctionnalisés permettant une réaction de chimie « click », qui a été choisie pour le greffage des PUIs étudiés dans cette thèse. Ces PUIs fonctionnalisés pour la chimie « click » seront notés PUIs « clickables » par la suite dans ce manuscrit.

IV. Synthèse de PUIs et de PUs « clickables »

IV.1 Introduction

Dans cette dernière partie du chapitre I, après un rappel sur le concept et les réactions chimie « click », nous développerons plus particulièrement la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire entre une fonction azoture et une fonction alcyne catalysée par le cuivre (CuAAC) qui sera utilisée pour le greffage des PUIs dans cette thèse. Nous ciblerons ensuite l'application de cette réaction pour la préparation de copolymères multi-blocs « clickables », ce qui ouvre une nouvelle voie pour leur fonctionnalisation [67]

Récemment, la combinaison de la polymérisation par étape (notamment la polycondensation) et de la réaction de chimie « click » CuAAC a conduit à une large gamme de polycondensats fonctionnels originaux pour diverses applications, biomédicales, en optique non-linéaire et pour des matériaux avancés. Dans cette thèse, nous souhaitons développer des polycondensats poly(urée-imide)s « clickables » avec des fonctions latérales alcynes ou azotures.

A notre connaissance, une seule publication, directement issue de cette thèse, concerne la synthèse de PUIs « clickables »[15]. Ainsi, dans cette partie bibliographique, nous discuterons de la synthèse de poly(uréthane ou urée)s (PUs) « clickables », qui sont des copolymères apparentés aux PUIs « clickables » ciblés.

IV.2 La chimie « click »

La chimie « click » [68] proposée par Sharpless en 2001 en s'inspirant des approches de synthèse chez les espèces vivants correspond à une famille de réactions de large portée avec de grands rendements. Ces réactions permettent de coupler stéréospécifiquement deux unités par une liaison hétéroatomique (C-X-C) et des synthèses rapides et efficaces de nouvelles molécules de manière fiable et sélective. Les réactions de la chimie « click » présentent un certain nombre de caractéristiques communes :

- Conditions expérimentales simples (idéalement la réaction doit être insensible à l'oxygène et à l'eau)
- L'utilisation de réactifs et matériels commerciaux
- La purification du produit, si nécessaire, doit être réalisée par des méthodes non-chromatographiques telles que la distillation ou la cristallisation et les sous produits doivent être inoffensifs
- Le produit final doit être stable sous condition physiologique, dans le cas d'applications biomédicales
- Les réactions de chimie « click » comportent :
 - Des cycloadditions des espèces insaturées, notamment des réactions de cycloaddition 1,3-dipolaires et des transformations Diels-Alder
 - Des réactions de substitution nucléophile, particulièrement des réactions d'ouverture d'hétérocycles électrophiles, à savoir époxydes, aziridines, ions aziridiums, et ions episulfoniums
 - Des réactions de chimie du carbonyle du type « non aldol », telles que la formation d'urées, thiourées, hétérocycles aromatiques, éthers d'oxime, hydrazones et amides
 - Des réactions d'addition sur des liaisons doubles ou triples carbone/carbone, notamment d'oxydation, telles que l'époxydation, la dihydroxylation, l'aziridination et l'addition de halosulfényle, mais aussi des additions de Michael de réactifs nucléophiles à H acide

- Dans ce manuscrit de thèse, nous nous intéressons plus particulièrement à la famille des réactions de cycloadditions 1,3-dipolaires. Ces dernières initialement proposées par Huisgen [69, 70], permettent un couplage simple de deux réactifs insaturés et un accès rapide à une grande variété de substances pentahétérocycliques[71]. Parmi elles, la réaction d'intérêt, ici, est la cycloaddition entre une fonction azoture et une fonction alcyne pour former un cycle triazole. Cette réaction, malgré la dangerosité potentielle des substances organo-azidées, reste la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire la plus utilisée entre autre, car la fonction azoture possède une stabilité extraordinaire vis-à-vis à de l'eau et de l'oxygène, mais aussi dans la plupart des conditions de synthèses organiques[72, 73].

- Cette réaction de couplage est thermodynamiquement favorable mais, en l'absence de catalyseur, une température élevée est requise pour la démarrer, ce qui n'est pas vraiment compatible avec la conception de chimie «click». Par ailleurs, dans ces conditions, son manque de régiosélectivité est un autre élément qui limite son application (Figure 1-11). En effet, en l'absence de catalyse adaptée, le produit de cette réaction est un mélange de 1,4- et 1,5-régiomères.

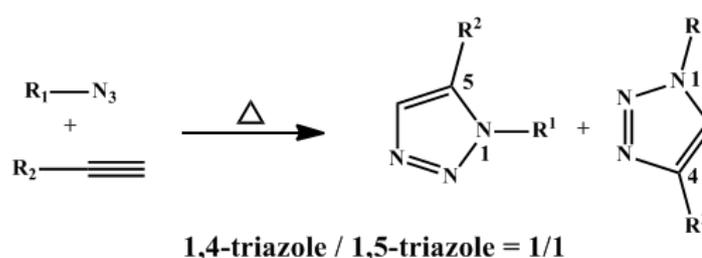


Figure 1-11 : la cycloaddition Huisgen 1,3-dipolaire non catalysée

L'équipe de Sharpless a apporté une contribution majeure [74] à cette réaction en utilisant un catalyseur (sel de Cu(I)) permettant de la démarrer à la température ambiante avec une très bonne régiosélectivité (produit 1,4-triazole supérieure à 90%, [74]) (Figure 1-12).

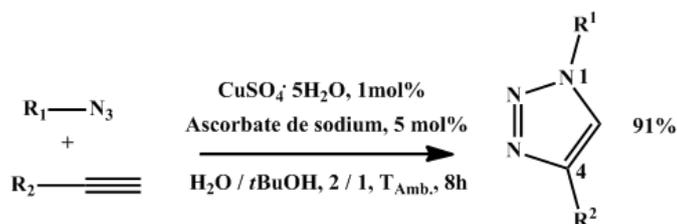


Figure 1-12 : la cycloaddition Huisgen 1,3-dipolaire catalysée par un sel de Cu (I)

Cette réaction implique plusieurs partenaires, notamment :

- Un composé dipolaire (dipôle) : le composé portant la fonction azoture ;
- Un dipôlphile : le composé portant la fonction alcyne ;
- Un complexe catalytique : c'est généralement un complexe métallique, Cu(I)L_n, se composant d'un ligand et d'un catalyseur (sel de Cu(I)). Ce dernier provient souvent d'une réaction de réduction *in situ* entre un sel de Cu(II), à savoir CuSO₄, et un agent réducteur, par exemple

l'acide ascorbique ou l'ascorbate de sodium, permettant la préparation d'une grande variété de produits 1,2,3-triazoles 1,4-substitués avec d'excellents rendement et pureté en milieu aqueux ou dans un autre solvant en présence d'une faible quantité d'eau qui permet de dissoudre l'acide ascorbique ou son sel [74-76]. Les sels de Cu(I), à savoir CuCl, CuOTf·C₆H₆ et [Cu(NCCH₃)₄][PF₆] peuvent aussi être utilisés directement comme catalyseur sans agent réducteur. Dans ces derniers cas, un ligand à base d'amine est préférable (2,6-lutidine, triéthylamine, diisopropyléthylamine ou pyridine) dans un milieu organique ou dans un mélange binaire eau/acétonitrile [74]. L'inconvénient lié à l'utilisation de sels de Cu(I) est la formation de produits secondaires, par exemple acétylènes primaires, bis-triazoles et 5-hydroxytriazoles [74, 77, 78]. L'utilisation de certains ligands, comme la 2,6-lutidine, et l'exclusion de l'oxygène dans le milieu réactionnel peuvent limiter ces réactions secondaires et augmenter la pureté du produit final [74].

Le mécanisme initialement proposé par l'équipe de Sharpless [76] est schématisé dans la figure 1-13.

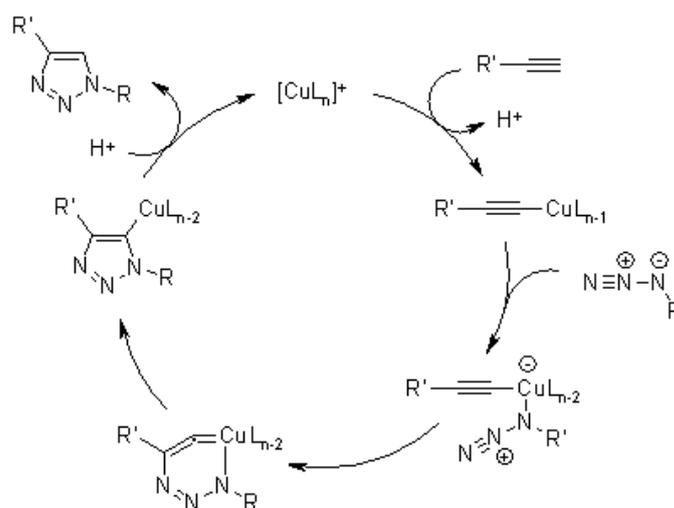


Figure 1-13 : Le mécanisme de cycloaddition azoture-alcyne catalysée par un complexe de Cu(I) (CuAAC) [74, 76]

Dans ce mécanisme, la réaction débute par la coordination du complexe de Cu(I) à la fonction alcyne terminale par déprotonation de cette fonction en formant un autre complexe Cu(R')L_{n-1}. Ce dernier se complexifie ensuite avec la fonction azoture pour générer un acétylure de cuivre (I) qui se cyclise ensuite pour former un produit intermédiaire hexa-cyclique n'étant pas stable. En passant par un réarrangement et une reprotonation, le produit triazole 1,4-substitué se forme et le complexe Cu(I) régénéré retourne dans le cycle catalytique.

Ce mécanisme a été révisé par Rodionov *et al.* [79] et Bock *et al.* [80]. Ces derniers ont proposé un autre mécanisme, plus compatible avec la cinétique de second ordre identifiée pour les espèces de cuivre [79-81]. Ce mécanisme est montré dans la figure 1-14 dans laquelle deux atomes de cuivre sont

probablement impliqués comme centres de liaison pour deux groupes alcyne. En comparant avec le mécanisme initialement proposé par Sharpless et *al.*, la différence majeure concerne cependant le mode de complexation : une complexation multi-centre au lieu de mono-centre, où l'atome de cuivre supplémentaire joue un rôle d'activateur de la fonction azoture. Ce mécanisme peut mieux expliquer la vitesse accélérée de cette réaction [80].

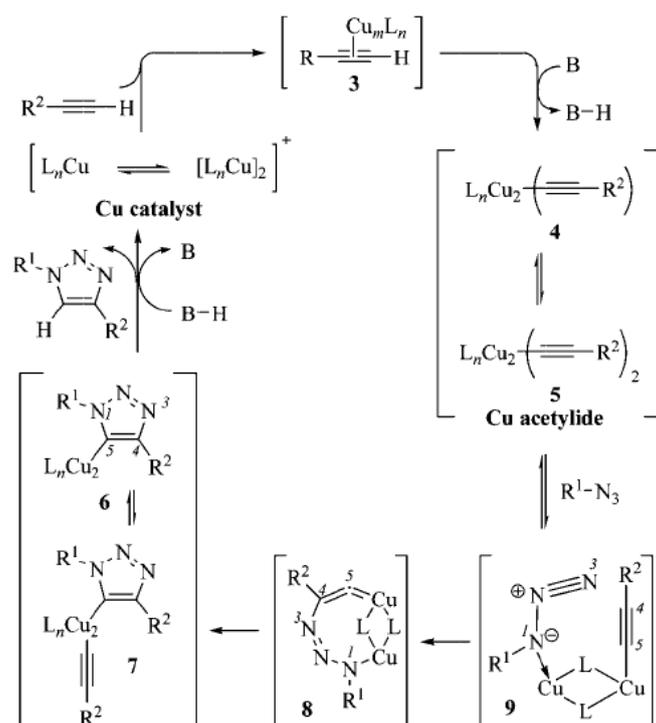


Figure 1-14 : Le mécanisme de cycloaddition azoture-alcyne catalysée par un complexe de Cu(I) (CuAAC) mis à jour [82]

Depuis sa découverte, la CuAAC est devenue l'une des réactions de chimie « click » la plus utilisée. Plusieurs articles de mise au point ont été publiés pour résumer ses utilisations dans la synthèse d'une grande variété de molécules avec diverses architectures et groupements fonctionnels [83-87]. Son application dans la préparation de polymères a été initialement rapportée par l'équipe de Matyjaszewski pour la synthèse de dendrimères [88]. Grâce aux nombreux avantages de cette réaction évoqués précédemment, l'utilisation de la CuAAC facilite la synthèse et la modification de matériaux polymères [85, 89-91]. Une grande diversité de matériaux a été préparée par cette réaction, y compris : des polymères fonctionnalisés en position terminale ou de façon pendante ; des copolymères (multi)blocs ; des polymères avec d'architectures complexes (polymères en forme d'étoile ou de brosse, polymères greffés, polymères hyperbranchés et dendrimères) ; des gels et polymères réticulés ; et des polymères conjugués avec des nanoparticules.

IV.3 Synthèse de PUs « clickables »

Ces dernières années, une variété de PUs « clickables » pour CuAAC a été décrite dans la littérature, en tant que précurseurs de matériaux fonctionnels pour différentes applications. Dans ces PUs, l'introduction des fonctions « clickables » alcynes ou azotures peut être réalisée par deux stratégies différentes, soit dans les blocs rigides, soit dans les blocs souples des copolymères PUs.

IV.3.1. Incorporation de fonctions « clickables » dans les blocs rigides de PUs

La stratégie la plus décrite pour l'incorporation de fonctions « clickables » par CuAAC dans des copolymères PUs consiste en l'utilisation d'un monomère diol fonctionnel contenant une fonction latérale alcyne [67, 92-96] ou, dans une moindre mesure, azoture [97, 98].

Cette stratégie a été la première fois publiée en 2008 par Du Prez et *al.* pour la synthèse de PUs avec des fonctions alcynes latérales et leur fonctionnalisation avec différentes molécules contenant la fonction complémentaire azoture[92]. Dans les cinq années passées, les PUs avec des fonctions alcynes latérales ont été utilisés comme plateformes polymères polyvalentes pour l'introduction de donneur de fluorescence [92, 97, 99], de motifs bactéricides [94], de chaînes latérales riches en fluor [92, 94, 99], de dérivés de sucres [94] et de différents chromophores pour l'optique non-linéaire[93, 100, 101]. Des PUs fonctionnalisés avec des groupements alcynes latéraux ont également été utilisés pour la préparation de nano- ou micro-composites avancés, par réaction avec différents nano-objets portant de fonctions azotures : nanoparticules de silice [96], montmorillonite [102] ou nanotube de carbone [98]. Un exemple de ce type de synthèse et les diols ou phénols fonctionnels les plus utilisés dans la littérature pour la préparation de PUs "clickables" sont montrés dans les figures 1-15 et 1-16.

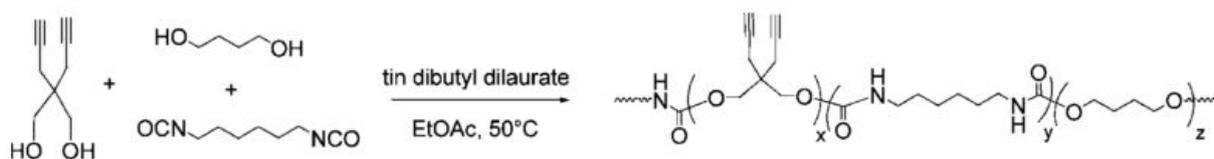


Figure 1-15 : Exemple de synthèse de PUs « clickables » par l'incorporation des fonctions « clickables » dans les blocs rigides[92]

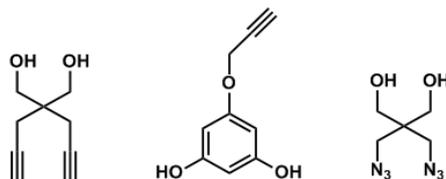


Figure 1-16 : Diols ou phénols fonctionnels « clickables » les plus utilisés dans la littérature pour la synthèse de PUs «clickables»[67, 92, 94-96]

Après la polymérisation par étapes, les fonctions « clickables » ont ainsi été introduites dans les blocs rigides des copolymères finaux. Ces dernières ont pu facilement être post-modifiées avec des

molécules azido-fonctionnalisées par CuAAC. Billet et *al.* ont par ailleurs indiqué un problème de réticulation lié aux fonctions alcynes sous une température élevée [67] et la potentialité d'explosion des espèces organo-azotures devrait également être prise en compte pour la préparation de PUs « clickables ». Dans cette thèse, comme le polymère « clickable » ciblé est un PUI dont la voie de synthèse implique une étape de traitement thermique à haute température pour la formation des cycles imides, l'utilisation des diols ou phénols fonctionnalisés par des alcynes ou azotures poserait des problèmes de réactions secondaires ou de sécurité. Nous avons donc dû développer une nouvelle stratégie de fonctionnalisation de PUIs pour l'obtention de PUIs « clickables » qui sera présentée dans le chapitre 2.

IV.3.2. Incorporation de fonctions « clickables » dans les blocs souples de PUs

La deuxième stratégie rapportée pour la synthèse de PUs « clickables » par CuAAC permet d'introduire les fonctions alcynes ou azotures dans les blocs souples de PUs. Cette stratégie est beaucoup plus complexe que la précédente décrite pour l'incorporation des fonctions « clickables » dans les blocs rigides. En effet, dans le cas de l'incorporation dans les blocs souples, il est nécessaire de préparer des oligomères diols contenant des fonctions « clickables » par différentes méthodes de polymérisations choisies selon la structure chimique des oligomères souhaités. Trois exemples de synthèse de PUs avec des fonctions « clickables » par CuAAC dans les blocs souples ont été récemment rapportés à partir d'oligomères diols « clickables » de type polycaprolactone [103, 104] et poly(tétraméthylène oxyde) [105]. La figure 1-17 décrit un exemple impliquant un oligomère poly(tétraméthylène oxyde) avec des fonctions alcynes latérales.

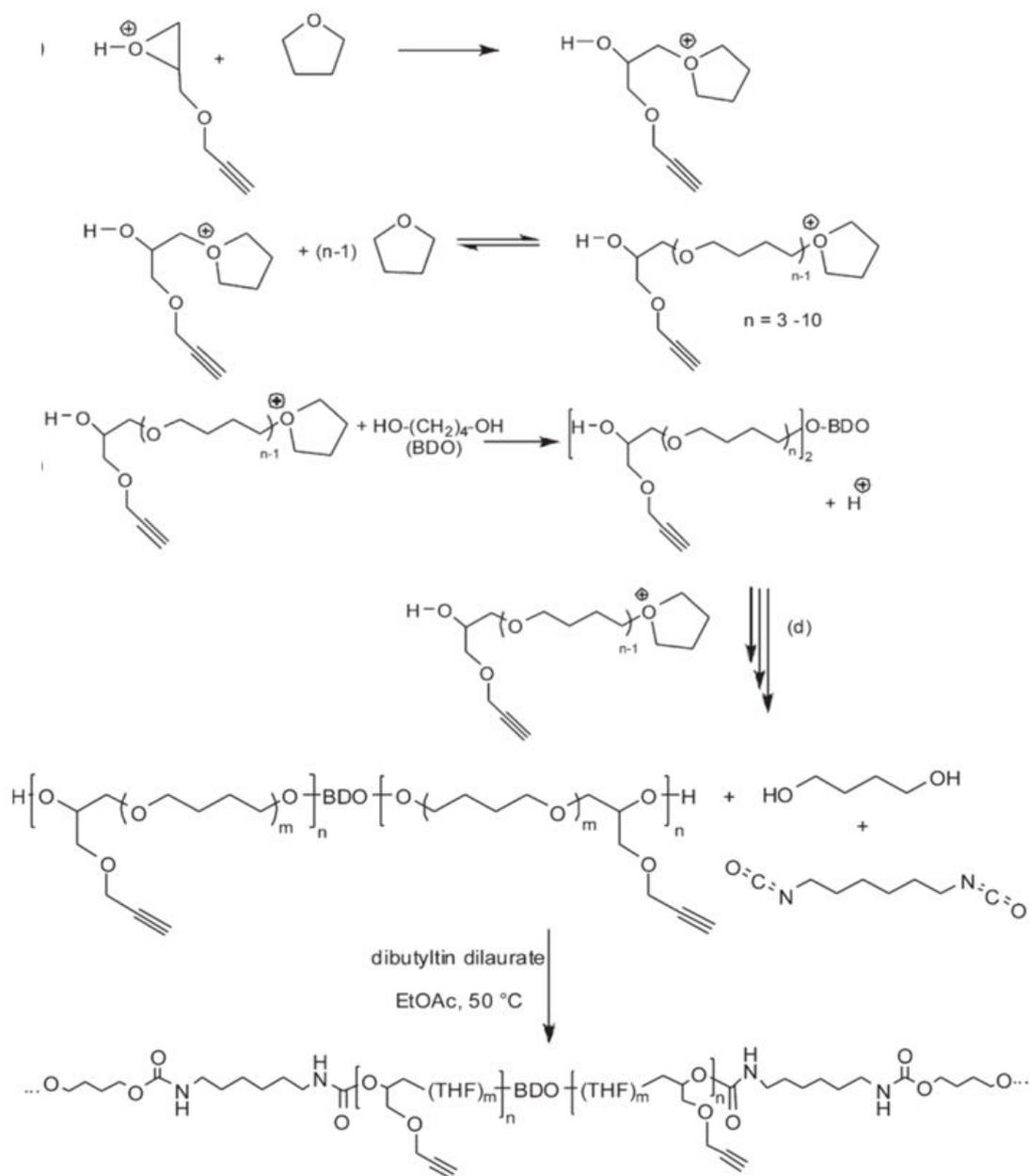


Figure 1-17 : Exemple de synthèse de PUs « clickables » par l'incorporation des fonctions « clickables » dans les blocs souples[105]

Comparée avec la première stratégie, cette nouvelle approche est beaucoup plus difficile à mettre en œuvre comme montré dans la figure 1-17 ci-dessus. Ainsi, malgré une possibilité complémentaire de variation de l'architecture macromoléculaire pour les PUs « clickables », l'utilisation de cette voie de synthèse reste très limitée dans la littérature.

V. Conclusion

Les poly(urée ou uréthane-imide)s (PUIs), correspondent à une famille de copolymères segmentés avec un grand nombre d'utilisations. Grâce aux motifs imides permettant une réticulation physique supérieure, les PUIs présentent généralement de meilleures propriétés par rapport à leurs

analogues PUs, à savoir des résistances thermiques, mécaniques et chimiques plus élevées. Ces meilleures propriétés sont essentielles pour les applications en séparation membranaire visées, car les membranes doivent résister au mélange à séparer dans les conditions opératoires de la pervaporation.

Une grande diversité de voies de synthèse a conduit à une large variété de structures des PUIs, notamment des PUIs linéaires, réticulés et hyperbranchés. Par ailleurs, l'utilisation de divers monomères fonctionnels ou la modification chimique de PUIs ont permis de préparer différents PUIs fonctionnels qui sont des matériaux polyvalents et très prometteurs.

Ensuite, après un rappel sur le concept de chimie « click » et plus particulièrement sur la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire azoture/alcyne catalysée par le cuivre (I) (CuAAC), la réaction de chimie « click » la plus utilisée, nous avons exposé et résumé les deux stratégies décrites pour la préparation de PUs « clickables » : incorporation des fonctions « clickables » dans des blocs rigides ou dans des blocs souples. Les PUs « clickables » ont déjà permis l'obtention d'une variété de matériaux fonctionnels par fonctionnalisation avec des molécules variées.

Enfin, cette étude bibliographique montre que la synthèse de PUIs « clickables » reste un champ très ouvert pour le développement de matériaux polymères à hautes performances avec une architecture macromoléculaire bien définie. En effet, à ce jour, seul un article directement issu de cette thèse décrit un PUI « clickable » selon une nouvelle approche qui sera exposée dans le chapitre 2.

Références

- [1] D. Liu, S. Zeng, Q. Hu, C. Yi, and Z. Xu, Synthesis and properties of highly branched poly(urethane-imide) via A2 + B3 approach, *Polymer Bulletin*, 64 (2010) 877-890.
- [2] B. Masiulonis and R. Zielinski, Mechanical, thermal, and electric properties of polyurethaneimide elastomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 30 (1985) 2731-2741.
- [3] P.R. Nair, C.P.R. Nair, and D.J. Francis, Imide-modified polyurethanes, syntheses, thermal and mechanical characteristics, *Journal of Applied Polymer Science*, 70 (1998) 1483-1491.
- [4] H. Yeganeh and M.A. Shamekhi, Poly(urethane-imide-imide), a new generation of thermoplastic polyurethane elastomers with enhanced thermal stability, *Polymer*, 45 (2004) 359-365.
- [5] T. Takeichi, K. Ujiie, and K. Inoue, High performance poly(urethane-imide) prepared by introducing imide blocks into the polyurethane backbone, *Polymer*, 46 (2005) 11225-11231.
- [6] M.H. Park, W. Jang, S.J. Yang, Y. Shul, and H. Han, Synthesis and characterization of new functional poly(urethane-imide) crosslinked networks, *Journal of Applied Polymer Science*, 100 (2006) 113-123.
- [7] S. Mallakpour and F. Rafiemanzelat, Synthesis and characterization of new optically active poly(amide-imide-urethane) thermoplastic elastomers, derived from bis(p-amido benzoic acid)-N-trimellitylimido-L-leucine and polyoxyethylene-MDI, *Reactive & Functional Polymers*, 62 (2005) 153-167.
- [8] A. Kausar, S. Zulfiqar, C.T. Yavuz, and M.I. Sarwar, Investigation of novel thermoplastic poly(urethane-thiourea-imide)s with enhanced chemical and heat resistance, *Polymer Degradation and Stability*, 96 (2011) 1333-1341.
- [9] A. Jonquière, C. Dole, R. Clément, and P. Lochon, Synthesis and characterization of new highly permeable polyamideimides from dianhydride monomers containing amide functions. An application to the purification of a fuel octane enhancer (ETBE) by pervaporation, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 38 (2000) 614-630.
- [10] A. Jonquière, D. Roizard, and P. Lochon, Polymer design for pervaporation membranes: Influence of the soft segment size of block copolymers (polyurethaneimides or polyureimides) on their pervaporation features, *Journal of Membrane Science*, 118 (1996) 73-84.
- [11] A. Jonquieres, D. Roizard, and P. Lochon, Contribution of sorption to global mass transfer during pervaporation of ethyl tert-butyl ether-ethanol mixtures through a polyurethaneimide film, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91 (1995) 1247-51.
- [12] A. Jonquieres, R. Clement, and P. Lochon, New film-forming poly(urethane-amide-imide) block copolymers: influence of soft block on membrane properties for the purification of a fuel octane enhancer by pervaporation, *European Polymer Journal*, 41 (2005) 783-795.
- [13] D. Roizard, A. Jonquieres, C. Leger, I. Noezar, L. Perrin, Q.T. Nguyen, R. Clement, H. Lenda, P. Lochon, and J. Neel, Alcohol/ether separation by pervaporation. High performance membrane design, *Separation Science and Technology*, 34 (1999) 369-390.
- [14] D. Roizard, A. Jonquieres, C. Leger, I. Noezar, and J. Neel, Design and preparation of highly selective membranes for the separation of alcohol/ether mixtures by pervaporation, *Afinidad*, 55 (1998) 422-432.
- [15] M. Wang, C. Arnal-Herault, C. Rousseau, A. Palenzuela, J. Babin, L. David, and A. Jonquière, Grafting of multi-block copolymers: A new strategy for improving membrane separation performance for ethyl tert-butyl (ETBE) bio-fuel purification by pervaporation *Journal of Membrane Science*, 469 (2014) 31-42.
- [16] B. Koenitzer, Exxon Research and Engineering Co., Polyurethane-imide membranes and their use for the separation of aromatics from non-aromatics, Polyurethane-imide membranes and their use for the separation of aromatics from non-aromatics US Patent 4929358, 1990.
- [17] A. Jonquière, R. Clément, and P. Lochon, Permeability of block copolymers to vapors and liquids, *Progress in Polymer Science*, 27 (2002) 1803-1877.
- [18] S. INOUE, Tokoname-shi, A.-. (JP), T. NISHIO, Yamatokohriyama-shi, N.-. (JP), K. INOUE, Yamatokohriyama-shi, N.-. (JP), T. KASAZAKI, Yamatokohriyama-shi, N.-. (JP), Y. SAKAGUCHI, Yamatokohriyama-shi, N.-. (JP), J. SHIBATA, Yamatokohriyama-shi, N.-.

- (JP), T. ANDO, Yamatokohriyama-shi, and N.-. (JP), Imide-modified elastomer, Imide-modified elastomer EP2065418A1, 2009.
- [19] R.A. Meyers, The polymerization of pyromellitic dianhydride with diphenylmethane diisocyanate, *Journal of Polymer Science, Part A-1*, 7 (1969) 2757-2762.
- [20] A.C. De Visser, A.A. Driessen, and J.G.C. Wolke, Segmented copolyether-imides, 2, *Makromolekulare Chemie, Rapid communication*, 1 (1980) 177-181.
- [21] A. Sendjarevic, V. Sendjarevic, K.C. Frisch, B. Koruga-Lazarevic, and E. Torlic, Synthesis and properties of urethane-modified polyimides, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 28 (1990) 3603-3615.
- [22] A. Jonquières, D. Roizard, J. Cuny, A. Vicherat, and P. Lochon, Polarity measurements in block copolymers (polyurethaneimides) and correlation with their pervaporation features, *Journal of Applied Polymer Science*, 56 (1995) 1567-1579.
- [23] T.-L. Wang and F.-J. Huang, Synthesis and properties of poly(amide-imide-urethane) thermoplastic elastomers, *Polymer International*, 46 (1998) 280-284.
- [24] J. Liu, D. Ma, and Z. Li, FTIR studies on the compatibility of hard-soft segments for polyurethane-imide copolymers with different soft segments, *European Polymer Journal*, 38 (2002) 661-665.
- [25] F. Qiu, D. Yang, G. Cao, R. Zhang, and P. Li, Synthesis, characterization, thermal stability and thermo-optical properties of poly(urethane-imide), *Sensors and Actuators B: Chemical*, 135 (2009) 449-454.
- [26] M. Awkal, A. Jonquieres, R. Clement, and P. Lochon, Poly(urethaneimides) (PUIs) containing tertiary amine groups as precursors for original PUI cationomers, *European Polymer Journal*, 42 (2006) 1313-1324.
- [27] H. Yeganeh, M. Barikani, and F.N. Khodabadi, Synthesis and properties of novel thermoplastic poly(urethane-imide)s, *European Polymer Journal*, 36 (2000) 2207-2211.
- [28] T.J. Lee, D.J. Lee, and H.D. Kim, Synthesis and properties of liquid crystalline polyurethane elastomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 77 (2000) 577-585.
- [29] X. Qin, X. Yang, and M. Wang, Synthesis and characterization of poly(imide-urethane) based on novel chain-extender containing both imide and sulphone functions, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43 (2005) 4469-4477.
- [30] A. Avci and K. Sirin, Fluorescence, Thermal, Electrochemical, and Morphological Properties of New Poly(Urethane-Imide)s: Synthesis and Characterization, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 51 (2014) 488-498.
- [31] Q.H. Tang, Q.S. Ai, J.Y. He, X.D. Li, and R.J. Yang, Synthesis and characterization of thermally stable poly(urethane-imide)s based on novel diols-containing imide and alkynyl groups, *High performance polymers*, 25 (2013) 798-812.
- [32] X. Qin, X. Yang, X. Wang, and M. Wang, Synthesis and characterization of poly(imide-urethane) based on novel chain-extender containing both imide and sulfone functions, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43 (2005) 4469-4477.
- [33] B. Jiang, J. Hao, W. Wang, L. Jiang, and X. Cai, Synthesis and thermal properties of poly(urethane-imide), *Journal of Applied Polymer Science*, 81 (2001) 773-781.
- [34] S. Mallakpour and F. Rafiemanzelat, Synthesis and characterization of new optically active segmented poly(amide imide urethane)s based on different diacids via an isocyanate route, *Journal of Applied Polymer Science*, 108 (2008) 2975-2982.
- [35] Ö. Özarslan, M.K. Bayazit, and E. Catiker, Preparation and properties of flame retardant poly(urethane-imide)s containing phosphine oxide moiety, *Journal of Applied Polymer Science*, 114 (2009) 1329-1338.
- [36] H. Yeganeh and M. Barikani, Preparation and Properties of Poly(urethane-imide)s Derived from Diisocyanates Containing Build-in Imide Rings, *Iranian Polymer Journal*, 10 (2001) 21-27.
- [37] H.A. Al-Salah, Synthesis and characterization of ion-containing poly(urethane-urea-imide) block copolymers, *Journal of Macromolecular Science : Pure and Applied Chemistry*, A35 (1998) 763-780.
- [38] A.C. De Visser, D.E. Gregonis, and A.A. Driessen, Segmented copolyether-imides, *Makromolekulare Chemie*, 179 (1978) 1855-1895.

- [39] T.P. Gnanarajan, N.P. Iyer, A.S. Nasar, and G. Radhakrishnan, Preparation and properties of poly(urethane-imide)s derived from amine-blocked-polyurethane prepolymer and pyromellitic dianhydride, *European Polymer Journal*, 38 (2002) 487-495.
- [40] H.S. Patel, A.B. Mathur, and I.S. Bhardwaj, Synthesis and characterization of modified polyimides: Poly(urethane-imide), *Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry*, A32 (1995) 2025-2034.
- [41] H.S. Patel and H.S. Vyas, Synthesis, characterization and glass reinforcement of poly(urethane-imide)s - III, *High Performance Polymers*, 4 (1992) 247-257.
- [42] V. Gaina and C. Gaina, Synthesis and characterization of poly(ester-urethane-imide)s by Diels-Alder polyaddition, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 41 (2002) 523-540.
- [43] D.C. Liao, K.H. Hsieh, and S.C. Kao, Synthesis and characterization of bismaleimide-polyurethane crosslinked copolymers, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 33 (1995) 481-491.
- [44] D.C. Liao and K.H. Hsieh, Synthesis and characterization of bismaleimides derived from polyurethanes, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 32 (1994) 1665-1672.
- [45] H. Yeganeh, M. Atai, P.H. Talemi, and S. Jamshidi, Synthesis, characterization and properties of novel poly(urethane-imide) networks as electrical insulators with improved thermal stability, *Macromolecular Materials and Engineering*, 291 (2006) 883-894.
- [46] H. Yeganeh, S. Mehdipour-Ataei, and M. Ghaffari, Preparation and Properties of Novel Poly(urethane-imide)s via Blending of Reactive Polyimide and Epoxy-Terminated Urethane Prepolymers *High Performance Polymers*, 20 (2008) 126-145.
- [47] M.H. Lee, H.Y. Choi, K.Y. Jeong, J.W. Lee, T.W. Hwang, and B.K. Kim, High performance UV cured polyurethane dispersion, *Polymer Degradation and Stability*, 92 (2007) 1677-1681.
- [48] M.H. Tsai, S.L. Huang, S.J. Liu, C.J. Chen, P.J. Chen, and S.H. Chen, Synthesis and properties of poly(urethane-imide) interpenetrating network membranes, *Desalination*, 233 (2008) 191-200.
- [49] M. Zuo and T. Takeichi, Novel method for the preparation of poly(urethane-imide)s and their properties, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 35 (1997) 3745-3753.
- [50] M. Zuo, Q. Xiang, and T. Takeichi, Preparation and properties of novel poly(urethane-imide)s, *Polymer Communications*, 39 (1998) 6883-6889.
- [51] W. Chen, C. Chen, W. Yan, C. Yi, S. Wu, and K.W.K. Yeung, Synthesis and characterization of novel highly branched block copoly(urethane-imide)s based on pentaerythritol, different diisocyanates and aromatic dianhydrides, *Journal of Applied Polymer Science*, 118 (2010) 99-104.
- [52] Q. Hu, X. Wu, B. Zhou, F. Meng, and J. Pan, Preparation and properties of highly branched poly(urethane-imide)-epoxy cross-linked copolymer, *Designed Monomers and Polymers*, 17 (2014) 445-452.
- [53] K.C. Cheng, T.H. Chuang, J.S. Chang, W. Guo, and W.F. Su, Effect of Feed Rate on Structure of Hyperbranched Polymers Formed by Self-Condensing Vinyl Polymerization in Semibatch Reactor, *Macromolecules*, 38 (2005) 8252-8257.
- [54] L. Cianga and V. Cozan, New chiral poly(urethane-imide)s. Synthesis, characterization and optical properties, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 9 (2007) 3893-3900.
- [55] A. Hajipour and F. Omidian, Synthesis and Characterization of Novel Chiral Poly(imide-urethane) Derived from N,N'-(4,4'-carbonyl-diphthaloyl)-bis-(L-phenylalanine)diol with Different Diisocyanates, *High Performance Polymers*, 22 (2010) 550-566.
- [56] S. Mallakpour and F. Rafiemanzelat, Synthesis and properties of novel optically active poly(amide imide urethane) thermoplastic elastomers by the reaction of a L-Leucine based diacid chain extender and PEG-terminated MDI, *Iranian Polymer Journal*, 14 (2005) 169-180.
- [57] S. Mallakpour and F. Rafiemanzelat, Synthesis, Characterization and Properties of a Series of Copoly(amide-imide-ether-urethane)s with a New Hard Segment Constituent: Study of the Effect of Hard Segment Content, *High Performance Polymers*, 20 (2008) 146-165.
- [58] F. Qiu, D. Yang, and P. Li, Synthesis, characterizations, and thermo-optical properties of poly(urethane-imide) based on azo-disperse dye in its side chains, *Iranian Polymer Journal*, 18 (2009) 651-661.

- [59] S. Oprea, Synthesis and Properties of Unsaturated Poly(Urethane-Imide)s, High Performance Polymers, 15 (2003) 291-299.
- [60] D.K. Chattopadhyay and D.C. Webster, Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes, Progress in Polymer Science, 34 (2009) 1068-1133.
- [61] M. Awkal, A. Jonquieres, R. Clement, and P. Lochon, Synthesis and characterization of film-forming poly(urethaneimide) cationomers containing quaternary ammonium groups, Polymer, 47 (2006) 5724-5735.
- [62] M. Awkal, A. Jonquière, G. Creffier, R. Clement, and P. Lochon, New film-forming polyurethaneimide cationomers containing quaternary ammonium groups, Macromolecules, 37 (2004) 684-687.
- [63] A. Jonquière, M. Awkal, R. Clément, and P. Lochon, New ion-containing polyimides for the purification of bio-fuels by a membrane separation process, in Polyimides and High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications, Editor : K. L. Mittal, Koninklijke Brill NV Edition, Leiden Volume 5 (2009) 339-351.
- [64] S. Mallakpour and M.R. Sabzalian, In vitro degradation assessment of optically active poly(urethane-imide)s based on α -amino acids, Polymer Bulletin, 70 (2013) 3425-3441.
- [65] H.A. Al-Salah, Synthesis and properties of liquid-crystalline poly(ether urethane) cationomers, Acta Polymerica, 49 (1998) 465-470.
- [66] I. Ben Youssef, H. Alem, F. Sarry, O. Elmazria, R. Jimenez Rioboo, C. Arnal-Herault, and A. Jonquière, Functional poly(urethane-imide)s containing Lewis bases for SO₂ detection by Love surface acoustic wave gas micro-sensors, Sensors and Actuators, B: Chemical, 185 (2013) 309-320.
- [67] L. Billiet, D. Fournier, and F. Du Prez, Step-growth polymerization and 'click' chemistry: The oldest polymers rejuvenated, Polymer, 50 (2009) 3877-3886.
- [68] H.C. Kolb, M.G. Finn, and K.B. Sharpless, Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions, Angew. Chem. Int. Ed., 40 (2001) 2004-2021.
- [69] R. Huisgen, 1,3-Dipolar cycloaddition chemistry. Past and future, Angew. Chem. Int. Ed., 2 (1963) 565-598.
- [70] R. Huisgen, 1,3-dipolar cycloaddition chemistry, A. Padwa (Ed.), Vol. 1, Wiley, New York, 1984, 1-176.
- [71] W.Q. Fan and A.R. Katritzky, Comprehensive Heterocyclic Chemistry II, 4 ed, A.R. Katritzky, C.W. Rees, and E.F.V. Scriven (Ed.), Vol. 4, Pergamon, Oxford, 1996, 101-126.
- [72] K.L. Kiick, E. Saxon, D.A. Tirrell, and C.R. Bertozzi, Incorporation of azides into recombinant proteins for chemoselective modification by the Staudinger ligation, Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America, 99 (2002) 19-24.
- [73] E. Saxon and C.R. Bertozzi, Cell Surface Engineering by a Modified Staudinger Reaction, Science, 287 (2000) 2007-2010.
- [74] V.V. Rostovtsev, L.G. Green, V.V. Fokin, and K.B. Sharpless, A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes, Angew. Chem. Int. Ed., 41 (2002) 2596-2599.
- [75] C.W. Tornøe, C. Christensen, and M. Meldal, Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides, Journal of organic chemistry, 67 (2002) 3057-3064.
- [76] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V.V. Rostovtsev, L. Noodleman, K.B. Sharpless, and V.V. Fokin, Copper (I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates, Journal of American Chemical Society, 127 (2005) 210-216.
- [77] A.G. Blackman and W.B. Tolman, Copper-Dioxygen and Copper-Oxo Species Relevant to Copper Oxygenases and Oxidases in Structure and Bonding, B. Meunier (Ed.), Vol. 97, Springer, Berlin, 2000, 179-211.
- [78] S. Schindler, Reactivity of Copper(I) Complexes Towards Dioxygen, European Journal of Inorganic Chemistry, 2000 (2000) 2311-2326.
- [79] V.O. Rodionov, V.V. Fokin, and M.G. Finn, Mechanism of the Ligand-Free CuI-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition Reaction, Angew. Chem. Int. Ed., 44 (2005) 2210-2215.

- [80] V.D. Bock, H. Hiemstra, and J.H. van Marseveen, CuI-Catalyzed Alkyne–Azide “Click” Cycloadditions from a Mechanistic and Synthetic Perspective, *European Journal of Organic Chemistry*, 2006 (2006) 51-68.
- [81] M. Meldal and C.W. Tornøe, Cu-catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition, *Chemical Reviews* (Washington DC, United States), 108 (2008) 2952-3015.
- [82] D.C. Hein, X.M. Liu, and D. Wang, A Powerful Tool for Pharmaceutical Sciences, *Pharmaceutical Research*, 25 (2008) 2216-2230.
- [83] F. Amblard, J.H. Cho, and R.F. Schinazi, Cu(I)-Catalyzed Huisgen Azide-Alkyne 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction in Nucleoside, Nucleotide, and Oligonucleotide Chemistry, *Chemical Reviews* (Washington DC, United States), 109 (2009) 4207-4220.
- [84] V.D. Bock, H. Hiemstra, and J.H. van Marseveen, Cu(I)-catalyzed alkyne-azide click cycloadditions from a mechanistic and synthetic perspective, *European Journal of Organic Chemistry*, 2006 (2005) 51-68.
- [85] P.L. Golas and K. Matyjaszewski, Marrying click chemistry with polymerization: expanding the scope of polymeric materials, *Chemical Society Reviews*, 39 (2009) 1338-1354.
- [86] H. Nandivada, X. Jiang, and J. Lahann, Click chemistry: versatility and control in the hands of materials scientists, *Advanced Materials* (Weinheim, Germany), 19 (2007) 2197-2208.
- [87] W. Tang and M.L. Becker, "Click" reactions: a versatile toolbox for the synthesis of peptide-conjugates, *Chemical Society Reviews*, Pages Ahead of Print Journal; General Review (2014).
- [88] P. Wu, A.K. Feldman, A.K. Nugent, C.J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J.M.J. Fréchet, K.B. Sharpless, and V.V. Fokin, Efficiency and Fidelity in a Click-Chemistry Route to Triazole Dendrimers by the Copper(I)-Catalyzed Ligation of Azides and Alkynes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 3928–3932.
- [89] W.H. Binder and R. Sachsenhofer, 'Click' chemistry in polymer and material science: an update, *Macromolecular Rapid Communications*, 29 (2008) 952-981.
- [90] P.L. Golas and K. Matyjaszewski, Click chemistry and ATRP: a beneficial union for the preparation of functional materials, *QSAR & Combinatorial Science*, 26 (2007) 1116-1134.
- [91] P. Lundberg, C.J. Hawker, A. Hult, and M. Malkoch, Click Assisted One-Pot Multi-Step Reactions in Polymer Science: Accelerated Synthetic Protocols, *Macromolecular rapid communication*, 29 (2008) 998-1015.
- [92] D. Fournier and F. Du Prez, "Click" chemistry as a promising tool for side-chain functionalization of polyurethanes, *Macromolecules*, 41 (2008) 4622-4630.
- [93] Z.A. Li, W.B. Wu, P. Hu, X.J. Wu, G. Yu, Y.Q. Liu, C. Ye, Z. Li, and J.G. Qin, Click modification of azo-containing polyurethanes through polymer reaction: Convenient, adjustable structure and enhanced nonlinear optical properties, *Dyes and Pigments*, 81 (2009) 264-272.
- [94] J.J. Huang and W.L. Xu, Efficient Synthesis of Zwitterionic Sulfobetaine Group Functional Polyurethanes via "Click" Reaction, *Journal of Applied Polymer Science*, 122 (2011) 1251-1257.
- [95] C. Ott, C.D. Easton, T.R. Gengenbach, S.L. McArthur, and P.A. Gunatillake, Applying "click" chemistry to polyurethanes: a straightforward approach for glycopolymer synthesis, *Polymer Chemistry*, 2 (2011) 2782-2784.
- [96] D.X. Sun, X. Miao, K.J. Zhang, H. Kim, and Y.G. Yuan, Triazole-forming waterborne polyurethane composites fabricated with silane coupling agent functionalized nano-silica, *Journal of Colloid and Interface Science*, 361 (2011) 483-490.
- [97] G. Baier, J.M. Siebert, K. Landfester, and A. Musyanovych, Surface Click Reactions on Polymeric Nanocapsules for Versatile Functionalization, *Macromolecules*, 45 (2012) 3419-3427.
- [98] S.K. Yadav, S.S. Mahapatra, and J.W. Cho, Synthesis of mechanically robust antimicrobial nanocomposites by click coupling of hyperbranched polyurethane and carbon nanotubes, *Polymer*, 53 (2012) 2023-2031.
- [99] D. Fournier, B.G. De Geest, and F.E. Du Prez, On-demand click functionalization of polyurethane films and foams, *Polymer*, 50 (2009) 5362-5367.

- [100] Y.R. Li and T. Michinobu, Multi-coloration of polyurethane derivatives through click postfunctionalization, electrochemical oxidation, and Ag⁺ ion complexation, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 9513-9521.
- [101] L.T.T. Nguyen, J. Devroede, K. Plasschaert, L. Jonckheere, N. Haucourt, and F.E. Du Prez, Providing polyurethane foams with functionality: a kinetic comparison of different "click" and coupling reaction pathways, *Polymer Chemistry*, 4 (2013) 1546-1556.
- [102] D.X. Sun, R. Li, X.J. Li, W.J. Wang, and J. Hu, Fabrication of Functional Waterborne Polyurethane/Montmorillonite Composites by Click Chemistry Method, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, 15 (2012) 522-528.
- [103] S. Rana, S.Y. Lee, and J.W. Cho, Synthesis and characterization of biocompatible poly(ethylene glycol)-functionalized polyurethane using click chemistry, *Polymer Bulletin*, 64 (2010) 401-411.
- [104] A. Vora, M.J. Nasrullah, and D.C. Webster, Novel tailor-made diols for polyurethane coatings using a combination of controlled radical polymerization, ring opening polymerization, and click chemistry, *Journal of Coatings Technology and Research*, 7 (2010) 409-417.
- [105] M. Basko, M. Bednarek, L. Billiet, P. Kubisa, E. Goethals, and F. Du Prez, Combining Cationic Ring-Opening Polymerization and Click Chemistry for the Design of Functionalized Polyurethanes, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 49 (2011) 1597-1604.

Chapitre 2 Synthèse et élaboration des matériaux copolymères greffés avec du PMDEGMA

I. Introduction

Ce second chapitre qui s'articule en trois parties, présente la synthèse, la caractérisation ainsi que l'étude des propriétés physico-chimiques pour différents polymères multi-blocs greffés dont les performances seront par la suite évaluées pour la purification de l'ETBE par pervaporation.

La première partie de ce chapitre consacrée au « design » des nouveaux copolymères greffés, présente la stratégie de synthèse élaborée tout en précisant le choix sur la nature des différents blocs retenus ainsi que celui du type de greffon.

La deuxième partie est dédiée d'une part à la description de la synthèse en trois étapes des copolymères greffés mettant en jeu une panoplie de réactions chimiques. D'autre part, les caractérisations structurales par différentes techniques telles que la spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C , IR et la chromatographie d'exclusion stérique (SEC), sont également présentées pour chaque composé.

La troisième partie de ce chapitre se focalise sur les caractérisations physico-chimiques des copolymères greffés et leurs propriétés à l'état solide. Les matériaux membranaires sont discutés en termes de leur caractère filmogène, de comportement thermique et de morphologie.

II. « Design » et stratégie de synthèse des copolymères à blocs greffés

II.1 « Design » des nouveaux copolymères à blocs greffés

Dans le cadre de la purification de l'ETBE par extraction sélective de l'éthanol, ce travail de recherche vise à développer de nouveaux matériaux membranaires denses à haute performance permettant de s'affranchir de la dualité classique perméabilité/sélectivité par une nouvelle approche multi-étapes. Ces membranes sont issues de copolymères (figure 2-1) ayant comme base un poly(urée-imide) (PUI) sur lequel sont greffés des greffons permsélectifs dont la nature sera discutée dans le paragraphe I.3.2.

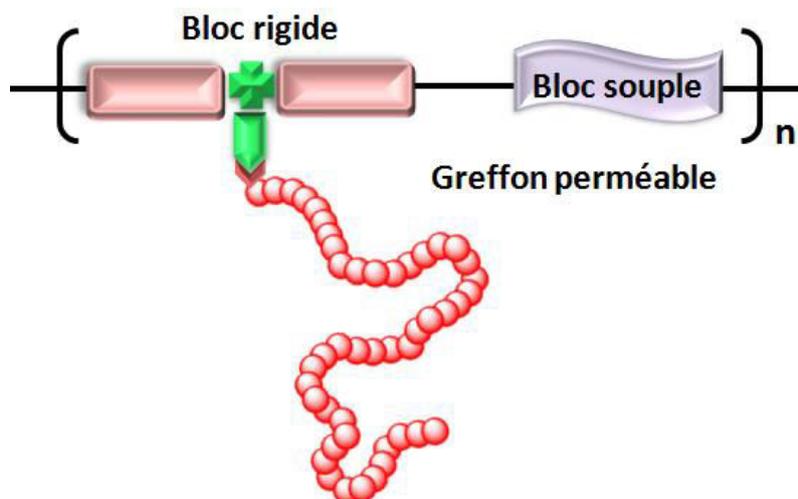


Figure 2-1 : Structure schématique des copolymères greffés ciblés

Comme le montre la figure 2-1, les copolymères sont constitués de trois parties distinctes assurant chacune un rôle spécifique:

- Le bloc rigide, imperméable, permet la réticulation physique du matériau.
- Le bloc souple, apporte la souplesse au matériau, contribue au caractère filmogène et assure une perméabilité sélective.
- Les greffons, permsélectifs, augmentent la mobilité de chaîne polymère et contribuent au volume libre, ce qui favorise la diffusion de solutés.

II.2 Stratégie de synthèse des matériaux

La voie de synthèse adoptée pour les copolymères greffés à base de poly(urée-imide) (PUI) se décompose en trois grandes étapes (figure 2-2). La synthèse débute tout d'abord par la préparation d'un copolymère multi-blocs (appelé PUI précurseur) mettant en jeu une réaction de polycondensation (étape 1). Ce PUI précurseur est un polymère fonctionnel qui comporte des fonctions amines tertiaires dans la chaîne principale. La seconde étape consiste en la modification chimique (étape 2) de ce PUI précurseur par introduction de fonctions alcynes pendantes au niveau des sites d'ancrage constitués par les amines tertiaires. Le copolymère obtenu est appelé PUI « clickable » par la suite.

En parallèle, la synthèse de greffons permsélectifs portant une fonction azoture terminale est réalisée par polymérisation radicalaire contrôlée ATRP, ce qui permet une bonne homogénéité des greffons.

La dernière étape (étape 3) est le greffage des azido-greffons par chimie click sur le PUI « clickable », ce qui correspond à un greffage de type « *grafting-onto* ». Les copolymères greffés sont obtenus par une réaction de couplage par cycloaddition entre les groupements terminaux N_3 des greffons et les

groupements alcynes du squelette fonctionnel. La stratégie développée permet ainsi de contrôler à la fois le nombre et la longueur des greffons introduits.

En combinant ces trois types de chimie : la polymérisation par étapes (étape 1), la modification chimique de polymère (étape 2) et la « chimie-click » (étape 3), la structure chimique de ces nouveaux polymères peut facilement être modulée. Par ailleurs, le contrôle de la proportion des greffons devrait permettre d'ajuster précisément la structure de ces matériaux polymères pour une efficacité optimale vis-à-vis de l'application cible.

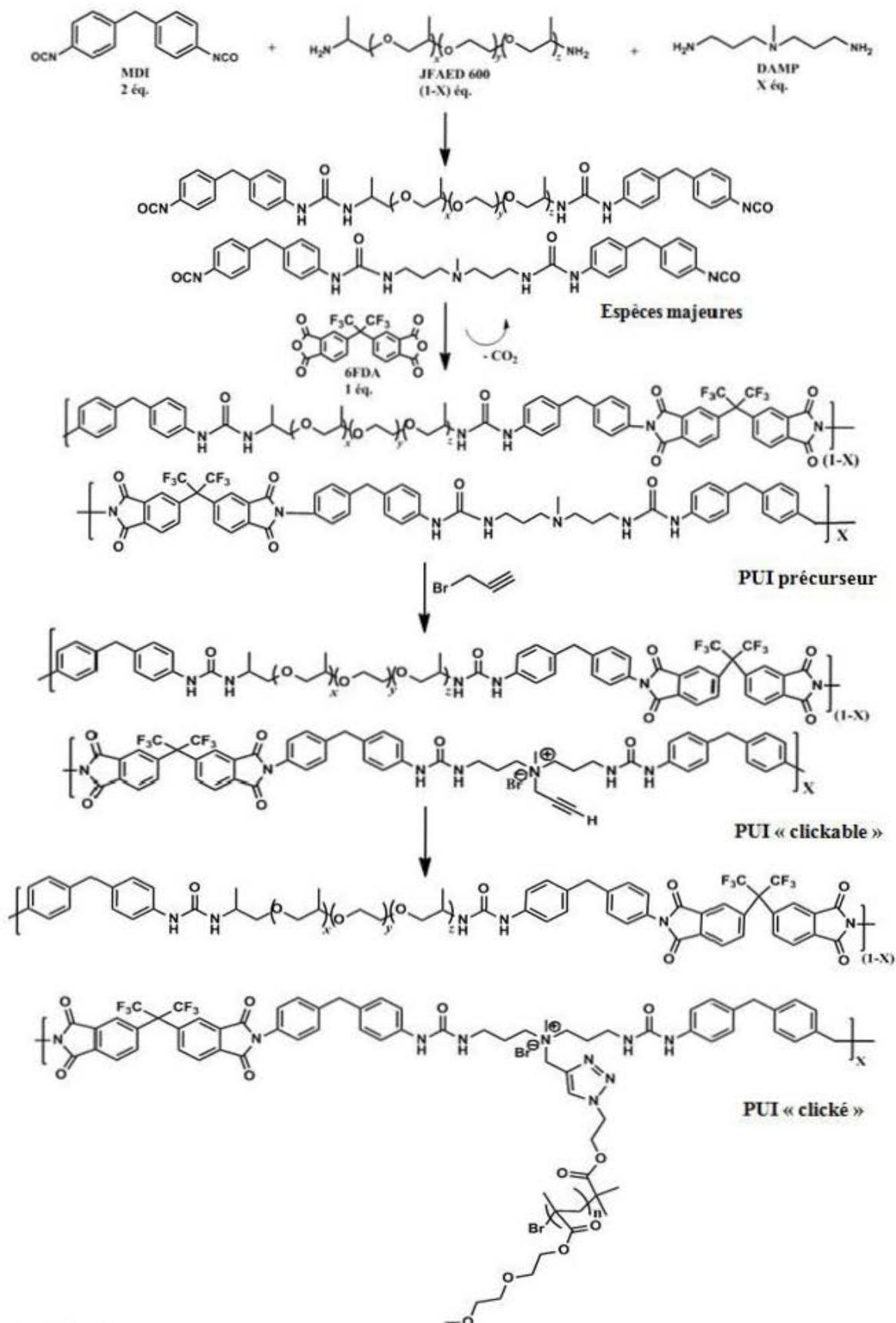


Figure 2-2 : Schéma de synthèse des PUIs greffés de la série I

II.3 Nature des monomères impliqués dans la synthèse des copolymères multi-blocs greffés

II.3.1. Pour le copolymère PUI

Le PUI précurseur est synthétisé à partir de monomères commerciaux :

La Jeffamine ED[®] 600 (JFAED[®] 600), composé **1**. Cette macrodiamine sera à l'origine de blocs souples non cristallins contribuant fortement à la sélectivité du matériau membranaire de part sa très forte affinité pour l'éthanol.

La 3,3'-diamino-*N*-méthylpropylamine (DAMP), composé **2**, est une diamine aliphatique avec un site amine tertiaire, qui constituera le site d'ancrage pour les greffons.

Le 4,4'-méthylène-bis-phénylisocyanate (MDI), composé **3**, et l'hexafluoroisopropylidène-bis-(anhydride phtalique) (6-FDA), composé **4**, formeront les blocs rigides imperméables qui assureront la tenue mécanique des matériaux par réticulation physique.

- Remarque: La numérotation des composés se réfère à la liste des composés qui est donnée en début de manuscrit pour en faciliter la lecture.

II.3.2. Pour le greffon

Le greffon choisi dans cette partie des études est un oligomère fonctionnel de type polyméthacrylate, issu du monomère méthoxyl di(éthylène glycol) méthacrylate (MDEGMA), qui porte une fonction azoture en extrémité de chaîne provenant d'un amorceur fonctionnel. Le caractère permselectif du PMDEGMA pour l'application visée a été montré dans le cadre d'un projet développé au laboratoire [1]. Ses bonnes propriétés sont liées à la répétition de nombreuses unités éthylène glycol qui permettent une interaction forte et préférentielle avec l'éthanol.

III. Synthèse des copolymères greffés

III.1 Détermination de la teneur optimale de chaque bloc composant le copolymère greffé

Comme décrit dans le paragraphe I.3 : la tenue mécanique mais aussi l'efficacité des matériaux vont être liées à une composition intrinsèque optimale au niveau de la structure des copolymères. Pour la déterminer, une étude de « simulation » structurale a été réalisée au préalable permettant de déterminer ainsi la stœchiométrie de chaque monomère impliqué.

Dans les copolymères greffés étudiés, la JFAED 600 ainsi que les greffons PMDEGMA sont des éléments souples qui apportent un certain volume libre tandis que les éléments rigides comportent les sites d'ancrage, le linker alcyne, et l'ensemble des composés aromatiques. D'une manière générale, le caractère filmogène d'un matériau de ce type est assuré si la teneur en éléments souples ne dépasse pas une fraction massique (W_{SB}) de 60% [2]. Par ailleurs, l'obtention d'un polymère bien filmogène nécessite que la fraction massique en blocs de JFAED600 soit supérieure au seuil de percolation se situant autour de 30 % d'après les résultats de travaux antérieurs [3].

La proportion de motifs de répétition incorporant le monomère DAMP (comportant les sites d'ancrage amines tertiaires) est notée X . C'est un paramètre très important puisqu'il va définir la quantité maximale de greffons pouvant être introduits sur le copolymère, ce qui correspond à un taux de fonctionnalisation $TF=100\%$. Dans la stratégie développée, la proportion d'oligomère JFAED 600 (bloc souple) est calculée par différence avec la proportion de DAMP incorporée soit $(1-X)$. Par ailleurs, le degré de polymérisation moyen (X_n) du greffon souple PMDEGMA est un critère supplémentaire qu'il est nécessaire de prendre en compte dans la simulation du système et de la fraction massique en éléments souples des copolymères greffés.

Ce type de système implique donc plusieurs variables, dans ces conditions, nous avons choisi de fixer la longueur des greffons avec $X_n=20$, ce qui correspond à une masse molaire moyenne en nombre de $M_n=4000$ g/mol. Cette masse molaire moyenne des greffons a été choisie pour faciliter la synthèse des greffons par ATRP et leur greffage par chimie "click". Après plusieurs calculs de simulation prenant en compte X_n , et en faisant varier la valeur de X avec une limite maximale égale à $W_{SB}=60\%$ pour la proportion massique en éléments souples (JAFED600 et PMDGEMA le cas échéant), nous avons conclu que la valeur optimale de X est égale à 0,25. Dans ces conditions, la simulation montre en effet que la proportion en éléments souples variera théoriquement de 32% pour le PUI précurseur à un taux maximal de 60% pour le copolymère greffé pour lequel tous les sites d'ancrage porteraient un greffon.

III.2 Synthèse de greffons « clickables » azido-fonctionnels PMDEGMA- N_3 par ATRP

Le greffon choisi pour cette série de copolymères greffés est un oligomère de type polyméthacrylate, le poly(méthyl diéthylène glycol méthacrylate) fonctionnalisé en bout de chaîne par une fonction azoture (PMDEGMA- N_3 , composé **9**).

III.2.1. L'ATRP et ses acteurs

La volonté d'obtenir un oligomère fonctionnel en extrémité de chaîne et la nature du monomère qui appartient à la famille des méthacrylates, ont orienté notre choix pour la méthode de polymérisation utilisée, l'ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization). Il s'agit d'une méthode de

polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome qui assure en général une bonne homogénéité de la taille des polymères avec une faible dispersité (\bar{D}).

L'ATRP fut décrite pour la première fois en 1995 par deux groupes de recherche de manière simultanée et indépendamment. Ces équipes sont dirigées par les Prs. Mitsuo Sawamoto et Krzysztof Matyjaszewski. La différence majeure dans leur approche respective réside dans le choix du métal employé. Le cuivre, très couramment employé, a été utilisé par le groupe du Pr. Matyjaszewski et le ruthénium initialement pour le Pr. Sawamoto.

Ce type de polymérisation nécessite l'implication de plusieurs partenaires :

- L'amorceur : D'une manière générale, les halogénures d'alkyles sont les composés les plus souvent employés. En effet, l'échange rapide et de manière spécifique de l'halogène par le complexe catalytique et les chaînes en croissance entraîne une efficacité dans le contrôle de la réaction.
- Le complexe métallique ou catalytique : Ce dernier se compose d'un ligand et d'un catalyseur à base d'un métal de transition. Le choix de ce dernier est important car il va induire le contrôle de la réaction en permettant un équilibre entre les espèces radicalaires propageantes (forme active) et dormantes (forme inactive). Par ailleurs, ce complexe métallique doit posséder certaines caractéristiques qui vont conditionner la réaction. En effet, la première d'entre elles est d'avoir deux états d'oxydation séparés par une unité. Lors de la phase d'oxydation, la sphère de coordination doit être capable de s'ajuster en terme de taille afin d'accueillir l'halogène. Le ligand utilisé doit être capable quant à lui de complexer assez fortement le métal, son rôle est d'assurer la solubilisation des sels métalliques dans le milieu organique pour assurer une bonne homogénéité du milieu réactionnel.
- Le monomère : Le styrène, les acrylates, les méthacrylates et leurs dérivés sont les monomères les plus souvent employés pour cette polymérisation radicalaire contrôlée.

Ainsi, le mécanisme de cette technique de synthèse repose sur un équilibre mettant en jeu des radicaux générés par une réaction de type redox entre l'halogénure d'alkyle et le complexe catalytique. Il y a donc création d'un équilibre entre une forme radicalaire active de la chaîne en croissance et une forme dormante (Figure 2-3) [4]. La forme dormante du polymère est favorisée lors de cet équilibre, ce qui conduit à une forte diminution des réactions secondaires, notamment les réactions de terminaison, car la concentration en espèces radicalaires est très faible.

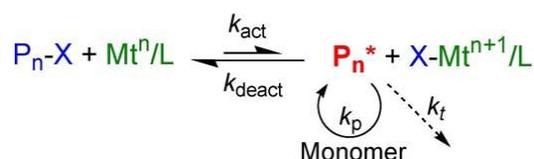


Figure 2-3: Schéma de mécanisme de l'ATRP [4]

III.2.2. Synthèse des greffons

La préparation des greffons a été réalisée en adaptant une procédure développée dans notre équipe [1] en utilisant un amorceur fonctionnel (Figure 2-4) le 2-azidoéthyl-2-bromoisobutyrate (AEBriB, composé **8**) porteur d'une fonction azoture. La structure chimique de ce dernier est très proche de celle de l'amorceur bromoisobutyrate d'éthyle (EBriB) utilisé classiquement dans la littérature [5-8], ce qui facilite le choix des conditions expérimentales utilisées.

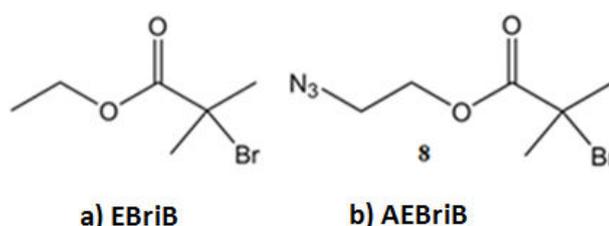


Figure 2-4 : Structure des amorceurs ATRP a) EBriB classiquement utilisé dans la littérature et b) AEBriB

III.2.2.1. Synthèse de l'amorceur fonctionnel (AEBriB)

La synthèse de cet amorceur déjà décrit [9] se déroule en deux étapes. La voie de synthèse employée est décrite dans la figure 2-5 :

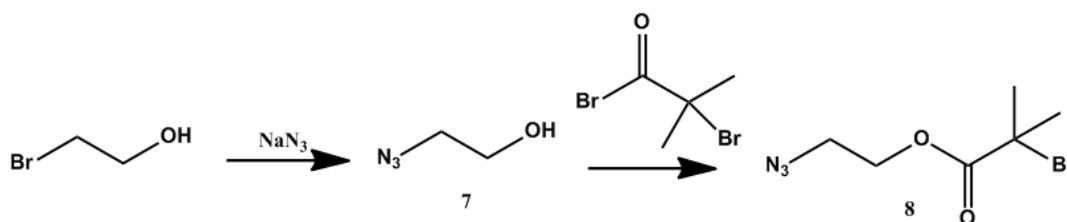


Figure 2-5 : Voie de synthèse de l'amorceur fonctionnalisé AEBriB

La première étape consiste à synthétiser le 2-azido-1-ethanol (composé **7**). Cette synthèse met en jeu une réaction de substitution nucléophile en milieu aqueux à 65 °C pendant 18 h, entre le 2-bromoéthanol et l'azoture de sodium [10, 11]. Le produit intermédiaire **7** est récupéré par extraction du milieu réactionnel avec du dichlorométhane en plusieurs fois avec un rendement de 91%. La figure 2-6 montre le spectre RMN ¹H correspondant au composé **7** dans le DMSO-*d*₆, obtenu après cette première étape. L'analyse de ce spectre montre que la structure de ce produit est cohérente avec celle attendue. En effet, la substitution de l'atome de brome par la fonction azoture s'accompagne d'une variation de - 0,2 ppm pour les protons b portés par le même carbone. De plus, une analyse du spectre infrarouge

donné dans la figure 2-7 permet de mettre en évidence la présence de la fonction azoture par son pic caractéristique à 2109 cm^{-1} ainsi que la présence de la fonction hydroxyle située à 3344 cm^{-1} .

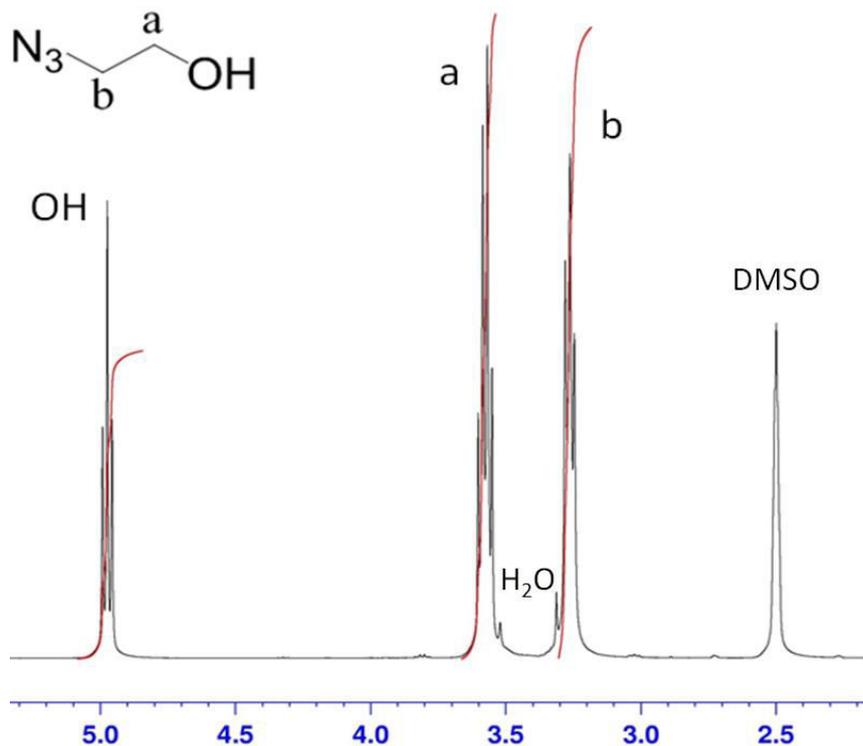


Figure 2-6 : Spectre RMN ^1H du 2-azido-1 ethanol dans le $\text{DMSO-}d_6$ à 300 MHz

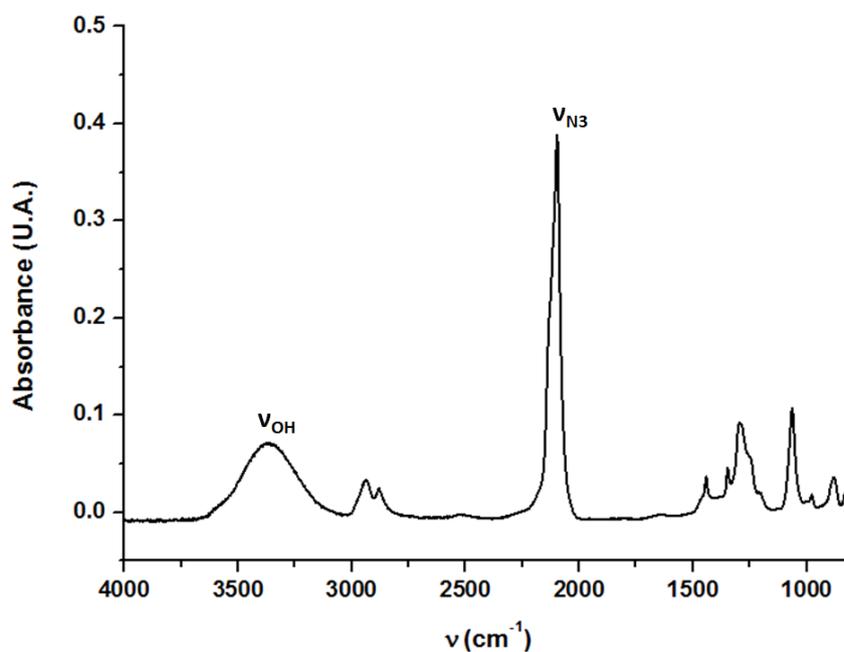


Figure 2-7 : Spectre IR du 2-azido-1 ethanol

La seconde étape consiste en la synthèse du composé **8**, par une réaction d'estérification mettant en jeu le bromure de 2-bromoisobutyryle et le 2-azido-1 ethanol formé dans l'étape précédente. Cette réaction est réalisée en présence d'une base la triéthylamine (TEA) dans du dichlorométhane à $0\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 heure puis à température ambiante pendant une nuit [9]. Après deux purifications

successives par extraction puis par chromatographie sur colonne gel de silice, le composé **8** est obtenu avec un rendement pour cette deuxième étape de 90%. Le spectre RMN ^1H en figure 2-8 confirme que la structure du produit obtenu est en accord avec celle attendue avec la disparition de la fonction alcool vers 5 ppm et l'apparition des groupements méthyles vers 2 ppm. Par ailleurs, le spectre IR du composé **8** donné dans la figure 2-9 met en évidence d'une part la présence de la fonction azoture à 2102 cm^{-1} et d'autre part la formation de la fonction carbonyle de l'ester à 1741 cm^{-1} ce qui est cohérent avec la structure du composé **8**.

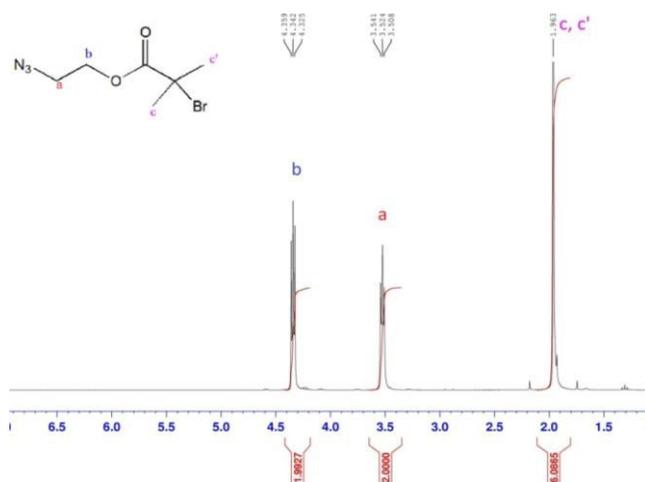


Figure 2-8 : Spectre RMN ^1H de l'amorceur fonctionnalisé AEBriB dans CDCl_3 à 300 MHz

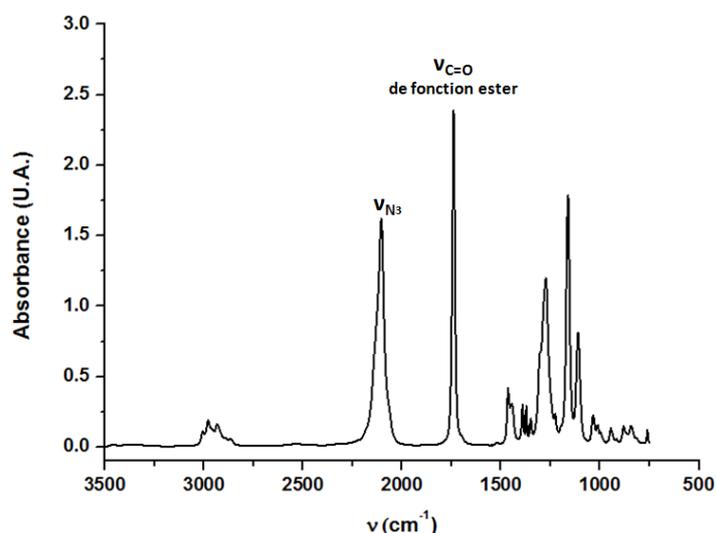


Figure 2-9 : Spectre IR de l'amorceur fonctionnalisé AEBriB

Un amorceur fonctionnalisé par une fonction azoture a donc pu être obtenu en deux étapes avec un très bon rendement global de 82 %.

III.2.2.2. Synthèse de greffons Poly(méthoxyl diéthylène glycol méthacrylate) (PMDEGMA) « clickables » par ATRP avec l'amorceur AEBriB

Puisque la structure de l'amorceur fonctionnalisé AEBriB (composé **8**) est très proche de celle du bromoisobutyrate d'éthyle (EBriB) utilisé dans la littérature pour la polymérisation du MDEGMA par ATRP (figure 2-4), nous avons réalisé la polymérisation en utilisant le nouvel amorceur dans des conditions de synthèse similaires [1].

Pour cette réaction, les ratios initialement choisis $[MDEGMA]_0$ (monomère) / $[AEBriB]_0$ (amorceur) / $[CuCl]_0$ (catalyseur) / $[PMDETA]_0$ (ligand) / $[CuCl_2]_0$ (modérateur) sont les suivants 12 / 1 / 1 / 2 / 0.2. Le solvant choisi pour cette synthèse est la cyclopentanone déjà largement utilisée au laboratoire pour l'ATRP de ce monomère et qui permettra donc des comparaisons avec des études antérieures. La concentration du milieu réactionnel est définie par la proportion de la masse de monomère introduite sur le volume de solvant. Cette valeur est initialement fixée à 1/2. La température du milieu réactionnel est maintenue à 60°C pendant 6 h.

Le ratio entre la quantité initiale du monomère et de l'amorceur a été calculée par rapport à la masse molaire moyenne en nombre M_n visée de l'oligomère final en considérant un taux de conversion pour cette polymérisation d'environ 0,95. L'équation correspondante 2-1 est donnée ci – dessous :

$$Mn_{visée} = \frac{M_{MDEGMA} \times [MDEGMA]_0 \times x_{visé}}{[AEBriB]_0 \times f} \quad (2-1)$$

Avec $Mn_{visée}$: la masse molaire moyenne en nombre visée, M_{MDEGMA} : la masse molaire de monomère MDEGMA, $[MDEGMA]_0$: le nombre de mole de monomère MDEGMA, $x_{visé}$: le taux de conversion visé, $[AEBriB]_0$: le nombre de mole d'amorceur AEBriB, f : l'efficacité de l'amorceur. Dans cette relation, la masse de l'amorceur en bout de chaîne a été négligée par souci de simplicité.

Sachant que la masse molaire moyenne en nombre visée pour les greffons PMDEGMA est de 4000 g / mol et qu'une efficacité de l'amorceur d'EBriB de 0,59 a été déterminée précédemment dans des conditions voisines [1], nous en avons déduit le rapport correspondant entre le monomère et l'amorceur qui est égal à 12/1.

Le système d'amorçage intervenant en ATRP est composé par un couple amorceur-complexe catalytique. Dans cette polymérisation, nous avons choisi un amorçage mixte de type de R–Br / CuCl afin de faciliter l'échange d'halogène, selon Matyjaszewski et al. [6], ce qui donne un meilleur contrôle par rapport au système de type de R–Br / CuBr. Nous avons conservé un rapport entre la quantité initiale de l'amorceur et le catalyseur égal à 1 / 1 pour nos études.

Parmi les ligands existants pour la polymérisation par ATRP, la PMDETA est très souvent employée puisqu'elle est commerciale et peu chère. Nous l'avons donc choisie et utilisée avec un ratio $[CuCl] / [PMDETA]$ fixé à 1 / 2 [1]. Ce ratio, qui peut paraître faible par rapport à la pratique courante en ATRP, est justifié par la compétition de complexation du cuivre I par le ligand et les unités

oxyéthylène présentes dans le monomère MDGEMA, comme ce qui a déjà été décrit notamment par Matyjaszewski et al. pour d'autres monomères comportant des unités oxyéthylène[12].

Selon la figure 2-3, l'ajout d'un modérateur dans le milieu réactionnel, CuCl_2 , permet d'améliorer le contrôle de la polymérisation par ATRP par déplacement de l'équilibre vers la forme dormante, ce qui conduit à un ralentissement de la réaction. Le ratio initial de CuCl_2 par rapport au catalyseur CuCl , $[\text{CuCl}]_0 / [\text{CuCl}_2]_0$, a été fixé à 0,2 ce qui correspond à une valeur classique en ATRP .

Après une série d'essais sur de petites quantités de monomère (5 g de MDEGMA par essai) en faisant varier les différents paramètres mentionnés dans les paragraphes précédents, les conditions expérimentales ont ainsi pu être ajustées afin de permettre l'obtention d'un PMDEGMA avec la masse molaire moyenne en nombre souhaitée, correspondant à un ratio entre différentes espèces $[\text{M}]_0/[\text{A}]_0/[\text{CuCl}]_0/[\text{L}]_0/[\text{CuCl}_2]_0=12/4/4/8/2$; une température de réaction $T = 25^\circ\text{C}$; et une durée réaction $\Delta t=1$ heure. En visant une masse molaire moyenne en nombre très faible pour les greffons, la quantité d'amorceur utilisée a ainsi dû être augmentée pour pallier une diminution de son efficacité. Les conditions expérimentales retenues, même si elles restent perfectibles, ont ensuite été validées en permettant de reproduire l'expérience à plus grande échelle, en utilisant 20 g de monomère pour la synthèse de lots de greffons indispensables à la préparation des copolymères greffés.

III.2.3. Caractérisation des greffons PMDEGMA

Les greffons « clickables » obtenus ont été caractérisés par RMN ^1H , spectroscopie infrarouge et chromatographie d'exclusion stérique équipée d'un détecteur de diffusion de la lumière laser multi-angles (SEC-MALLS).

III.2.3.1. RMN ^1H

Le spectre RMN ^1H a été réalisé dans le DMSO deutérié afin de permettre l'analyse et la comparaison ultérieure des PUIs greffés qui sont également solubles dans ce solvant (Figure 2-10). Ce spectre est conforme à la structure attendue. L'attribution des signaux a été confirmée par une analyse de RMN 2D, COSY (Figure 2-11).

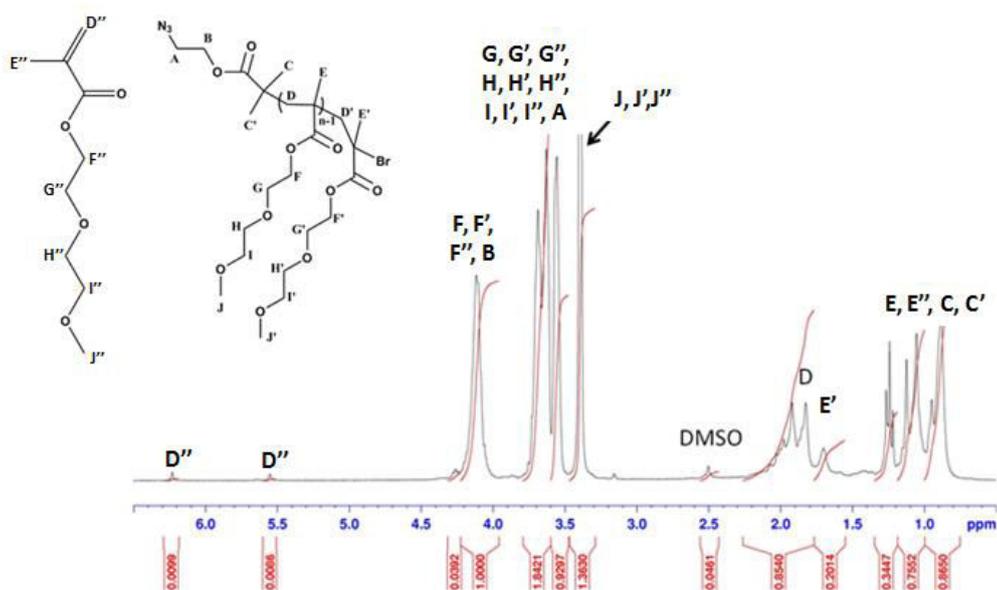


Figure 2-10 : Spectre RMN ^1H des greffons PMDEGMA « clickables » dans le $\text{DMSO-}d_6$ à 300 MHz

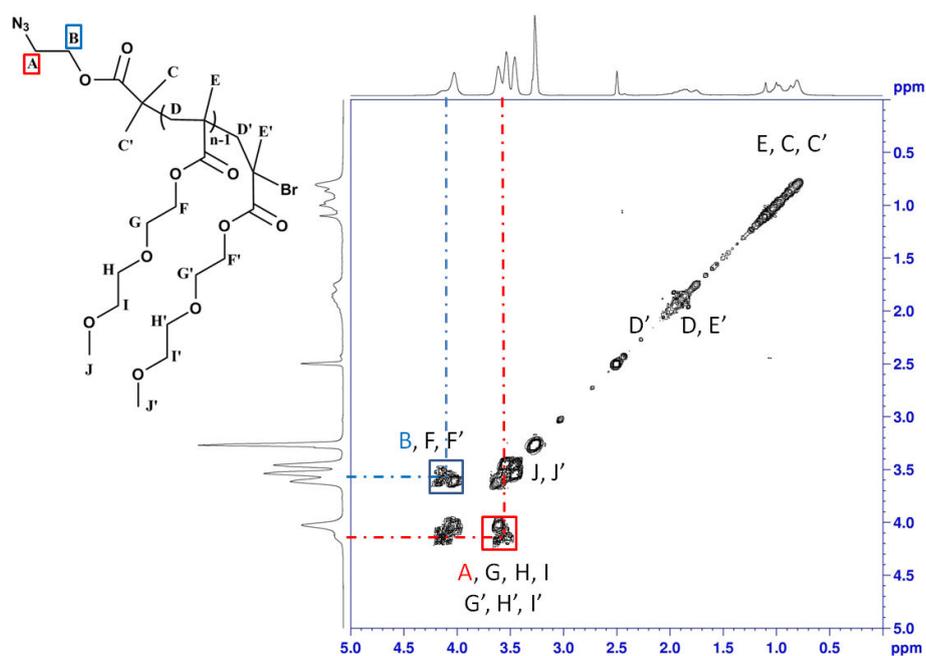


Figure 2-11 : Spectre RMN 2D (COSY) du greffon PMDEGMA « clickable »

A partir du spectre RMN ^1H , le taux de conversion du monomère a été déterminé (figure 2-10). Il apparaît des signaux propres des monomères résiduels et des oligomères formés aux déplacements chimiques suivant :

- Monomères : à 5,5 à 6,3 ppm correspondant chacun à 1 proton
- Oligomère : à 4,1 ppm correspondant à 2 protons

Ces signaux permettent de calculer le taux de conversion du monomère. En effet, en notant A_D l'aire correspondant à 1 proton du monomère et A_F l'aire correspondant à 2 protons dans l'oligomère, le taux de conversion est donné par l'équation 2-2 :

$$\text{Taux de conversion} = \frac{A_F}{2A_D + A_F} = \frac{1}{2 \times 0,009 + 1} = 98\% \quad (2-2)$$

A noter dans l'équation 2-2, les 2 protons en bout de chaîne ont été négligés par raison de simplicité.

Néanmoins, le calcul de X_n ne peut pas être facilement réalisé puisque les signaux correspondant aux protons de l'amorceur présent en bout de chaîne sont confondus dans le massif des protons de la chaîne d'oligomère.

III.2.3.2. Spectroscopie infrarouge

Le spectre IR confirme la présence de la fonction azoture, provenant de l'amorceur incorporé, qui correspond à une bande caractéristique à 2105 cm^{-1} (Figure 2-12).

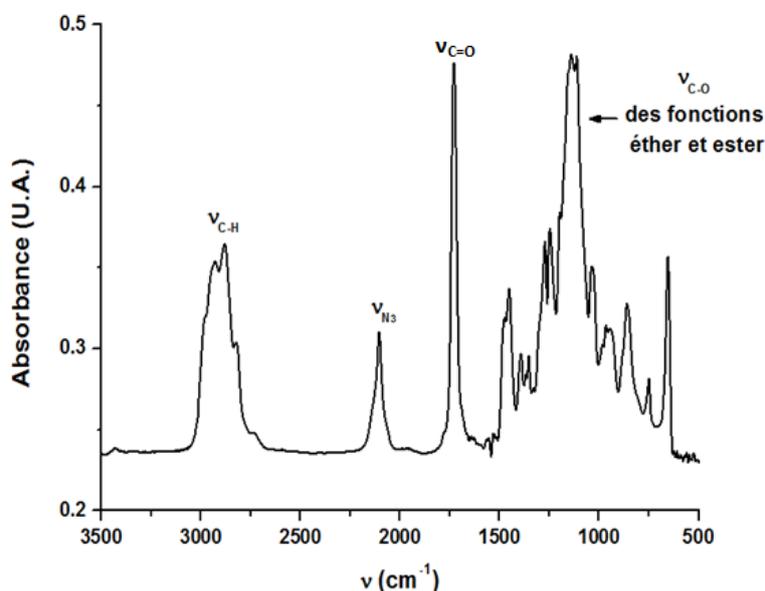


Figure 2-12 : Spectre IR du greffon PMDEGMA « clickable »

III.2.3.3. Chromatographie d'exclusion stérique

Une première tentative de détermination de la masse molaire moyenne en nombre, M_n , a été réalisée par SEC-MALLS équipée de deux colonnes de séparation en série dans la DMF avec 2% (m/v) de sel LiCl. Ce dernier permet de rompre les liaisons hydrogène ainsi que les interactions électrostatiques, ce qui conduit à limiter la formation d'agrégats.

Le calcul de la masse molaire moyenne en nombre vraie du greffon PMDEGMA a été effectué en utilisant un coefficient dn/dc égal à 0.087. Cette valeur a été préalablement déterminée avec un réfractomètre différentiel grâce à une série de dilutions à partir d'une solution de mère de greffon PMDEGMA à 10 mg/ml, en utilisant le même solvant que celui utilisé pour l'analyse en SEC-MALLS. Le chromatogramme obtenu dans ces premières conditions montre une très mauvaise séparation de signal entre le greffon PMDEGMA et l'eau présente dans la phase mobile (Figure 2-13).

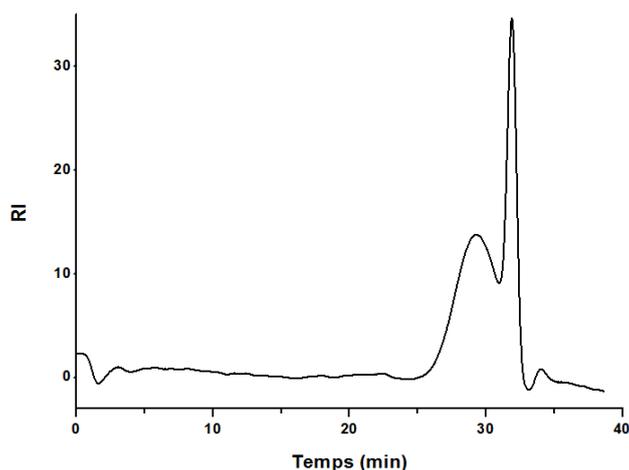


Figure 2-13 : Chromatogramme de PMDEGMA-N₃ dans DMF/LiCl

La détermination de la M_n a ainsi dû être réalisée sur un autre dispositif de SEC-MALLS équipé de 3 colonnes de séparation en série, ce qui a permis une meilleure séparation de l'oligomère d'intérêt et des solvants résiduels. La phase mobile pour ce nouveau dispositif de SEC-MALLS est le THF. La valeur dn/dc du greffon dans ce dernier a donc été à nouveau déterminée à 0,067 de la même manière que précédemment. En absence du sel LiCl pour des raisons liées aux autres analyses en cours avec cet équipement SEC-MALLS, un faible pic correspondant à l'agrégation de l'oligomère est observé au tour du volume d'élution de 18 mL.

L'analyse SEC-MALLS (Figure 2-14) montre enfin que la masse molaire moyenne en nombre est égale à 3990 g/mol avec une dispersité $\bar{D} = 1,26$, pour un taux de conversion de 98% déterminé par RMN du proton. Le taux de conversion est certes élevé et un meilleur contrôle aurait pu être obtenu en le limitant. Cependant, le contrôle sur la synthèse de tels petits oligomères étant dans tous les cas modéré par cette technique de polymérisation, nous avons préféré favoriser la quantité de greffon au détriment d'une légère amélioration de leur homogénéité. En effet, dans le cadre de cette étude particulière, de relativement grandes quantités de greffons (des lots d'environ 20 g) sont nécessaires pour la préparation des membranes visées.

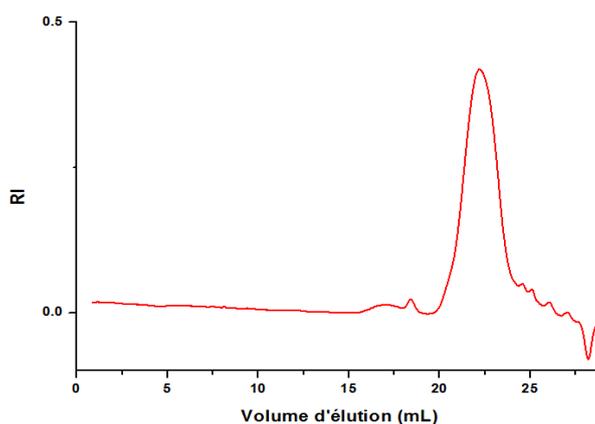


Figure 2-14 : Chromatogramme de PMDEGMA-N₃ dans THF

III.2.4. Conclusion

Dans cette partie, les conditions expérimentales de la synthèse par ATRP de greffons PMDEGMA ayant une Mn d'environ 4000 g/mol ont été déterminées, en adaptant celles décrites dans la littérature [1]. Des greffons « clickables » portant une fonction azoture en bout de chaîne ont été obtenus en utilisant un amorceur azido-fonctionnel (AEBriB) préalablement synthétisé en deux étapes avec un rendement global de 82% selon des protocoles publiés [9-11]. La masse molaire moyenne en nombre des greffons d'environ 4000 g/mol est conforme au cahier des charges et la dispersité de 1,26 est relativement faible pour de tels petits oligomères.

III.3 Synthèse et caractérisation des PUIs « clickables » (Étapes 1 et 2)

Après la synthèse des greffons « clickables » par ATRP, la synthèse du PUI « clickable » qui se déroule en deux étapes va être présentée dans cette partie.

Dans ce projet, un polycondensat multi-blocs associant des blocs souples de type JFAED 600 et des blocs rigides de type de poly(urée-imide) ayant une excellente sélectivité, mais un flux très faible, lors de la séparation du mélange EtOH/ETBE a été sélectionné en tant que polycondensat précurseur. La présence de sites d'ancrage correspondant à des amines tertiaires portant un doublet électronique libre dans son squelette va conduire après modification chimique à des copolymères « clickables ».

III.3.1. Synthèse du PUI précurseur (Étape 1)

Le polycondensat PUI précurseur a été synthétisé à partir de JFAED[®] 600 (composé **1**), de MDI (composé **3**), de 6-FDA (composé **4**) et de la molécule porteuse du site d'ancrage, il s'agit ici de DAMP (composé **2**). La structure chimique des différents monomères utilisés dans ce travail est présentée dans la figure 2-15.

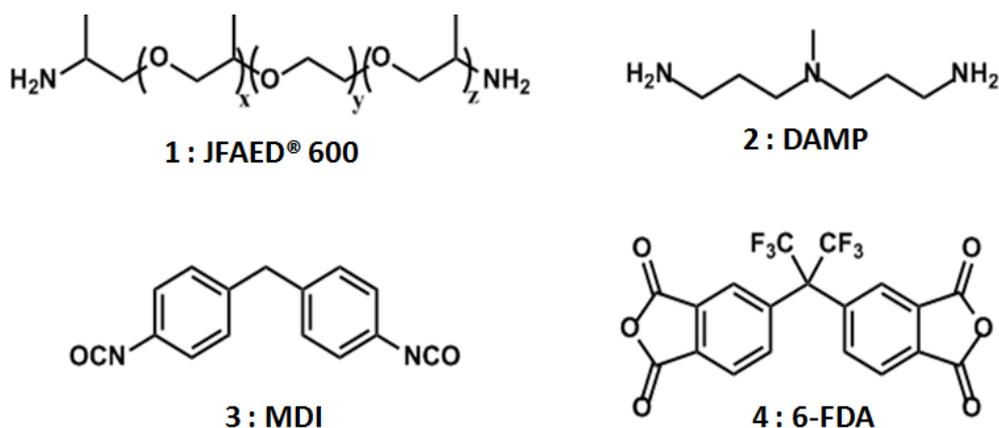


Figure 2-15 : Structure chimique des monomères du PUI précurseur

La synthèse de ce PUI précurseur débute par la formation de deux types de macrodiisocyanates par réaction entre les monomères diamines et diisocyanates en présence de DMF anhydre, comme montrée dans la figure simplifiée 2-16, il s'agit de la première phase de l'étape 1 de la synthèse des copolymères greffés selon la stratégie générale décrite précédemment.

Dans une seconde phase, la polycondensation des macrodiisocyanates est réalisée avec le 6-FDA permettant la formation de fonctions imides accompagnée d'un dégagement de CO_2 , comme montré dans la figure 2-16. Puis, les polymères obtenus sont précipités dans l'eau distillée. La cyclisation des cycles imides est achevée par traitement thermique des polymères à 130°C sous vide pendant 18 h après un séchage sous vide à 60°C pendant 6 h.

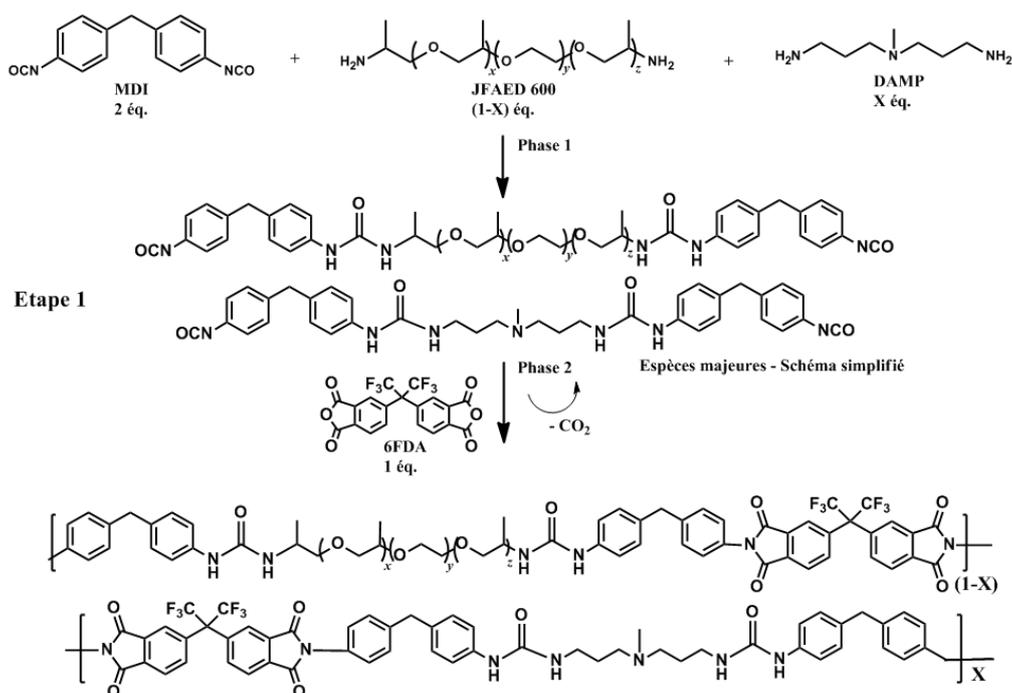


Figure 2-16 : Formation du PUI précurseur à partir des deux macrodiisocyanates par polycondensation (Etape 1 de la synthèse des copolymères greffés)

III.3.1.1. Caractérisation du PUI précurseur

Les polycondensats obtenus ont été caractérisés par spectroscopie IR, RMN ¹H et chromatographie SEC-MALLS.

III.3.1.1.1. Spectroscopie IR

La spectroscopie IR a principalement été utilisée pour un suivi de la synthèse du PUI précurseur. Ainsi, dans la première phase de la synthèse, la formation des macrodiisocyanates a été suivie par spectroscopie infrarouge afin de mettre en évidence d'une part la formation des fonctions urées ($\nu_{\text{NH}} = 3270 \text{ cm}^{-1}$) et d'autre part la conservation des fonctions isocyanates aux extrémités correspondant à une bande très caractéristique située à $\nu_{\text{NCO}} = 2271 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 2-17).

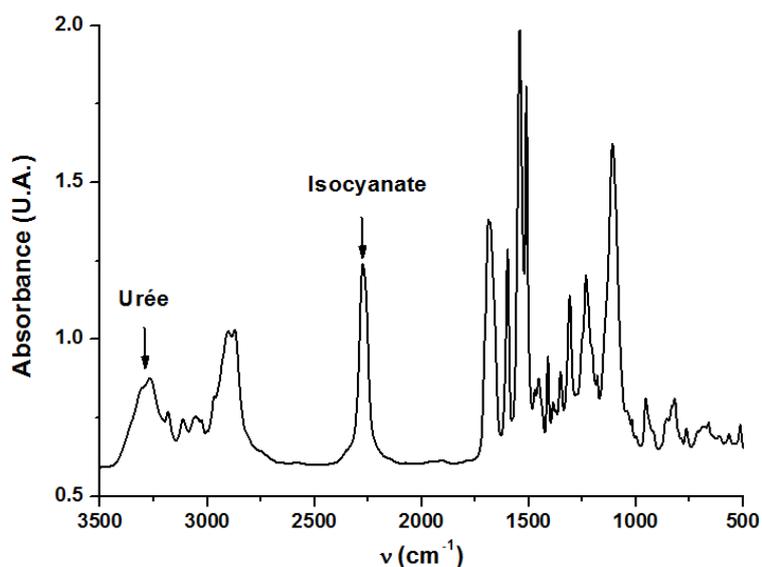


Figure 2-17 : Spectre IR du suivi de la formation des macrodiisocyanates

Ensuite, pour les prépolymères, c'est-à-dire avant traitement thermique, l'analyse IR (Figure 2-18) montre la disparition du signal correspondant aux fonctions isocyanates indiquant que toutes ces fonctions ont bien réagi avec l'anhydride. Nous pouvons cependant également observer la présence d'une bande d'intensité faible située à 1856 cm^{-1} . Ce signal correspond aux groupes carbonyles des fonctions anhydride d'acide du 6-FDA résiduel qui sera éliminé lors de l'étape de purification par précipitation.

Les fonctions urées sont caractérisées par l'apparition des bandes à ν_{NH} à 3270 cm^{-1} , amide I à 1673 cm^{-1} et amide II à 1547 cm^{-1} . Par ailleurs, nous pouvons déjà noter l'apparition des cinq bandes des vibrations caractéristiques des fonctions imides à $724, 1380, 1513, 1728$ et 1786 cm^{-1} , ce qui montre que la cyclisation débute déjà en solution.

Sur le spectre correspondant du PUI précurseur après la précipitation et le traitement thermique, nous notons l'absence de 6-FDA résiduel et la présence de toutes les bandes caractéristiques précédemment identifiées.

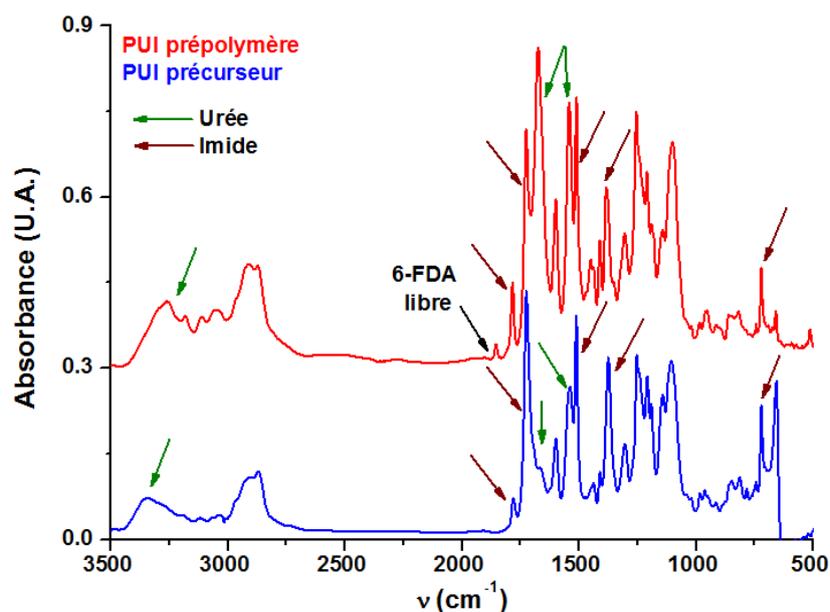


Figure 2-18 : Spectres IR du PUI prépolymère et du PUI précurseur

III.3.1.1.2. Spectroscopie RMN

La proportion entre les blocs souples et les blocs rigides est induite par la stœchiométrie choisie entre les quatre monomères utilisés pour la synthèse. Il s'avère donc nécessaire de vérifier par spectroscopie RMN ^1H l'incorporation correcte de chacun des monomères utilisés avec un ratio théorique (déterminé au préalable, cf. paragraphe II.1) de 0,25 éq. / 0,75 éq. / 2 éq. / 1 éq. pour DAMP / JFAED 600 / MDI / 6-FDA, respectivement. L'attribution des protons est précisée dans la figure 2-19.

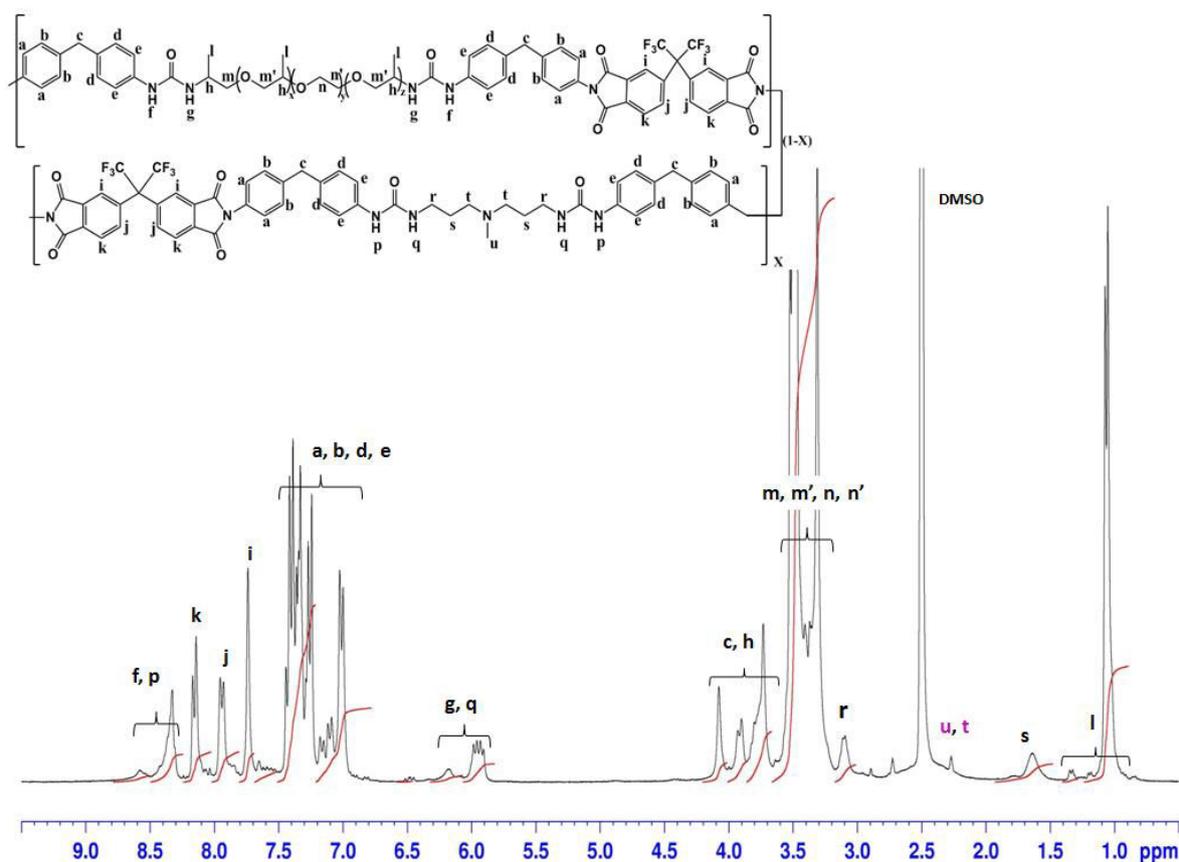


Figure 2-19 : RMN ^1H 300MHz du PUI précurseur dans le $\text{DMSO-}d_6$

En particulier, pour la suite de l'étude, il est important de déterminer la quantité du monomère fonctionnel DAMP incorporé, afin de connaître le nombre de fonctions amines tertiaires, qui sont des sites d'ancrage pour l'incorporation des greffons.

La détermination de la valeur du nombre d'équivalent expérimental (noté X) du monomère DAMP dans le copolymère s'effectue en calculant le rapport entre l'intégration du massif correspondant aux CH_3 de JFAED 600 (protons *l*) et celle du massif des CH_2 en β de l'azote tertiaire (site d'ancrage) contenu dans le monomère DAMP (protons *s*) suivant l'équation 2-3 :

$$\frac{\text{Nombre de protons } l}{\text{Nombre de protons } s} = \frac{\text{Intégration des protons } l}{\text{Intégration des protons } s} \quad (2-3)$$

Le nombre de protons *l* est donné par l'équation 2-4 où *x* et *z* correspondent respectivement aux nombre d'unités propylène glycol présents dans la JFAED 600.

$$\text{Nombre des protons } l = [3 + 3(x + z)](1 - X) \quad (2-4)$$

L'analyse RMN du proton de la JFAED 600 pure utilisée montre que la valeur de (*x* + *z*) égale à 2,7 ; donc le nombre de protons *l* correspond à $11,1(1 - X)$.

Le nombre de protons *s* quant à lui est donné par l'équation 2-5.

$$\text{Nombre des protons } s = 2 \times 2 \times X \quad (2-5)$$

La valeur de X est finalement déterminée en faisant le rapport des surfaces (équation 2-6) :

$$\frac{11,1(1-X)}{4X} = \frac{8,2903}{1,2669} \quad (2-6)$$

Ainsi, la valeur de X expérimentale est égale à 0,3. En prenant en compte une erreur d'intégration du spectre RMN ¹H de 5%, nous constatons que la stœchiométrie théorique choisie pour le monomère DAMP (0,25) est très proche de sa valeur expérimentale (0,3). Des calculs similaires réalisés pour les autres monomères confirment également leur incorporation complète dans le copolymère.

III.3.1.1.3. Chromatographie SEC-MALLS

L'analyse des masses molaires moyennes M_n et M_w par SEC-MALLS a été réalisée dans de la DMF contenant 2% m/v de LiCl pour limiter les interactions responsables de la formation d'agrégats. Le coefficient dn/dc pour le PUI précurseur est égal à 0,12. Ainsi, les résultats montrent que le PUI précurseur a des masses molaires élevées avec $M_n=75170$ g/mol et $M_w= 113000$ g/mol, correspondant à une dispersité de 1.5. D'après les études antérieures réalisées dans notre l'équipe, un PUI possédant une masse molaire moyenne en masse de l'ordre de 100000 g/mol est adapté, grâce à une tenue mécanique suffisante, pour l'application visée.

III.3.2. Modification chimique du PUI précurseur pour l'obtention du PUI « clickable »

Dans cette deuxième étape de la stratégie générale de synthèse des copolymères greffés, il s'agit de modifier chimiquement le PUI précurseur par fonctionnalisation des sites d'ancrage pour le rendre « clickable » (Figure 2-20), c'est-à-dire, porteur de fonctions alcynes mises en jeu lors des réactions de chimie « click ». Ainsi, les fonctions alcyne latérales sont introduites sur l'azote tertiaire contenu dans les motifs DAMP par une réaction de substitution nucléophile de type SN_2 (figure 2-21) en présence d'un large excès de bromure de propargyle dans de la DMF anhydre avec un rendement en copolymère "clickable" de 90%. Le bromure de propargyle a été choisi en tant que réactif car il ne possède pas d'hydrogène en β de l'halogène, ce qui évite les réactions secondaires telles que l'élimination.

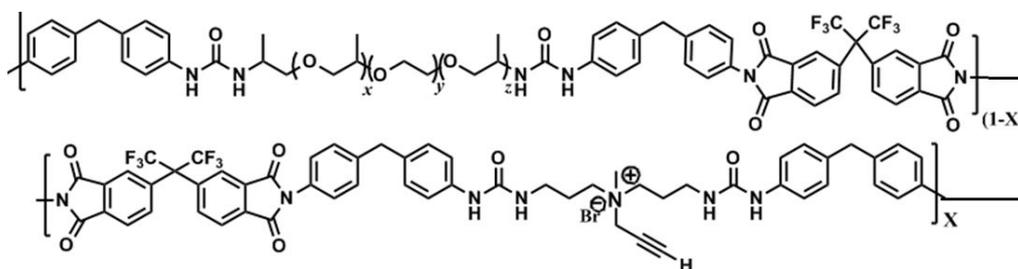


Figure 2-20 : Structure chimique du motif de répétition du PUI « clickable » (x=0.3)

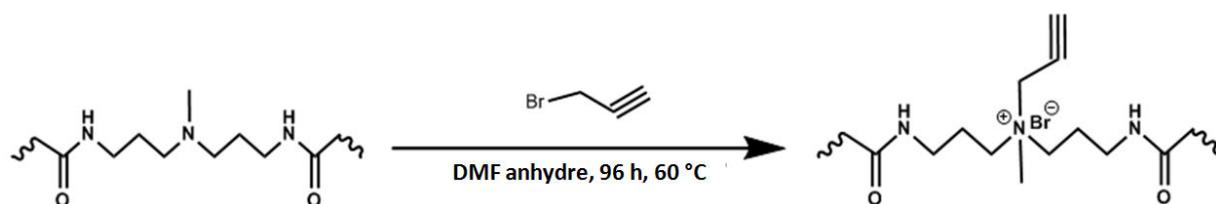


Figure 2-21 : Introduction d'une fonction alcyne latérale sur le site d'ancrage

III.3.2.1. Caractérisation du PUI « clickable »

Le PUI "clickable" a été caractérisé comme à l'étape précédente par spectroscopie RMN ^1H . Cette technique a été utilisée afin de vérifier d'une part l'introduction des groupes alcynes et d'autre part de calculer le taux de fonctionnalisation (TF). L'attribution des signaux ainsi que la comparaison avec le spectre RMN ^1H du PUI précurseur sont montrées dans la figure 2-22 :

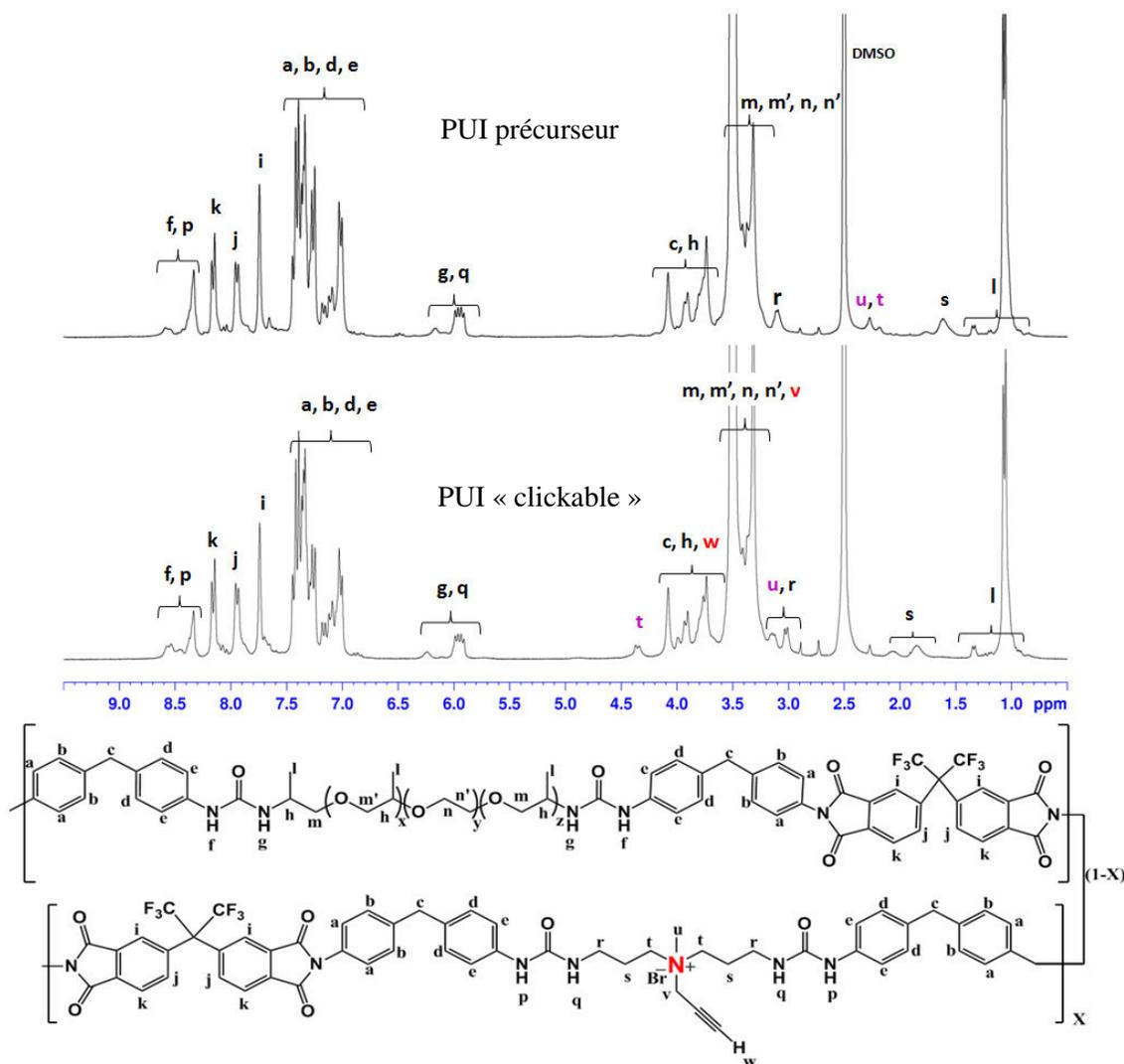


Figure 2-22 : Comparaison des spectres RMN ^1H (300 MHz) avant et après fonctionnalisation du PUI précurseur dans le DMSO- d_6

En comparant les spectres RMN avant et après modification chimique du copolymère précurseur par un large excès de bromure de propargyle, on note une différence importante de déplacement chimique des protons t et u correspondant respectivement aux deux CH₂ en position α de l'azote et au CH₃ issus du monomère DAMP. En effet, avant fonctionnalisation, ces protons sont situés vers 2,45 ppm, sous les satellites des protons appartenant au DMSO, et subissent un déplacement une fois la substitution réalisée vers 3,1 ppm pour les protons u et 4,3 ppm vers les protons t. Ceci met en évidence l'introduction de la fonction alcyne pendante sur les sites d'ancrage. L'attribution des protons t et u a été confirmée par une analyse de RMN 2D, HMQC (Figure 2-23).

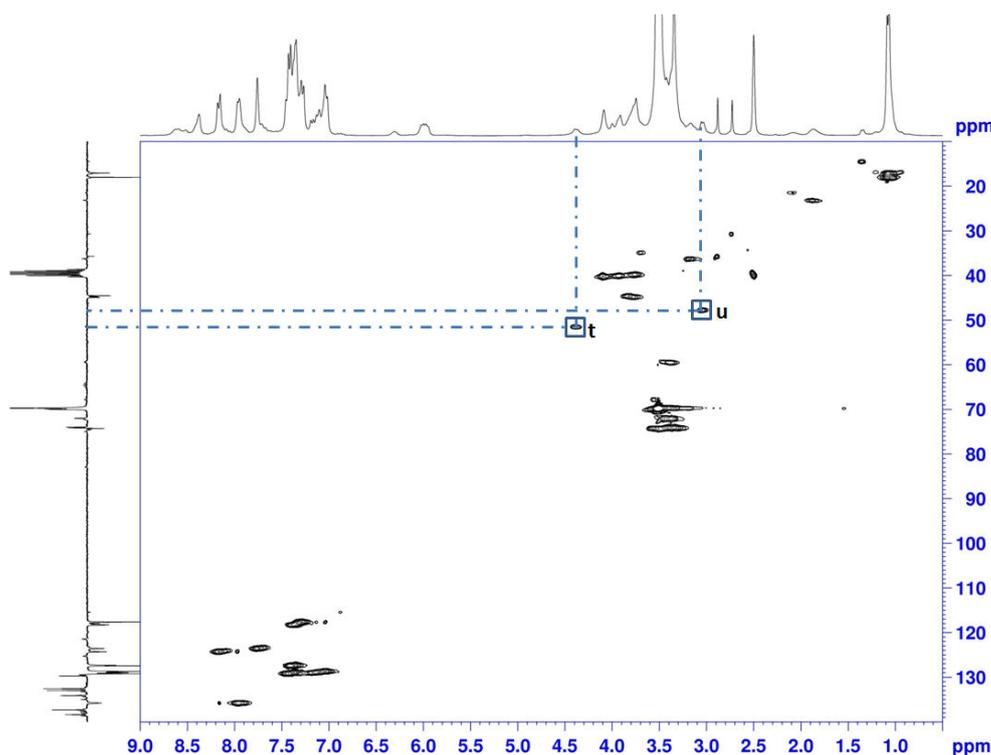


Figure 2-23 : Spectre RMN 2D du PUI « clickable »

Par ailleurs, le taux de fonctionnalisation TF a été déterminé à partir de l'intégration du signal isolé correspondant aux protons t situés vers 4,3 ppm. Le détail du calcul est décrit ci-dessous.

Afin de minimiser l'erreur réalisée pour ce copolymère au spectre complexe, le calcul débute par la détermination de la valeur de l'unité d'aire, notée UA (équation 2-7), qui correspond au nombre de protons représentés par une unité d'aire. Ce calcul se base sur un massif important pour une meilleure précision. Pour cela, le massif de protons aromatiques du MDI correspondant aux protons a, b, d et e, est utilisé comme référence.

$$UA = \frac{\text{Nombre théorique des protons a,b,d et e}}{\text{Intégration expérimentale des protons a,b,d et e}} = \frac{16}{15,7796} = 1,01 \quad (2-7)$$

La valeur UA calculée est donc égale à 1,01.

Sachant que par site d'ancrage, il y a 4 protons t, que la stœchiométrie du monomère contenant le site d'ancrage est égale à $X=0,3$, la valeur du TF peut être à présent déterminée par résolution de l'équation 2-8 générale suivante :

$$4X \times TF = \text{Intégration des protons t} \times UA = 0,6227 \times 1,01 = 0.53 \text{ soit } 53 \% \quad (2-8)$$

Ainsi, le TF du PUI « clickable » est donc de 53%.

Nous remarquons ici que le TF maximal à savoir 100% n'a pas pu être atteint après avoir fait varier plusieurs paramètres de réaction tels que la durée de réaction, la pureté du bromure de propargyle, la force ionique du milieu réactionnel, la température... Cette difficulté à atteindre un TF maximal est liée vraisemblablement aux interactions intramoléculaires et, ou intermoléculaires. En particulier, cette limitation pourrait s'expliquer par la présence de très fortes interactions liées aux liaisons hydrogène issues des groupes urées qui réduisent l'accessibilité au site d'ancrage. Des travaux précédents sur des poly(uréthane-imide)s apparentés ont en effet montré que, dans le cas de groupes uréthanes, sujets à des interactions moins fortes que les groupes urées, la fonctionnalisation par quaternisation peut être quantitative en présence d'un large excès de nucléophile [13]. Finalement, dans le cadre de cette thèse, nous avons donc dû travailler avec le lot de poly(urée-imide) « clickable » avec le TF maximal obtenu de 53%.

A présent, nous allons décrire l'introduction des greffons PMDEGMA « clickables » par la réaction de chimie « click ».

III.4 Synthèse des copolymères PUIs greffés avec des greffons PMDEGMA-N₃ par chimie "click"

Après la présentation des synthèses du PUI portant des fonctions alcynes pendantes et des greffons PMDEGMA portant une fonction terminale azoture, nous allons maintenant décrire le greffage du PMDEGMA « clickable » sur le PUI fonctionnel par chimie « click ». La figure 2-24 décrit le motif 1, 2, 3-triazole formé après le greffage impliquant une réaction d'addition 1,3-dipolaire de la fonction azoture sur un groupe alcyne (cycloaddition de Huisgen). Ainsi, la chimie « click » développée par Sharpless et al.[14] représente dans notre cas une méthode de choix pour l'introduction quantitative de greffons permselectifs en conditions non dénaturantes.

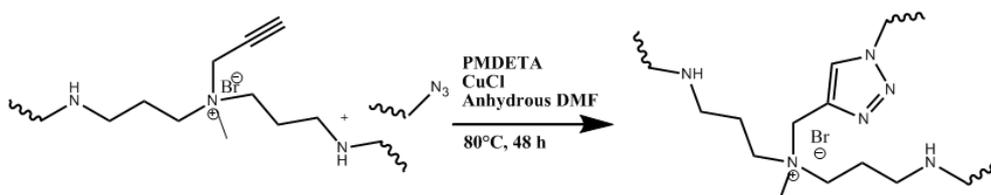


Figure 2-24 : Formation du cycle triazole par chimie-« click »

Les conditions expérimentales utilisées sont celles décrites classiquement dans la littérature en milieu organique à savoir en plus d'une fonction alcyne et une fonction azoture, l'utilisation d'un complexe

métallique composé d'un catalyseur et d'un ligand. En prenant en compte l'encombrement stérique autour des sites réactifs du PUI "clickable", nous avons cependant dû augmenter à la fois la teneur de catalyseur cuivre (I) et celle du ligand de la *N, N, N', N'', N'''*-Pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA) (*cf.* chapitre expérimental).

Nous avons finalement fait varier la proportion de greffons introduits afin de synthétiser une série de copolymères greffés avec un pourcentage de greffons incorporés variant de 0 à 100%, afin de pouvoir mesurer l'influence de ces derniers sur les propriétés membranaires des matériaux en séparation liquide.

Nous avons déterminé dans le paragraphe II.3.2 que le TF du PUI "clickable" est égal à 53%. Ainsi, pour fixer les conditions opératoires, nous avons raisonné en équivalent par fonction alcyne "clickable" noté eq/Ξ . Pour réaliser ces réactions, nous avons utilisé 2 eq/Ξ de catalyseur (CuCl), et 2 eq/Ξ de PMDETA. Ce choix a été fait car la quantité absolue de fonctions alcynes est faible dans le milieu réactionnel et il était important de conserver une concentration en catalyseur pas trop faible dans le milieu réactionnel. Par ailleurs, nous avons fait varier la quantité de greffons entre 0.25 et 3 eq/Ξ , ce qui a ainsi conduit à une famille de 6 copolymères greffés avec une teneur molaire en greffons comprise entre 22 et 100%. L'ensemble des réactions a été effectuée dans de la DMF anhydre avec une concentration de 3% (pourcentage en masse de copolymère introduit par volume de solvant) à 80°C pendant 48h. En fin de réaction, les copolymères greffés ont été précipités dans de l'éthanol (qui est un bon solvant des greffons PMDEGMA), lavés plusieurs fois avec de l'éthanol et finalement séchés sous vide. Les copolymères greffés sont obtenus avec des rendements avoisinant les 80%. Ces copolymères greffés sont notés PUI-g-TGPMDEGMA, avec TG le taux de greffage des fonctions alcynes en pourcent.

III.4.1. Caractérisation des copolymères greffés avec PMDEGMA-N₃

Les copolymères greffés ont été caractérisés par des analyses en RMN en comparaison avec les copolymères précurseur et "clickable" pour faciliter l'attribution de l'ensemble des signaux (Figure 2-25). Les caractérisations présentées ici à titre d'exemple, sont celles obtenues pour le PUI-g-100PMDEGMA. De manière générale, l'analyse RMN ¹H a permis de vérifier la structure des copolymères greffés et de déterminer le taux de greffage noté TG.

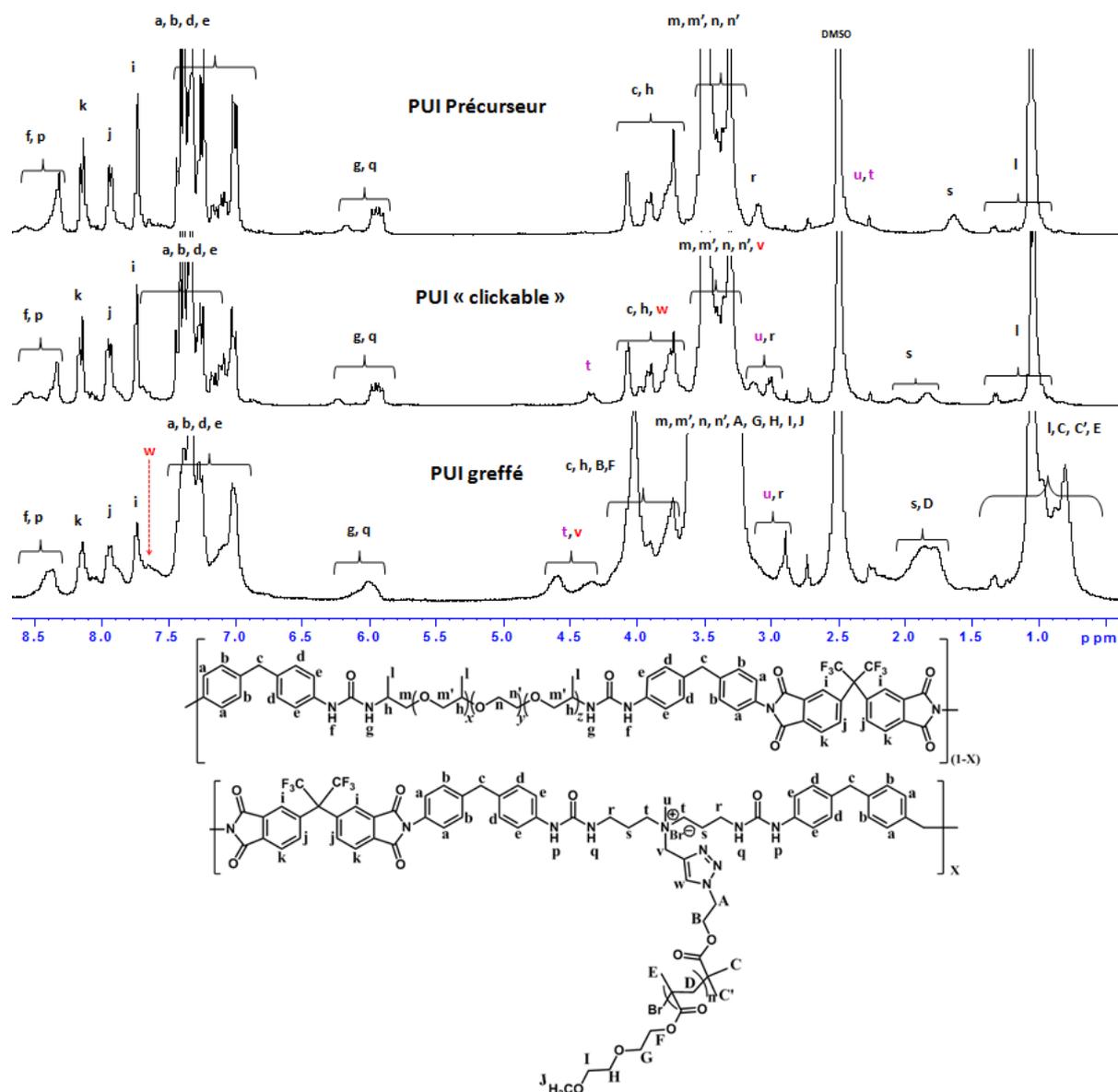


Figure 2-25 : Comparaison des spectres RMN ^1H dans le DMSO- d_6 entre le PUI précurseur, le PUI « clickable » et le PUI- g -100PMDEGMA

Notre attention s'est plus particulièrement portée sur deux zones du spectre du copolymère greffé, celle située vers 4,5 ppm où nous voyons l'apparition du signal correspondant aux protons v , c'est-à-dire le CH_2 voisin du cycle 1, 2, 3-triazole. En effet, avant cyclisation ces protons sont situés vers 3,5 ppm, sous le massif contenant majoritairement les protons appartenant à la JFAED600, et subissent un déplacement après l'addition 1,3 dipolaire. La seconde zone d'intérêt est celle située entre 7,5 et 8 ppm et correspond à la zone caractéristique d'apparition du proton appartenant au cycle triazole. Sur le spectre RMN ^1H , seul un élargissement du pic, attribué aux protons i issus du 6-FDA, est observé. Une investigation en RMN 2D de type HMQC (figure 2-26) a permis de confirmer la formation du cycle 1, 2, 3-triazole par l'apparition d'une nouvelle tâche de corrélation à 7,7 ppm (encadrée en rouge dans la figure 2-26) qui correspond au proton w unique du cycle formé. Par ailleurs, pour l'ensemble des

polymères greffés appartenant à cette série, nous avons retrouvé cette tâche de corrélation caractéristique.

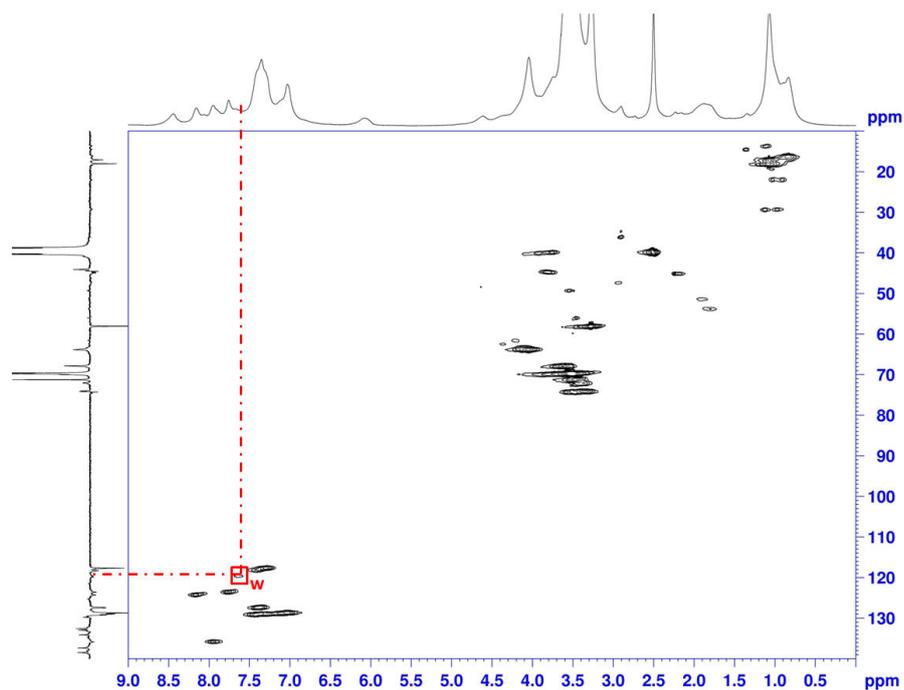


Figure 2-26 : Spectre RMN 2D HMQC de PUI-g-100PMDEGMA

Après avoir vérifié l'attribution des signaux et la pureté de chaque échantillon, nous avons déterminé le taux de greffage TG. Ce taux est calculé en faisant le rapport entre le massif correspondant aux CH_3 issus de la JFAED 600 (protons *l*) et ceux issus des greffons (protons C, C' et D). Afin de faciliter la lecture du manuscrit et la compréhension des calculs suivants, la figure 2-27 rappelle l'indexation des protons des copolymères greffés.

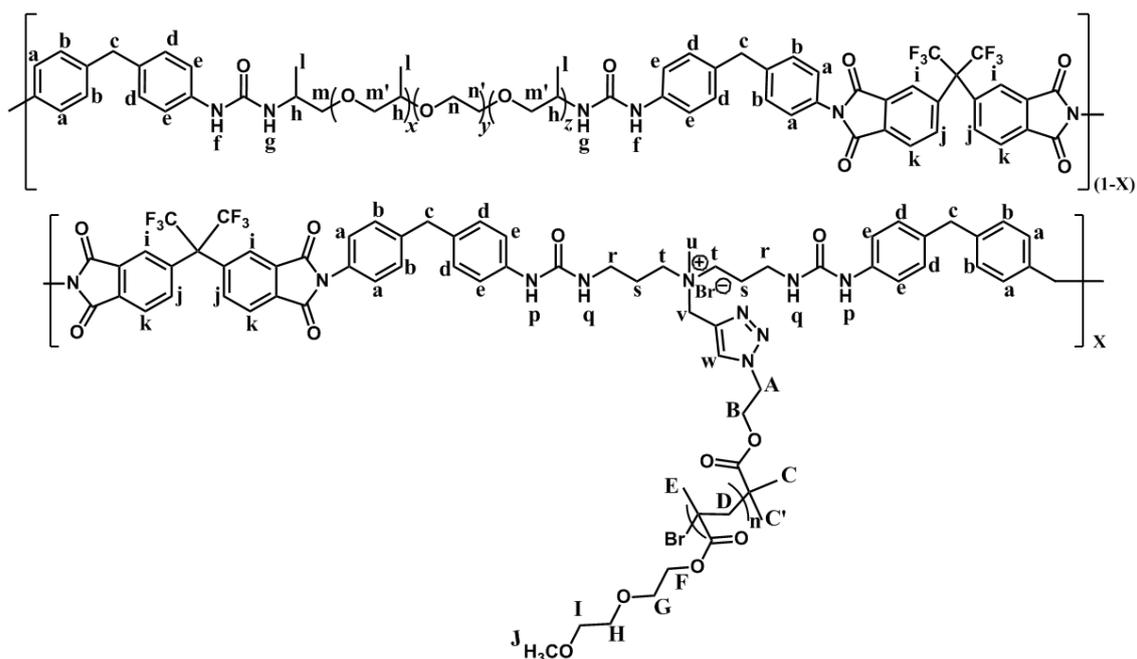


Figure 2-27 : Indexation des protons des copolymères greffés

De la même manière que pour l'analyse du copolymère "clickable" dans le but de minimiser les erreurs pour des spectres complexes, nous avons tout d'abord calculé la valeur d'une UA égale à 1,26 à partir de l'aire du massif des protons aromatiques issus du motif MDI d'après l'équation 2-7.

Finalement, le taux de greffage TG peut être ensuite déterminé en résolvant l'équation 2-9 suivante :

$$\text{Nombre de protons } l + \text{Nombre de protons } C, C' \text{ et } D = \text{Intégration de massif } CH_3 \times UA$$

(2-9)

Où le nombre de protons l est calculé à partir de l'équation 2-4 avec les valeurs suivantes $x = 0,3$ et $x+z = 2,7$ pour la JFAED 600 :

$$\text{Nombre de protons } l = [3 + 3 \times (x + z)](1 - X) = 7,77$$

(2-4)

Pour calculer le nombre de protons C, C' et D provenant des greffons permselectifs, il faut utiliser l'équation 2-10 avec $n=20$ (Xn des greffons), un nombre d'équivalent de sites amines tertiaires de la DAMP $X = 0,3$ et leur taux de fonctionnalisation $TF = 53\%$

$$\text{Nombre de protons } C, C' \text{ et } D = (3n + 6) \times X \times TF \times TG$$

(2-10)

Ainsi, le nombre de protons C, C' et D correspond à $10,494 \times TG$. D'où nous pouvons déterminer un taux de greffage TG égal à 100% en résolvant l'équation 2-9 avec l'intégration du massif CH_3 égale à 14,5375 dans le spectre RMN 1H .

Les résultats obtenus pour les différents TG dans cette série de copolymères sont reportés dans le tableau 2-1 :

Tableau 2-1 : Stœchiométrie utilisée pour le greffage et TG calculé à partir de la RMN ^1H

Copolymère greffé	éq/Ξ*	TG % (mol)
PUI-g-100PMDEGMA	1	100
PUI-g-75PMDEGMA	0,75	72,4
PUI-g-50PMDEGMA	0,5	49,5
PUI-g-35PMDEGMA	0,35	35
PUI-g-25PMDEGMA	0,25	21.8

* : Le nombre d'équivalent de greffons utilisé pour le greffage a été calculé par rapport au nombre d'équivalent de sites alcynes dans le PUI « clickable »

Les résultats présentés dans le tableau 2-1 indiquent qu'il est possible d'atteindre un taux de greffage quantitatif par chimie « click » en utilisant un rapport greffon/polymère équimolaire. Les greffons introduits dans le milieu réactionnel sont en effet intégralement incorporés lors de la réaction de chimie « click » sur le copolymère, compte-tenu de l'erreur de la RMN ^1H pour l'analyse de copolymères complexes.

Par ailleurs, ce caractère quantitatif confirme l'excellente réactivité des fonctions complémentaires et que par conséquent le système catalytique choisi est bien adapté et efficace pour le greffage.

En résumé, les conditions expérimentales utilisées pour le greffage par chimie « click » ont permis de contrôler le taux de greffage des copolymères obtenus sur toute la plage de composition de 0 à 100%.

III.5 Conclusion

Pour conclure sur cette partie portant sur la synthèse multi-étapes des copolymères greffés, nous avons d'abord, en nous appuyant sur des travaux préliminaires réalisés dans l'équipe, pu synthétiser d'une part des PUI précurseurs par polycondensation avec une proportion en sites d'ancrage amines tertiaires bien contrôlée et ayant une masse molaire élevée pour assurer une bonne tenue mécanique en accord avec l'objectif fixé.

Dans un second temps, les PUIs « clickables » ont été obtenus par fonctionnalisation des sites d'ancrage avec des fonctions alcynes en position latérale. En parallèle de ce travail, des greffons PMDEGMA « clickables » portant une fonction azoture en extrémité de chaîne ont été synthétisés par ATRP en présence d'un amorceur fonctionnalisé. La masse molaire moyenne en nombre visée pour ces greffons ($M_n = 4\,000$ g/mol) a pu être obtenue avec une dispersité de 1,26 relativement bonne dans ces conditions.

Dans une dernière étape, nous avons réalisé le greffage des oligomères azido-PMDEGMA sur les PUIs « clickables » par chimie « click ». Cette réaction a confirmé son excellente efficacité, ce qui nous a permis d'obtenir une série de copolymères greffés avec des taux de greffage variables entre 0 et

100%. Ceci indique également que les fonctions alcynes sont bien accessibles et que les fonctions azotures terminales des greffons PMDEGMA « clickables » réagissent quantitativement dans les conditions expérimentales utilisées.

Ainsi, à partir de ces résultats, nous avons mis en évidence que la stratégie de synthèse adoptée s'adapte bien à notre système et permet de « designer » des architectures macromoléculaires de manière contrôlée.

IV. **Elaboration des matériaux membranaires**

Dans cette partie du manuscrit, nous allons décrire la méthode de préparation des matériaux membranaires, puis comment la tenue mécanique des matériaux a été évaluée à l'état sec et gonflé en vue de leur utilisation sous certaines contraintes dans les cellules de pervaporation pour la purification de l'ETBE.

Les membranes sont obtenues par la méthode de « *solvent casting* ». Cette technique consiste à préparer une solution de polymère à 2.5 % m/v dans de la DMF qui, après filtration, est versée dans un moule en téflon plat de diamètre 9 cm permettant la mise en forme du matériau. Le film de polymère (figure 2-28) est obtenu après évaporation lente du solvant et un séchage à 60°C sous vide. L'épaisseur moyenne des membranes se situe entre 60 et 70 μm . L'ensemble des matériaux, excepté le PUI « clickable » qui est rigide et extrêmement cassant, présente un caractère souple et filmogène à l'état sec.

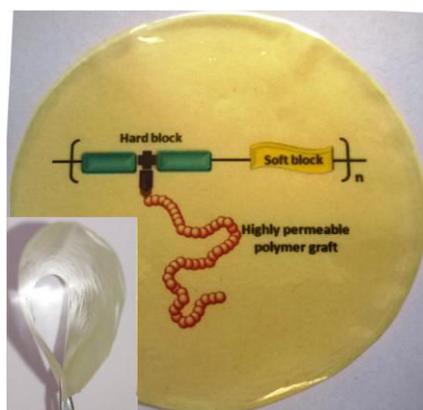


Figure 2-28 : Exemple de film de PUI greffé à l'état sec

Le tableau 2-2 répertorie le comportement des différentes membranes en présence du mélange azéotrope ETBE/EtOH (80/20 % en masse). Les films obtenus à partir du PUI précurseur ainsi que ceux préparés à partir des copolymères possédant un taux de greffage supérieur ou égal à 50% adoptent un comportement similaire : les membranes sont souples, flexibles et résistantes dans le mélange à séparer. Dans ces conditions, leurs performances ont pu être étudiées pour la purification de

l'ETBE. Les autres copolymères greffés deviennent rigides, cassants et fragiles après immersion dans le mélange. Ces matériaux n'ont donc pas pu faire l'objet d'une étude par pervaporation.

Tableau 2-2 : Comportement des membranes dans le mélange azéotropique ETBE/EtOH

Membrane	Taux de greffage (mol %) (RMN ^1H)	Comportement dans le mélange EtOH/ETBE
PUI précurseur	0	Souple, flexible et résistante
PUI « clickable »	0	Rigide, fragile et cassante
PUI-g-25PMDEGMA	22	Rigide, fragile et cassante
PUI-g-35PMDEGMA	35	Rigide, fragile et cassante
PUI-g-50PMDEGMA	50	Souple, flexible et résistante
PUI-g-75PMDEGMA	72	Souple, flexible et résistante
PUI-g-100PMDEGMA	100	Souple, flexible et résistante

V. Caractérisations des propriétés physicochimiques des matériaux

V.1 Objectif

Nous possédons une série de matériaux ayant des compositions différentes à savoir une teneur en greffons dans les copolymères variables mais des architectures macromoléculaires voisines. Dans cette partie du manuscrit, nous allons nous attacher plus particulièrement à la caractérisation physico-chimique des membranes en utilisant principalement deux méthodes. Les profils thermiques ont été déterminés par la technique de calorimétrie par balayage différentiel modulé (MDSC). L'analyse sur le plan structural et morphologique a été réalisée par la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble dans le cadre d'une collaboration avec le Professeur Laurent David du laboratoire IMP (Ingénierie des Matériaux Polymères) à Villeurbanne.

V.2 Propriétés thermiques déterminées par calorimétrie différentielle modulée (MDSC)

Les analyses thermiques ont été effectuées avec un calorimètre différentiel à balayage modulé en température (MDSC, TA Instruments DSC Q2000), qui est une technologie suffisamment sensible pour pouvoir révéler la transition vitreuse à basse température. Pour chaque analyse, deux cycles de mesures ont été réalisés de -70 °C à 200 °C sous un flux continu de l'azote avec des vitesses de chauffe et refroidissement de 2 et 5 °C/min , respectivement. La période de modulation et l'amplitude de variation de la température étaient de 40 secondes et 0,5 °C , respectivement.

Les échantillons de copolymères (environ 10 mg) ont été préparés sous forme de film et introduits dans des creusets en aluminium (Tzero Aluminium). Au cours de l'analyse, ces creusets contenant les

films de copolymères ont été placés sur le support du passeur automatique de l'appareil avec un autre creuset vide servant de référence.

La technique de MDSC est une méthode de calorimétrie différentielle plus avancée que la DSC conventionnelle. En effet, cette dernière se distingue par le fait que la rampe de température appliquée à l'échantillon et à la référence est effectuée selon une oscillation sinusoïdale. Ceci conduit donc à une variation de la vitesse de chauffe (plus lente ou plus rapide) et permet de décomposer les phénomènes thermiques complexes provenant du matériau en composantes plus simples. Autrement dit l'objectif de la MDSC est de séparer le flux de chaleur total en la part qui répond linéairement à la variation de la vitesse de chauffage (reversing, permet de détecter la capacité calorifique, la transition vitreuse et la fusion) et la part qui dépend du temps et de la température absolue et donc qui ne répond pas linéairement à la variation de la vitesse de chauffage (non-reversing, permet de détecter par exemple la cristallisation, l'évaporation, la relaxation enthalpique, la réticulation....).

Les propriétés thermiques des matériaux membranaires notamment la température de transition vitreuse (T_g) des fractions souples, ont donc été déterminées par MDSC. Les thermogrammes des capacités calorifiques en fonction de la température ont été enregistrés en deux cycles de mesure (premier cycle à 200°C suivi d'un refroidissement et d'un second cycle).

Les isothermes obtenus sont ensuite traités par le logiciel TA Universal Analysis 2000. Les résultats rapportés dans cette thèse correspondent aux températures de transition vitreuse enregistrées pendant la chauffe de second cycle pour la raison de fiabilité et de reproductibilité des résultats, puisque les transitions thermiques de premier cycle sont beaucoup influencées par l'évaporation de traces d'eau résiduelle dans les échantillons polymères.

Les matériaux membranaires issus du PUI précurseur et des copolymères greffés suivants PUI-g-25PMDEGMA, PUI-g-50PMDEGMA, PUI-g-75PMDEGMA et PUI-g-100PMDEMA ont été ainsi étudiés (Figure 2-29). De manière classique sur ce type de figure où les thermogrammes sont superposés, il est parfois difficile de voir les transitions thermiques qui ont été traitées une par une sur des thermogrammes agrandis avec logiciel TA Universal Analysis 2000 pour la détermination des températures de transition vitreuse.

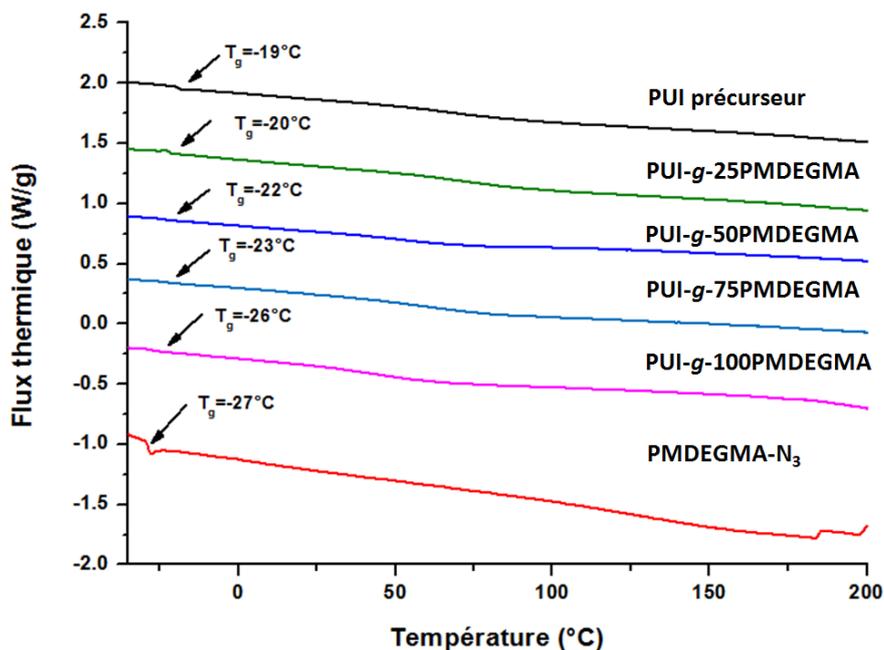
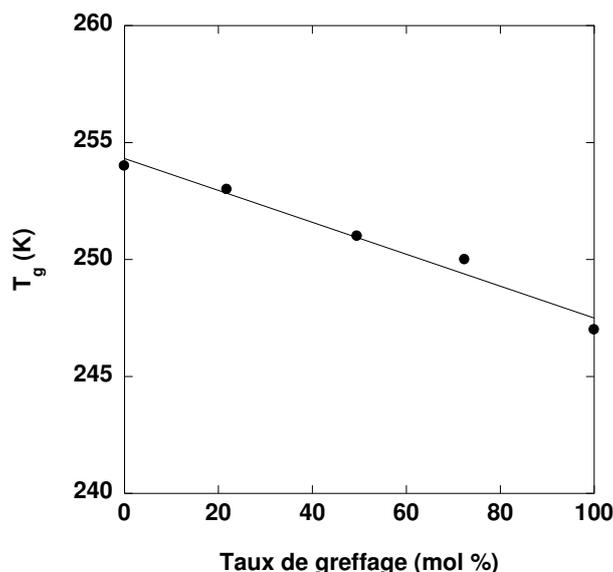


Figure 2-29 : Thermogrammes des polymères obtenus par MDSC

Les thermogrammes obtenus (Figure 2-29) montrent que les copolymères greffés, quel que soit le taux de greffage, possèdent une seule T_g pour la fraction souple. Cette observation signifie que l'introduction de greffons PMDEGMA ne conduit pas à une séparation de phase dans la fraction souple du matériau et que les greffons PMDEGMA sont mélangés aux blocs souples JFAED 600 dans les copolymères greffés. Par ailleurs, les thermogrammes indiquent aussi que les copolymères greffés tout comme le PUI précurseur ne présentent aucune cristallinité.

Le graphique présenté dans la figure 2-30 représente les T_g des polymères étudiés en fonction de leur taux de greffage. Ce graphique montre que les T_g des copolymères greffés sont bien situées entre celle du PUI précurseur à -19°C (qui correspond à la T_g des blocs souples JFAED 600) et celle des greffons PMDEGMA libres à -27°C . Par ailleurs, plus le taux de greffage augmente, plus la T_g de la fraction souple des copolymères diminue de manière linéaire. Ce dernier phénomène peut être attribué à une augmentation de mobilité de chaîne lorsque le taux de greffage croît par comparaison au PUI précurseur ainsi, les greffons incorporés jouent le rôle de plastifiant.

Figure 2-31 : T_g en fonction de taux de greffage

D'après la littérature [15], la T_g de mélanges de polymères homogènes obéit généralement à la loi de Fox (équation 2-11).

$$T_g^{-1} = T_{g1}^{-1}\omega_1 + T_{g2}^{-1}\omega_2 \quad (2-11)$$

Selon cette loi, la T_g d'un mélange de polymères homogène se décompose en deux composantes : T_{g1} et T_{g2} qui correspondent d'une manière générale aux T_g des constituants du mélange avec ω_1 et ω_2 leurs fractions massiques respectives. Les T_g de chaque composé étant constantes et la somme de ω_1 et ω_2 valant 1, la loi de Fox se traduit donc par une linéarité de la droite de T_g⁻¹ en fonction de la fraction massique d'un composé.

Dans cette thèse, nous avons souhaité caractériser la qualité du mélange de la JFAED 600 et des greffons PMEDGMA dans les copolymères greffés en appliquant la loi de Fox à la fraction souple totale JFAED 600 + PMDEGMA. La qualité de ce mélange est en effet un paramètre important pour les propriétés de séparation des membranes de copolymères greffés comme il sera discuté au chapitre 3.

Dans cette étude, les T_{g1} et T_{g2} sont donc les T_g des blocs souples JFAED 600 (-19°C) et des greffons oligomères respectivement (-27 °C). Par ailleurs, les ω_1 et ω_2 utilisées dans la relation de Fox sont leurs fractions massiques dans la fraction souple totale des copolymères greffés.

Afin de vérifier si les mélanges de blocs souples JFAED 600 et de greffons PMEDGEMA suivent la loi de Fox pour l'ensemble des copolymères greffés, nous avons répertorié dans le tableau 2-3 : ω , fraction massique totale des blocs souples JFAED 600 et des greffons PMEDGMA dans le copolymère d'intérêt ; ω_1 et ω_2 , fraction massique de chaque constituant dans le mélange de blocs

souples JFAED 600 et de greffons PMEDGEMA ; ainsi que $1000T_g^{-1}$, calculée à partir de T_g expérimentale et $1000T_g'^{-1}$ calculée selon la loi de Fox.

Les T_g^{-1} s en fonction de fraction massique du greffons PMDEGMA et la droite de $T_g'^{-1}$ en fonction de fraction massique du greffons PMDEGMA, c'est-à-dire selon la loi de Fox, sont tracées dans un même graphique présenté dans la figure 2-31.

Tableau 2-3 : Bilan de fraction massique des blocs souples et la Tg de chaque échantillon

Polymère	T_g (K)	T_g' (K)	$1000/T_g$ (K^{-1})	$1000/T_g'$ (K^{-1})	ω	ω_1	ω_2
PUI précurseur	254	254	3,94	3,94	0,32	0	1
PUI-g-25PMDEGMA	253	252	3,95	3,97	0,38	0,25	0,75
PUI-g-50PMDEGMA	251	251	3,98	3,99	0,45	0,43	0,57
PUI-g-75PMDEGMA	250	250	4,00	4,00	0,49	0,52	0,48
PUI-g-100PMDEGMA	247	249	4,05	4,01	0,53	0,60	0,40

T_g =Température de transition vitreuse expérimentale mesurée par DSC Modulée ; T_g' =Température de transition vitreuse théorique calculée selon la loi de Fox ; ω =Fraction massique totale des blocs souples JFAED 600 et des greffons PMEDGMA dans les copolymères ; ω_1 =Fraction massique des greffons PMDEGMA dans le mélange des blocs souples JFAED 600 et des greffons PMEDGMA ; ω_2 = Fraction massique des blocs JFAED600 dans le mélange des blocs souples JFAED 600 et des greffons PMEDGMA.

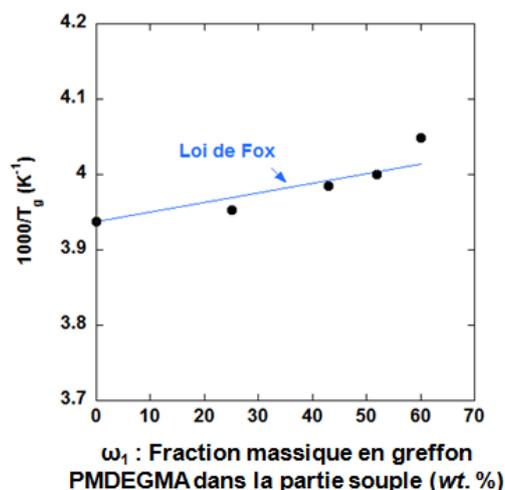


Figure 2-31 : Evolution de T_g en fonction de la fraction massique en greffons PMDEGMA dans le mélange des blocs souples JFAED 600 et de greffons PMDEGMA selon la loi de Fox

A partir du graphique ci-dessus, nous pouvons constater que la loi de Fox est bien suivie par les copolymères greffés jusqu'à un taux de greffage TG=72%. Pour un TG=100%, un écart entre les valeurs expérimentale et calculée est observé. Ceci pourrait s'expliquer par une meilleure structuration du matériau pour les très forts TG, conduisant à une T_g plus faible que prévue par la loi de Fox et donc à une meilleure plastification du matériau.

En résumé, pour cette famille de copolymères greffés, aucune cristallinité n'est mise en évidence par MDSC malgré des teneurs élevées en unités oxyéthylène, ce qui est un avantage important pour l'application visée. De plus, la fraction souple est constituée d'un mélange homogène

de blocs souples JFAED 600 et de greffons PMDEGMA, ce qui sera également un élément déterminant pour les propriétés membranaires discutées dans le chapitre 3.

V.3 Morphologie analysée par diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS)

Les analyses des copolymères par diffraction des rayons X ont été réalisées par le Professeur Laurent David de l'Université Lyon 1 à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) de Grenoble.

Toutes les expériences de SAXS ont dû être réalisées avec des membranes de copolymères relativement épaisses (200 μm environ) afin d'obtenir un signal suffisant sous le faisceau incident de la ligne BM2-D2AM à une énergie de 16 keV, à la température ambiante, sans traitement thermique supplémentaire.

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive qui permet de déterminer les propriétés structurales d'un matériau. Un faisceau monochromatique de rayons X est envoyé sur l'échantillon à analyser. Des photons du faisceau incident interagissent alors avec des électrons du matériau et créent un faisceau diffusé qui est recueilli par un détecteur de rayons X à deux dimensions placé derrière l'échantillon perpendiculairement au rayon incident. Les inhomogénéités de l'échantillon créent des densités électroniques différentes dans le matériau et donnent des caractéristiques particulières au faisceau diffusé. L'étude aux petits ou grands angles permet d'obtenir des informations différentes sur la structure. Aux grands angles (angles supérieurs à 10° , WAXS), on peut accéder à la structure cristalline, au taux de cristallinité et à l'orientation des chaînes du polymère étudié. Aux petits angles (angles inférieurs à 10° , SAXS), on obtient des informations sur la structure nanométrique du matériau : forme, taille et distribution des inhomogénéités. Dans notre étude, nous nous intéressons aux analyses aux petits angles afin de préciser la nanostructuration des copolymères préparés.

Les copolymères étudiés n'étant pas semi-cristallins d'après l'étude de MDSC, nous nous sommes limités à une étude SAXS pour les quatre copolymères suivants : le PUI précurseur et les copolymères greffés suivants: PUI-g-25PMDEGMA, PUI-g-50PMDEGMA et PUI-g-100PMDEMA. Les diffractogrammes aux petits angles des matériaux étudiés sont présentés dans la figure 2-32, qui donne l'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur d'onde incident $q = 4\pi \times \sin 2\theta / \lambda$, avec 2θ : angle de diffusion et λ : longueur d'onde du rayon incident.

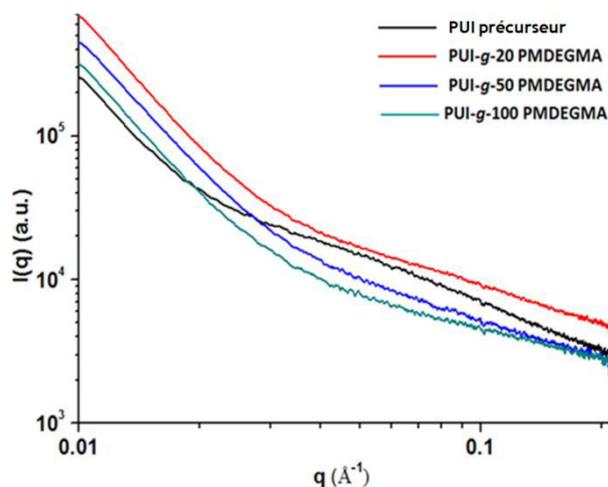


Figure 2-32 : Spectres SAXS de PUI précurseur et copolymères greffés

Les expériences de SAXS montrent une forte variation de l'intensité diffusée aux faibles valeurs de q inférieures à $2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ obéissant à des lois de puissance entre $q^{3,0}$ et $q^{3,2}$ et une diffraction plus proche du régime en q^{-1} , prévu pour des bâtonnets macromoléculaires rigides, pour des valeurs de q supérieures à $4 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ (figure 2-32).

Par ailleurs, le diffractogramme obtenu pour le PUI précurseur montre un faible épaulement pour des valeurs de q comprises entre 10^{-2} à 10^{-1} \AA^{-1} , ce qui indique une faible séparation de phases pour ses blocs souples JFAED 600 à l'échelle nanométrique. Pour les courbes correspondant aux copolymères greffés, on n'observe pas de séparation de phases pour les blocs souples ni pour les greffons PMDEGMA.

Cette morphologie particulière peut être principalement attribuée à la faible masse molaire des blocs souples JFAED 600 qui ne permet pas la séparation de phases et empêche la cristallisation. Dans le cas des copolymères greffés, c'est l'ensemble de la partie souple qui se mélange parfaitement avec la partie rigide, comme la partie souple des copolymères reste homogène quel que soit le taux de greffage comme mis en évidence lors des expériences en MDSC. Ce mélange des parties souple et rigide pour le PUI précurseur et les copolymères greffés conduit à une importante tortuosité au sein des membranes polymères qui est potentiellement intéressante pour l'application visée.

En conclusion sur la caractérisation physico-chimique en combinant les résultats de l'analyse en MDSC et en SAXS, les morphologies du PUI précurseur et des copolymères greffés peuvent être schématisées de la manière suivante (figure 2-33) :

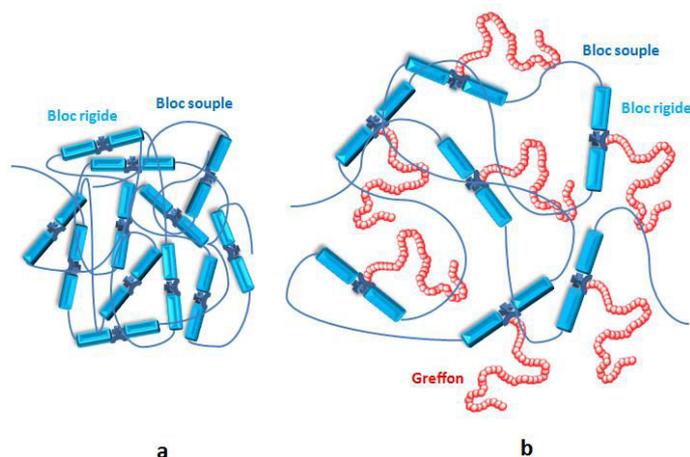


Figure 2-33 : Représentation schématique de la morphologie pour (a) le PUI précurseur et (b) les copolymères greffés

VI. Conclusion

Dans ce chapitre 2, une série de copolymères greffés PUI-g-PMDEGMA a été obtenue par une stratégie de synthèse en trois étapes impliquant la polycondensation, la post-fonctionnalisation de polymère, la polymérisation radicalaire contrôlée de type ATRP et la chimie « click ». Le greffage quantitatif d'un polymère précurseur poly(urée-imide) « clickable » portant des sites alcynes pendants a ainsi permis d'incorporer de petits greffons PMDEGMA ($M_n = 4000$ g/mol) avec un taux de greffage contrôlé variant entre 0% et 100%. La structure chimique de ces copolymères et de leurs intermédiaires a été caractérisée et confirmée par spectroscopie infra-rouge, RMN ^1H et 2D COSY ou HMQC.

Pour chacun des copolymères greffés et leur précurseur, des membranes ont été élaborées par *solvent-casting* avec des épaisseurs comprises entre 60 et 70 μm . Leurs comportements dans le mélange à séparer ont été qualitativement évalués par immersion dans le mélange azéotrope ETBE/EtOH. Le PUI précurseur et les copolymères avec un taux de greffage égal ou supérieur à 50% ont montré des caractères souple, flexible et résistant. Ceci les qualifie candidats pour les analyses suivantes des propriétés membranaires en pervaporation. A l'inverse, le PUI « clickable » et les copolymères avec un taux de greffage inférieur à 50% ne pourront pas faire l'objet de tests en pervaporation, à cause de leurs caractères cassants et fragiles dans le mélange à séparer.

La morphologie du PUI précurseur et des copolymères greffés de cette série a par la suite été caractérisée par MDSC et SAXS à l'ESRF. Les analyses MDSC montrent une absence de séparation de phase dans la partie souple, une absence de cristallinité et un effet plastifiant proportionnel au taux de greffage pour tous les copolymères greffés. Les expériences de SAXS au Synchrotron confirment un mélange quasi parfait des parties rigides et souples pour l'ensemble des copolymères préparés. La morphologie particulière de ces matériaux se caractérise donc globalement par une relativement forte

proportion de partie souple, une absence de cristallinité et une séparation de phases quasi-inexistante, qui devrait conduire à des performances de séparation élevées pour l'application visée.

Références

- [1] M.e.a. Billy, Cellulose acetate graft copolymers with nano-structured architectures: Synthesis and characterization. , *European Polymer Journal* 46 (2010) 944-957.
- [2] A. Jonquière, R. Clément, and P. Lochon, Permeability of block copolymers to vapors and liquids, *Progress in Polymer Science*, 27 (2002) 1803-1877.
- [3] M. Awkal, A. Jonquieres, R. Clement, and P. Lochon, Poly(urethaneimides) (PUIs) containing tertiary amine groups as precursors for original PUI cationomers, *European Polymer Journal*, 42 (2006) 1313-1324.
- [4] J. Fried, *Polymer Science & Technology 2de Éd. ed, Vol. Chap 2*, Prentice Hall, 2003.
- [5] D.M. Haddleton, S. Perrier, and S.A.F. Bon, Copper (I)-Mediated Living Radical Polymerization in the Presence of Oxyethylene Groups: Online ¹H NMR Spectroscopy To Investigate Solvent Effects., *Macromolecules*, 33 (2000) 8246-8251.
- [6] K. Matyjaszewski, D.A. Shipp, J.-L. Wang, T. Grimaud, and T.E. Patten, Utilizing Halide Exchange To Improve Control of Atom Transfer Radical Polymerization., *Macromolecules*, 31 (1998) 6836-6840.
- [7] X.S. Wang and S.P. Armes, Facile Atom Transfer Radical Polymerization of Methoxy-Capped Oligo(ethylene glycol) Methacrylate in Aqueous Media at Ambient Temperature. , *Macromolecules*, 33 (2000) 6640-6647.
- [8] X.S. Wang, F.L.G. Malet, S.P. Armes, D.M. Haddleton, and S. Perrier, Unexpected viability of pyridyl methanimine-based ligands for transition-metal-mediated living radical polymerization in aqueous media at ambient temperature., *Macromolecules*, 34 (2001) 162-164.
- [9] P. Pan, M. Fujita, W.-Y. Ooi, K. Sudesh, T. Takarada, A. Goto, and M. Maeda, DNA-functionalized thermoresponsive bioconjugates synthesized via ATRP and click chemistry. , *Polymer*, 52 (2011) 895-900.
- [10] A. Mandal and A.K. Nandi, Physical properties of poly(vinylidene fluoride) composites with polymer functionalized multiwalled carbon nanotubes using nitrene chemistry. , *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 15752.
- [11] A. Castonguay, E. Wilson, N. Al-hajaj, L. Petitjean, and J. Paoletti, Electronic Supplementary Information (ESI) Thermosensitive Dendrimer Formulation for Drug Delivery at Physiologically Relevant Temperatures, *Journal of the Royal Society of Chemistry* 47 (2011) 12146-12148.
- [12] X.S. Wang, Lascelles, S. F., Jackson, R. A., Armes, S. P., Facile synthesis of well-defined water-soluble polymers via atom transfer radical polymerization in aqueous media at ambient temperature, *Chemical Communication*, (1999) 1817-1818.
- [13] M. Awkal, A. Jonquieres, R. Clement, and P. Lochon, Synthesis and characterization of film-forming poly(urethaneimide) cationomers containing quaternary ammonium groups, *Polymer*, 47 (2006) 5724-5735.
- [14] H.C. Kolb, M.G. Finn, and K.B. Sharpless, Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (2001) 2004-2021.
- [15] R. Pinal, Entropy of Mixing and the Glass Transition of Amorphous Mixtures, *Entropy*, 10 (2008) 207-223.

Chapitre 3 Etudes des propriétés de perméabilité et de sélectivité des copolymères greffés PUI-g-PMDEGMA

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire les études de perméabilité et les performances des membranes denses de PUI-g-PMDEGMA avec différents taux de greffage pour la purification de l'ETBE par le procédé de pervaporation.

Dans un premier temps, nous allons exposer les généralités sur la perméabilité des membranes denses. Puis, nous présenterons les résultats des mesures d'équilibre de sorption et de pervaporation réalisées avec l'ensemble des membranes polymères pour le mélange azéotropique éthyl-*tert*-butyl éther (ETBE)/éthanol (EtOH), comportant 20% en masse d'éthanol, ce qui est représentatif de la composition obtenue industriellement lors de la production de l'ETBE avant sa purification. L'objectif de ces études est de corrélérer la structure des copolymères à leurs propriétés de séparation afin de les optimiser.

II. Généralités sur la perméabilité des membranes denses

Dans le cadre de ce projet, les performances des membranes denses, c'est-à-dire des matériaux ne contenant pas de pore, élaborées à partir des copolymères multi-bloc greffés ont été testées pour la séparation du mélange azéotropique ETBE/EtOH par le procédé membranaire de pervaporation. Nous allons présenter ici le principe et les avantages de la pervaporation, le modèle de sorption-diffusion qui permet de décrire la séparation ainsi que les paramètres qui permettent de caractériser cette séparation membranaire.

II.1 Le principe de la pervaporation

La pervaporation [1-3] ainsi nommée par Kober en 1917 [4], est une technique de séparation de mélanges liquides homogènes à travers une membrane dense. Le transfert de matière est réalisé en conservant une basse pression à l'aval de la membrane (inférieure aux pressions de vapeur saturante des constituants du mélange), ce qui crée un gradient de potentiel chimique entre les deux faces de la membrane. Les espèces ayant migré à travers la membrane et s'étant vaporisées au niveau de la face aval sont recueillies par condensation sur une paroi froide et constituent le pervaporat, comme le montre la figure 3-1. La fraction du mélange liquide qui n'est pas transférée est nommée rétentat. L'efficacité du procédé est ainsi liée à la composition chimique et la morphologie de la membrane.

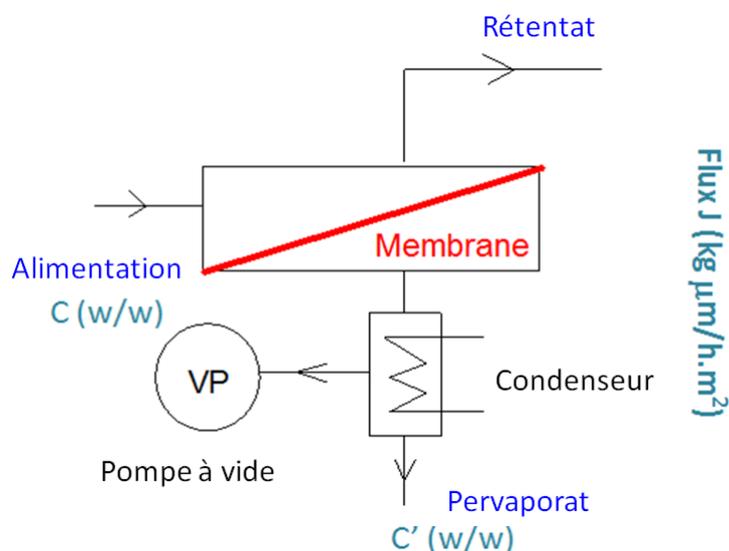


Figure 3-1 : Schéma de principe de la pervaporation

Selon la nature chimique des matériaux membranaires, les membranes de pervaporation peuvent se classer en trois familles principales destinées à différentes applications :

- Membranes hydrophiles pour la séparation de mélanges hydro-organiques contenant majoritairement des composés organiques, notamment la déshydratation de solvants [1, 5, 6]
- Membranes hydrophobes pour extraire des composés organiques volatils de l'eau [7-9]
- Membranes organosélectives pour extraire un composé organique à partir d'un mélange organique [10-14]. La plupart de membranes organosélectives sont préparées à partir de polymères contenant des motifs de polarité élevée ou avec la capacité de former des liaisons hydrogène avec l'espèce ciblée pour les mélanges polaire/polaire et polaire/aromatique. D'après les études relativement récentes, des membranes organosélectives inorganiques à base de zéolite sont également décrites pour la séparation de mélanges organiques par pervaporation[15-17]. Malgré une sélectivité élevée, ces membranes zéolites présentent des flux inférieurs par rapport leurs analogues issus de polymères.

II.2 Les avantages de la pervaporation

La pervaporation [3] est principalement utilisée industriellement pour extraire ou récupérer des espèces minoritaires à partir d'un mélange liquide. En comparant avec les méthodes telles que la distillation, la pervaporation présente des avantages significatifs en termes énergétiques. En effet, dans ce procédé de séparation membranaire, seule la fraction du mélange transférée à travers la membrane va consommer de l'énergie en se vaporisant contrairement à la distillation où tout le mélange à traiter doit être vaporisé. De plus, les interactions spécifiques entre la membrane et les espèces à extraire

conduisent généralement à un enrichissement supérieur du pervaporat par rapport à la distillation simple.

Pour les mélanges azéotropiques, la pervaporation est aussi un procédé alternatif très efficace et simple, grâce à la membrane de pervaporation capable d'interagir spécifiquement et fortement avec les espèces ciblées. Les mélanges azéotropiques sont très difficiles à séparer. Les procédés actuellement adoptés par l'industrie, y compris la distillation azéotropique, distillation extractive, ou adsorption sur tamis moléculaires, sont compliqués, très longs en terme de durée et très coûteux en terme économique et énergétique. L'exemple le plus important concerne la déshydratation d'éthanol à partir du mélange azéotropique hydroalcoolique contenant 5 % d'eau environ, qui correspond à la première application industrielle de la pervaporation dans les industries chimiques et pharmaceutiques. Dans ce cas précis, la méthode conventionnelle de séparation, à savoir la distillation azéotropique, est un procédé compliqué et coûteux qui nécessite d'ajouter un composé ternaire (cyclohexane) qui risque de contaminer l'éthanol déshydraté. Cette contamination le rend alors impropre aux applications pharmaceutiques. La pervaporation permet de s'affranchir de l'azéotrope facilement, et de réaliser une économie d'énergie supérieure à 50% selon les données rapportées par la société allemande Lurgi [18]. La pervaporation évite également la contamination de l'éthanol par le composé ternaire.

La pervaporation est aussi un procédé intéressant pour la récupération de produits thermosensibles, car ce procédé membranaire fonctionne également très efficacement à température modérée. La pervaporation peut ainsi être utilisée dans les industries agro-alimentaires pour l'extraction de différents arômes [7, 19, 20] et dans les bioraffineries pour la récupération des produits de fermentation [21-23].

La pervaporation peut aussi être facilement couplée avec les autres procédés de séparation, par exemple la distillation. Ce type de procédés hybrides a été largement étudié par différentes équipes [8, 24]. Le couplage de la pervaporation et de la distillation a déjà permis des économies considérables en coûts opératoires (30-60%) comparé avec la distillation pour la séparation des mélanges azéotropiques [18, 25]. En cas de couplage avec un réacteur chimique, le déplacement de l'équilibre d'une réaction peut être aussi effectué tout en minimisant la consommation d'énergie. Par exemple, des installations couplant un module de pervaporation et un réacteur d'estérification ont été implantées à l'échelle industrielle par Sulzer Chemtech [1, 26] et Badische Anilin-& Soda-FabrikAG (BASF) [27]. L'adoption de ce procédé hybride pour déplacer l'équilibre de la réaction d'estérification permet à BASF d'économiser jusqu'à 58% de consommation d'énergie en comparant avec le procédé distillation.

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons au mélange azéotropique ETBE/EtOH (80/20, % en masse). Pour cette séparation membranaire, le transfert de matière à travers la membrane est décrit de façon adéquate par le modèle de sorption-diffusion [28].

II.3 Le modèle de sorption-diffusion

II.3.1. Présentation du modèle

Le modèle de sorption-diffusion, proposé par Wijmans et al. [28] (Figure 3-2) prend en compte trois étapes pour expliquer le transfert de matière :

- L'équilibre de sorption au niveau de la face amont de la membrane
- La diffusion à travers la membrane
- La désorption au niveau de la face aval de la membrane

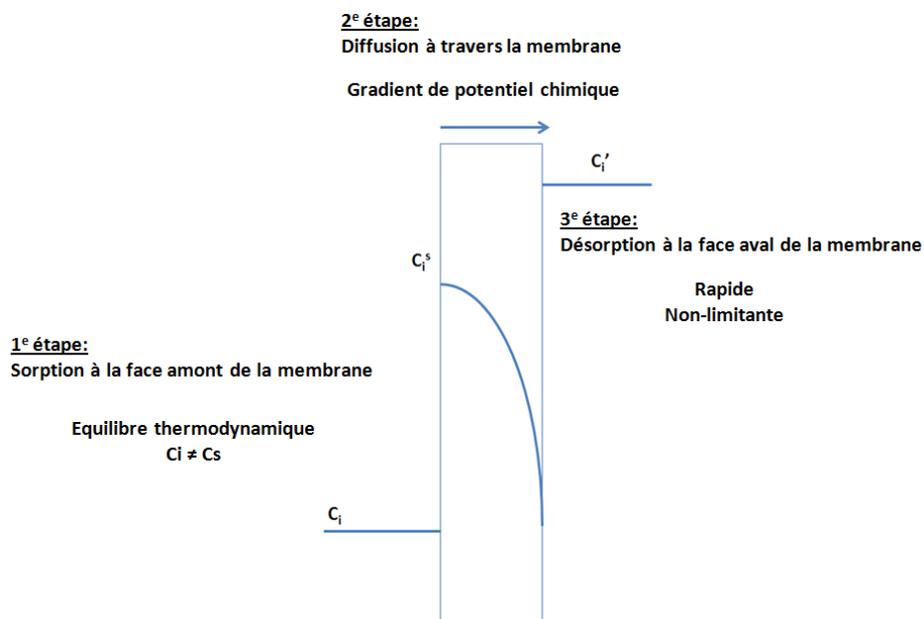


Figure 3-2 : Représentation schématique du modèle de sorption-diffusion

II.3.1.1. La sorption

La première étape de sorption se fait selon un processus contrôlé par la thermodynamique. Elle met généralement en jeu l'affinité préférentielle de la membrane pour un des constituants du mélange à séparer. Il en résulte que la composition du liquide absorbé à la face amont de la membrane en contact avec le liquide est généralement différente de celle du mélange à séparer. La membrane va ainsi gonfler et ses propriétés vont changer localement. Pour estimer la composition du liquide absorbé et le gonflement global de la membrane au contact du mélange liquide, des mesures indépendantes de sorption peuvent être effectuées.

II.3.1.2. La diffusion

La diffusion à travers la membrane des molécules absorbées à la face amont est un processus cinétique qui est influencé par la température et qui favorise le transfert des plus petites molécules. Il s'en suit l'établissement d'un gradient de potentiel chimique transmembranaire pour chaque espèce transférée, qui conduit à des propriétés différentes de la membrane en différents points considérés (notamment la diffusivité). Il s'agit généralement de l'étape lente qui correspond à l'étape limitante pour le système considéré.

II.3.1.3. La désorption

La désorption des molécules sous basse pression par vaporisation est très rapide et la concentration en molécules perméantes au niveau de la face aval de la membrane est quasiment nulle. Cette étape n'est pas sélective et n'a pas d'influence sur les caractéristiques globales de la pervaporation pour une pression aval constante et proche de zéro.

Le modèle de sorption-diffusion pose l'hypothèse que la pression dans la membrane est uniforme et égale à la pression amont mais aussi que le gradient de potentiel chimique dans la membrane résulte d'un gradient de concentration [28].

II.4 Le transfert de matière par pervaporation[2]

Comme évoqué dans la partie précédente, le transfert de matière par pervaporation est assuré par un gradient de potentiel chimique à travers la membrane. Cette force de transfert est entretenue, dans des plupart de cas, par une pression suffisamment réduite établie préalablement dans le compartiment aval pour que toutes les espèces transférées soient à l'état vapeur dans le compartiment aval. C'est-à-dire qu'il faut que la pression de vapeur partielle de chaque espèce soit bien inférieure à sa pression de vapeur saturante à la température de fonctionnement. De plus, un dispositif de condensation très efficace est indispensable pour maintenir ces bas niveaux de pressions partielles.

Ce transfert de matière est accompagné par deux phénomènes qui sont :

- Le gonflement asymétrique entre la face amont et la face aval de la membrane. En effet, la face amont en contact direct avec le liquide alimentation est plus ou moins fortement solvatée par ce liquide tandis qu'à la face aval, la concentration de chacune des espèces est considérée nulle. Cette asymétrie de gonflement entraîne notamment des contraintes mécaniques pour les membranes au cours de leur utilisation. Ainsi, il faut limiter le gonflement du matériau membranaire par une réticulation physique ou chimique pour assurer à la membrane -au détriment du flux observé- une résistance mécanique suffisante dans tout le domaine de composition.
- L'absorption d'enthalpie par vaporisation du perméat à l'aval de la membrane. Ce phénomène cause une chute de température de la charge amont au contact de la membrane, ce qui impose donc de

réchauffer la charge entre deux modules de pervaporation industriels afin de maintenir l'amplitude du transfert à un niveau acceptable. Malgré ce supplément d'énergie, la pervaporation reste généralement un procédé plus intéressant d'un point de vue énergétique par comparaison avec la méthode de séparation conventionnelle, à savoir la distillation, en particulier pour les mélanges azéotropiques où le composé à extraire est minoritaire comme le mélange azéotropique ETBE/EtOH. En effet, en pervaporation, seule la fraction transférée doit être vaporisée au contraire de la distillation qui nécessite une vaporisation totale du mélange à séparer.

II.5 Les grandeurs caractéristiques de la perméabilité

II.5.1. Les grandeurs caractéristiques de la pervaporation

Dans le cas de la pervaporation, les grandeurs caractéristiques mesurées en régime permanent, sont :

- Le flux de pervaporat (équation 3-1) :

$$J = \frac{w_{PV}}{A \times \Delta t} \quad (3-1)$$

avec w_{PV} : masse de pervaporat recueillie pendant un temps Δt , et A : surface utile de la membrane

- Le flux de pervaporat normé pour une épaisseur de référence de 5 microns (équation 3-2) :

$$J_{5\mu m} = \frac{J * e_{membrane}}{e_{reference}} \quad (3-2)$$

avec $e_{membrane}$: épaisseur de la membrane en microns et $e_{reference}$: épaisseur de référence en microns. Dans la pratique, il est très difficile d'obtenir des membranes d'épaisseurs toutes égales. Le calcul d'un flux normé permet de comparer les propriétés de membranes d'épaisseurs voisines pour une épaisseur de référence, en considérant que le flux varie de façon inversement proportionnelle à l'épaisseur. Nous avons choisi une épaisseur de référence de 5 microns qui est une valeur classique d'épaisseur de couche active pour des membranes asymétriques industrielles.

- le facteur de séparation relatif à la séparation (équation 3-3) :

$$\alpha_{PV} = \frac{c' / (1 - c')}{c / (1 - c)} \quad (3-3)$$

avec C et C' : les fractions massiques du composé préférentiellement extrait dans le mélange initial et dans le pervaporat, respectivement. Ce facteur est l'équivalent de la volatilité relative en distillation et permet de comparer simplement l'efficacité de la pervaporation par rapport à celle d'un simple étage de distillation donnée par la courbe d'équilibre liquide-vapeur du mélange à séparer. Pour le mélange

azéotropique que nous allons étudier, le composé préférentiellement transféré est l'éthanol. La fraction massique de cet alcool dans le mélange d'alimentation étant invariante, la sélectivité est donc aussi représentée par la fraction massique d'alcool transférée. Cette représentation de la sélectivité sera utilisée par la suite par souci de simplicité.

II.5.2. Les grandeurs caractéristiques de la sorption

Dans le cas de la sorption, les grandeurs caractéristiques à déterminer à l'équilibre sont les suivantes :

- Le gonflement de la membrane (équation 3-4) :

$$S = \frac{w_S - w_D}{w_D} \quad (3-4)$$

avec w_S : masse de la membrane gonflée à l'équilibre dans le mélange étudié et w_D : masse de la membrane sèche

- Le facteur de séparation relatif à la sorption (équation 3-5) :

$$\alpha_S = \frac{c^S / (1 - c^S)}{c / (1 - c)} \quad (3-5)$$

avec C : fraction massique du composé extrait préférentiellement du mélange liquide et C^S : fraction massique du composé extrait préférentiellement dans la membrane gonflée

Par ailleurs, l'augmentation de la température entraîne une augmentation du transfert de matière et donc du flux selon la loi d'Arrhénius. La pression *amont* n'a aucune influence sur les grandeurs caractéristiques dans la gamme de pressions utilisées mais une augmentation de la pression *aval* peut conduire à une diminution du flux (car les gradients de potentiel chimique diminuent) et à un changement de la sélectivité [1]. L'influence de la pression aval sur la sélectivité est relativement complexe car elle dépend de la volatilité relative de chacune des espèces à séparer.

II.5.3. Les grandeurs caractéristiques de la diffusion

A l'aide du modèle de sorption-diffusion, il est possible de déterminer le facteur de séparation relatif à la diffusion (α_D). En effet, dans ce modèle si la pression aval est constante et quasi nulle, la sélectivité globale de la membrane (sélectivité de pervaporation) n'est due qu'aux étapes de séparation par sorption et par diffusion, ce qui conduit à l'expression suivante (équation 3-6) :

$$\alpha_{PV} = \alpha_S \alpha_D \quad (3-6)$$

L'équation 3-6 permet donc de déduire le facteur de séparation relatif à la diffusion α_D si les valeurs de facteurs de séparation relatifs à la sorption et la pervaporation ont été préalablement calculés à partir des résultats de sorption et de pervaporation.

III. Séparation du mélange azéotrope ETBE/EtOH par pervaporation

La séparation du mélange azéotrope ETBE/EtOH par pervaporation a été très largement étudiée dans notre laboratoire [29-46]. L'intérêt de la séparation de ce mélange est la purification de l'ETBE, qui est un promoteur d'indice d'octane, dont l'introduction jusqu'à 15% en volume dans l'essence est autorisée depuis 1999. Tout comme la plupart des mélanges azéotropiques, l'azéotrope ETBE/EtOH est actuellement séparé par distillation ternaire qui est un procédé complexe et très énergivore. L'utilisation d'un procédé hybride combinant une colonne de distillation et une unité de pervaporation permettrait de réaliser ainsi des économies d'énergie importantes [8].

Pour que la purification de ce mélange azéotrope par pervaporation soit beaucoup plus avantageuse que les méthodes conventionnelles, telles que la distillation ternaire, il est indispensable de disposer d'une membrane possédant une très bonne efficacité de séparation permettant de fournir un perméat le plus riche possible en éthanol (typiquement $\geq 90\%$) avec un flux élevé (de l'ordre de 1 kg/h. m² pour une épaisseur de référence de 5 microns) [47]. Le couplage de la pervaporation avec la distillation est moins exigeant en termes de sélectivité mais nécessite toujours un flux élevé.

Dans le mélange étudié, l'éthanol et l'ETBE sont tout deux des molécules organiques de nature polaire, le premier est protique, de petite taille dont la gêne stérique est faible, tandis que l'ETBE est aprotique, d'une taille plus grande avec un niveau d'encombrement stérique important.

Lors du transfert de matière au travers d'une membrane dense, le caractère protique des molécules peut être mis à profit lors de l'étape de sorption de part l'affinité préférentielle des membranes pour l'un des deux composants du mélange qui peut être très variable. Par ailleurs, la taille et l'encombrement stérique peuvent fortement influencer l'étape de diffusion. En effet, si la taille et la gêne stérique engendrée par la molécule sont importantes, la diffusion des espèces dans le matériau sera fortement limitée. De façon corollaire, la petite taille de l'éthanol couplée à un faible encombrement devrait faciliter son passage au travers de la membrane dense. De ce fait, les membranes utilisées pour cette application doivent posséder une très bonne affinité pour cette molécule polaire. Dans ce contexte, une membrane ayant une grande affinité pour l'éthanol doit donc idéalement posséder à la fois des motifs polaires comme par exemple des fonctions hydroxyles ou des unités oxyéthylènes conférant au matériau un caractère polaire, et des sites accepteurs susceptibles de générer des liaisons hydrogène avec l'éthanol (figure 3-3).

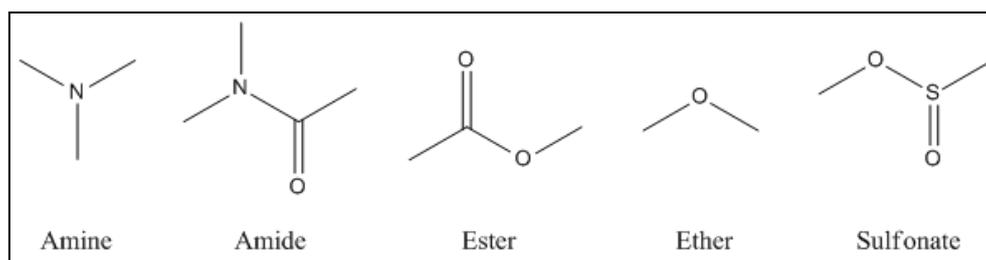


Figure 3-3 : Exemples des groupements accepteurs de liaisons hydrogène utilisés pour l'élaboration de membranes de pervaporation pour séparer les mélanges protique/aprotique[39]

Avant de décrire les performances obtenues pour les copolymères greffés qui ont été développés dans le cadre de cette thèse, il est nécessaire de faire une description des sélectivités et perméabilités rencontrées dans la littérature pour différents matériaux polymères utilisés pour la purification de l'ETBE par pervaporation, afin d'avoir des éléments de comparaison probants.

III.1 Etude bibliographique sur les différents matériaux polymères pour la purification du mélange azéotropique ETBE/EtOH par pervaporation

III.1.1. Les polymères à base d'esters cellulosiques et leurs dérivés

Les polymères esters cellulosiques sont très largement utilisés pour la purification de l'ETBE. Les performances de plusieurs esters cellulosiques [32], de leurs dérivés sous forme de mélanges [32, 34, 48-50] et ainsi que de leurs réseaux semi-interpénétrés (s-IPN) en présence de polymères poly(méthacryliques) [32, 34, 36, 48-50] ont été étudiées et sont reportées dans le tableau 3-1.

Tableau 3-1 : Résultats pour des membranes à base d'esters cellulosiques décrits dans la littérature pour la séparation du mélange azéotropique ETBE/EtOH (80/20 % en masse) par pervaporation

Membrane	T (°C)	C (%)	J _{normé à 5 µm} (kg/m ² /h)	C' (-)	α _{PV} (-)	Référence
Esters cellulosiques						
CA	40	20	0,08	≈ 1	≈ ∞	Nguyen et al. [32]
CAP	40	20	0,7	0,96	96,0	Nguyen et al. [32]
CAB	40	20	1,7	0,90	36,0	Nguyen et al. [32]
Mélanges de polymères cellulosiques						
CAB-CAP (10-90 w/w %)	40	20	0,6	0,967	11,2	Luo et al. [48]
CAB-CAP (50-50 w/w %)	40	20	3	0,907	39,0	Luo et al. [48]
CAP-PAA (95-5 w/w %)	40	20	0,8	0,964	107,1	Luo et al. [49]
CAP-PAA (70-30 w/w %)	40	20	0,9	0,95	76,0	Luo et al. [49]
CA-P(VP-co-VAc) (40-60 w/w %)	40	20	2,3	0,86	24,6	Nguyen et al. [34]
CA- P(VP-co-VAc) (95-5 w/w %)	40	20	0,3	0,98	196,0	Nguyen et al. [34]
CAP-P(VP-co-AA) (95-5 w/w %)	40	20	0,5	0,977	169,9	Luo et al. [50]
Réseaux semi-interpénétrés cellulosiques						
CA-EGDMA (50-50 mol/mol %)	40	20	0,02	1	≈ ∞	Nguyen et al. [32]
CAP-EGDMA (50-50 mol/mol %)	40	20	2	0,96	96,0	Nguyen et al. [32]
CAB-EGDMA (50-50 mol/mol %)	40	20	4,4	0,895	34,1	Nguyen et al. [32]
CAB-PEG600DMA	40	20	2,8	0,84	21	Billard et al. [36]

(46-54 mol/mol %)						
CAB-PEG600DMA (70-30 mol/mol %)	40	20	4,6	0,78	14,2	Billard et al. [36]
Copolymères greffés à base de CA						
CA-g-polyMDEGMA (greffons longs 25 w %)	50	20	0,4	0,96	104	Billy et al. [46]
CA-g-polyMDEGMA (greffons longs 44 w %)	50	20	1,1	0,88	28	Billy et al. [46]
CA-g-polyMDEGMA (greffons courts 25 w %)	50	20	0,2	0,98	196	Billy et al. [46]
CA-g-polyMDEGMA (greffons courts 48 w %)	50	20	0,87	0,94	67	Billy et al. [46]

CA : cellulose acétate, CAP : cellulose acétate propionate, CAB : cellulose acétate butyrate, PAA : poly(acrylic acid), P(VP-co-Vac) : poly(vinylpyrrolidone-co-(vinyl acétate)), P(VP-co-AA) : poly(vinylpyrrolidone-co-(acrylic acid)), EGDMA : Ethylène glycol diméthacrylate, PEG600DMA : Polyéthylène glycol 600 diméthacrylate, MDEGMA: méthyl diéthylène glycol méthacrylate

Les membranes préparées à base de CA ont montré une excellente sélectivité avoisinant les 100%, mais une perméabilité relativement faible. La sélectivité change selon la nature de l'ester cellulosique utilisé. En effet, elle a tendance à diminuer avec le nombre d'atomes de carbone contenus dans le motif ester présent résultant de l'estérification de certains groupes hydroxyles dans les unités saccharidiques (du CA vers CAB) alors que la perméabilité varie en sens inverse [39].

Des équipes de recherche [48, 49] ont montré que des matériaux issus du mélange, en proportions variables, de deux polymères dérivés de la cellulose et se différenciant par la structure chimique du groupement ester ont conduit à une meilleure perméabilité par comparaison avec des matériaux obtenus à partir d'un seul polysaccharide. Des mélanges d'un ester cellulosique avec un autre polymère (PVP, polyméthacrylate etc.) ont également été étudiés [34, 50]. Cependant, ce type de matériaux membranaires a parfois posé un problème de vieillissement physique, en raison de l'extraction de composants présents dans la membrane par le flux d'alimentation au cours de l'utilisation.

Afin de limiter le problème rencontré, plusieurs chercheurs ont travaillé sur le développement de matériaux membranaires à partir de réseaux de polymères semi-interpénétrés (s-IPN) [32, 35, 36, 38, 39].

Ces s-IPN sont des systèmes de mélanges de deux polymères, dont l'un est réticulé chimiquement sous forme d'un réseau tridimensionnel et l'autre y est emprisonné. Pour préparer de tels réseaux, différents monomères de type acrylate ou méthacrylate ont été utilisés seuls ou copolymérisés avec d'autres monomères contenant des sites accepteurs de liaisons hydrogène comme la *N*-vinylpyrrolidone ou le *N*-vinylimidazole. Dans ces formulations, les monoacrylates, tels que l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de thiéthoxyéthyle jouent le rôle de plastifiant ; tandis que les diméthacrylates comme par exemple le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) ou le diméthacrylate de polyéthylène glycol (PEGDMA), sont utilisés en tant qu'agents de réticulation.

Bien que la réticulation chimique engendre une stabilisation de la composition intrinsèque du matériau membranaire avec pour avantage majeur la possibilité de synthétiser des membranes ayant une très grande efficacité lors de la séparation, des problèmes de reproductibilité des mesures liée au procédé de fabrication de ces films ont été rencontrés, ce qui limite leur utilisation.

Un travail relativement récent réalisé au laboratoire sur des copolymères greffés à base de CA et de PMDEGMA d'architectures différentes a conduit à des matériaux performants pour la purification de l'ETBE [46] avec une sélectivité et une perméabilité élevées comparativement à celles du CA employé pur. Dans ce cas, la méthode de préparation de ces copolymères est une méthode dite de "*grafting-from*" qui permet de greffer sur le CA, de manière covalente, des oligomères de PMDEGMA de longueurs différentes en quantités variables. Ainsi, cette technique assure d'une part une stabilité de la composition chimique. D'autre part, la stratégie de synthèse des différents greffons PMDEGMA obtenus par ATRP, permet d'accéder à une architecture macromoléculaire bien définie, ce qui mène à une reproductibilité des performances.

III.1.2. Les mélanges de polymères à base de PVP

Plusieurs auteurs se sont également intéressés aux mélanges contenant de la polyvinylpyrrolidone (PVP) en présence d'un polymère polyméthacrylate cationique ou récemment d'un polylactide et qui ont présenté des propriétés intéressantes [45] [51] (Tableau 3-2).

Tableau 3-2 : Résultats décrits pour des membranes issues de mélange de polymères à base de PVP pour la séparation du mélange azéotrope ETBE/EtOH (80/20 % en masse) par pervaporation

Membrane	T (°C)	C (%)	J _{normé à 5} μm (kg/m ² /h)	C' (-)	α _{PV} (-)	Référence
Mélanges à base de PVP						
PVP-PTMA (95-5 mol/mol %)	50	16	10	0,95	99,5	Touchal et al. [45]
PVP-PTMA (75-25 mol/mol %)	50	16	3,5	0,94	82	Touchal et al. [45]
PVP-PLA (97-3 w/w %)	30	20	2,7	0,80	16	Zereshki et al. [51]
PVP-PLA (79-21 w/w %)	30	20	0,1	0,43	3	Zereshki et al. [51]

PTMA : poly(triméthyl méthacrylamidopropyl ammonium) méthylsulfate, PLA : polylactide

Certaines de ces membranes (PVP-TMA) présentent des propriétés exceptionnelles mais la principale limitation rencontrée pour ces matériaux est liée à l'extraction possible de la PVP au cours du temps lors de la pervaporation.

III.1.3. Les copolymères à blocs

Parmi les matériaux développés pour l'application considérée, certains polycondensats segmentés de type polyuréthaneimide (PUI) ou apparentés ont montré de très bonnes performances qui sont étroitement reliées à leur structure chimique [31, 43, 52, 53] (Tableau 3-3).

Tableau 3-3 : Résultats décrits pour des polycondensats multi-blocs pour la séparation du mélange azéotropique ETBE/EtOH (80/20 % en masse) par pervaporation

Membrane	T (°C)	C (%)	J _{normé à 5 µm} (kg/m ² /h)	C' (-)	α _{PV} (-)	Référence
Polycondensats multi-blocs						
PUI (JFAED600)	40	20	0,28	0,96	96,0	Jonquière et al. [31]
PUI (JFAED900)	40	20	0,68	0,85	22,7	Jonquière et al. [31]
PUI (JFAED2000)	40	20	7,36	0,69	8,9	
PUI (PEG600)	40	20	0,25	0,88	29,3	Jonquière et al. [31]
PUI (PEG1000)	40	20	2,19	0,81	17,1	Jonquière et al. [31]
PUI (PCL530)	40	20	0,24	0,83	19,5	Jonquière et al. [31]
PUI (PCL1250)	40	20	3,77	0,59	5,8	Jonquière et al. [31]
PUI (PTMG1000)	30	20	2,1	0,57	5,3	Jonquière et al. [52]
PUI quaternisé (PTMG1000)	30	20	3,4	0,53	4,5	Jonquière et al. [52]

PUI (X) : poly(uréthane ou urée) imide (bloc souple correspondant), JFAED600/900/2000 : Jeffamine ED Mn=600/900/2000 g/mol , PEO600/1000 : polyoxyéthylène Mn=600/1000 g/mol, PCL530/1250 : polycaprolactone Mn=530/1250 g/mol, PTMO : polytétraméthylène glycol

Ces familles de polymères contiennent plusieurs sites accepteurs de liaisons hydrogène (fonctions urées, uréthanes, imides, etc.) qui sont capables de donner de fortes interactions avec l'éthanol. De plus, l'association des fonctions uréthanes (ou urées) avec des groupes imides assure également aux matériaux une résistance mécanique bien supérieure à celles de simples poly(uréthane ou urée)s. Elle permet également de surmonter les problèmes liés à l'extraction rencontrée dans certaines autres familles de matériaux déjà décrites, et de reproduire les mesures expérimentales.

Dans cette seconde partie de ce chapitre, nous allons à présent nous intéresser aux résultats obtenus lors des expériences menées pour la purification de l'ETBE en utilisant les membranes préparées à partir des copolymères PUI-g-PMDEGMA décrits dans le chapitre précédent.

III.2 Propriétés de séparation des membranes de PUI-g-PMDEGMA et de leur précurseur

III.2.1. Les propriétés de sorption des copolymères greffés

Pour tous les copolymères synthétisés, il s'est avéré nécessaire, avant d'étudier précisément leurs performances en séparation, de déterminer leurs propriétés de sorption. En effet, ces propriétés sont importantes car elles définissent les performances des membranes lors de la première étape du transfert membranaire. D'après le modèle de sorption-diffusion, elles contribuent donc aux performances globales des membranes en pervaporation. Les expériences de sorption permettent ainsi de caractériser les aspects thermodynamiques du transfert en mesurant la solubilité des différentes espèces du mélange dans les membranes.

Pour cela, les différents matériaux ont simplement été immergés dans le mélange azéotropique ETBE/EtOH à 30°C puis nous avons mesuré la valeur du gonflement global à l'équilibre ainsi que la

fraction massique de l'éthanol absorbé correspondante, encore appelée sélectivité de sorption par souci de simplicité. Ces expériences ont ainsi permis de caractériser la capacité des matériaux à absorber le mélange liquide à séparer et leur sélectivité pour l'éthanol. Elles ont également apporté des indications sur la tenue mécanique et la stabilité dans le temps des membranes dans le mélange azéotrope ETBE/EtOH.

III.2.1.1. Préparation des membranes de sorption

La préparation des membranes utilisées lors des expériences de sorption a été réalisée par la méthode de *solvent-casting*. Le polymère est d'abord dissous dans de la DMF (pure pour synthèse) à une concentration en polymère de 5% w/v. Après filtration sur de la fibre de verre, la solution est coulée sur un moule en PTFE. Une fois que la DMF est évaporée à 40 °C pendant 48h, la membrane est enlevée délicatement du moule et est séchée sous vide à 60 °C pour 12 h. L'épaisseur de ces membranes de sorption se situe autour de 200 µm.

III.2.1.2. Détermination du gonflement global de sorption

Le gonflement global correspond à la quantité totale de liquide absorbé par la membrane. Il peut être représenté par deux grandeurs :

- la prise de masse de la membrane gonflée à l'équilibre déterminée par pesée de la membrane avant et après la sorption en utilisant une simple balance de précision [54-56]
- l'augmentation de volume de la membrane gonflée à l'équilibre en mesurant l'élongation du polymère avec un cathétomètre [54, 57].

Dans ce dernier cas, l'utilisation d'un cathétomètre pour mesurer la distance verticale entre deux points ou deux plans horizontaux de la membrane demande une mise au point d'appareil particulièrement rigoureuse pour assurer sa fiabilité (la règle doit être parfaitement verticale par rapport aux lunettes horizontales). Durant cette thèse, nous avons donc opté pour la mesure de la prise de masse puisqu'elle est plus précise, et beaucoup plus facile à mettre en œuvre.

En pratique, la méthode par pesée implique que les membranes, préalablement séchées sous vide, soient pesées puis immergées dans le mélange azéotrope dans des flacons hermétiquement fermés. Les flacons sont placés dans une étuve thermostatée à 30 °C. Cette température modérée a été choisie pour des raisons de sécurité (pressions de vapeurs saturantes plus faibles et pas de risque de brûlures lors de la manipulation des flacons de sorption). Les masses des membranes sont régulièrement mesurées, en général sur plusieurs jours. Les mesures sont réalisées jusqu'à ce que la masse des membranes se stabilise. Les membranes sont alors à nouveau séchées sous vide pendant une nuit à 60 °C et sont repesées. Une masse identique pour chaque échantillon avant et après les expériences de

sorption exclut à la fois une éventuelle dissolution partielle des films durant les expériences de sorption, et une extraction des composants du matériau. Le gonflement total, S , est calculé à partir de l'équation 3-4 :

$$S = \frac{w_S - w_D}{w_D} \quad (3-4)$$

où w_D et w_S sont les masses de membrane avant et après les expériences de sorption.

III.2.1.3. Détermination de la sélectivité de sorption

La sélectivité de sorption qui correspond dans notre cas d'étude à la fraction massique d'éthanol absorbé peut être déterminée de deux façons différentes :

III.2.1.3.1. Analyse du surnageant

La composition du liquide absorbé par la membrane gonflée peut être déduite en mesurant la composition du surnageant avant et après la sorption par un simple bilan de matière. Dans la littérature, deux méthodes ont été décrites et utilisées pour ce type de mesures : la densitométrie et la réfractométrie [54, 57].

Ces deux méthodes de détermination de la fraction massique de solvant absorbé n'ont pas été retenues dans ce projet. En effet, ces dernières requièrent une mesure très précise de la densité ou de l'indice de réfraction de liquide et elles ne permettent pas l'obtention directe de la composition du liquide absorbé.

III.2.1.3.2. Analyse du liquide désorbé

La sélectivité de sorption peut être aussi déterminée en analysant la ou les espèces contenues dans la membrane gonflée après désorption des composés.

Dans la littérature, plusieurs méthodes ont été décrites pour cette désorption qui peut s'effectuer soit sous vide[54-56], soit en utilisant un non-solvant du polymère composant la membrane comme par exemple le tétrachlorure de carbone (CCl_4) [55].

En comparant ces deux méthodes de désorption, nous avons opté pour la technique de désorption dans un liquide. En effet, cette méthode présente deux avantages majeurs : elle nécessite une petite quantité d'échantillon et la durée de désorption est relativement courte. De plus, le choix de cette méthode nous permettra de réaliser les expériences de désorption sans consommation d'énergie (ni chauffage, ni pompe à vide).

L'analyse quantitative du liquide désorbé peut également être réalisée avec différentes méthodes telles que la chromatographie en phase gazeuse (CPG)[54-56], la spectroscopie infrarouge[55] et la RMN 1H [58].

Dans ce travail, la méthode d'analyse quantitative choisie est l'analyse par RMN¹H. Par rapport aux autres méthodes décrites dans la littérature, cette méthode, mise au point par notre équipe, permet une analyse simple, rapide et précise. La composition du mélange absorbé dans les membranes polymères préparées dans ce projet a été déterminée en adaptant la méthode décrite dans l'article d'Awkal *et al.*[58].

Une membrane de sorption gonflée à l'équilibre est immergée dans un flacon hermétiquement fermé contenant 20 mL de tétrachlorure de carbone (CCl₄). Le CCl₄ est un non-solvant des copolymères synthétisés et est ainsi utilisé comme milieu de désorption. De plus, comme le CCl₄ ne contient aucun atome d'hydrogène, l'utilisation de celui-ci facilite l'analyse du spectre RMN ¹H du liquide désorbé. La désorption totale s'accomplit en 3 heures. Après homogénéisation du mélange de liquides résultant de la désorption, 0,25 mL sont prélevés à l'aide d'une microseringue puis introduit dans un tube RMN. 0,25 ml de CDCl₃ sont ensuite ajoutés puis le spectre RMN ¹H est enregistré.

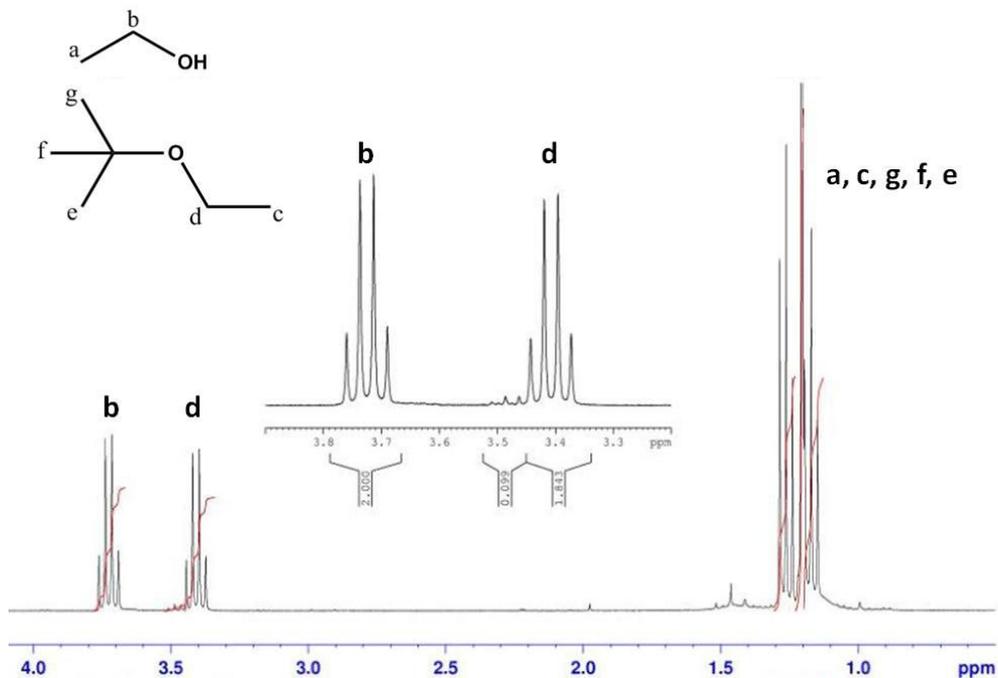


Figure 3-4 : Exemple de spectre RMN ¹H du liquide désorbé dans CCl₄ (300 MHz, CDCl₃)

La fraction massique d'éthanol absorbée dans l'échantillon, nommée C_{EtOH}^S , est déterminée à partir des aires du CH₂ de l'EtOH (protons b) situé à 3,7 ppm et du CH₂ (protons d) de l'ETBE situé à 3,4 ppm (Figure 3-4) en utilisant les équations 3-7 suivantes :

$$\frac{n_{EtOH}}{n_{ETBE}} = \frac{A_{EtOH}/P_{EtOH}}{A_{ETBE}/P_{ETBE}} \quad \text{et} \quad C_{EtOH}^S = \frac{n_{EtOH}M_{EtOH}}{n_{EtOH}M_{EtOH} + n_{ETBE}M_{ETBE}}$$

$$d'où \quad C_{EtOH}^S = \frac{P_{ETBE}A_{EtOH}M_{EtOH}}{P_{ETBE}A_{EtOH}M_{EtOH} + P_{EtOH}A_{ETBE}M_{ETBE}}$$

avec n_i le nombre de mole du composé i ; C_i^S la fraction massique des composants i dans le mélange désorbé ; M_i la masse molaire en g/mol des composants i dans le mélange désorbé; A_i l'aire de pic intégrée sur le spectre RMN ^1H des composants i dans le mélange désorbé; P_i le nombre de proton pour lesquels le pic intègre.

III.2.1.4. Résultats et discussion sur les expériences de sorption

Tous les matériaux décrits dans le chapitre 2, sauf le matériau intermédiaire PUI « *clickable* » de part sa faible tenue mécanique (*cf.* Ch.2-III), ont été étudiés dans les expériences de sorption. Les résultats de mesure de gonflement global et de la fraction massique d'éthanol dans le liquide absorbé par chaque membrane sont répertoriés dans le tableau 3-4 suivant:

Tableau 3-4 : Résultats des mesures de sorption effectuées à 30°C sur les copolymères greffés et leur précurseur pour l'azéotrope ETBE/EtOH

Copolymère	ω (%)	S (%)	C^S (%)	α_s
PUI précurseur	32	8	70	14,6
PUI-g-25PMDEGMA	38	11	68	13,3
PUI-g-35PMDEGMA	42	13	43	4,7
PUI-g-50PMDEGMA	45	15	39	4,0
PUI-g-75PMDEGMA	49	21	36	3,5
PUI-g-100PMDEGMA	53	25	33	3,1

ω : Fraction massique totale de la partie souple (blocs souples JFAED 600 et greffons souples PMEDGMA) dans les copolymères; S : Pourcentage de gonflement global à l'équilibre ; C^S : Fraction massique d'éthanol absorbée ; α_s : Facteur de séparation pour la sorption

Sur la figure 3-5 sont reportés en fonction du pourcentage de la partie souple dans les copolymères, le gonflement global du matériau ainsi que la sélectivité de sorption des différentes membranes.

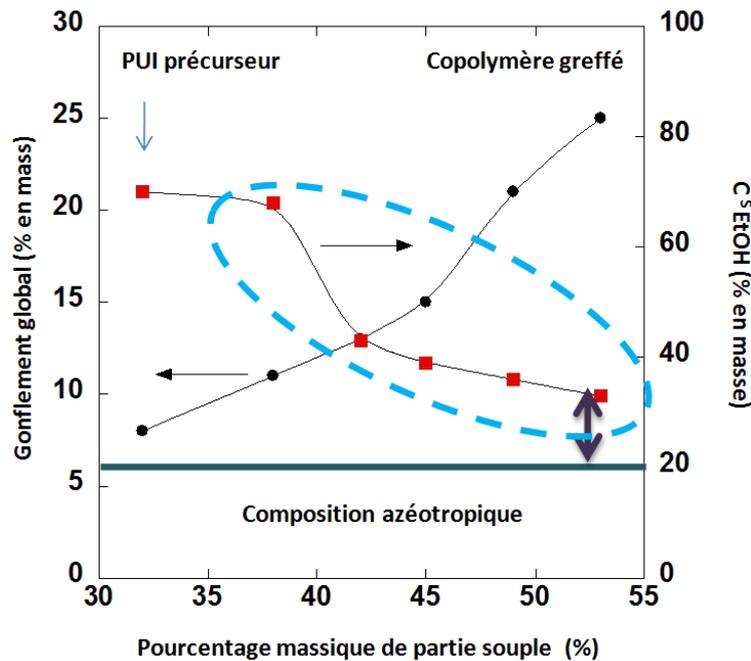


Figure 3-5 : Gonflement global et sélectivité de sorption en fonction de la fraction massique de la partie souple dans les copolymères greffés et leur précurseur pour le mélange azéotrope ETBE/EtOH à 30°C

La figure 3-5 montre que le gonflement global des matériaux augmente fortement avec la fraction massique de la partie souple dans les copolymères, et donc de la quantité de greffons introduits. Cette augmentation du gonflement global pour les copolymères greffés par rapport au PUI précurseur peut être attribuée à l'effet de plastification par les greffons de PMDEGMA observé par MDSC.

Il est important de remarquer que le PUI précurseur et les copolymères greffés absorbent préférentiellement l'éthanol lorsqu'ils sont immergés dans le mélange azéotrope (C^S_{EtOH} est toujours supérieure à $C=0,2$, la fraction massique en EtOH dans le mélange initial). Cependant, la modification du matériau de base conduit toujours à une forte diminution de la sélectivité de sorption, entraînant une augmentation de l'absorption de l'ETBE par ces matériaux. Un tel phénomène a été également décrit dans des travaux réalisés par notre équipe pour les familles de copolymères à base d'acétate de cellulose greffés avec le même type de greffons de PMDEGMA qui jouent aussi le rôle de plastifiant [46].

Sur la courbe donnant C^S_{EtOH} dans la figure 3-5, un point d'inflexion apparaît pour une fraction massique en bloc souple de 38%, ce qui correspond au polymère PUI-g-25PMDEGMA. Ce phénomène peut être expliqué par une quantité de greffons incorporés insuffisante pour donner un effet significatif, le comportement observé étant alors proche de celui du PUI précurseur.

Pour résumer, le gonflement global des membranes réalisées à partir des copolymères greffés augmente avec la fraction massique de leur partie souple avec une absorption préférentielle pour l'EtOH à partir du mélange azéotrope ETBE/EtOH ($C^S_{EtOH} > C$). Cependant, la fraction massique

d'éthanol absorbé diminue fortement pour les copolymères greffés à partir d'un taux de greffage de 35%, ou d'une fraction massique en partie souple égale à 42%, en raison de la forte plastification induite par les greffons PMDEGMA.

III.2.2. Etudes des propriétés de perméation des matériaux par pervaporation

Les propriétés de perméation des membranes issues des copolymères greffés et de leur précurseur ont ensuite été évaluées pour la purification de l'ETBE en utilisant le procédé membranaire de pervaporation. Deux grandeurs essentielles ont été déterminées : le flux global de perméat, qui nous permet de connaître la perméabilité de la membrane (transfert de matière) et la composition du perméat relevant de la sélectivité de la membrane.

Les expériences de pervaporation ont été réalisées à 50°C. Cette température est facilement transposable à une échelle industrielle et conduit à des flux plus élevés (donc des expériences de perméation plus rapides) que la température de 30°C utilisée précédemment pour les mesures de sorption pour raison de sécurité.

Comme évoqué précédemment, l'expérience de pervaporation correspond à un processus complet de transfert de matière à travers une membrane dense, qui comporte les trois étapes décrites dans le modèle de sorption-diffusion : la sorption, la diffusion et la désorption. Ainsi, les données sur les performances des matériaux obtenues par pervaporation couplées avec les informations recueillies à partir des expériences de sorption devraient nous permettre de comprendre les propriétés intrinsèques des matériaux membranaires pour le transfert de matière et d'établir des relations entre les propriétés permselectives des matériaux et leur structure chimique.

III.2.2.1. Préparation des membranes de pervaporation

Seuls les matériaux pouvant former une membrane souple et résistante dans le mélange d'intérêt dans les conditions opératoires de pervaporation ont été testés, à savoir le PUI précurseur ainsi que les copolymères greffés ayant un taux de greffage TG égal à 50%, 72% et 100%. Les autres copolymères greffés avec des TG égaux à 22% et 35% ont conduit à des membranes trop fragiles dans le mélange à séparer, en raison de la faible quantité de PMDEGMA incorporée qui n'est pas suffisante pour compenser la rigidité induite par la fonctionnalisation du PUI précurseur avec la fonction alcyne.

Les membranes de pervaporation ont été préparées suivant la méthode de *solvent-casting* à partir de solutions de polymère plus diluées (2,5% m/v) que pour les membranes de sorption afin d'obtenir des membranes plus minces et donc plus perméables. L'épaisseur des membranes de pervaporation se situait entre 60 à 70 μm avec un écart maximal entre deux points de mesure de 6 μm , une régularité de l'épaisseur des matériaux assurant une bonne interprétation des résultats expérimentaux. Avant expérience, les membranes de pervaporation ont été preconditionnées par immersion dans le mélange

azéotropique ETBE/EtOH pendant une nuit, afin d'éviter une éventuelle fragilisation du matériau induite par un contact direct avec le mélange lors de la pervaporation.

III.2.2.2. Montage de pervaporation

Les expériences de pervaporation ont été effectuées à l'aide du dispositif présenté dans la figure 3-6 [46].

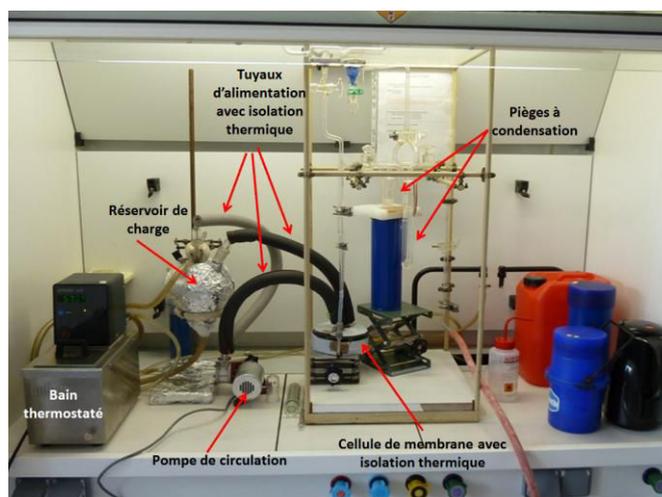


Figure 3-6 : Le dispositif de pervaporation utilisé

Dans ce dispositif, le mélange d'alimentation est contenu dans un réservoir thermostaté à la température d'expérience (50 °C). Ce mélange circule à l'aide d'une pompe (ASTI, garniture Téflon afin d'éviter une sorption parasite) vers une cellule métallique plane contenant la membrane. Cette dernière est placée sur un support non tissé reposant sur un fritté métallique avec une surface active de $2,78 \times 10^{-3} \text{ m}^2$. La température est mesurée au niveau de la cellule qui est équipée d'un thermomètre. La cellule de pervaporation ainsi que tous les tubes permettant le transport des liquides sont soigneusement isolés par de la mousse de polyuréthane afin de conserver la température de consigne.

Le mélange d'alimentation entre en contact directement avec la face d'amont de la membrane. Le liquide retenu de ce côté de la membrane est redirigé vers le réservoir d'alimentation.

Le liquide ayant traversé la membrane jusqu'à la face aval, le perméat, est vaporisé sous vide généré par une pompe à palette. La pression à l'aval reste inférieure à 0,3 mmHg (0.04 kPa) afin de pouvoir assurer une désorption rapide et quantitative. Elle est mesurée systématiquement tout au long de l'expérience à l'aide d'un manomètre. L'ensemble du montage en contact avec les liquides ou les vapeurs est constitué d'éléments en PTFE ou en verre afin d'éviter une sorption parasite des molécules étudiées dans d'éventuelles pièces du montage.

Le perméat est récupéré par condensation dans des pièges refroidis à l'azote liquide. Deux pièges en verre montés en parallèle sont utilisés en alternance, ce qui permet de travailler sous vide en continu.

Lors de la manipulation, le premier piège est refroidi à l'azote liquide pour récupérer aisément le perméat. Après une durée déterminée, ce piège est isolé de la cellule de perméation et le second est immédiatement refroidi à l'azote liquide et mis sous vide. Le premier piège est remis à température ambiante et à pression atmosphérique. Le flux et la composition du perméat sont déterminés par pesée et par CPG respectivement. La durée de collecte du perméat dans les pièges est ajustée après une première mesure pour que la masse collectée soit au moins de 500 mg, ce qui permet de minimiser les erreurs liées à la pesée (précision de la balance de 1 mg) et à l'évaporation partielle des solvants avant analyse.

Les mesures sur le perméat sont poursuivies jusqu'à l'obtention de valeurs stables : variations inférieures à 5% pour le flux et à 0,01 pour la fraction massique en éthanol, afin d'assurer l'atteinte de l'état d'équilibre.

III.2.2.3. Détermination du flux global des membranes

Pour pouvoir comparer les résultats obtenus avec différentes membranes dont les épaisseurs $e_{membrane}$ sont voisines mais pas rigoureusement identiques, toutes les valeurs de flux ont été normalisées à une épaisseur de référence de 5 μm . Le flux global normalisé, $J_{5\mu\text{m}}$ en $\text{kg}/\text{m}^2 \text{ h}$, est calculé à partir de l'équation 3-2 :

$$J_{5\mu\text{m}} = \frac{w_{PV}}{A \times \Delta t} \frac{e_{membrane}}{5} \quad (3-2)$$

avec w_{PV} : masse de pervaporat recueillie pendant un temps Δt , et A : surface utile de la membrane

III.2.2.4. Détermination de la sélectivité des membranes

Pour cette étude se limitant à une composition unique du mélange à séparer, la sélectivité des membranes a été identifiée à la fraction massique d'éthanol, qui est le composé préférentiellement transféré à travers toutes les membranes étudiées. La fraction massique d'éthanol dans le perméat C'_{EtOH} , a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) selon un mode opératoire précisément décrit dans un article publié par notre équipe[59]. Selon ce mode opératoire, la fraction massique en éthanol du perméat est calculée à partir des aires des pics chromatographiques de l'éthanol et de l'ETBE et du coefficient d'étalonnage $p=0.693$ correspondant à ce mélange avec l'équation 3-8:

$$C'_{EtOH} = \frac{p \times A_{EtOH}}{A_{ETBE} + p \times A_{EtOH}} \text{ avec } p = \frac{m_{EtOH}/m_{ETBE}}{A_{EtOH}/A_{ETBE}} \quad (3-8)$$

avec p : coefficient d'étalonnage reliant le rapport massique des composants du perméat et le rapport des aires intégrées, m_{EtOH}/m_{ETBE} et A_{EtOH}/A_{ETBE} , respectivement ; A_i : aire intégrée pour le pic correspondant de l'ETBE ou de l'EtOH dans le chromatogramme ; m_i : masse de l'ETBE ou de l'EtOH dans le perméat.

III.2.2.5. Discussion des résultats de pervaporation

Les résultats recueillis durant les expériences de pervaporation concernant les flux globaux et les compositions des perméats en régime stationnaire sont reportés dans le tableau 3-5 suivant :

Tableau 3-5 : Résultats de pervaporation pour les copolymères greffés et leur précurseur pour le mélange azéotrope ETBE/EtOH à 50°C

Copolymère	ω (%)	$J_{5\mu m}$ (kg/h/m ²)	C'_{EtOH} (%)	α_{PV}
PUI précurseur	32	0.2	97	129.3
PUI-g-50PMDEGMA	45	0.42	93	53.14
PUI-g-75PMDEGMA	49	0.46	90	46
PUI-g-100PMDEGMA	53	0.57	92	46

ω : Fraction massique de la partie souple (blocs souples JFAED 600 et greffons souples PMEDGMA) dans les copolymères ; $J_{5\mu m}$ (kg/h/m²) : flux global normé à 5 μm d'épaisseur ; C'_{EtOH} : Fraction massique de l'éthanol contenue dans le perméat

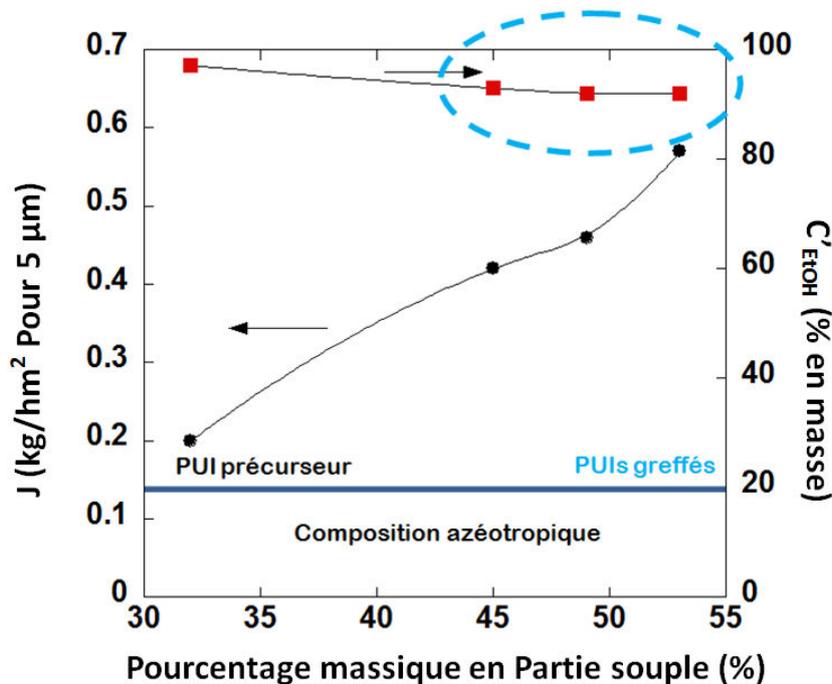


Figure 3-7 : Evolution du flux et de la sélectivité pour les copolymères greffés et leur précurseur en fonction de leur fraction massique de partie souple pour la séparation du mélange azéotrope ETBE/EtOH par pervaporation à 50 °C

La figure 3-7 montre que l'ensemble des matériaux testés conduit à une extraction sélective de l'éthanol par pervaporation avec des valeurs de sélectivité très élevées, puisqu'elles sont supérieures ou égale à 90%. La valeur la plus faible, qui concerne le PUI le plus fortement greffé (TG=100%), correspond encore à un matériau hautement sélectif pour ce type de séparation. Par ailleurs, la fraction massique en éthanol du perméat est toujours très supérieure à celle du mélange absorbé lors de la sorption, ce qui correspond également aux observations rapportées précédemment dans notre équipe pour des copolymères cellulosiques greffés avec le même type de greffon [46]. En comparant les flux pour l'ensemble des membranes étudiées, nous observons qu'ils augmentent jusqu'à un facteur 3 pour

le PUI correspondant à la plus grande proportion de partie souple dans les copolymères et donc au plus fort taux de greffage (TG=100), tout en conservant une excellente sélectivité vis-à-vis éthanol avec $C'_{\text{EtOH}} \geq 90\%$.

De manière générale, la sélectivité diminue donc très légèrement tandis que le flux croît fortement avec la fraction massique de la partie souple des copolymères greffés. Fait marquant, pour un taux de greffage de 50%, le flux de perméat est au moins multiplié par 2 alors que la sélectivité reste quasi constante par rapport aux performances obtenues pour le PUI précurseur. Cette augmentation du flux est due à la présence des greffons de PMDEGMA qui agissent entre autres comme plastifiant de la membrane en limitant les interactions inter et intramoléculaires.

En comparant ces résultats avec ceux publiés dans la littérature pour des copolymères PUI multi-blocs *linéaires* avec des blocs souples Jeffamine, nous remarquons que les comportements des nouveaux copolymères multi-blocs *greffés* sont très différents pour la séparation du mélange azéotrope ETBE/EtOH par pervaporation [31]. Dans le cas des copolymères linéaires avec des proportions massiques croissantes de blocs souples Jeffamine variant entre 48,8% et 76,1%, le flux normalisé augmentait par un facteur de 60, de 0,079 à 4,8 kg/h m², tandis que la fraction massique de l'EtOH dans le perméat diminuait fortement de 96,1 à 70,2 % à la température de 30 °C [31].

Pour les copolymères *linéaires*, on observe donc que la très forte augmentation de flux s'accompagne d'une diminution de sélectivité très importante et que ces copolymères linéaires subissent donc le compromis classique entre perméabilité et sélectivité pour cette séparation. Pour les copolymères *greffés* avec des proportions massiques croissantes de partie souple variant entre 32% et 53%, le flux normalisé augmente d'un facteur d'environ 3 (ce qui est déjà très important) alors que l'excellente sélectivité varie très peu. Le greffage du PUI précurseur par un petit oligomère PMDEGMA apporte donc des performances membranaires inédites et améliore globalement les propriétés de séparation pour l'application visée.

Ces nouveaux résultats se rapprochent de ceux précédemment décrits par notre équipe après greffage de l'acétate de cellulose par de petits oligomères PMDEGMA [46]. Dans ce cas également, le greffage s'accompagnait d'une forte augmentation de flux alors que l'excellente sélectivité variait très peu. Pour les copolymères CA-g-PMDEGMA, les greffons induisaient une plastification des matériaux responsable de l'augmentation du flux alors que les chaînes d'acétate de cellulose exerçaient une contrainte suffisante sur ces greffons pour limiter la diffusion de l'ETBE et maintenir l'excellente sélectivité.

Les nouvelles membranes développées dans cette thèse constituent donc un autre rare exemple de matériaux capables de dépasser le compromis classique entre perméabilité et sélectivité en séparation membranaire.

III.2.3. Analyse physico-chimique pour une meilleure compréhension des propriétés membranaires des copolymères PUI-g-PMDEGMA et de leur précurseur

Pour comprendre précisément les propriétés très particulières de ces matériaux, il est intéressant de déterminer quelle étape du transfert de matière, à savoir la sorption ou la diffusion, gouverne principalement la perméation. Dans cet objectif, nous avons étudié les différents facteurs de séparation relatifs à la sorption, à la diffusion et au procédé global de pervaporation.

Ces facteurs de séparation sont classiquement définis par analogie avec la volatilité utilisée en distillation, afin de permettre la comparaison avec la sélectivité résultant d'un simple étage de distillation donnée par l'équilibre liquide-vapeur correspondant. Les facteurs de séparation α_S et α_{PV} sont également souvent utilisés pour comparer les sélectivités de sorption et de pervaporation. Ils ont été calculés à partir des résultats expérimentaux en utilisant les équations 3-5, 3-3, respectivement. Les facteurs de séparation de diffusion α_D en ont alors été déduits selon l'équation 3-6. Les évolutions de chaque facteur de séparation en fonction de la proportion de partie souple dans les copolymères greffés ont ensuite été tracées dans un même graphe (Figure 3-8).

$$\alpha_{PV} = \frac{c'/_{1-c'}}{c/_{1-c}} \quad (3-3)$$

$$\alpha_S = \frac{c^S/_{1-c^S}}{c/_{1-c}} \quad (3-5)$$

$$\alpha_D = \alpha_{PV}/\alpha_S \quad (3-6)$$

Les expériences de pervaporation ont été réalisées à 50 °C pour conduire à des flux plus élevés que la température de 30 °C utilisée précédemment pour les mesures de sorption pour raison de sécurité. Cependant, les propriétés de sorption doivent très peu varier entre 30 °C et 50 °C car, dans cette gamme de température, les potentiels chimiques de l'éthanol et de l'ETBE ne varient pas significativement et qu'il n'existe pas de transition thermique pour les copolymères étudiés selon l'étude de MDSC. Les comparaisons des différents facteurs de séparation sont donc justifiées malgré la différence de température pour les expériences de pervaporation et de sorption.

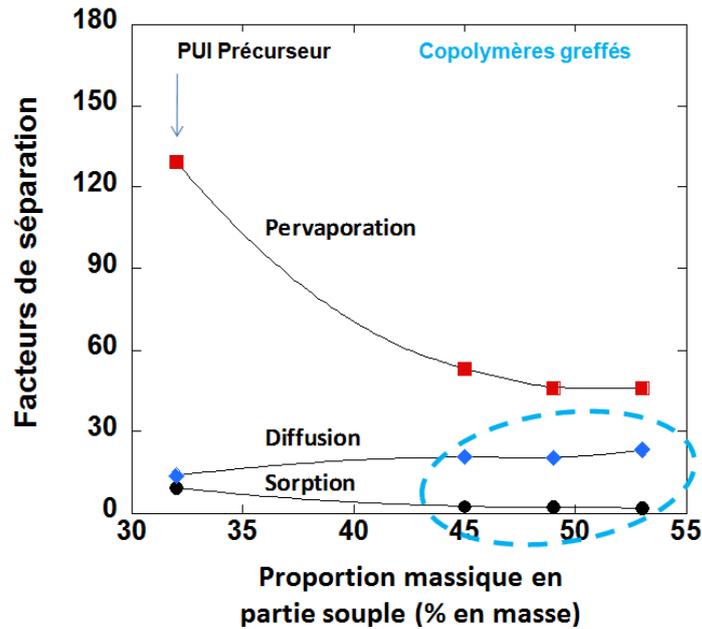


Figure 3-8 : Influence de la fraction massique de partie souple pour les copolymères greffés et leur précurseur sur les facteurs de séparation de sorption, diffusion et pervaporation

La figure 3-8 montre que le facteur de séparation de diffusion est toujours supérieur à celui de sorption pour tous les copolymères *greffés*. Ainsi, il apparaît clairement que c'est l'étape de diffusion qui gouverne principalement la perméation à travers ces matériaux et qu'elle contribue majoritairement à leurs excellentes propriétés.

Cette dernière conclusion a également été confirmée par une étude des perméabilités partielles de l'éthanol et de l'ETBE. Contrairement à un flux partiel qui dépend du gradient de potentiel chimique, la perméabilité partielle présente l'avantage d'être une propriété intrinsèque d'une membrane, qui est indépendante des conditions opératoires.

Selon le modèle de sorption-diffusion [60], la perméabilité partielle de l'espèce i , P_i , est le rapport du flux partiel sur la force motrice de transfert de matière qui est liée aux conditions opératoires. Pour les différentes membranes testées, si la perméation est gouvernée par l'étape de diffusion, les P_i pour l'EtOH et l'ETBE devraient être différentes car l'encombrement stérique de l'ETBE va fortement limiter sa diffusion au travers des membranes denses par rapport à l'EtOH.

A partir du modèle de sorption-diffusion décrit par Wijmans[60], la perméabilité partielle, P_i , d'un composé i dans le perméat a ainsi été calculée sur la base de l'équation 3-9 qui considère que la force motrice du transfert de masse est $P_{i,alimentation}^{vapeur} - P_{i,perméat}^{vapeur}$:

$$J_i = JC'_i = P_i \left(P_{i,alimentation}^{vapeur} - P_{i,perméat}^{vapeur} \right) \quad (3-9)$$

où $P_{i,alimantation}^{vapeur}$ et $P_{i,perméat}^{vapeur}$ sont les pressions partielles d'équilibre de vapeur des composants i dans le mélange d'alimentation et le perméat, respectivement.

A la face *amont* de la membrane, $P_{i,alimantation}^{vapeur}$ a été estimée à partir de la thermodynamique de l'équilibre liquide/vapeur (LVE) correspondant au mélange azéotrope ETBE/EtOH. Dans ce travail, la pression du flux d'alimentation est modérée, ainsi, l'égalité des pressions partielles des composants i dans les phases liquide et vapeur conduit à l'équation 3-10[61] :

$$P_{i,alimantation}^{vapeur} \cong \gamma_{i,alimantation} x_{i,alimantation} P_i^{vapeur\ saturante} \quad (3-10)$$

avec $\gamma_{i,alimantation}$ le coefficient d'activité des composants i dans le mélange d'alimentation, $x_{i,alimantation}$ la fraction molaire des composants i dans le mélange d'alimentation et $P_i^{vapeur\ saturante}$ la pression de vapeur saturante des composants i à la température de l'expérience. Les pressions de vapeur saturante de l'ETBE et l'éthanol ont été calculées avec les équations de Frost-Thodos et d'Antoine, respectivement.

Les coefficients d'activité des composants i ont été calculés à l'aide du modèle *Non-Random Two Liquids* (NRTL) (Jonquieres, 1995 #271}. Pour le mélange d'alimentation ETBE/EtOH (80/20 % en masse) à 50 °C, ces calculs ont conduit à des pressions de vapeur partielles d'équilibre de 49,6 kPa et 51,7 kPa pour l'ETBE et l'EtOH, respectivement.

A la face *aval* de la membrane, $P_{i,perméat}^{vapeur}$ a simplement été déterminée à partir de la fraction molaire des composants i dans le perméat, $y_{i,perméat}$, et de la pression exercée du côté du perméat, $P_{perméat}$, avec l'équation 3-11 :

$$P_{i,perméat}^{vapeur} = y_{i,perméat} P_{perméat} \quad (3-11)$$

Pour une faible pression exercée du côté aval de la membrane (inférieure à 0,04 kPa) (imposée dans ce projet), $P_{i,perméat}^{vapeur} \ll P_{i,alimantation}^{vapeur}$ pour tous les composants i dans le perméat. Ainsi, la perméabilité de chaque composant i a été estimée à l'aide de l'équation 3-12 :

$$P_i \cong J_i / P_{i,alimantation}^{vapeur} \quad (3-12)$$

Finalement, la figure 3-9 suivante montre l'influence de la proportion massique de partie souple dans les copolymères greffés et leur précurseur sur les perméabilités partielles de l'éthanol et de l'ETBE.

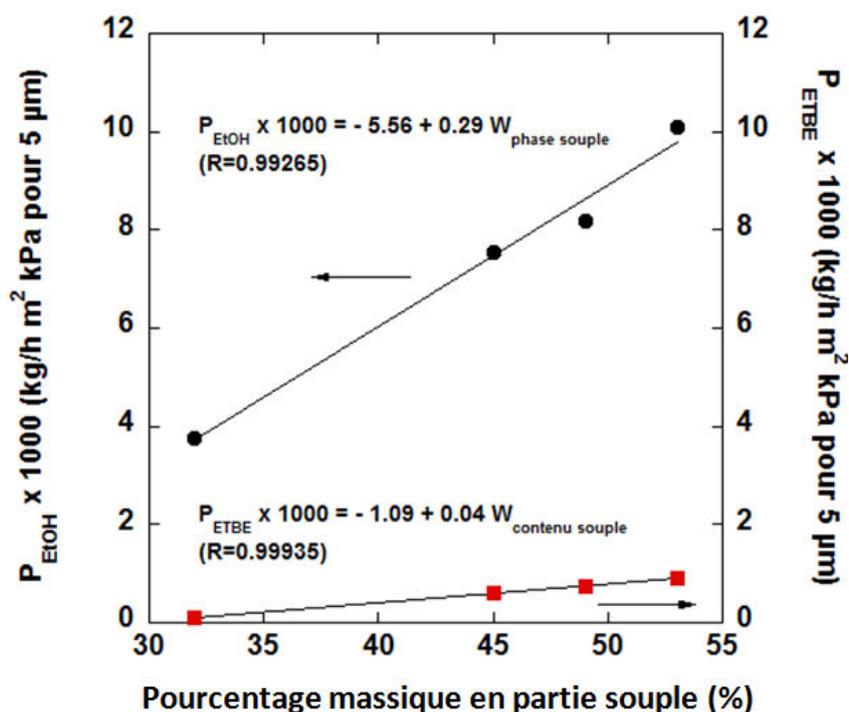


Figure 3-9 : Influence de la proportion massique de partie souple dans les copolymères greffés et leur précurseur sur les perméabilités partielles de l'éthanol et de l'ETBE lors de la séparation du mélange azéotrope ETBE/EtOH par pervaporation à 50°C

Cette comparaison montre que les perméabilités partielles de l'EtOH et de l'ETBE pour les copolymères greffés et leur précurseur augmentent linéairement avec la proportion de partie souple dans ces matériaux. Ceci correspond à l'absence de séparation de phase dans ces matériaux comme évoqué précédemment dans les études de morphologie. Une telle variation linéaire de perméabilité ou de flux de liquides ou de vapeurs a également été observée pour les copolymères multi-blocs peu ségrégués[62]. Cependant, cette augmentation est sept fois plus importante pour l'EtOH que pour l'ETBE. Ce phénomène est en grande partie lié à une limitation de la diffusion de la molécule d'ETBE due à son encombrement stérique plus important. Selon les études de morphologie des copolymères décrites dans le chapitre 2, les parties souples (perméables) et rigides (quasi-imperméables) se mélangent très bien dans ces copolymères, ce qui limite fortement la diffusion des molécules dont l'encombrement stérique est important.

IV. Conclusion

Les propriétés membranaires des copolymères PUI-g-PMDEGMA et de leur précurseur ont été évaluées pour le mélange azéotrope ETBE/EtOH (80/20 % en masse) par des expériences de sorption et de pervaporation, avec une interprétation des résultats selon le modèle de sorption-diffusion.

En sorption, les membranes correspondantes ont montré un gonflement global variant de manière croissante avec la proportion de partie souple dans les différents copolymères et une sélectivité de sorption qui diminue fortement dans ces conditions. Cependant, dans tous les cas, les membranes testées conduisent à une absorption préférentielle de l'EtOH.

En pervaporation, les copolymères greffés PUI-g-PMDEGMA ont montré d'excellentes propriétés pour la purification de l'ETBE par pervaporation. Les greffons PMDEGMA permettent d'augmenter le flux jusqu'à un facteur trois par comparaison avec le PUI précurseur, tout en maintenant une excellente sélectivité. Cette dernière diminue très faiblement de 97% à 92% pour des taux de greffage variant entre 0% et 100%.

Ces copolymères multi-blocs *greffés* se comportent différemment par rapport à des copolymères multi-blocs *linéaires* apparentés décrits dans la littérature. Alors que ces derniers conduisent à des matériaux membranaires subissant fortement le compromis classique flux/sélectivité[31], les copolymères greffés conduisent à une nouvelle amélioration des performances de séparation avec des flux et des sélectivités élevées.

En comparant les facteurs de séparation de sorption, de pervaporation et de diffusion, nous avons mis en évidence que la perméabilité est majoritairement gouvernée par la diffusion pour tous les copolymères *greffés* car leurs facteurs de séparation de diffusion sont systématiquement supérieurs à ceux de la sorption. Cette conclusion a par ailleurs été vérifiée par une comparaison des perméabilités partielles des deux composants du mélange étudié, qui a montré que la perméabilité partielle de l'EtOH augmente 7 fois plus vite que celle de l'ETBE avec le taux de greffage.

Une relativement forte proportion de partie souple et une séparation de phase quasi-inexistante sont à l'origine des performances très élevées de ces nouveaux matériaux, qui figurent parmi les meilleurs décrits pour la purification de l'ETBE par pervaporation.

Références

- [1] J. Néel, Pervaporation. Collection(s) : Génie des procédés de l'École de Nancy, ISSN 1251-5159, T. doc-Lavoisier (Ed.), Londres ; Paris ; New-York, 1997, 383, Present.
- [2] R. Clément and A. Jonquière, Pervaporation. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, 2001, pp. J2820: 1-15.
- [3] A. Jonquière, C. Arnal-Herault, and J. Babin, Pervaporation in Encyclopedia of Membrane Science and Technology, Vol. 3, Weilly, 2013, 1533-1559.
- [4] P.A. Kober, Pervaporation, perstillation and percrystallization, Journal of the American Chemical Society, 39 (1917) 944-948.
- [5] H.E.A. Brüschke, State-of-Art of Pervaporation Processes in the Chemical Industry. Membrane technology in the chemical industry, S. Pereira Nunes and K.-V. Peinemann (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001, 127-172.
- [6] A. Jonquière, R. Clément, P. Lochon, J. Néel, M. Dresch, and B. Chrétien, Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries, Journal of Membrane Science, 206 (2002) 87-117.
- [7] D. Beaumelle, M. Marin, and H. Gibert, Pervaporation with organophilic membranes: state of the art, Food and bioproducts processing, 71 (1993) 77-89.
- [8] F. Lipnizki, R.W. Field, and P.-K. Ten, Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics, Journal of Membrane Science, 153 (1999) 183-210.
- [9] M. Peng, L.M. Vane, and S.X. Liu, Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation, Journal of hazardous materials 98 (2003) 69-90.
- [10] T.M. Aminabhavi, R.S. Khinnavar, S.B. Harogopad, U.S. Aithal, Q.T. Nguyen, and K.C. Hansen, Pervaporation separation of organic-aqueous and organic-organic binary mixtures, Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C34 (1994).
- [11] V. Pangarkar and S. Pal, Handbook of membrane separations, A.K. Pabby, A.M. Sastre, and S.S.H. Rizvi (Ed.), CRC Press Inc., 2008, 107-138.
- [12] B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar, and M. Ramakrishna, Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - a review, Journal of Membrane Science, 241 (2004) 1-21.
- [13] T. Urugami. Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Permeation I.P.Y. Yampolskii and B.D. Freeman (Ed.), John Wiley & Sons, Inc. , New York, 2006, 355-371.
- [14] J.P.G. Villaluenga and B. Seoane, Permeation of carbon dioxide through multiple linear low-density polyethylene films, journal of Membrane Science, 36 (2000) 1697-1702.
- [15] T.C. Bowen, R.D. Noble, and J.L. Falconer, Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes, Journal of Membrane Science, 245 (2004) 1-33.
- [16] H. Kita, Zeolite Membranes for Pervaporation and Vapor Permeation. Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation, Y. Yampolskii, I. Pinnau, and B. Freeman (Ed.), John Wiley & Sons, Ltd, 2006, 373-389.
- [17] S.L. Wee, C.T. Tye, and S. Bathia, Membrane separation process—Pervaporation through zeolite membrane, Journal of separation and purification technology, 63 (2008) 500-516.
- [18] U. Sander and P. Soukup, Design and operation of a pervaporation plant for ethanol dehydration, Journal of Membrane Science, 36 (1988) 463-475.
- [19] H.O.E. Karlsson and G. Trägårdh, Pervaporation of dilute organic-waters mixtures. A literature review on modelling studies and applications to aroma compound recovery, Journal of Membrane Science, 76 (1993) 121-146.
- [20] C.C. Pereira, C.P. Ribeiro Jr., R. Nobrega, and C.P. Borges, Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices, Journal of Membrane Science, 274 (2006) 1-23.
- [21] H.J. Huang, S. Ramaswamy, U.W. Tschirner, and B.V. Ramarao, A review of separation technologies in current and future biorefineries, Separation and Purification Technology, 62 (2008) 1-21.
- [22] F. Lipnizki, S. Haussmanns, G. Laufenberg, R. Field, and B. Kunz, Use of Pervaporation-Bioreactor Hybrid Processes in Biotechnology, Chemical and Engineering Technology, 23 (2000) 569-577.

- [23] L.M. Vane, A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80 (2005) 603-629.
- [24] D.E. Suk and T. Matsuura, Membrane-Based Hybrid Processes: A Review, *Separation Science and Technology*, 41 (2007) 595-626.
- [25] G. Tusel and H.E.A. Brüschke, Use of pervaporation systems in the chemical industry, *Desalination*, 53 (1985) 327-338.
- [26] N. Martin, *Technical brochure of Sulzer Chemtech: Separating Azeotropic Mixtures*. 2012, Sulzer Chemtech internet web site:
<http://www.sulzer.com/en/Products-and-Services/Separation-Technology/Membrane-Technology/Pervaporation>.
- [27] A. Dams and J. Krug, Pervaporation aided esterification: Alternative in plant extension for existing chemical process. in R. Bakish (Ed.), *Pervaporation aided esterification: Alternative in plant extension for existing chemical process.*, 1991, Heidelberg, Germany, Bakish Materials Corporation, Englewood, NJ, USA
- [28] J.G. Wijmans and R.W. Baker, The solution-diffusion model: A review, *Journal of Membrane Science*, 107 (1995) 1-21.
- [29] A. Jonquieres, D. Roizard, and P. Lochon, Contribution of sorption to global mass transfer during pervaporation of ethyl tert-butyl ether-ethanol mixtures through a polyurethaneimide film, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91 (1995) 1247-51.
- [30] I. Noezar, Q.T. Nguyen, R. Clement, and J. Neel, High-performance polymer blend membranes for alcohol-ether separation, *Proceedings of International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, 7th, Reno, Nev., Feb. 26-Mar. 1, 1995, (1995) 45-51.
- [31] A. Jonquière, D. Roizard, and P. Lochon, Polymer design for pervaporation membranes: Influence of the soft segment size of block copolymers (polyurethaneimides or polyureaimides) on their pervaporation features, *Journal of Membrane Science*, 118 (1996) 73-84.
- [32] Q.-T. Nguyen, C. Leger, P. Billard, and P. Lochon, Novel membranes made from a semi-interpenetrating polymer network for ethanol-ETBE separation by pervaporation, *Polymers for Advanced Technologies*, 8 (1997) 487-495.
- [33] Q.-T. Nguyen, I. Noezar, R. Clement, C. Streicher, and H. Brueschke, Poly(vinyl pyrrolidone-co-vinyl acetate)-cellulose acetate blends as novel pervaporation membranes for ethanol-ethyl tertio-butyl ether separation, *Polymers for Advanced Technologies*, 8 (1997) 477-486.
- [34] Q.-T. Nguyen, R. Clement, I. Noezar, and P. Lochon, Performances of poly(vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate)-cellulose acetate blend membranes in the pervaporation of ethanol-ethyl tert-butyl ether mixtures. Simplified model for flux prediction, *Separation and Purification Technology*, 13 (1998) 237-245.
- [35] D. Roizard, A. Jonquieres, C. Leger, I. Noezar, and J. Neel, Design and preparation of highly selective membranes for the separation of alcohol/ether mixtures by pervaporation, *Afinidad*, 55 (1998) 422-432.
- [36] P. Billard, Q.T. Nguyen, C. Leger, and R. Clement, Diffusion of organic compounds through chemically asymmetric membranes made of semi-interpenetrating polymer networks, *Separation and Purification Technology*, 14 (1998) 221-232.
- [37] D.G. Roizard, T.Q. Nguyen, C. Leger, and I. Noesar, High-performance design of cellulose ester-based membranes for alcohol/ether separations by pervaporation, *Book of Abstracts*, 218th ACS National Meeting, New Orleans, August 22-26, (1999) MACR-002.
- [38] D. Roizard, Q.T. Nguyen, C. Leger, and I. Noezar, High performance design of cellulose ester based membranes for alcohol/ether separations by pervaporation, *Polymeric Materials Science and Engineering*, 81 (1999) 521-522.
- [39] D. Roizard, A. Jonquieres, C. Leger, I. Noezar, L. Perrin, Q.T. Nguyen, R. Clement, H. Lenda, P. Lochon, and J. Neel, Alcohol/ether separation by pervaporation. High performance membrane design, *Separation Science and Technology*, 34 (1999) 369-390.
- [40] S. Touchal, A. Jonquière, R. Clément, and P. Lochon, 1-Vinyl-2-pyrrolidinone based water-soluble copolymers for the separation of organic solvent mixtures by pervaporation, *Proceedings of Macromolecules 2000*, July 9-14, 2000, Warsaw University of Technology, Poland, p. 1365.

- [41] A. Jonquière, C. Dole, R. Clément, and P. Lochon, Synthesis and characterization of new highly permeable polyamideimides from dianhydride monomers containing amide functions. An application to the purification of a fuel octane enhancer (ETBE) by pervaporation, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 38 (2000) 614-630.
- [42] A. Jonquieres, C. Dole, R. Clement, and P. Lochon, New highly permeable polyamideimides for separation by dense membranes, *Recents Progres en Genie des Procedes*, 15 (2001) 161-168.
- [43] A. Jonquieres, R. Clement, and P. Lochon, New film-forming poly(urethane-amide-imide) block copolymers: influence of soft block on membrane properties for the purification of a fuel octane enhancer by pervaporation, *European Polymer Journal*, 41 (2005) 783-795.
- [44] M. Awkal, Nouvelles membranes polyurethaneimides cationomeres à hautes performances pour la séparation de mélanges organiques par pervaporation, (2005).
- [45] S. Touchal, D. Roizard, and L. Perrin, Pervaporation properties of polypyrrolidinone-based membranes for EtOH/ETBE mixtures separation, *Journal of Applied Polymer Science*, 99 (2006) 3622.
- [46] M. Billy, A. Ranzani Da Costa, P. Lochon, R. Clément, M. Dresch, and A. Jonquière, Cellulose acetate graft copolymers with nano-structured architectures: Application to the purification of bio-fuels by pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 348 (2010) 389-396.
- [47] C. Streicher, Institut Francais du Pétrole, Ethyl tertio-butyl ether purification process combining a membrane method and distillation, Ethyl tertio-butyl ether purification process combining a membrane method and distillation US Patent 5607557, 1997.
- [48] G.S. Luo, M. Niang, and P. Schaetzel, Pervaporation separation of ethyl tert-butyl ether and ethanol mixtures with a blended membrane, *Journal of Membrane Science*, 125 (1997) 237-244.
- [49] G.S. Luo, M. Niang, and P. Schaetzel, Sorption and pervaporation separation of ethyl tert-butyl ether and ethanol mixtures through a blended membrane, *Journal of Applied Polymer Science*, 66 (1997) 1631-1638.
- [50] G.S. Luo, M. Niang, and P. Schaetzel, A high performance membrane for sorption and pervaporation separation of ethyl tert-butyl ether and ethanol mixtures, *Separation Science and Technology*, 34 (1999) 391-401.
- [51] S. Zereshki, A. Figoli, S.S. Madaeni, F. Galiano, and E. Drioli, Pervaporation separation of ethanol/ETBE mixtures using poly(lactic acid)/poly(vinyl pyrrolidone) blend membranes, *Journal of Membrane Science*, 373 (2011) 29-35.
- [52] A. Jonquière, M. Awkal, R. Clément, and P. Lochon, New ion-containing polyimides for the purification of bio-fuels by a membrane separation process, in *Polyimides and High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications*, Editor : K. L. Mittal, Koninklijke Brill NV Edition, Leiden Volume 5 (2009) 339-351.
- [53] A. Jonquière, A. Vicherat, and P. Lochon, Synthesis and characterization of new polyamideimides with a highly flexible soft block, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 37 (1999) 2873-2889.
- [54] L. Enneking, W. Stephan, and A. Heintz, Sorption and diffusivity measurements of cyclohexane + benzene and cyclohexane + toluene mixtures in polyurethane membranes. Model calculations of the pervaporation process, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, 97 (1993) 912-22.
- [55] J. Hauser, G.A. Reinhardt, F. Stumm, and A. Heintz, Experimental study of solubilities of water containing organic mixtures in poly(vinyl alcohol) using gas chromatographic and infrared spectroscopic analysis, *Fluid Phase Equilibria*, 49 (1989) 195-210.
- [56] A. Jonquieres, D. Roizard, and P. Lochon, Use of empirical polarity parameters to describe polymer/liquid interactions: correlation and polymer swelling with solvent polarity in binary and ternary systems, *Journal of Applied Polymer Science*, 54 (1994) 1673-84.
- [57] J. Hauser, G.A. Reinhardt, F. Stumm, and A. Heintz, Non-ideal solubility of liquid mixtures in poly(vinyl alcohol) and its influence on pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 47 (1989) 261-76.

- [58] M. Awkal, A. Jonquieres, O. Fabre, R. Clement, and P. Lochon, In situ desorption in a 1H NMR tube: A simple method for determining membrane sorption selectivity, *Journal of Membrane Science*, 286 (2006) 3-6.
- [59] M. Wang, C. Arnal-Herault, C. Rousseau, A. Palenzuela, J. Babin, L. David, and A. Jonquière, Grafting of multi-block copolymers: A new strategy for improving membrane separation performance for ethyl tert-butyl (ETBE) bio-fuel purification by pervaporation *Journal of Membrane Science*, 469 (2014) 31-42.
- [60] J.G. Wijmans and R.W. Baker, The Solution-Diffusion Model: A Unified Approach to Membrane Permeation, , in Y. Yampolskii, I. Pinnau, and B.D. Freeman (Eds.). *Materials Sciences of Membranes for Gas and Vapor Separation*, John Willey& Sons, Chichester, United Kingdom, 2006, pp. 159-189.
- [61] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, and T.K. Sherwood, *Fluid-Phase Equilibria in Multicomponent Systems*, 3rd ed. *The Properties of Gases and Liquids*, J. Robinson and J. Zselezky (Ed.), McGraw-Hill, New York, 1977, 288-390.
- [62] A. Jonquière, R. Clément, and P. Lochon, Permeability of block copolymers to vapors and liquids, *Progress in Polymer Science*, 27 (2002) 1803-1877.

Chapitre 4 Etude du transport d'eau dans des copolymères greffés avec du poly(hydroxyéthyl acrylate)

I. Introduction

Dans ce chapitre du manuscrit de thèse, nous allons présenter la synthèse et les propriétés d'une deuxième famille de copolymères à blocs greffés avec de nouveaux greffons comportant des groupes hydroxyles, conduisant à une affinité encore meilleure pour l'éthanol. Cette affinité ayant dépassé les espérances avec des membranes trop gonflées par le mélange azéotropique ETBE/éthanol, les propriétés de sorption et de perméation de cette seconde famille de copolymères greffés sont finalement étudiées pour le transport de l'eau, autre domaine de la perméabilité à forts enjeux industriels.

II. Synthèse et caractérisation des copolymères greffés PUI-g-PHEA

En suivant le même schéma de synthèse que celui de la série I, la synthèse de copolymères greffés de la série II, composés **17-19**, a été réalisée à partir du même polycondensat fonctionnel, composé **6**, et d'un autre greffon azido-fonctionnalisé, poly(hydroxyéthyl acrylate) (PHEA, composé **11**) (figure 4-1).

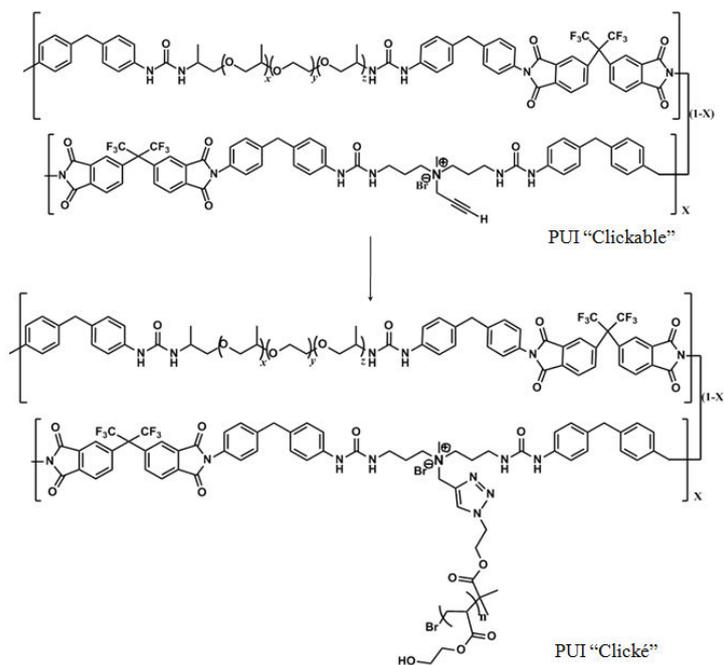


Figure 4-1 : Schéma de synthèse des PUIs greffés de la série II

Dans cette partie du manuscrit, nous allons préciser la synthèse de ce nouveau greffon, composé **11**, par *Single-Electron Transfer Living Radical Polymerization* (SET-LRP), ainsi que les caractérisations des structures chimiques des copolymères obtenus, composés **17-19**.

Le choix de ce greffon PHEA a été choisi pour sa capacité d'absorption d'eau et pour sa faible température de transition vitreuse (T_g) [1] permettant un effet de plastification supérieur sur le PUI fonctionnel à modifier. En effet, son homologue méthacrylate, poly(hydroxyéthyl méthacrylate) (PHEMA) qui avait initialement été choisi pour préparer la série II, est un polymère très hydrophile capable de former des hydrogels, développé à l'origine par Drahoslav Lim et Otto Wichterle [2] en 1953 pour des applications biologiques. Ces deux chimistes ensemble préparèrent un gel réticulé capable d'absorber jusqu'à 40% d'eau, mécaniquement résistant et transparent. Ce type de polymère et ses copolymères sont largement utilisés pour les lentilles de contact. Cependant, selon une étude antérieure sur la préparation de copolymères greffés avec des greffons PHEMA- N_3 , les copolymères obtenus étaient fragiles et rigides à cause de la haute T_g du PHEMA (65°C déterminée par MDSC), et présentaient une résistance insuffisante vis-à-vis les conditions opératoires de pervaporation. Nous nous sommes ainsi orientés vers la version acrylate, PHEA, qui est encore plus hydrophile que le PHEMA, et possède une T_g bien inférieure (-32 °C déterminée par MDSC).

Par ailleurs, suite à la synthèse du greffon PMDEGMA par ATRP où le contrôle de polymérisation est modéré, nous avons opté pour une autre méthode de polymérisation radicalaire contrôlée, SET-LRP, particulièrement adaptée au contrôle de la polymérisation des acrylates, pour la préparation du greffon PHEA- N_3 .

II.1 Principe de SET-LRP

L'initiative d'obtenir un oligomère fonctionnel en extrémité de chaîne avec une faible dispersité (\mathcal{D}) mais aussi la nature du monomère qui appartient à la famille des acrylates, ont orienté notre choix quant à la méthode de polymérisation utilisée, la SET-LRP. Il s'agit, comme l'ATRP, d'une méthode de polymérisation radicalaire contrôlée ou polymérisation radicalaire avec désactivation réversible (RDRP) qui assure en général une bonne homogénéité de la masse molaire des macromolécules avec une faible dispersité (\mathcal{D}) pour un taux de conversion supérieur.

La SET-LRP a été découverte par le groupe de Virgil Percec en 2006 [3]. C'est une méthode de polymérisation contrôlée robuste permettant une synthèse ultrarapide de polymères linéaires, tels que les polyacrylates, polyméthacrylates et poly (chorure de vinyle), à température ambiante ou en dessous [4]. Cette technique permet l'élaboration de polymères de fortes masses molaires ainsi que la préparation d'oligomères multi-séquencés.

Comme les autres polymérisations radicalaires contrôlées catalysées par un métal, la SET-LRP implique quatre partenaires principaux :

- Monomère : Un grand nombre de monomères a déjà été polymérisé par SET-LRP, y compris les acrylates [5-9], les méthacrylates [10-12], les halogénures de vinyle [3, 13], les styréniques purs [14-17] et les acrylonitriles [18-24]. Pour les monomères fonctionnels, tels que les poly(éthylène

glycol méthyl éther) acrylates (PEGMA), 2-éthylhexyl-acrylate (2-EHA) ou *N*-isopropylacrylamide (NIPAM), la SET-LRP permet également une polymérisation avec un excellent contrôle [6]. D'ailleurs, dans la littérature, l'équipe de Percec indique que la SET-LRP pourrait être menée dans une grande variété de solvants, incluant des fluoroalcools. Ceci amplifie remarquablement la compatibilité de la SET-LRP vis-à-vis des monomères insolubles et ceux formant des polymères insolubles dans les solvants polaires [25-27].

- Amorceur : Une grande variété d'amorceurs a déjà été utilisée avec cette méthode de polymérisation, y compris des α -haloesters [3, 25-27], des hydrocarbures halogénés, à savoir les haloformes : CHCl_3 [3, 28], CHBr_3 [3, 29], CHI_3 [3, 29] et CCl_4 [20, 22], ainsi que d'autres amorceurs tels que le 2-bromopropionitrile (BNP) [18, 19, 23, 24], la *N*-benzyl-2-bromo-2-méthylpropionamide, la *N*-phényl-2-bromo-2-méthylpropionamide [30], la *N*-chloropyrrolidinone (NCP), le 2-cyanoprop-2-yl-1-dithionaphthalate (CPDN) [12] et des macroamorceurs [31]. Les amorceurs les plus utilisés appartiennent à la famille des α -haloesters comme avec l'ATRP.
- Catalyseur : Dans la SET-LRP, les catalyseurs sont souvent des métaux de valence zéro. Le cuivre (0) est le catalyseur le plus utilisé dans la littérature [32-36]. Il est utilisé sous forme de poudre ou de fil. Grâce à une monodispersité et uniformité de la surface de catalyseur, le fil de cuivre permet un contrôle supérieur de l'évolution de la masse molaire et de sa distribution ainsi qu'une prédiction empirique de la constante de vitesse de polymérisation apparente, k_p^{app} . De plus, l'utilisation de cuivre (0) sous forme de fil simplifie le montage expérimental et facilite la purification du produit obtenu [37].

Les autres métaux de valence zéro utilisés dans la SET-LRP sont : le fer, Fe (0) [16, 38], le samarium, Sm (0) [19], l'ytterbium, Yb (0) [39], l'étain, Sn (0) [20], le lanthanide, Ln (0) [22] et le magnésium, Mg (0) [18]. Dans ce manuscrit, nous nous intéressons à la SET-LRP conduit en présence de fils de cuivre (0).

Par ailleurs, les sels de cuivre sont également utilisés comme catalyseur dans la SET-LRP, à savoir Cu(I)X ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ou I) [5-7, 40] et Cu_2O [10]. Dans le cas d'utilisation de sel de cuivre comme catalyseur, l'espèce catalytique Cu (0) et l'espèce modérateur Cu (II) sont générées in-situ par dismutation. Et la cinétique de polymérisation dépend fortement de la distribution de taille et la stabilisation des particules de Cu (0) naissantes dans le milieu réactionnel. Il est nécessaire ainsi de prendre en compte l'effet du solvant, du ligand et de la concentration du ligand sur les caractéristiques du Cu (0) naissant.

- Ligand : La SET-LRP se réalise en passant par une rapide dismutation de l'espèce Cu(I) en Cu(0) et Cu(II). En présence de ligand, suivant la capacité de complexation de ce dernier vis-à-vis de l'espèce Cu(I) ou Cu(II), l'équilibre de dismutation est fortement affecté. Ainsi, l'efficacité d'une polymérisation par SET-LRP et sa cinétique dépendent de la nature et de la concentration du ligand.

Le ligand le plus utilisé dans la SET-LRP est la tris [2-(diméthylamino) éthyl] amine (Me₆-TREN) [8, 25-29, 41-44]. Il permet une excellente stabilisation des espèces Cu(II), et il favorise la dismutation de l'espèce Cu(I). Outre le Me₆-TREN, la tris(2-aminoéthyl) amine (TREN), la 2,2'-bipyridine (bpy), la *N,N,N',N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA), la 1,1,4,7,10,10-hexaméthyltriéthylène tétraamine (HMTETA) et la polyéthylènimine (PEI) sont aussi utilisées dans la SET-LRP [3, 4].

- Solvant : Le solvant le plus répandu dans la SET-LRP est le DMSO. C'est un solvant polaire, qui permet de solubiliser la plupart des monomères à température ambiante et de stabiliser les espèces Cu(II) par la formation d'un complexe. De plus, il favorise une rapide dismutation des espèces Cu(I) [45]. D'autres solvants polaires favorisant la dismutation sont également utilisés dans la SET-LRP, tels que la DMF, le diméthylacétamide (DMAC), l'éthylène carbonate (EC), le propylène carbonate (PC), l'éthanol, le méthanol, le méthoxyéthanol, la *N*-méthylpyrrolidone (NMP), l'acétone et leurs mélanges binaires avec H₂O [8, 35, 42, 46]. Récemment, les solvants atypiques comme les fluoroalcools [11, 19, 25-27, 33, 43, 44] et les liquides ioniques [24] ont été aussi utilisés dans la SET-LRP par différentes équipes. Les solvants aprotiques, tels que le THF ou le toluène, comme ils favorisent la stabilité des espèces Cu(I)/N-ligand, ne sont pas adaptés pour la SET-LRP. Cependant, par ajout de 10% de phénol, substance très polaire favorisant la dismutation de Cu(I), dans ce type de solvant, l'équipe de Pr. Percec a réussi à conduire des polymérisations de méthylacrylate par SET-LRP [8].

Ainsi, le mécanisme de la SET-LRP repose sur un équilibre mettant en jeu des radicaux générés par une réaction de type redox entre un halogénure d'alkyle et le complexe catalytique. Il y a donc création d'un équilibre entre une forme radicalaire active du polymère et une forme inactive du polymère (Figure 4-2) [47]. La forme dormante du polymère est favorisée lors de cet équilibre, ce qui conduit à une forte diminution des réactions secondaires car la concentration en espèces radicalaires est très faible.

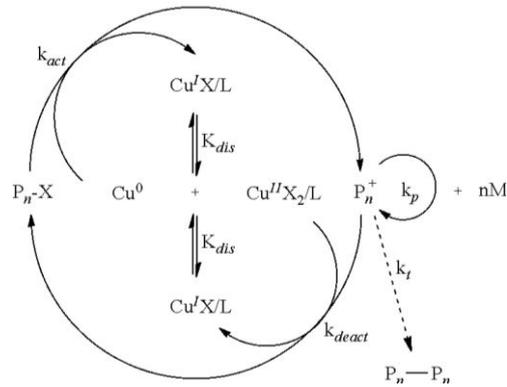


Figure 4-2 : le mécanisme de la polymérisation par SET-LRP [47]

La différence majeure par rapport à l'ATRP réside dans le mécanisme de polymérisation, l'équilibre entre les espèces actives et dormantes s'établissant par un transfert d'électron par sphère externe pour la SET-LRP [48, 49] et un transfert d'électron par sphère interne pour l'ATRP [50-53].

Pour la SET-LRP, plusieurs avantages ont été identifiés [4] par rapport aux autres méthodes RDRP, notamment l'ATRP :

- Facilité d'obtention de polymères multiséquencés [54]
- Polymérisation ultrarapide à température ambiante
- Polymères linéaires avec des masses molaires élevées
- Evolution des masses molaires des polymères formés prédictible et dispersité des polymères formés proche de 1
- Conservation parfaite des fonctionnalités de l'extrémité de chaîne
- Produit final incolore sans purification
- Tolérance aux inhibiteurs commerciaux et avec impuretés
- Compatibilité avec un grand nombre de monomères
- Large choix d'amorceurs, catalyseurs et solvants

II.2 Synthèse des greffons

La synthèse des greffons PHEA- N_3 a été effectuée par SET-LRP avec l'amorceur azido-fonctionnel's utilisé dans la préparation des greffons PMDEGMA. La masse molaire moyenne en nombre de ces greffons a été choisie, comme pour les greffons PMDEGMA, à 4000 g/mol environ pour les raisons évoquées dans le chapitre 2.

Les greffons obtenus ont ensuite été caractérisés par différentes méthodes d'analyse :

- Spectroscopie infrarouge pour identification des différents groupements fonctionnels
- RMN ^1H permettant la vérification de la structure chimique ainsi que le calcul du taux de conversion
- Chromatographie d'exclusion stérique avec un détecteur de diffusion de la lumière multi-angle (SEC-MALLS) pour la détermination de la masse molaire moyenne en nombre (M_n) et de la dispersité (Đ)

II.2.1. Synthèse de greffons poly(hydroxyéthyl acrylate) (PHEA) par SET-LRP

L'obtention des greffons PHEA- N_3 par SET-LRP a été réalisée en adaptant les conditions expérimentales classiques de ce type de polymérisation radicalaire contrôlée décrites par Nicol et al. [55]. Une quantité de 10 g a été visée pour permettre par la suite la préparation des copolymères greffés.

Pour cette réaction, l'amorceur utilisé est le même que celui pour la préparation des greffons PMDEGMA- N_3 (cf. chapitre 2), AEBriB, permettant ainsi la synthèse directe de greffons azido-fonctionnalisés. Le système catalytique est constitué du Cu (0) / CuBr_2 et du ligand tris [2-(diméthylamino) éthyl] amine ($\text{Me}_6\text{-TREN}$). Le Cu (0) a été utilisé sous forme de fil enroulé sur un barreau magnétique. Afin d'avoir un effet catalytique efficace, le fil de cuivre avait été préalablement traité par l'acide sulfurique concentré (98%), puis conservé dans une solution d'hydrazine à 10% (v/v) pendant une nuit afin de nettoyer la surface et de rendre la surface bien active. Le CuBr_2 joue le rôle de désactivateur des radicaux, et réduit l'effet de radical persistant. Les ratios choisis $[\text{HEA}]_0$ (monomère) / $[\text{AEBriB}]_0$ (amorceur) / $[\text{Me}_6\text{-TREN}]_0$ (ligand) / $[\text{CuBr}_2]_0$ (co-catalyseur / modérateur) sont les suivants 35 / 1 / 0,2 / 0,05. Le solvant choisi est le DMSO, solvant le plus utilisé pour ce type de réaction qui favorise la disproportionation et la stabilisation des espèces catalytiques.

II.2.2. Caractérisation du greffon

II.2.2.1. RMN ^1H

Le spectre RMN ^1H a été réalisé dans le DMSO deutérié afin de faciliter l'analyse ultérieure des copolymères greffés de la série 2.

Le premier spectre du prélèvement de mélange réactionnel à la fin de la réaction a permis de confirmer la structure de l'oligomère obtenu et de déterminer le taux de conversion du monomère par comparaison des aires des signaux du monomère et de l'oligomère (figure 4-3).

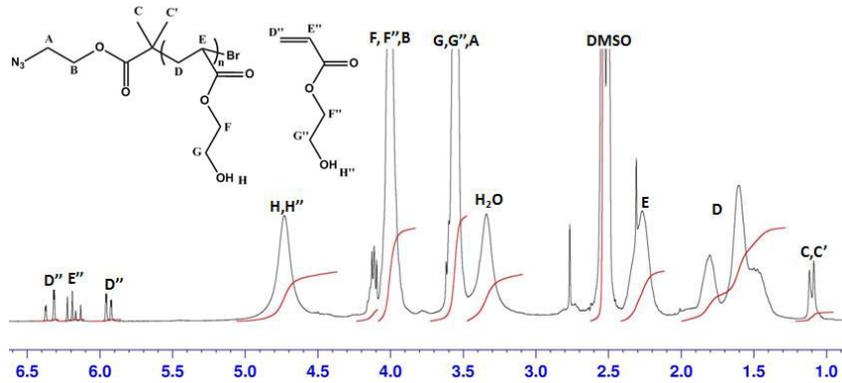


Figure 4-3 : Spectre RMN ¹H de PHEA-N₃ avant purification dans DMSO-d₆ 300 MHz

En effet, les signaux entre 5,9 et 6,4 ppm correspondent aux protons D'' et E'' présents dans le monomère. Et les signaux entre 1,4 et 1,9 ppm correspondent aux protons D de l'oligomère. Ces signaux permettent de calculer le taux de conversion du monomère. En notant A_{D''} l'aire correspondant à 1 proton du monomère résiduel et A_D l'aire correspondant à 2 protons dans l'oligomère obtenu, le taux de conversion est donné par l'équation 4-1 :

$$\text{Taux de conversion} = \frac{A_D/2}{A_{D''} + A_D/2} = \frac{1/2}{0,019 + 1/2} = 96\% \quad (4-1)$$

Le second spectre RMN ¹H a été effectué après purification de l'oligomère par chromatographie en colonne et précipitation (figure 4-4). Lorsque les impuretés et les monomères résiduels ont été éliminés, le degré moyen de polymérisation en nombre, X_n peut être calculé avec l'aire des protons des groupes méthyle provenant de l'amorceur à l'extrémité de la chaîne (A_{C,C'}, 6 H, à 1,1 ppm) et l'aire des protons E dans l'oligomère obtenu (A_E, X_n H, à 2,3 ppm).

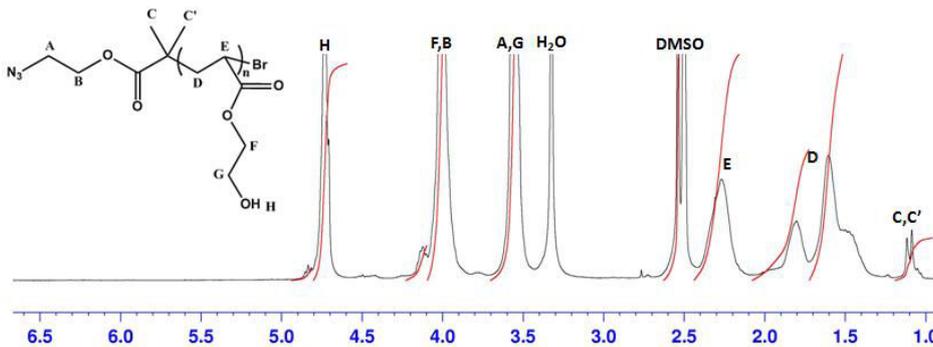


Figure 4-4 : Spectre RMN ¹H de PHEA-N₃ après la purification dans DMSO-d₆ 300MHz

Le X_n est calculé par l'équation 4-2 :

$$X_n = \frac{A_E}{A_{C,C'}/6} = \frac{1.1}{0.2/6} = 33 \quad (4-2)$$

Ce X_n calculé à partir du spectre RMN ¹H de l'oligomère PHEA « cliquable » synthétisé par SET-LRP correspond bien au X_n théorique égal à 33, calculé à partir de taux de conversion. Nous allons maintenant comparer cette valeur issue de l'analyse RMN ¹H avec celle obtenue à partir de l'analyse

chromatographie par exclusion stérique, technique qui permet également de déterminer la dispersité de l'échantillon.

II.2.2.2. Chromatographie d'exclusion stérique

La détermination de la M_n a été réalisée, comme celle du greffon PMDEGMA- N_3 , sur le dispositif de SEC-MALLS équipé de 3 colonnes de séparation en série, permettant une meilleure séparation de l'oligomère, des solvants résiduels. La phase mobile pour ce dispositif de SEC-MALLS est le THF. La valeur de dn/dc de ce nouveau greffon a donc été également déterminée à 0,087 de la même manière que précédemment.

L'analyse SEC-MALLS (Figure 4-5) montre enfin que la masse molaire moyenne en nombre est égale à 4620 g/mol correspondant un X_n égal à 38 avec une dispersité $D= 1,01$, pour un taux de conversion de 96% déterminé par RMN 1H . Le X_n déterminé par SEC-MALLS présente donc une bonne concordance avec celui calculé à partir du spectre RMN 1H , ce qui confirme que l'analyse RMN 1H permet de déterminer correctement la masse molaire moyenne en nombre de ce greffon PHEA- N_3 . Par ailleurs, la très faible dispersité obtenue pour un taux de conversion de monomère très élevé montre la performance supérieure de la SET-LRP par rapport à l'ATRP décrite dans le chapitre 2. Ainsi, la SET-LRP permet un contrôle quasi parfait tout en conservant une conversion du monomère quasi-quantitative.

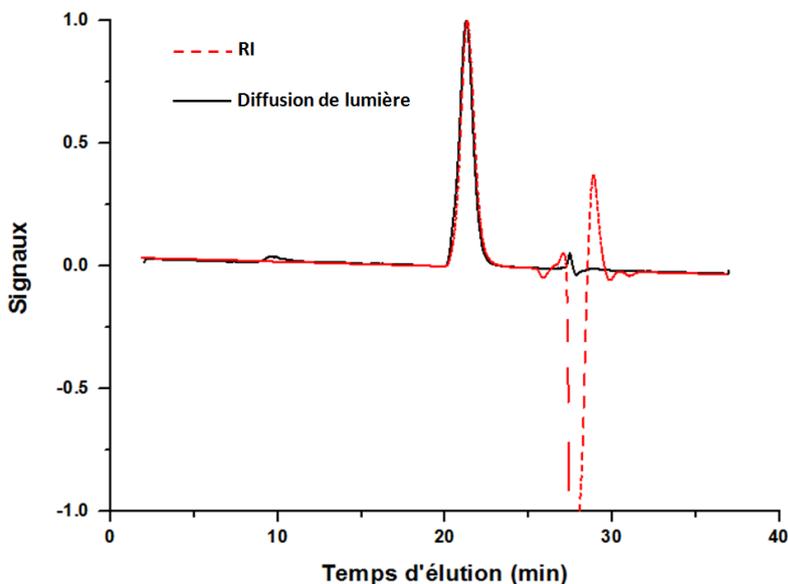


Figure 4-5 : Chromatogramme SEC-MALLS des greffons PHEA dans le THF

II.3 Synthèse des copolymères greffés par chimie « click »

Suite à la présentation de l'obtention des greffons PHEA- N_3 avec l'amorceur azido-fonctionnalisé par SET-LRP, nous allons à présent décrire la synthèse de copolymères greffés de la série 2 par chimie « click ».

II.3.1. Synthèse des copolymères greffés avec des greffons PHEA-N₃

La synthèse des copolymères de série 2, composés **17-19**, a été réalisée par chimie « click » entre le PUI « clickable », composé **6**, et les greffons PHEA-N₃ en utilisant les mêmes conditions expérimentales que la synthèse des copolymères de la série 1 présentée dans le chapitre 2.

Nous avons initialement souhaité synthétiser une série de copolymères greffés avec un pourcentage de greffons incorporés variant de 0 à 100% par variation de la proportion de greffons introduits, afin de pouvoir mesurer l'influence de ces derniers sur les propriétés membranaires des matériaux en sorption et perméation de l'eau. Cependant, suite à une première expérience de greffage avec un nombre de greffons PHEA équivalent par fonction alcyne « clickable », noté $\epsilon q/\Xi$, égal à 1, résultant en un copolymère greffé avec un taux de greffage, TG, de 30% seulement, nous avons constaté que le greffage par chimie « click » du PUI « clickable » avec les greffons PHEA-N₃, n'est pas quantitative contrairement au greffage avec les greffons PMDEGMA-N₃ (cf. chapitre 2). Toutes choses étant égales par ailleurs, ce changement est donc lié à la structure des greffons PHEA-N₃ dont les fonctions hydroxyles permettent la formation de liaisons H intra et intermoléculaires responsables de cette faible réactivité.

Afin de tenter d'un copolymère avec un TG égal à 100%, deux expériences ont par la suite été effectuées avec $\epsilon q/\Xi$, égal à 3 et 10. Par l'analyse RMN ¹H, nous avons pu déterminer de taux de greffage pour les copolymères de ces deux expériences égaux à 58% et 67%, respectivement. Une limitation du taux de greffage a donc été révélée pour ces nouveaux greffons. Compte-tenu de la structure de ces copolymères et de tous les groupements fonctionnels présents, nous avons constaté que cette limitation est due aux nombreuses interactions par liaisons hydrogène entre les greffons polyols, PHEA, eux-mêmes et avec les différents groupes accepteurs de liaisons H (motifs urées, imides et éthers), ce qui réduit l'accessibilité des sites d'ancrage.

Malgré une limite au niveau du taux de greffage maximum atteint (67%), une série de trois copolymères greffés, PUI-g-30PHEA, PUI-g-58PHEA et PUI-g-67PHEA, a été préparés avec nombre de greffons intégrés différents.

II.3.2. Caractérisation des copolymères greffés avec des greffons PHEA-N₃

Les copolymères obtenus ont été caractérisés par spectroscopie RMN ¹H dans le DMSO-*d*₆ en comparaison avec les copolymères précurseur et « clickable » pour attribution de l'ensemble des signaux (Figure 4-6). Les caractérisations du copolymère greffé présenté ici à titre d'exemple, sont celles obtenues pour le copolymère greffé ayant le taux de greffage, TG, le plus élevé, PUI-g-67PHEA. Cette analyse a permis de vérifier les structures des copolymères greffés et de calculer le taux de greffage.

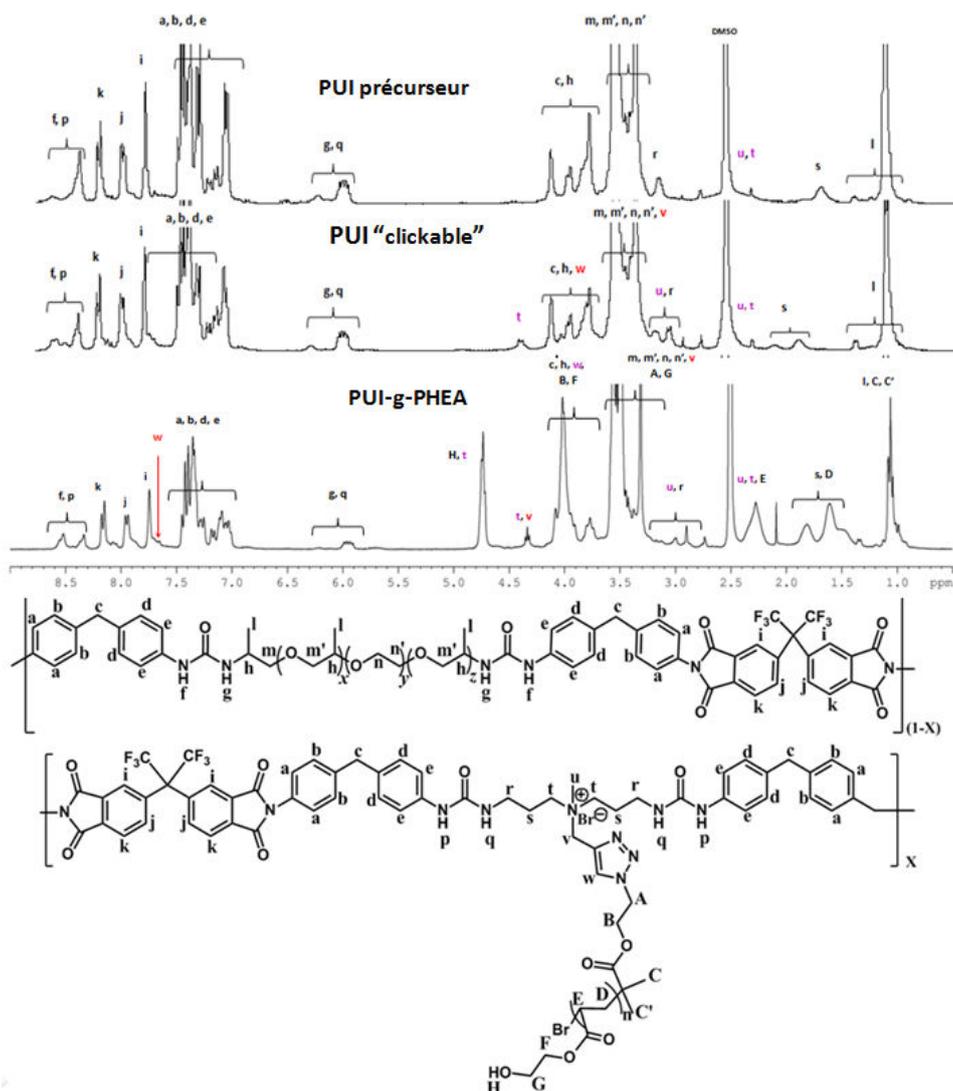


Figure 4-6 : Comparaison des spectres RMN ^1H dans le DMSO-d_6 entre le PUI précurseur, le PUI « clickable » et le PUI-g-67PHEA

Sur le spectre du copolymère greffé, nous nous intéressons plus particulièrement à deux zones : la première zone située vers 4,3 ppm où nous voyons l'apparition du signal correspondant aux protons v , c'est-à-dire du CH_2 voisin du cycle 1, 2, 3-triazole. En effet, avant cyclisation ces protons sont situés vers 3,5 ppm, sous le massif contenant majoritairement les protons appartenant à la JFAED600, et subissent un déplacement après l'addition 1,3 dipolaire. La seconde zone d'intérêt est celle située entre 7,5 et 8 ppm et correspond à la zone caractéristique d'apparition du proton appartenant au cycle triazole. Sur le spectre RMN ^1H , comme pour celui du copolymère de la première série greffé avec PMDEGMA, il n'est pas possible d'identifier clairement ce proton du cycle triazole et nous n'observons que les signaux correspondant aux protons i issus du 6-FDA. Une investigation en RMN 2D de type HSQC (figure 4-7) a été donc réalisée, ce que a permis de confirmer la formation du cycle 1, 2, 3-triazole par l'apparition d'une nouvelle tâche de corrélation à 7,7 ppm (encadrée en rouge dans la figure 4-7) qui correspond au proton w unique du cycle formé. Par ailleurs, pour l'ensemble des

copolymères greffés appartenant à cette série, nous avons retrouvé cette tâche de corrélation caractéristique.

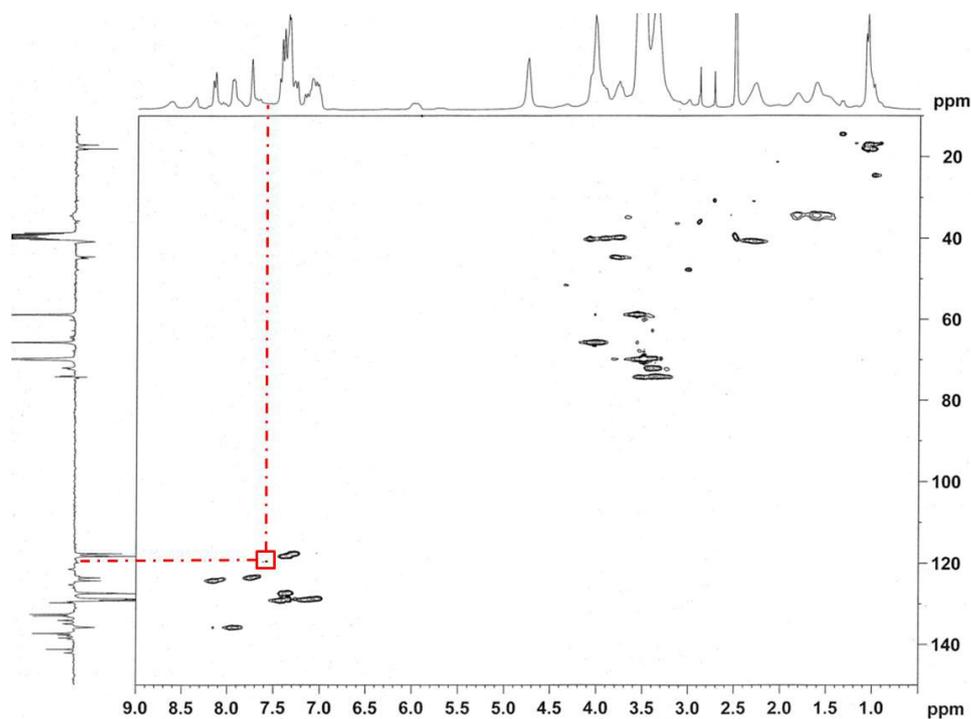


Figure 4-7 : Le spectre de RMN 2D HMQC du copolymère greffé PUI-g-58PHEA

Après avoir précisé l'attribution des signaux de chaque échantillon, le taux de greffage TG a été déterminé. Ce taux a été calculé par rapport du massif correspondant aux OH issus des greffons PHEA (protons H). En effet, ce massif bien isolé correspond à une aire facile à déterminer et d'importance suffisante pour minimiser l'erreur relative. Par ailleurs, nous avons vérifié la cohérence de l'intégration de ces protons pour les greffons purs PHEA qui ne subissent pas d'échange protonique significatif. Afin de faciliter la lecture du manuscrit et la compréhension des calculs suivants, la figure 4-8 rappelle l'indexation des protons des copolymères greffés.

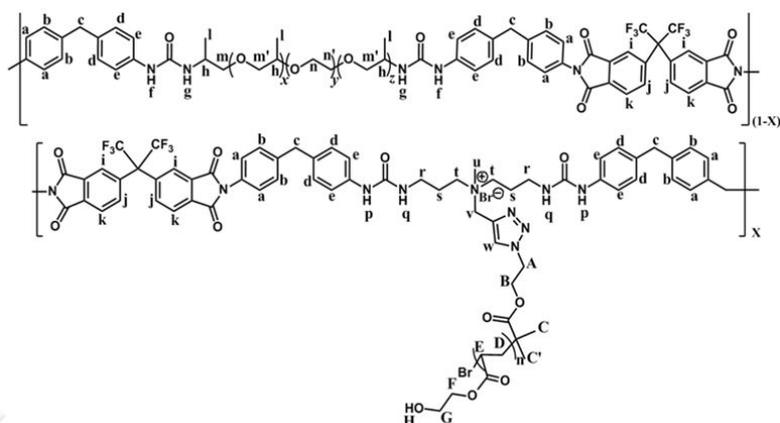


Figure 4-8 : La structure des copolymères greffés et l'indexation des protons correspondants

De la même manière que pour l'analyse des copolymères greffés de la première série afin de minimiser les erreurs pour des spectres complexes, nous avons tout d'abord calculé la valeur d'une UA égale à 0,74 à partir de l'aire du massif des protons aromatiques issus du motif MDI d'après l'équation 4-3.

$$UA = \frac{\text{Nombre théorique des protons } a,b,d \text{ et } e}{\text{Intégration expérimentale des protons } a,b,d \text{ et } e} = \frac{16}{21,6617} = 0,74 \quad (4-3)$$

Finalement, le taux de greffage TG peut être ensuite déterminé à l'aide de l'intégration du pic des protons H appartenant aux greffons PHEAs incorporés en résolvant l'équation 4-4 suivante :

$$X_n \times TG \times TF \times X = \text{Intégration des protons } H \times UA = 6,9052 \times 0,74 = 0,67 \quad (4-4)$$

Avec X_n , degré de polymérisation moyen en nombre des greffons PHEA, égal à 38 déterminé par SEC-MALLS ; TF, taux de fonctionnalisation du PUI « clickable », égal à 62% calculé à partir du spectre RMN ^1H (cf. chapitre 2) ; X, stœchiométrie du monomère contenant le site d'ancrage égale à 0,3, selon l'analyse du spectre RMN ^1H . Ainsi, le TG calculé est égal à 67%.

II.4 Conclusion partielle

Pour résumer, cette partie des études, en nous appuyant sur la stratégie de synthèse précédente pour la préparation des copolymères PUIs greffés de la série 1 avec des greffons PMDEGMA azido-fonctionnalisés, nous avons pu synthétiser et caractériser une seconde série de copolymères greffés en utilisant d'autres greffons poly(hydroxyéthyl acrylate) (PHEA) azido-fonctionnalisés.

Les nouveaux greffons « clickables » ont été préparés par *Single Electron Transfer Living Radical Polymerization* (SET-LRP) en utilisant le même amorceur azido-fonctionnalisé que pour la préparation des greffons PMDEGMA- N_3 . Les nouveaux greffons ont été caractérisés par spectroscopie RMN, qui a permis également de calculer le taux de conversion correspondant (96%). La masse molaire moyenne en nombre (M_n) et la polydispersité (Đ) des greffons PHEA ont été déterminées par SEC-MALLS ($M_n = 4620 \text{ g/mol}$, $\text{Đ} = 1,02$).

Enfin, ces oligomères PHEA-N₃ ont été greffés sur le PUI « clickable » par la réaction de chimie « click » CuAAC dans les mêmes conditions que pour la synthèse des copolymères greffés de la série 1. En faisant varier la quantité des greffons mises en jeu dans le milieu réactionnel, une série de trois copolymères greffés a été obtenue avec différents taux de greffage (30%, 58% et 67%) calculés à partir des spectres RMN ¹H.

Ces copolymères greffés et leur précurseur PUI ont été ensuite utilisés pour la préparation des matériaux membranaires. Les études de leurs propriétés de transport d'eau vont être présentées dans la suite de ce chapitre.

III. Elaboration des matériaux membranaires

III.1 Pour les études de sorption dans l'eau liquide

La préparation des membranes utilisées lors des expériences de sorption a été réalisée par la méthode de *solvent-casting*, comme décrite dans le chapitre 3. Le polymère est d'abord dissous dans de la DMF (pure pour synthèse) à une concentration en polymère de 5% m/v. Après filtration sur de la fibre de verre, la solution est coulée sur un moule en PTFE. Une fois que la DMF est évaporée à 40 °C pendant 48h, la membrane est enlevée délicatement du moule puis séchée sous vide à 60 °C pendant 12 h. L'épaisseur de ces membranes de sorption se situe autour de 350 µm.

III.2 Pour les études de sorption de vapeur d'eau et de perméabilité par pervaporation

Les membranes de pervaporation ont été préparées suivant la méthode de *solvent-casting* à partir de 20 mL de solutions de polymère plus diluées (2,5% m/v) que pour les membranes de sorption sur un support en PTFE de diamètre de 9 cm afin d'obtenir des membranes plus minces et donc plus perméables. L'épaisseur des membranes de pervaporation se situait entre 60 à 70 µm avec un écart maximal entre deux points de mesure de 6 µm, correspondant à une régularité de l'épaisseur des matériaux assurant une bonne interprétation des résultats expérimentaux. Grâce à leur bonne affinité pour l'eau, les copolymères de la série 2 sont restés souples et flexibles dans l'eau. Par conséquent, le préconditionnement comme décrit dans le chapitre 3 pour la pervaporation du mélange azéotrope EtOH/ETBE n'était pas nécessaire.

IV. Caractérisation des propriétés physicochimiques des matériaux

Les propriétés thermiques, en particulier la température de transition vitreuse (T_g), des matériaux de la série II ont été caractérisées par la méthode MDSC en suivant le protocole décrit dans le chapitre 2. Les thermogrammes présentés correspondent à l'augmentation de température durant le

second cycle de chauffe (Figure 4-9) pour permettre une comparaison avec une même histoire thermique.

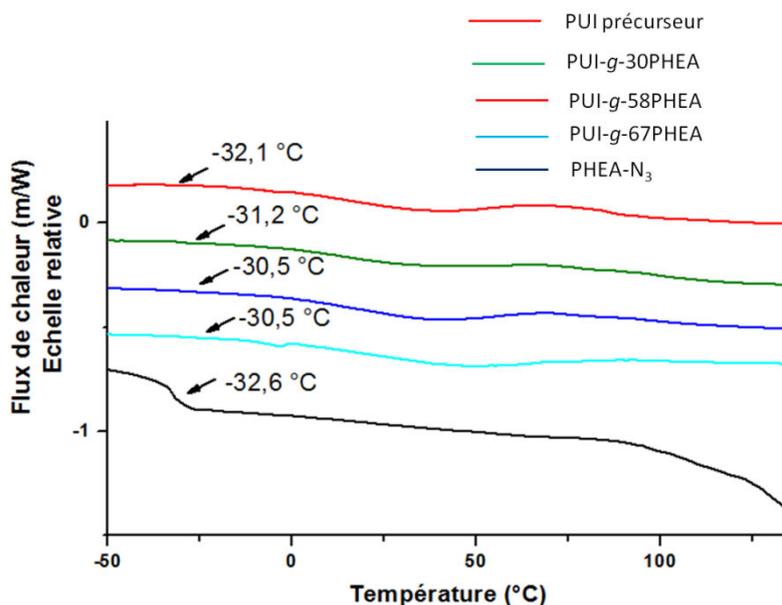


Figure 4-9 : Les thermogrammes des copolymères greffés, leur précurseur et les greffons PHEA-N₃ obtenus par MDSC

Les thermogrammes obtenus (Figure 4-9) montrent que les copolymères greffés de la série 2 présentent les mêmes comportements thermiques que ceux de la première série : 1) absence de zone cristalline ; 2) une seule T_g pour la fraction souple. Contrairement aux résultats obtenus par les copolymères de la série I, l'incorporation des greffons PHEA-N₃ n'a pas significativement influencé la T_g des copolymères greffés par rapport au PUI précurseur. Ceci est dû à la T_g des greffons PHEA qui est très proche de celle des blocs souples du PUI précurseur.

Ainsi, il est très probable que les copolymères greffés avec les greffons PHEA-N₃ possèdent la même morphologie que les copolymères de la série 1, et qu'il s'agit de copolymères non-cristallins avec un parfait mélange des fractions souples et des blocs rigides. L'incorporation des greffons PHEA augmente ainsi le volume libre alors que la dispersion des blocs rigides dans la fraction souple maintient une tortuosité élevée dans ces matériaux. Une confirmation de l'absence de séparation de phases pourrait à l'avenir être obtenue par des expériences de Synchrotron SAXS, comme pour la première série de copolymères greffés.

V. Etude expérimentale des propriétés de sorption des copolymères greffés PUI-g-PHEA dans l'eau pure liquide et dans la vapeur d'eau à activité variable

Après la discussion sur la synthèse, la caractérisation structurale et l'analyse morphologique des matériaux copolymères de la série 2, nous allons à présent décrire leurs propriétés pour le transport de l'eau. D'après le modèle de sorption-diffusion décrit dans le Chapitre 3, cette partie commence par

les études expérimentales des propriétés de sorption d'eau, qui serviront de base pour la modélisation de ce phénomène dans ces copolymères greffés, puis les études de leurs propriétés de perméation de l'eau seront ensuite présentées.

V.1 Introduction sur la sorption de l'eau dans polymères

La sorption, d'après *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, est le processus par lequel une substance est adsorbée ou absorbée sur ou dans une autre substance (adsorbant ou absorbant). Elle se produit lorsque des molécules de gaz, vapeur ou de liquide sont mises en contact avec un matériau solide. Le terme adsorption est utilisé lorsque la substance (soluté) adhère sur la surface du matériau solide. Le terme absorption, quant à lui, est utilisé pour décrire le fait que la substance pénètre totalement dans le volume du matériau absorbant. La désorption est l'inverse de la sorption, c'est-à-dire que les molécules ab/adsorbées quittent le matériau solide.

Le phénomène de sorption de l'eau dans les matériaux polymères est un sujet de recherche actif qui concerne plusieurs domaines d'application de ces matériaux, tels que des systèmes de délivrance de médicament [56-58], de séparation membranaire [59-65], de libération contrôlée d'engrais [66-69], les piles à combustible [70-74], les matériaux imperrespirants [75, 76] et le traitement de l'eau [77-80], puisque la teneur en eau dans les matériaux correspondant détermine en partie les propriétés de ces polymères dans les conditions de travail. Par exemple, une sorption d'eau trop importante a été reliée avec la dégradation de propriétés mécaniques [81, 82] ou un vieillissement chimique des matériaux par dégradation hydrolytique de certains fonctions hydrolysables des polymères [83-96].

L'eau est également reconnue comme un facteur de vieillissement physique de matériaux polymères et peut retentir sur les propriétés structurales. En effet, l'eau pénétrée dans la phase amorphe peut modifier l'interphase de phase amorphe et phase cristalline par la création de contraintes et de microcavités [83]. Une diminution de la température de cristallisation peut également avoir lieu à cause de la sorption d'eau [97, 98]. De plus, l'eau pourrait détruire ou diminuer la phase cristalline pour les polymères solubles [99] et ceux qui absorbent une grande quantité d'eau, par exemple le Nafion® [100]. Ceci a été prouvé par WAXS [99] et spectroscopie IR [100]. La sorption d'eau peut encore entraîner la variation de volume libre observée par spectroscopie temporelle d'annihilation des positons (PALS) [101-103].

L'eau absorbée, étant un plastifiant de la plupart des polymères, augmente généralement la mobilité des chaînes, ce qui se caractérise par la diminution de la T_g [84, 86, 97, 98, 101, 104-109]. La densité d'un polymère est aussi affectée par l'eau absorbée, car elle dépend de son état hydratation. La prise en eau engendre en général un gonflement du polymère, et donc, un changement de son volume [110, 111]. Certaines relaxations mécaniques peuvent également être amplifiées par l'eau [112], mais aussi

les propriétés mécaniques telles que la contrainte à la rupture, l'élongation à la rupture ou le module d'élasticité peuvent être modifiés par la sorption d'eau [83, 84, 86, 107]. De la même manière, certaines relaxations diélectriques des polymères sont modifiées en fonction de la quantité d'eau absorbée par le polymère [113-115]. En fonction de leur teneur en eau, la conductivité des polymères varie également, ce qui fait l'objet d'applications industrielles, par exemple la sonde d'humidité [116, 117].

Par conséquent, la compréhension du phénomène de sorption d'eau s'avère important et indispensable. Les études expérimentales des propriétés de sorption des copolymères greffés PUI-g-PHEA comprennent deux parties : dans l'eau liquide correspondant à une activité d'eau égale à 1 ($a=1$) et dans la vapeur d'eau à activité variable comprise entre 0 et 0,9.

V.2 Les propriétés de sorption des copolymères greffés dans l'eau pure liquide ($a=1$)

Pour tous les copolymères synthétisés, il s'est avéré nécessaire, avant d'étudier leurs propriétés de sorption dans la vapeur d'eau, de déterminer leurs propriétés de sorption dans l'eau liquide. En effet, ces propriétés sont importantes car elles correspondent aux performances des membranes lors de la sorption d'eau à activité égale à 1, ce qui est impossible à obtenir dans les expériences de sorption de vapeur d'eau. Par ailleurs, ces expériences de sorption d'eau liquide sont généralement bien plus rapides que celles de sorption de vapeur d'eau et apportent déjà des indications importantes sur le comportement des copolymères PUI-g-PHEA et leur précurseur PUI dans l'eau.

En pratique, en suivant le protocole de mesure des propriétés de sorption dans le mélange azéotrope (EtOH/ETBE) décrit dans le chapitre 3, tous les matériaux dans la série II et leur précurseur, sauf le matériau intermédiaire PUI « *clickable* » de part sa faible tenue mécanique (*cf.* Ch.2-III), ont été étudiés dans les expériences de sorption dans l'eau liquide. Le gonflement global a été déterminé à partir de la prise de masse de la membrane gonflée à l'équilibre. Une masse identique pour chaque échantillon avant et après les expériences de sorption nous a permis de confirmer l'absence d'une éventuelle dissolution partielle des films et d'une extraction des composants du matériau durant les expériences de sorption. Le gonflement total, S , a été calculé à partir de l'équation 4-5 :

$$S = \frac{w_S - w_D}{w_D} \times 100\% \quad (4-5)$$

où w_D et w_S sont les masses de membrane avant et après les expériences de sorption.

Les résultats de mesure de gonflement global dans l'eau liquide par chaque membrane sont répertoriés dans le tableau 4-1 suivant :

Tableau V-1 : Résultats des mesures de sorption effectuées à 30°C sur les copolymères greffés PUI-g-PHEA et leur précurseur dans l'eau liquide

Copolymère	ω (%)	S (%)
PUI précurseur	32	9
PUI-g-30PHEA	41	12
PUI-g-58PHEA	50	15
PUI-g-67PHEA	53	17

ω : pourcentage massique total de la partie souple (blocs souples JFAED 600 et greffons souples PHEA) dans les copolymères; S : Pourcentage de gonflement global à l'équilibre

Sur la figure 4-10 sont reportés en fonction du pourcentage de la partie souple dans les copolymères, le gonflement global et la valeur de son logarithme népérien pour les différentes membranes.

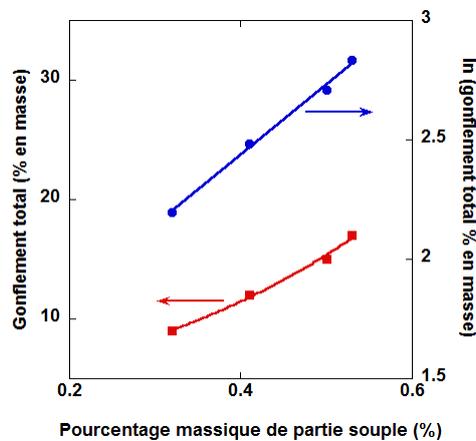


Figure 4-10 : Gonflement global et la valeur de son logarithme népérien en fonction de la fraction massique de la partie souple dans les copolymères greffés PUI-g-PHEA et leur précurseur pour l'eau liquide à 30°C

La figure 4-10 montre que le gonflement total augmente de manière exponentielle en fonction du pourcentage massique de la partie souple dans les copolymères greffés PUI-g-PHEA. Cette augmentation exponentielle de la prise de masse montre un effet plastifiant des greffons PHEA incorporés et est en bon accord avec d'autres résultats décrits dans la littérature pour des copolymères multi-blocs linéaires [118-122]. Ce type de variation exponentielle a par ailleurs été relevée à une séparation de phases très limitée ou inexistante dans ces matériaux et à la possibilité de formation d'agrégats de molécules d'eau au cours de la sorption. Afin de mettre en évidence de cette possible formation d'agrégats de molécule d'eau et de calculer la taille des agrégats pour les copolymères greffés PUI-g-PHEA, il est nécessaire d'étudier les propriétés de sorption dans la vapeur d'eau à activité variable, afin de pouvoir les décrire pour des modèles de sorption adaptés.

V.3 Les propriétés de sorption des copolymères greffés dans la vapeur d'eau à activité variable

Après la présentation des résultats de sorption dans l'eau liquide, nous allons à présent décrire les propriétés de sorption dans la vapeur d'eau à activité variable, selon des isothermes de sorption

décrivant le taux de gonflement à l'équilibre en fonction de l'humidité relative (HR) entre 0 et 95% pour une ou des températures données. Les isothermes de sorption sont des données très importantes, car elles caractérisent l'affinité d'un soluté pour un matériau polymère, et il existe de nombreux modèles théoriques ou semi-empiriques pour leur modélisation.

V.3.1. Détermination expérimentale des isothermes de sorption

La détermination expérimentale des isothermes de sorption a été réalisée au sein de l'équipe du Pr. Sophie Didierjean du Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée dans le cadre d'une collaboration.

Pour cela, les analyses ont été effectuées par la méthode gravimétrique en utilisant un appareil de mesure IGA *SORP* (Figure 4-11) sur des disques de polymère découpés dans les membranes de pervaporation correspondantes. Cette méthode consiste à placer un échantillon du produit dans une chambre de mesure maintenue à une température T et à une humidité relative HR donnée par un flux de gaz, après l'enregistrement de sa masse à l'état sec. La masse de l'échantillon sous flux de gaz humide est mesurée régulièrement jusqu'à ce que celle-ci atteigne l'état d'équilibre. En faisant la différence de sa masse humide et sèche, sa teneur en eau est déterminée. Cette mesure de prise de masse d'eau dans le polymère en fonction de l'humidité relative nous permet d'accéder aux isothermes de sorption de vapeur d'eau.

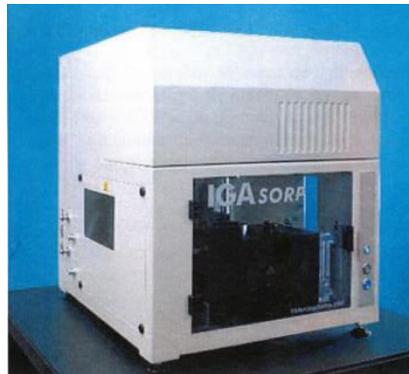


Figure 4-11 : Présentation de l'appareil de mesure IGA *SORP* pour les études des propriétés de sorption dans la vapeur d'eau à activité variable

L'appareil employé au cours de ces études se compose essentiellement d'une microbalance, d'une chambre de mesure, d'une sonde d'humidité et d'un réservoir d'eau (Figure 4-12).

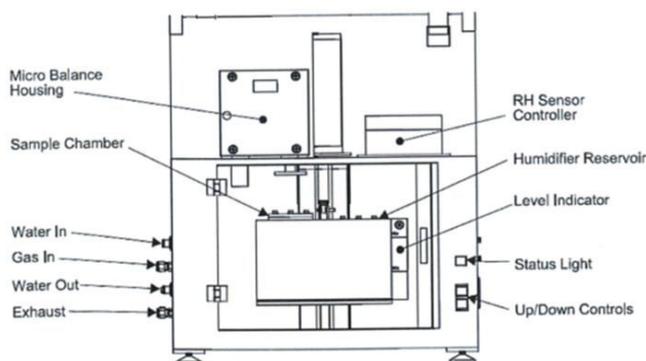


Figure 4-12 : Schéma de la configuration de l'appareil de mesure de sorption de vapeur d'eau à activité variable

La microbalance de cet appareil est ultrasensible permettant de mesurer de très faibles variations de masse (précision de détection de $0,2 \mu\text{g}$ pour une gamme de 200 mg). La température de la chambre de mesure est contrôlée à l'aide d'un bain thermostaté. La température de travail maximale est de $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Celle-ci est mesurée par une sonde en platine avec une précision de $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'humidité relative est mesurée par une sonde d'humidité placée dans la chambre de mesure proche de l'échantillon. La plage de mesure de cette sonde va de 0 à 95% avec une précision de $\pm 1\%$ pour les valeurs comprises entre $5-90\%$ et de $\pm 2\%$ pour celles entre $0-5\%$ et $90-95\%$. La régulation de l'humidité relative est de $\pm 0,1\%$. Le fournisseur assure que la vapeur ne se condense pas dans la plage d'HR de $20-80\%$ pour une température de travail comprise entre 5 à $40 \text{ }^\circ\text{C}$. L'étalonnage en humidité est réalisé à l'aide de différents sels générant une hygrométrie constante dans le système à la température considérée.

L'humidité relative de travail est générée par un mélange de gaz porteur sec et d'un gaz humide à 100% obtenu en passant dans un réservoir d'eau à une température donnée. Le gaz porteur utilisé est de l'azote de pureté $99,999\%$ avec un débit compris entre 100 à 500 mL/min .

Le logiciel de l'appareil permet de suivre l'évolution de tous les paramètres de mesure, tels que la température de l'échantillon, l'humidité relative (HR%), etc., ainsi qu'un pilotage automatique d'analyses. Durant ces études, les deux modes de travail ont été employés à savoir les modes CHART et SEQUENCE.

La méthode CHART permet de changer manuellement les paramètres de mesure à tout instant d'une analyse en cours. Elle est au moins initialement utilisée pour estimer le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre. La méthode SEQUENCE, quant à elle, est capable d'effectuer des isothermes de sorption en mode automatique du moment où la séquence de mesure est correctement programmée.

Il est à noter qu'au cours d'une expérience de sorption en mode SEQUENCE, le changement d'humidité relative a lieu lorsque la masse de l'échantillon a atteint 99% de la masse d'équilibre estimée par le logiciel. Le choix d'appliquer ce critère proposé par le fournisseur est lié au fait que les

polymères à étudier sont des élastomères hydrophiles ne cessant de gonfler dans un environnement à humidité constante. Par conséquent, il est difficile d'obtenir l'état d'équilibre à 100%. Afin d'assurer une reproductibilité de résultats et de limiter la durée de mesure, nous imposons 99% de la masse d'équilibre de l'échantillon pour chaque saut de HR. Les détails des paramètres de mesures et de la programmation de SEQUENCE sont indiqués dans le chapitre 5.

Après la présentation du système de mesure, nous allons maintenant décrire les résultats des isothermes de sorption à humidité relative variable après un rappel sur les différents types d'isothermes rencontrées pour des membranes denses.

V.3.2. Classification des isothermes de sorption

Les isothermes de sorption présentent différentes allures qui correspondent à différents mécanismes de sorption à l'état d'équilibre. Brunauer et *al.* ont proposé une classification des isothermes de sorption pour les matériaux poreux (Brunauer, Emmett et Teller, classification BET) [123, 124]. Cette dernière considère que la sorption à l'équilibre d'un matériau poreux évolue en fonction de l'activité du soluté à faible activité, selon des phénomènes d'adsorption (formation de multicouches) et de condensation capillaire. A forte activité du soluté, le comportement de sorption est décrit par une courbe de pression capillaire. Cette classification a été initialement établie pour des systèmes gaz / adsorbants minéraux avec des gaz ne possédant pas de moment dipolaire important [124]. Cependant, elle a été également adoptée par la suite sans modification majeure pour des systèmes impliquant des polymères, par exemple par Barrie dans un article de mise au point de référence [125], où les membranes de polymères sont considérées comme matériaux denses. Ainsi, selon la classification initiale BET, les isothermes de sorption peuvent se diviser en cinq types en général (Figure 4-13).

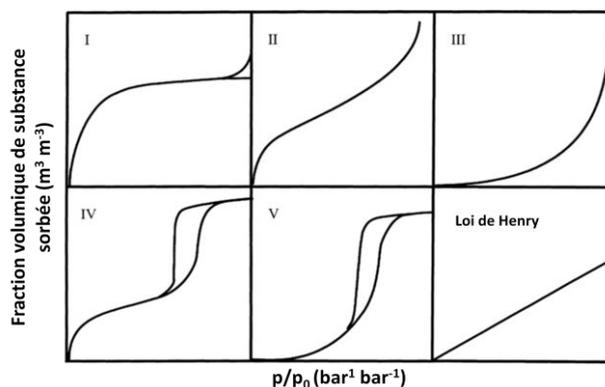


Figure 4-13 : les cinq types d'isothermes selon la classification initiale BET [124] et l'isotherme selon la loi de Henry

- **Type 1** : c'est le type associé de la sorption de Langmuir. La forme de l'isotherme est hyperbolique et la courbe approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme peut se

rencontrer dans le cas de la sorption de gaz dans des matériaux microporeux présentant de fortes interactions avec le gaz. Ce type d'isotherme ne s'applique généralement pas à la sorption de l'eau dans les polymères.

- Type 2 : c'est un isotherme sigmoïde avec un point d'inflexion. C'est le type le plus fréquent et selon Brunauer et *al.*, la première partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur infinie. Ce type d'isotherme est principalement rencontré dans des systèmes gaz / adsorbant minéraux macroporeux ou non-poreux, ou dans des systèmes eau / polymères vitreux hydrophiles, par exemple acétate de cellulose, poly(imide)s fonctionnalisés par des groupes sulfonyles pour des activités limitées ($a < 0,5$) [125-131].
- Type 3 : la concavité de ce type d'isotherme est tournée vers l'axe des ordonnées. La quantité de soluté adsorbée croît de façon importante jusqu'à ce que l'activité du soluté tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant. Ce type d'isotherme s'applique pour les systèmes d'adsorbants minéraux macroporeux ou non poreux, ou pour la sorption d'eau dans des polymères moyennement hydrophiles (éthylcellulose, etc.) [76, 126, 132-136]. La sorption d'alcool dans un polymère très hydrophobe (polydiméthyl siloxane) est également décrite par ce type d'isotherme [137].
- Type 4 : les isothermes de ce type sont semblables à ceux de type 2 mais la quantité adsorbée atteint un palier pour les très fortes valeurs d'activité du soluté. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire. Selon la classification BET, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités.
- Type 5 : les isothermes de ce type sont semblables à celles du type 3 pour les faibles activités du soluté. A forte activité, il existe une ressemblance avec les isothermes de type 4 due à l'adsorption en multicouches d'épaisseur définie et à la condensation capillaire.

Mis à part ces 5 types d'isothermes décrites dans la classification BET, un autre type d'isothermes linéaires respectant la loi de Henry a été identifié (Figure 4-13). Ce type d'isotherme se rencontre dans les cas de sorption avec peu d'affinité entre les molécules absorbées et des polymères. En effet, la loi de Henry décrit une dissolution parfaite des molécules de solutés dans les adsorbants polymères, ce qui correspond à une très faible interaction entre eux. Les exemples pour ce type d'isothermes linéaires sont très rares dans la littérature [138-140].

Après ce rappel des différents types d'isothermes dans la littérature, nous allons décrire les isothermes expérimentales pour la sorption de l'eau dans les copolymères greffés PUI-g-PHEA et leur précurseur et les comparer avec les résultats de la littérature.

V.3.3. Résultats et discussions

Nous avons réalisé les expériences de sorption dans la vapeur d'eau à activité variable à 30 °C pour chaque échantillon. Ces isothermes ont été enregistrées par l'appareil en mode SEQUENCE (Figure 4-14).

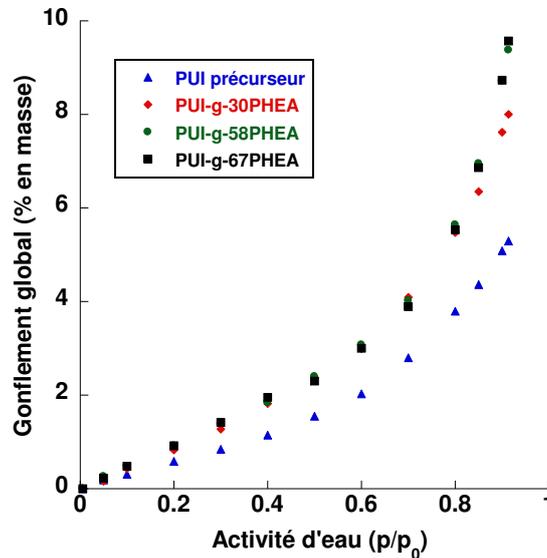


Figure 4-14 : Isothermes de sorption des copolymères greffés et leur précurseur à 30 °C

Dans la figure 4-14, les isothermes ont été limitées dans la plage d'humidité relative de 0 à 90% en raison de l'absence de fiabilité des résultats pour des HR > 90%. Par ailleurs, pour ce type de mesure, il est impossible d'obtenir le gonflement global à l'équilibre à HR 100%, correspondant à l'eau liquide et qui a été mesurée par ailleurs. De plus, pour les polymères étudiés dans cette thèse, qui sont des élastomères, l'état à l'équilibre a été très difficile à atteindre à une humidité relative constante. Cette difficulté était généralement amplifiée à une forte humidité relative ($\geq 90\%$). Ainsi, malgré une limitation à 99% de la masse de l'équilibre au lieu de 100% pour chaque saut d'HR, nous n'avons pas pu obtenir de valeurs au-delà de l'humidité relative à 91% selon les consignes imposées pour un saut d'HR. Selon la règle d'usage, pour avoir une isotherme complète (entre 0-100% d'HR), nous avons donc complété l'isotherme de sorption de la vapeur d'eau enregistrée par l'appareil (0-91% d'HR) avec le point de gonflement global à l'équilibre obtenu dans l'eau liquide correspondant à une activité égale à 1 (100% d'HR) (Figure 4-15).

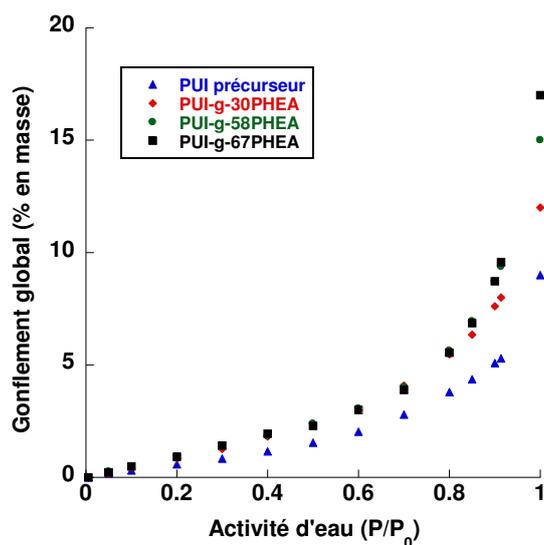


Figure 4-15 : Isothermes de sorption d'eau des copolymères PUI-g-PHEA et leur précurseur pour des activités variant entre 0 et 1 à 30 °C

Dans la figure 4-15, nous remarquons que l'ajout du point de gonflement global obtenu dans l'eau liquide ne change pas la forme des isothermes initiales, ce qui montre la cohérence globale des différentes valeurs de sorption obtenues. De plus, cette opération nous a permis d'avoir des informations sur la tendance des isothermes de sorption entre 90-100% HR, qui correspond à un domaine d'activité très important pour les éventuels phénomènes d'agrégation.

Par ailleurs, nous observons que les isothermes des copolymères greffés étudiés ont une forme correspondant au type III de la classification BET, ce qui révèle deux modes de sorption d'eau dans les polymères : HR < 60%, le gonflement global varie linéairement respectant la loi de Henry ; à forte HR ($\geq 60\%$), le gonflement global croît très rapidement, probablement dû à la formation d'agrégats de molécules d'eau [141]. Ce type de comportement non-linéaire a été décrit pour la sorption de vapeur d'eau par des polymères apparentés comme des poly(uréthane)s avec des blocs souples de type polyéthers, par exemple poly(éthylène oxyde)s, poly(propylène oxyde)s ou poly(tétraméthylène oxyde)s, etc. [76, 119, 141-149].

V.4 Conclusion partielle

Nous avons réalisé les études des propriétés de sorption des copolymères greffés : PUI-g-30PHEA, PUI-g-58PHEA, et PUI-g-67PHEA, et de leur précurseur PUI dans l'eau liquide par simple immersion et dans la vapeur d'eau à activité variable par l'appareil IGA *SORP* à 30°C.

Les études des propriétés de sorption dans l'eau liquide a d'abord montré l'effet plastifiant des greffons incorporés sur les matériaux, qui est responsable de l'augmentation du gonflement global des copolymères greffés. Et l'influence de cet effet, qui dépend du taux de greffage, a pu être précisée par l'étude de la sorption dans la vapeur d'eau à activité variable. Ces études ont par ailleurs indiqué une

possibilité de formation d'agrégats de molécules d'eau au cours de la sorption en raison de la très forte augmentation du gonflement observée pour les activités comprises entre 0,9 et 1.

Les isothermes obtenues sont en accord avec celles décrites dans la littérature pour des matériaux polymères apparentés. Ces isothermes sont du type III de la classification BET, ce qui révèle que la sorption dans les matériaux étudiés opère selon deux modes : à faible humidité relative (HR) ($< 60\%$) une augmentation de gonflement linéaire suivant la loi de Henry et à forte HR ($\geq 60\%$) une croissance de prise de masse accélérée très probablement à cause de la formation d'agrégats de molécules d'eau à forte humidité relative.

Par la suite, nous allons proposer un modèle permettant de décrire les comportements de sorption des matériaux PUI-g-PHEA, et de mettre en évidence la formation d'agrégats de molécules d'eau à partir des résultats expérimentaux.

VI. Modélisation des propriétés de sorption d'eau dans les copolymères greffés PUI-g-PHEA

VI.1 Introduction

Après avoir obtenu les isothermes expérimentales, nous voudrions, à ce stade, sélectionner un ou plusieurs modèles mathématiques parmi ceux décrits dans la littérature, permettant de décrire et de prévoir les comportements de sorption des copolymères étudiés. Ensuite, nous allons utiliser le ou les modèles choisis pour analyser le phénomène de sorption sur la base de relations propriétés / structure et la mise en évidence de la formation d'agrégats de molécules d'eau.

Dans la littérature, il existe plusieurs modèles mathématiques pour la modélisation d'isothermes de sorption de type 3. De manière générale, ces modèles peuvent être divisés en deux catégories différentes : les modèles de réseau, par exemple le modèle Flory-Huggins, le modèle Koningsveld et Kleintjens et le modèle *Engaged Species Induced Clustering* (ENSIC), etc. et les modèles d'adsorption, par exemple le modèle Brunauer Emmet Teller (BET) et le modèle Guggenheim Anderson Boer (GAB), etc..

Nous allons par la suite présenter la modélisation de la sorption d'eau dans les matériaux polymères étudiés en utilisant différents modèles et discuter de leur pertinence pour interpréter les mécanismes de sorption. Tous les calculs et modélisations de cette partie ont été effectués par le logiciel KaleidaGraph, qui permet de réaliser l'optimisation des paramètres des différents modèles de façon simple.

VI.2 Modélisation selon des modèles de réseaux

Les modèles de réseaux, établis selon la théorie de dissolution [126], offre une vision macroscopique pour la sorption. Plusieurs modèles ont été établis à la base de cette théorie en supposant une dissolution homogène de molécules de solutés dans des réseaux de polymères. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à trois modèles de réseau qui ont déjà été testés pour la sorption de molécules organiques avec des polymères PUIs apparentés au PUI précurseur étudié [82, 146, 148, 150, 151] : le modèle Flory-Huggins, le modèle Koningsveld et Kleintjens et le modèle *Engaged Species Induced Clustering* (ENSIC).

VI.2.1. Modélisation selon le modèle Flory-Huggins

Le modèle Flory-Huggins a initialement été proposé par Flory [152] dans la discussion de l'entropie de mélange de petites molécules et de polymères pour les systèmes sans interaction forte. Sur la base d'une représentation de ces systèmes, selon un réseau dont la maille élémentaire est un cube avec un volume égal à celui d'une molécule de soluté, Huggins [153] et Flory [154] ont établie l'équation de Flory-Huggins suivante à partir d'une analyse thermodynamique statistique des différentes conformations possibles :

$$\ln a = \ln \phi_s + (1 - \phi_s) + \chi(1 - \phi_s)^2 \quad (4-6)$$

Dans l'équation 4-6 : a , activité de soluté ; ϕ_s , fraction volumique de soluté dans le polymère ; χ , constante d'interaction de Flory-Huggins. Ce dernier paramètre rend compte de la compatibilité d'un soluté pour un polymère : plus sa valeur est importante, moins d'affinité il y a entre un soluté et un polymère [154-157].

Ce modèle est généralement bien adapté à des systèmes soluté-polymère sans interactions spécifique [156-168], notamment à des matériaux élastomères dans le cas de la sorption de composés apolaires (hydrocarbure, solvant chloré, etc.) [159, 169, 170]. Perrin et *al.* [162] ont par ailleurs montré pour les isothermes de type 3 de sorption d'eau par l'acétate cellulose (polymère hydrophile) un bon accord pour d'activités d'eau faibles et moyennes ($a < 0,7$).

Bien que ce modèle ait été très rarement décrit dans la littérature pour la sorption d'eau par des polymères hydrophiles, il reste un modèle précurseur important pour décrire la sorption et nous l'avion donc testé. Dans la suite, nous allons exposer le calcul pour le PUI précurseur à titre d'exemple.

Les fractions volumiques de soluté (ϕ_s) ont d'abord été calculées en utilisant l'équation 4-7 à partir des valeurs de gonflement global à l'équilibre à chaque activité (S) :

$$\phi_s = \frac{1}{1 + \frac{100}{S} \times \frac{\rho_s}{\rho_p}} \quad (4-7)$$

ρ_s est la masse volumique de l'eau, égale à 1 g/cm³ ; ρ_p est la masse volumique du polymère à l'état sec déterminée par pycnométrie à gaz hélium à 20 °C. Les valeurs de ρ_p pour chaque polymère étudié sont listées dans le tableau 4-2.

Tableau 4-2 : Valeurs de masse volumique des copolymères PUI-g-PHEA et de leur précurseur par pycnométrie à gaz hélium à 20 °C

Polymère	PUI Précurseur	PUI-g-30PHEA	PUI-g-58PHEA	PUI-g-67PHEA
ρ_p (g/cm ³)	1,331	1,317	1,337	1,342

Afin d'effectuer cette modélisation, nous avons besoin de connaître la valeur du paramètre de Flory-Huggins χ . Ce dernier est considéré constant pour toutes activités dans le modèle de Flory-Huggins. Pour cette raison, nous avons calculé le χ pour l'eau liquide correspondant à une activité d'eau égale à 1, c'est-à-dire à $\ln a$ égale à 0. L'équation 4-6 a donc été transformée en l'équation 4-8, qui permet le calcul de χ correspondant :

$$\chi = -\frac{\ln \phi_s + (1 - \phi_s)}{(1 - \phi_s)^2} \quad (4-8)$$

Pour le PUI précurseur, en prenant la valeur de ϕ_s à activité égale à 1, une valeur de 1,68 a été calculée pour $\chi_{a=1}$. Avec cette valeur de χ , le calcul de l'isotherme de sorption pour PUI précurseur selon le modèle Flory-Huggins a été effectué (Figure 4-16).

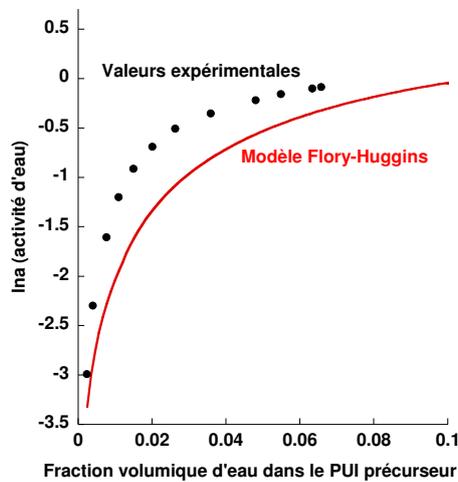


Figure 4-16 : Valeurs de sorption d'eau expérimentales et la courbe calculée selon le modèle de Flory-Huggins pour le PUI précurseur

Dans la figure 4-16, nous remarquons que l'écart entre les valeurs expérimentales et la courbe calculée est très importante. Le modèle Flory-Huggins ne peut donc pas satisfaire la modélisation d'isothermes de sorption d'eau pour les polymères étudiés dans cette thèse.

La raison de cet échec peut être attribuée à une hypothèse fondamentale de ce modèle que nous avons appliquée au cours du calcul. Il s'agit de considérer que le paramètre de Flory-Huggins est constant

pour toutes les activités. Cependant, dans la littérature, plusieurs auteurs ont indiqué que ce facteur peut être dépendant de la concentration de soluté dans des polymères [150, 156, 159, 170, 171]. Il est en général plus important à faibles activités et il diminue vers les fortes activités, ce qui indique que la sorption devient plus en plus énergétiquement favorable [170].

Ainsi, un modèle qui prend en compte des variations spécifiques du paramètre de Flory-Huggins devrait être plus adapté à la modélisation d'isothermes de sorption pour les polymères étudiés. Dans cet objectif, plusieurs variantes du modèle de Flory-Huggins ont été proposées pour améliorer l'application du modèle de Flory-Huggins classique. Une de ces variantes, modèle théorique de Koningsveld et Kleintjens, dont l'application a été décrite avec succès pour la modélisation de sorption de solvants organiques par des PUIs apparentés [150], a été sélectionné comme deuxième modèle de réseau à tester pour les polymères étudiés dans cette thèse.

VI.2.2. Modélisation selon le modèle théorique de Koningsveld et Kleintjens

Ce modèle (KK) a initialement été proposé par Koningsveld et Kleintjens dans les années 70 [172]. Il a été établi par modification du modèle de Flory-Huggins classique en corrigeant le terme enthalpique, pour prendre en compte la variation de χ par une équation avec trois paramètres. Ce nouveau modèle permet, au moins théoriquement, une description complète des phénomènes physico-chimiques importants dans les processus de sorption (4-9) :

$$\chi = \alpha + \frac{(1-\gamma)}{(1-\gamma\phi_s)^2} \beta \quad (4-9)$$

Dans l'équation 4-9, le paramètre α est un facteur de correction entropique et celui de β peut être associé avec l'affinité du soluté pour le polymère par l'équation 4-10 :

$$\beta = (z - 2)(\Delta G/RT) \quad (4-10)$$

Le ΔG correspond à la différence d'enthalpie libre entre deux sites de matrices différentes (polymère / soluté).

Le troisième paramètre γ peut être relié au nombre de coordination du réseau z (4-11) :

$$\gamma = 2 \left(1 - \frac{1}{l_n}\right) \frac{1}{z} \quad (4-11)$$

Dans l'équation 4-11, l_n est le nombre moyen de segments dans les chaînes polymères. Comme pour des macromolécules $l_n \gg 1$, le γ peut être approximativement simplifié à $2/z$. La valeur de z est normalement considérée comme 10 [150, 173], donc la valeur de γ est égale à 0,2.

Le modèle KK conduit ainsi à l'équation 4-12 :

$$\ln a = \ln \phi_s + (1 - \phi_s) + \left[\alpha + \frac{0,8}{(1-0,2\phi_s)^2} \beta \right] (1 - \phi_s)^2 \quad (4-12)$$

Ce modèle a été appliqué avec succès pour différents systèmes très différents, pouvant impliquer de fortes interactions entre polymère et solvant :

- Le système cyclohexane / polystyrène [172]
- Les systèmes avec du polydiméthylsiloxane et différents solvants, de celui le plus apolaire, benzène, à ceux plus polaires, comme le butanol, ou le méthanol, etc. [159]
- Les systèmes avec des polymères apparentés au PUI précurseur étudié avec différents solvants : EtOH, ETBE et acétate d'éthyle [150]
- Le système eau / poly (N-isopropylacrylamide) réticulé [174]

Encouragé par les travaux antérieurs de notre équipe sur des polymères apparentés et le dernier résultat de Poschlad sur l'application du modèle KK pour un système avec fortes interactions, le modèle KK a été évalué pour nos systèmes. Le calcul de l'isotherme de sorption pour le PUI précurseur selon l'équation 4-12 avec la valeur de χ corrigée par le modèle KK est montré dans la figure 4-17, pour des valeurs optimisées des paramètres $\alpha = 1$ et $\beta = 0,1$ par régression non-linéaire multiparamètre :

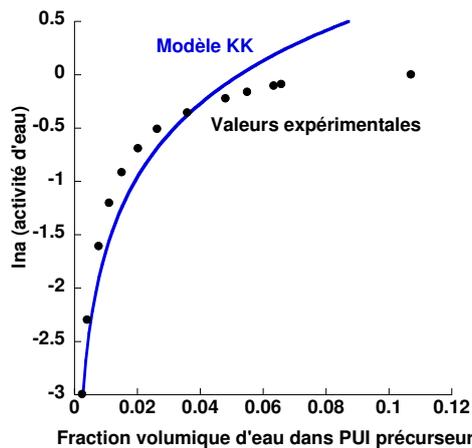


Figure 4-17 : Valeurs de sorption d'eau expérimentales et la courbe calculée selon le modèle théorique Koningsveld et Kleintjens pour le PUI précurseur

Dans la figure 4-17, nous observons également que la courbe calculée présente une déviation importante des valeurs expérimentales même si cette déviation est plus faible qu'avec la théorie de Flory-Huggins. Nous avons ainsi constaté que le modèle Koningsveld et Kleintjens n'est pas capable non plus de modéliser les isothermes de sorption d'eau pour les polymères étudiés.

L'échec des deux modèles de réseau basés sur la théorie Flory-Huggins est probablement lié à la difficulté de description de l'évolution du paramètre de Flory-Huggins χ à cause d'une très forte interaction entre l'eau et les polymères étudiés. En effet, plus l'affinité entre soluté et polymère est

élevée, plus la prédiction de l'évolution du χ est difficile, car la forte interaction entre le polymère et les molécules absorbées rend les phénomènes de sorption beaucoup plus complexes [150, 159].

Par conséquent, le modèle thermodynamique de Flory-Huggins et sa variante principale (modèle KK) ne sont pas adaptés pour les polymères étudiés dans cette thèse. Nous allons présenter une troisième tentative de modélisation avec un autre type de modèle établi selon une théorie de réseau, le modèle *Engaged Species Induced Clustering* (ENSIC).

VI.2.3. Modèle Engaged Species Induced Clustering (ENSIC)

Le modèle *Engaged Species Induced Clustering* (ENSIC) a été initialement proposé par Favre et al. [175]. Ce modèle, contrairement au modèle thermodynamique de Flory-Huggins et ses dérivés, est un modèle mécanistique, qui considère le phénomène de sorption comme un processus mécanistique anisotropique [150]. L'avantage principal de ce modèle est d'être capable de décrire le phénomène de sorption pour des systèmes avec de fortes interactions soluté / absorbant, sans utiliser des équations complexes ou nombreuses variables [175]. D'après ce modèle, dans un système binaire polymère / solvant, l'insertion d'une molécule de solvant dans le réseau n'a lieu qu'à l'état condensé [175]. Les 2 paramètres clés sont : la probabilité de condensation du solvant sur un site polymère (k_p) et la probabilité de condensation du solvant sur une molécule de solvant déjà sorbée par le polymère (k_s). Selon la théorie de réseau pour un système binaire polymère / solvant considérant le même volume pour un site polymère de sorption et une molécule de solvant sorbée, et l'hypothèse des gaz parfaits [175], la relation suivante a été établie (4-13) :

$$\phi_s = \left(\frac{k_p}{k_s - k_p} \right) \left(\exp \left((k_s - k_p) a \right) - 1 \right) \quad (4-13)$$

avec ϕ_s , fraction volumique de solvant ; a, activité de solvant ; k_p et k_s , les paramètres clé du modèle ENSIC qui sont corrélés à l'affinité d'une molécule de solvant pour un site polymère et un site occupé par une molécule de solvant, respectivement.

Le modèle ENSIC a été appliqué pour plusieurs systèmes :

- gaz / adsorbant minéral [176]
- gaz / polymère vitreux [177]
- solvant organique / polymère hydrophobe [137]
- différents systèmes binaires avec forte interaction [175]
- solvants organiques / PUIs linéaires apparentés à ceux de la thèse [150]
- eau / poly (ester-uréthane) [151]

Pour les polymères étudiés dans cette thèse, les résultats de calculs d'isotherme de sorption selon le modèle ENSIC sont montrés dans la figure 4-18 :

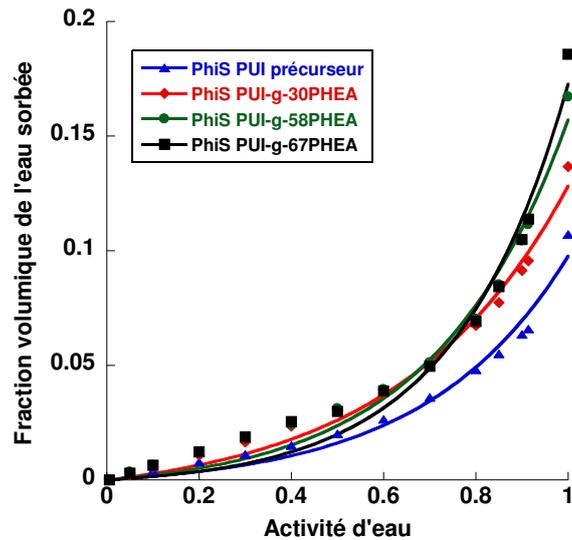


Figure 4-18 : Les isothermes de sorption expérimentales des polymères PUI-g-PHEA et PUI précurseur et les isothermes de sorption calculées selon le modèle ENSIC pour chaque polymère étudié

Les paramètres k_p et k_s obtenus par la modélisation ainsi que les différents indicateurs de qualité de la modélisation sont donnés dans le tableau 4-3 :

Tableau 4-3 : Les paramètres k_s et k_p et les indicateurs de qualité de la modélisation pour chaque polymère étudié selon le modèle ENSIC

Polymère	k_s	Erreur du k_s	k_p	Erreur du k_p ($\times 10^3$)	$\chi^2 (\times 10^4)$	R
PUI précurseur	3,25	0,32	0,013	2,69	2,85	0,9887
PUI-g-30PHEA	2,75	0,21	0,024	3,17	2,45	0,9946
PUI-g-58PHEA	3,47	0,28	0,018	3,28	5,24	0,9918
PUI-g-67PHEA	4,09	0,38	0,01	3,23	9,64	0,9869

Erreur : l'erreur relative calculée par le logiciel ; χ^2 : valeur de χ^2 pour un risque d'erreur de 5% ; R : coefficient de corrélation

A partir de la figure 4-18 et le tableau 4-3, nous observons que les courbes calculées selon le modèle ENSIC passent bien par les points expérimentaux correspondant avec des coefficients de corrélation proches de 1, des erreurs très faibles et des valeurs de χ^2 très faibles pour un risque d'erreur de 5%. Le modèle ENSIC permet donc de décrire les isothermes de sorption pour les polymères étudiés dans cette thèse. L'application de ce modèle pour analyser la relation entre les phénomènes de sorption et la structure des polymères ainsi que pour mettre en évidence la formation d'agrégats d'eau sera présentées ultérieurement.

VI.3 Modélisation de la sorption selon des modèles d'adsorption

Après avoir testé les trois modèles de réseau choisis, nous nous intéressons dans cette partie à la modélisation selon deux modèles d'adsorption. Ces derniers ont été établis sur la base de la théorie de Langmuir. Cette théorie a initialement été proposée par Langmuir en 1918 [178] pour décrire l'adsorption d'un simple soluté sur une série de sites d'adsorption sur la surface d'un solide. Les hypothèses principales [179] de cette théorie initiale sont :

- La surface contenant des sites d'adsorption est parfaitement plate et homogène.
- Les molécules adsorbées sont immobiles.
- Tous les sites d'adsorption sont équivalents.
- L'adsorption est en mode monocouche
- Aucune interaction entre les sites d'adsorption et les molécules adsorbées.

Parmi les modèles d'adsorption dans la littérature, nous avons choisi deux modèles : Brunauer Emmet Teller (BET) et Guggenheim Anderson Boer (GAB) pour la modélisation de sorption des polymères étudiés dans cette thèse, car ces modèles ont déjà permis de décrire la sorption dans différents matériaux polymères.

VI.3.1. **Modèle Brunauer Emmet Teller (BET)**

Le modèle Brunauer Emmet Teller (BET) a initialement été proposé par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 [123]. Il a été obtenu par modification de la théorie de Langmuir en considérant que la sorption est en mode de multicouche avec une distribution aléatoire des sites de sorption, vacants ou occupés. Selon ce modèle, le nombre de couches adsorbé est infini et les paramètres pour la condensation des molécules de soluté dans la seconde couche ou les couches supérieures sont identiques par rapport aux ceux pour des molécules de soluté à l'état liquide. L'équation principale de ce modèle BET fait intervenir 2 paramètres C_m et C_{BET} :

$$\frac{a}{S(1-a)} = \frac{1}{C_m C_{BET}} + \frac{C_{BET}-1}{C_m C_{BET}} a \quad (4-14)$$

avec a , activité de soluté ; S , gonflement global à l'équilibre à une activité donnée ; C_m et C_{BET} sont les deux paramètres ajustables, teneur en molécules de soluté dans une monocouche absorbée et chaleur pure de la sorption, respectivement. La linéarisation de ce modèle conduit ainsi à une droite de $a/[S(1-a)]$ en fonction de l'activité du soluté, a , avec la pente et l'ordonnée à l'origine égale à $(C_{BET}-1)/(C_m C_{BET})$ et $(C_m C_{BET})^{-1}$, respectivement.

Le modèle BET est généralement considéré comme un modèle performant pour décrire la sorption des systèmes avec forte interaction soluté / adsorbant, par exemple des systèmes eau / polymères hydrophiles contenant des sites d'interactions spécifiques pour l'eau ou adsorbant [82]. Ainsi, nous avons constaté que ce modèle devrait s'adapter avec polymères étudiés contenant nombreux sites capables de former liaisons hydrogènes avec l'eau : fonctions urées et esters, des ammoniums

quaternaires (uniquement pour les copolymères greffés) et fonctions hydroxyles (uniquement pour les copolymères greffés).

Cependant, ce modèle présente généralement une limitation majeure en ne permettant qu'une modélisation dans le domaine des faibles activités du soluté, en général $a \leq 0,5$ [82, 125, 180-184]. Une modification du modèle BET proposée par Brunauer, Emmet et Teller [123] en considérant un nombre limité de couches absorbées égale à n a conduit à une équation avec trois paramètres (4-15) permettant généralement d'étendre fortement la plage d'application de ce modèle ($0 < a < 0,9$) [82, 185] :

$$S = \left(\frac{C_m C_{BET}}{1-a} \right) \left(\frac{1-(n+1)a^n + na^{n+1}}{1+(C_{BET}-1)a - C_{BET}a^{n+1}} \right) \quad (4-15)$$

Afin d'effectuer de façon rigoureuse la modélisation de sorption d'eau dans les polymères étudiés avec l'équation 4-15, nous avons besoin de déterminer les valeurs initiales pertinentes pour C_m et C_{BET} . Pour cela, une modélisation selon le modèle BET classique a été effectuée pour chaque polymère étudié à activité d'eau inférieure à 0,5 (Figure 4-19).

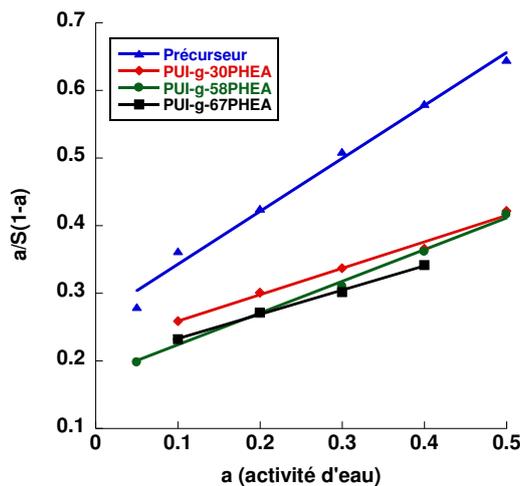


Figure 4-19 : Valeurs expérimentales de sorption d'eau et les droites calculées selon le modèle BET classique pour des activités $0 < a \leq 0,5$

Dans la figure 1-19, nous observons que les droites calculées selon le modèle BET classique passent généralement bien par les points expérimentaux, ce qui signifie que pour des activités de vapeur d'eau entre 0 et 0,5, le modèle BET classique décrit bien le système eau / polymère étudié. Nous observons cependant une légère déviation pour le PUI précurseur à très faible activité pour une raison indéterminée.

Les droites obtenues peuvent être exprimées sous forme : $y = A + Bx$. Donc, selon l'équation 4-14,

$C_m = (A * C_{BET})^{-1}$ et $C_{BET} = (B/A) + 1$. Les valeurs A , B , C_m , C_{BET} , ainsi que le coefficient de corrélation pour chaque polymère sont rassemblées dans le tableau 4-4 suivant :

Tableau 4-4 : Les paramètres de modélisation de sorption de vapeur d'eau selon le modèle BET classique et les constantes BET calculées

Polymère	R	A	B	C _m	C _{BET}
PUI précurseur	0,9936	0,265	0,783	0,96	3,95
PUI-g-30PHEA	0,9951	0,220	0,390	1,64	2,77
PUI-g-58PHEA	0,9979	0,177	0,468	1,55	3,64
PUI-g-67PHEA	0,9985	0,197	0,359	1,80	2,82

R : Coefficient de corrélation ; $A = (C_m C_{BET})^{-1}$; $B = (C_{BET} - 1) / (C_m C_{BET})$

Avec ces valeurs C_m et C_{BET} calculées, une nouvelle modélisation selon le modèle BET avec 3 paramètres a été effectuée afin de déterminer sa pertinence dans un domaine d'activités beaucoup plus large (Figure 4-20) :

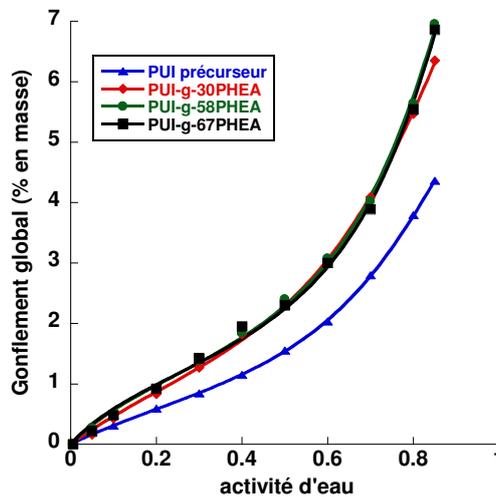


Figure 4-20 : Les isothermes expérimentales de sorption de vapeur d'eau à 30 °C et calculées selon le modèle BET avec 3 paramètres pour des activités $0 \leq a \leq 0,9$

Dans la figure 4-20, nous observons que les courbes calculées selon le modèle BET avec 3 paramètres passent très bien par les points expérimentaux pour chaque polymère étudié. Les paramètres calculés et indicateurs de qualité de la modélisation sont listés dans le tableau 4-5 :

Tableau 4-5 : Les paramètres C_m, C_{BET} et n et les indicateurs de qualité de la modélisation pour chaque polymère étudié selon le modèle BET avec 3 paramètres

Polymère	C _m	Erreur du C _m	C _{BET}	Erreur du C _{BET}	n	Erreur du n	χ ²	R
PUI précurseur	0,99	0,01	3,54	0,16	12,02	0,22	2,25*10 ⁻³	0,99995
PUI-g-30PHEA	1,47	0,04	3,55	0,42	11,37	0,54	3,22*10 ⁻²	0,9997
PUI-g-58PHEA	1,36	0,04	5,37	0,87	15,07	0,95	6,6*10 ⁻²	0,9994

PUI-g-67PHEA	1,31	0,05	6,10	1,35	15,80	1,36	0,12	0,9988
---------------------	------	------	------	------	-------	------	------	--------

C_m , C_{BET} et n : les paramètres optimisés du modèle BET avec trois paramètres calculés par modélisation ; Erreur, l'erreur calculée par le logiciel KaleidaGraph ; χ^2 , la valeur χ^2 pour un risque d'erreur de 5% ; R : coefficient de corrélation

Les données rassemblées dans le tableau 4-5 indiquent une bonne efficacité de la modélisation pour les polymères étudiés avec des coefficients de corrélation proches de 1, des valeurs de χ^2 pour un risque d'erreur de 5% et des erreurs pour le calcul de chaque paramètre faibles. Cependant, nous avons observé une déviation importante pour des activités de l'eau égales ou supérieures à 0,9, correspondant à une limitation de ce modèle, qui provient d'une ignorance des différences d'énergie pour l'absorption et la condensation des molécules de soluté absorbées [82]. A cause de cette limitation du modèle BET avec 3 paramètres, il n'a pas été sélectionné pour les études d'application des modèles suivantes. Cependant, pour disposer d'un modèle permettant de prédire et décrire la sorption pour toute la gamme d'activité de l'eau, nous avons encore testé un autre modèle obtenu par modification du modèle BET classique : le modèle Guggenheim Anderson Boer (GAB).

VI.3.2. **Modèle Guggenheim Anderson Boer (GAB)**

Le modèle Guggenheim Anderson Boer (GAB) a été pour la première fois proposé par Anderson [186], de Boer [187], et Guggenheim [188]. En comparant avec le modèle BET classique, le modèle GAB possède un paramètre de plus, k , correspondant au rapport d'énergie pour l'adsorption sur celle pour la condensation. Ce rapport d'après la description du modèle est toujours inférieur à 1, c'est-à-dire que l'énergie pour l'adsorption est inférieure à celle pour la condensation. L'expression du modèle GAB est donnée dans l'équation 4-16 :

$$S = \frac{C_m C_{GAB} k a}{(1 - k a)(1 - k a + C_{GAB} k a)} \quad (4-16)$$

avec S , gonflement global ; a , activité du soluté ; C_m , C_{GAB} et k , paramètres ajustables du modèle GAB correspondant à la teneur en molécules de soluté dans une monocouche absorbée, un paramètre relié à la différence de chaleurs de condensation et de sorption en mode monocouche, et un paramètre relié à la différence de chaleurs de condensation et de sorption en mode multicouche, respectivement. Ici, nous rappelons que le paramètre k est toujours inférieur à 1, car l'énergie libérée par la condensation est plus importante que celle libérée par la sorption en mode multicouche par des faibles interactions.

Ce modèle a largement été appliqué pour décrire la sorption d'eau par des aliments ou des produits naturels [189-198], de certains polymères : résine époxy [199], poly(imide)s [200, 201], poly(éthylène vinylalcool) [202], polyamide aromatique [203], et d'absorbants minéraux [204, 205]. En nous inspirant plus particulièrement des travaux réalisés par Jonquières et Fane sur la modélisation de la

sorption de vapeur d'eau dans différents polymères hydrophiles [82], nous avons essayé de modéliser la sorption de vapeur d'eau par les polymères étudiés avec le modèle GAB (Figure 4-21).

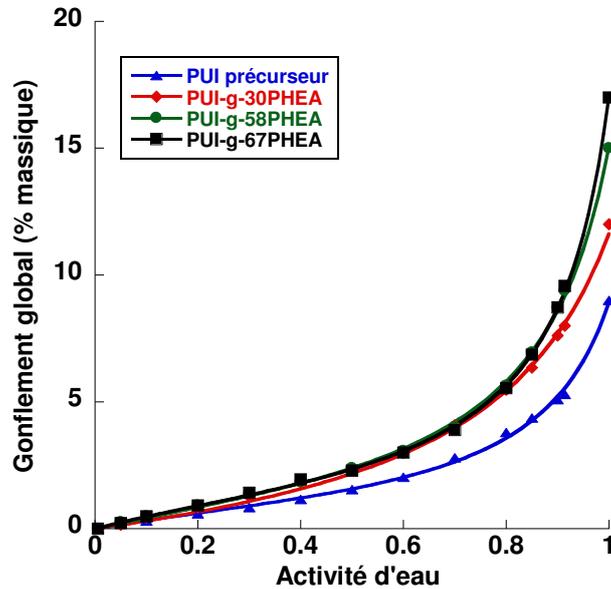


Figure 4-21 : Les isothermes expérimentales de sorption de vapeur d'eau à 30 °C et celles calculées selon le modèle GAB pour des activités $0 \leq a \leq 1$

La figure 4-21 montre que les courbes calculées selon le modèle GAB présentent un très bon accord avec les valeurs expérimentales de sorption pour les polymères étudiés. Les paramètres du modèle GAB et les indicateurs de la qualité de modélisation pour chaque polymère sont donnés dans le tableau 4-6 :

Tableau 4-6 : Les paramètres C_m , C_{GAB} et k et les indicateurs de qualité de la qualité de modélisation pour chaque polymère étudié selon le modèle GAB

Polymère	C_m	Erreur du C_m	C_{GAB}	Erreur du C_{BET}	k	Erreur du k	χ^2	R
PUI précurseur	1,24	0,06	3,31	0,72	0,87	0,006	0,18	0,9990
PUI-g-30PHEA	2,89	0,40	1,27	0,31	0,79	0,02	0,35	0,9990
PUI-g-58PHEA	2,08	0,07	2,40	0,27	0,87	0,004	0,14	0,9997
PUI-g-67PHEA	1,78	0,04	3,27	0,38	0,90	0,002	0,13	0,9998

C_m , C_{GAB} et k : les paramètres optimisés du modèle GAB ; Erreur, l'erreur calculée par le logiciel KaleidaGraph ; χ^2 , la valeur de χ^2 pour un risque d'erreur de 5% ; R : coefficient de corrélation

D'après le tableau 4-6, pour chaque polymère étudié le modèle GAB présente généralement de faibles erreurs pour les paramètres optimisés, de faibles valeurs de χ^2 , et de très bonnes corrélations avec les valeurs expérimentales (coefficients de corrélation proches de 1). Pour les systèmes étudiés, le modèle GAB apparaît donc plus adapté que le modèle BET 3 paramètres car il permet de rendre compte de la sorption pour toute la plage d'activités de l'eau (a de 0 à 1).

VI.4 Application de la modélisation à l'analyse de la sorption d'eau dans les copolymères greffés PUI-g-PHEA en termes de relations propriété/structure

VI.4.1. Introduction

Après avoir testé différents modèles pour la modélisation de la sorption d'eau par les polymères étudiés, deux modèles ont été sélectionnés permettant une description et une prévision correctes dans l'ensemble de la plage d'activités de l'eau de 0 à 1 :

- Modèle *Engaged Species Induced Clustering* (ENSIC), un modèle mécanistique établi selon une théorie de réseau
- Modèle Guggenheim Anderson Boer (GAB), un modèle thermodynamique établi selon une théorie d'adsorption

Dans la suite de ce manuscrit de thèse, nous allons présenter l'application de ces deux modèles pour discuter de la sorption d'eau dans les copolymères greffés PUI-g-PHEA en termes de relations propriété/structure, plus particulièrement de l'influence de la partie souple des copolymères greffés sur la sorption et sur la taille des agrégats d'eau.

Pour cela, nous voudrions rappeler la structure et la composition des polymères étudiés dans cette partie (Figure 4-22).

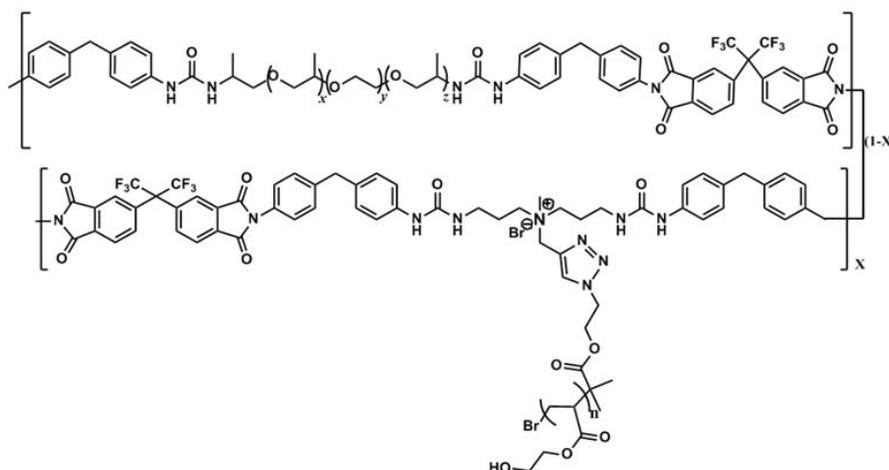


Figure 4-22 : Structure des copolymères greffés PUI-g-PHEA

Comme décrit dans la figure 4-22, les copolymères greffés comportent deux parties : des parties rigides composées de motifs aromatiques, imides et urées ; des parties souples composées de blocs JFAED 600 et des greffons PHEAs incorporés. Ces parties souples sont les éléments hydrophiles et à l'origine du volume libre, elles sont donc en grande partie responsables de la sorption de l'eau par les polymères étudiés.

Il est important de noter que cette partie des études ne concerne que les copolymères greffés en raison de la différence majeure entre les copolymères greffés PUI-g-PHEA et leur précurseur PUI, due à

l'absence de sites cationiques sur la chaîne polymère pour le PUI précurseur. En effet, en toute rigueur nous aurions dû prendre la membrane issue du PUI « clickable » comme la référence du PUI sans greffon, mais à cause des rigidité et fragilité élevées de ce PUI modifié, nous n'avons pas pu étudier le matériau correspondant comme évoqué dans le chapitre 2.

VI.4.2. Influence de la partie souple des copolymères greffés sur la sorption

A partir des résultats expérimentaux de la sorption d'eau liquide ou vapeur, nous avons déjà observé que l'augmentation de la teneur en partie souple fait croître la quantité d'eau sorbée. Ce phénomène est totalement logique, car les parties souples sont des éléments hydrophiles dans le copolymère greffé. Cette augmentation est également liée à l'effet plastifiant des greffons sur les copolymères greffés. Dans cette partie, nous allons analyser les mécanismes de sorption à partir de la corrélation entre les paramètres calculés des deux modèles sélectionnés et la teneur en parties souples des copolymères greffés.

VI.4.2.1. Selon le modèle ENSIC

Dans le modèle ENSIC, il y a deux paramètres :

- k_s : la probabilité de sorption d'une molécule de soluté sur un site de sorption déjà occupé dans le réseau polymère. Ce paramètre peut également être corrélé à l'affinité de molécule d'une soluté pour le même type de molécule.
- k_p : la probabilité de sorption d'une molécule de soluté sur un site de sorption vacant dans le réseau polymère. Ceci reflète ainsi l'affinité d'une molécule de soluté pour le polymère absorbant.

La corrélation de ces deux paramètres calculés lors de la modélisation de sorption d'eau par les copolymères greffés en fonction de la teneur en parties souples dans les copolymères greffés est montrée dans la figure 4-23 suivante :

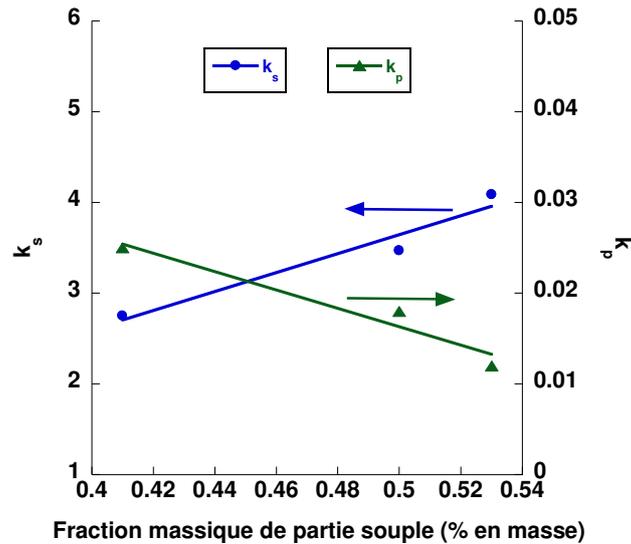


Figure 4-23 : Corrélation des paramètres du modèle ENSIC à 30 °C avec la fraction massique de partie souple des copolymères greffés PUI-g-PHEA

La figure 4-23 montre d'abord de bonnes corrélations entre les paramètres du modèle ENSIC, k_s et k_p , et la fraction massique de partie souple des copolymères greffés. Lors de l'augmentation de cette dernière, la probabilité de sorption d'une molécule d'eau sur un site de sorption déjà occupé par une molécule d'eau augmente, tandis que celle sur un site de sorption vacant (site polymère) diminue. Ceci peut s'expliquer par une accélération d'occupation des sites de sorption correspondant aux molécules d'eau déjà absorbée lors de l'augmentation de la fraction massique des éléments hydrophiles et donc du gonflement en eau dans ces matériaux.

VI.4.3.2. Selon le modèle GAB

Le modèle GAB possède 3 paramètres [206] :

- C_m , la capacité de sorption correspondant à une monocouche
- C_{GAB} , un paramètre relié à la différence entre les chaleurs de condensation et de sorption en mode monocouche
- k , un paramètre relié à la différence entre les chaleurs de condensation et de sorption en mode multicouche

Les corrélations de ces trois paramètres en fonction de la fraction massique de parties souples sont montrées dans les figures 4-24, 4-25 et 4-26 :

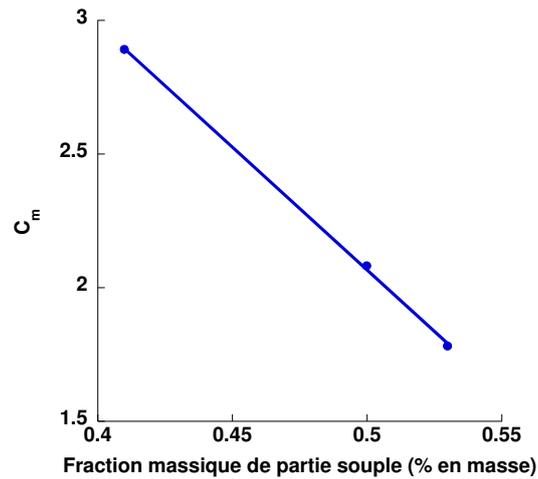


Figure 4-24 : Corrélation du paramètre C_m à 30 °C du modèle GAB en fonction de la fraction massique de partie souple des copolymères greffés PUI-g-PHEA

La figure 4-24 montre que la valeur de C_m diminue linéairement avec la fraction massique de partie souple. Ceci signifie que le nombre de molécules d'eau dans la première couche de sorption, en forte interaction avec les matériaux polymères, diminue lors de l'augmentation du taux de greffage, ce qui est en bon accord avec l'observation de la décroissance du paramètre k_p du modèle ENSIC avec la fraction massique de partie souple. Cette diminution de C_m indique donc que le mode de sorption en monocouche devient de moins en moins favorable lors de l'augmentation de taux de greffage au profit de la sorption en mode multicouche, en lien avec augmentation de la valeur de k_s du modèle ENSIC.

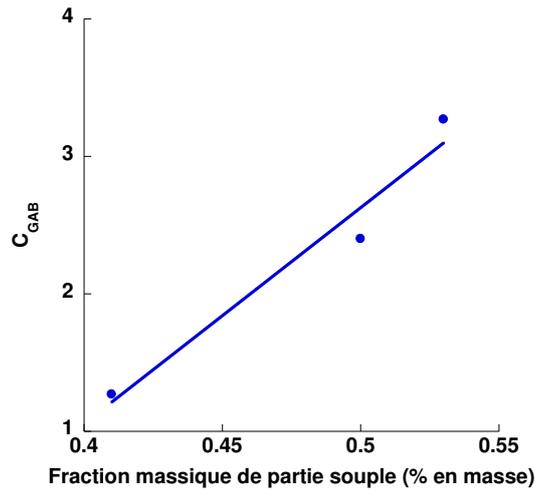


Figure 4-25 : Corrélation du paramètre C_{GAB} à 30 °C de modèle GAB en fonction de la fraction massique de partie souple des copolymères greffés PUI-g-PHEA

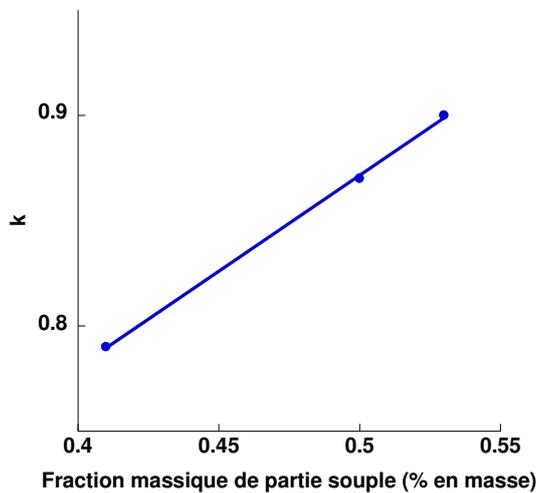


Figure 4-26 : Corrélation du paramètre k à 30 °C de modèle GAB en fonction de la fraction massique de partie souple des copolymères greffés PUI-g-PHEAs

Les figures 4-25 et 4-26 montrent une croissance de valeurs de C_{GAB} et k avec la fraction massique de partie souple dans les copolymères greffés. L'augmentation du paramètre C_{GAB} signifie que la différence exponentielle énergétique entre la condensation et la sorption en mode monocouche s'amplifie en fonction de la fraction massique de partie souple, ce qui confirme que la sorption en mode monocouche devient défavorable et qu'une sorption en mode multicouche est plus favorable. Par ailleurs, le paramètre k, différence exponentielle entre l'énergie de condensation et de la sorption en mode multicouche, se rapprochent de 1 lorsque la fraction massique de partie souple augmente. Nous pouvons donc constater que l'énergie libérée par la sorption en mode multicouche tend vers l'énergie libérée par simple condensation, lors de la croissance de taux de greffage. Par conséquent, d'un point du vue énergétique, le phénomène de sorption devient de plus en plus proche de la condensation. Ceci confirme également qu'un mode de sorption en multicouche soit plus favorable

avec une forte probabilité de formation d'agrégats de molécules d'eau, puisque les comportements des molécules d'eau absorbées ressemblent à ceux de l'eau liquide.

De cette partie des études, nous pouvons conclure que la sorption d'eau par ces copolymères greffés favorise le mode multicouche lors de la croissance de taux de greffage et la probabilité de formation d'agrégats de molécules d'eau. Grâce à une nouvelle modélisation, nous allons par la suite mettre en évidence ces agrégats de molécules d'eau et étudier la corrélation entre leur taille et la fraction massique de partie souple sur la base des deux modèles de sorption sélectionnés.

VI.4.3. Influence de la partie souple des copolymères greffés sur la taille des agrégats d'eau

Comme évoqué dans les parties précédentes, l'étude de la forme des isothermes de sorption et l'analyse à partir des valeurs de paramètres des deux modèles sélectionnés ont indiqué une possibilité d'existence d'agrégats de molécules d'eau au cours de la sorption pour les polymères étudiés lors que l'activité d'eau augmente. Zimm et Lundberg [207] ont proposé une théorie permettant le calcul du nombre moyen de molécules d'eau dans les agrégats formés. Selon cette théorie, nous calculons d'abord l'intégrale d'agrégation, G , à partir de l'isotherme de sorption. Pour un système binaire, l'intégrale d'agrégation peut être exprimée par l'équation 4-17 :

$$\frac{G}{V_s} = -(1 - \phi_s) \left[\frac{\partial \left(\frac{a}{\phi_s} \right)}{\partial a} \right]_{P,T} - 1 \quad (4-17)$$

avec V_s , volume molaire partiel des molécules sorbées ; ϕ_s , fraction volumique des molécules sorbées ; a , activité des molécules sorbées. Pour une solution idéale, le coefficient d'activité ne varie pas avec la concentration, par exemple dans le cas de l'activité proportionnelle à la fraction volumique, l'équation 4-17 peut être simplifiée par l'opération 4-18 :

$$\frac{G}{V_s} = -1 \quad (4-18)$$

Pour un mélange non-idéal, cependant, le coefficient d'activité diminue avec la croissance de ϕ_s , G/V_s est donc supérieur à -1. L'existence de phénomènes d'agrégation dans une solution peut être indiquée par une valeur de G/V_s supérieure à -1. Ainsi, la quantité moyenne des molécules d'eau autour d'une molécule d'eau donnée peut être calculée par $\phi_s G/V_s$. Enfin, le nombre moyen de molécules d'eau dans un agrégat est exprimé par l'équation 4-19 [208] :

$$N_c = \phi_s \frac{G}{V_s} + 1 \quad (4-19)$$

Nous allons ensuite utiliser l'équation 4-19 en la combinant avec chaque modèle de sorption sélectionné afin de mettre en évidence la formation d'agrégats de molécules d'eau et d'analyser l'influence de fraction massique de partie souple sur la taille moyenne de ces agrégats.

VI.4.3.1. Selon le modèle ENSIC

En combinant les équations 4-13 et 4-19, le nombre moyen de molécules d'eau dans un agrégat peut être exprimé par l'équation 4-20 [126, 151, 159] :

$$N_c = \frac{(1-\phi_s)(k_2\phi_s+1)\ln(k_2\phi_s+1)}{k_2\phi_s} + \phi_s \quad (4-20)$$

Dans l'équation 4-20, le paramètre k_2 est égal à $(k_s-k_p)/k_p$. Le nombre moyen de molécules d'eau dans un agrégat calculé à partir de l'équation 4-20 en fonction de l'activité d'eau pour chaque polymère étudié est montrée dans la figure 4-27 :

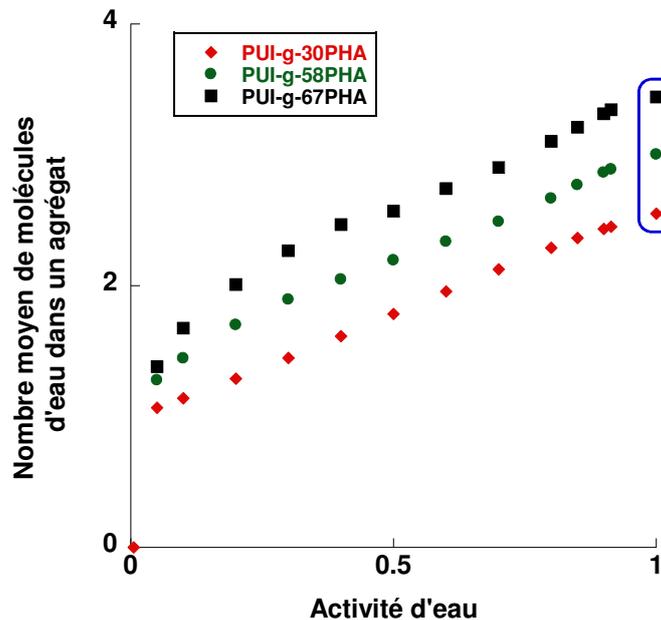


Figure 4-27 : Nombre moyen de molécules d'eau dans un agrégat en fonction de l'activité d'eau selon le modèle ENSIC pour les copolymères greffés

Dans la figure 4-27, nous observons que, selon le modèle ENSIC, les agrégats sont présents pour l'ensemble de la plage d'activité d'eau pour tous les copolymères greffés, car le nombre moyen de molécules d'eau par agrégat est toujours supérieure à 1. De plus, la taille moyenne des agrégats augmente linéairement avec l'activité de l'eau. La figure 4-27 montre également que l'augmentation du taux de greffage favorise la croissance de taille d'agrégats. Par exemple, pour $a = 1$, les nombres moyens de molécules d'eau pour les PUI-g-30PHEA, PUI-g-58PHEA et PUI-g-67PHEA sont égaux à 2,5 ; 3 et 3,4 ; respectivement.

VI.4.3.2. Selon le modèle GAB

Selon le modèle GAB, le nombre moyen de molécules d'eau dans un agrégat peut être calculé par l'équation 4-21 obtenue par la combinaison des équations 4-7, 4-16 et 4-19 :

$$N_c = -(1 - \phi_s) \left[\frac{A\phi_s}{C_m C_{GAB}} ((-2C_{GAB}kx + 2kx + C_{GAB} - 2) - (1 - \phi_s)) \right] \quad (4-21)$$

Dans l'équation 4-21, A est une constante, égale à $100\rho_s/\rho_p$.

Les nombres moyens de molécules d'eau par agrégat calculés par l'équation 4-21 pour chaque copolymère greffé sont présentés dans la figure 4-28 en fonction de l'activité d'eau.

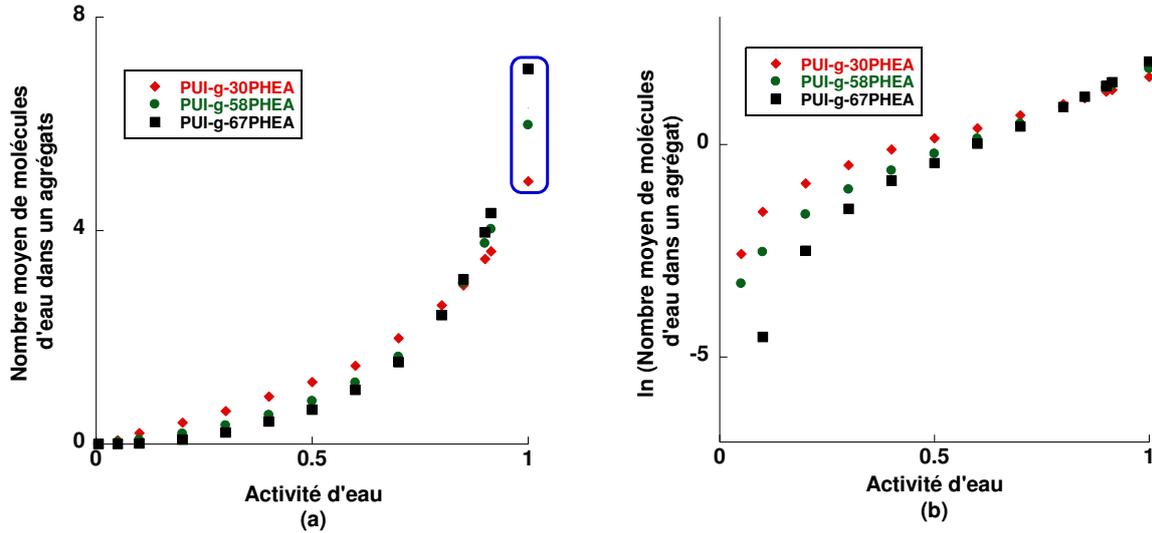


Figure VI-28 : Nombre moyen de molécules d'eau dans un agrégat (a) et les valeurs de leur logarithme (b) en fonction de l'activité d'eau selon le modèle GAB pour les copolymères greffés

La figure 4-28 montre que l'apparition d'agrégats de molécules d'eau commence à partir d'une activité d'eau égale à 0,6, ce qui représente un bon accord avec l'analyse de l'allure des isothermes de sorption de vapeur d'eau. Comme pour les résultats obtenus par le modèle ENSIC, la taille moyenne d'agrégats formés augmente avec l'activité d'eau. En revanche, cette augmentation est plutôt exponentielle pour le modèle GAB au lieu de linéaire pour le modèle ENSIC.

Par ailleurs, pour les copolymères greffés, la taille moyenne des agrégats formés augmente avec le taux de greffage selon la figure 4-28. Par exemple, pour l'activité égale à 1, les nombres moyens de molécules d'eau dans un agrégat des copolymères greffés, PUI-g-30PHEA, PUI-g-58PHEA et PUI-g-67PHEA sont égaux à 5, 6 et 7, respectivement.

Une comparaison des résultats de calcul avec les deux modèles indique que la taille moyenne d'agrégats pour chaque copolymère greffé à l'activité d'eau égale à 1 est environ deux fois plus importante pour le modèle GAB que pour le modèle ENSIC.

VI.5 Conclusion partielle

Pour conclure, l'application des deux modèles précédemment sélectionnés, modèle ENSIC et modèle GAB, montre que les deux modèles sont capables de décrire le phénomène de sorption de l'eau par les polymères testés. Les descriptions et prédictions sur le processus de sorption données par les deux modèles en termes de relation de structure-propriétés sont cohérentes entre elles et aussi par rapport aux résultats expérimentaux.

Concernant les études de formation d'agrégats de molécules d'eau au cours de la sorption, les deux modèles peuvent prédire la formation d'agrégats et décrire une augmentation de la taille moyenne d'agrégats à la fois avec l'activité de l'eau, et avec le taux de greffage des copolymères. Cependant, le modèle ENSIC montre une apparition d'agrégats dès le début de la sorption (existence d'agrégats à l'activité d'eau entre 0 et 1) et une croissance linéaire de la taille moyenne d'agrégats en fonction de l'activité d'eau. Le modèle GAB, quant à lui, montre que le phénomène d'agrégation commence à partir d'une activité d'eau de 0,6, ce qui correspond mieux aux allures des isothermes de sorption expérimentales. La taille moyenne d'agrégats calculée par le modèle de GAB est environ deux fois plus importante que celle obtenue par le modèle ENSIC.

En considérant la qualité de modélisation des deux modèles sélectionnés, les résultats des études des phénomènes de sorption en termes de relations structure-propriétés et des études sur la formation d'agrégats pendant la sorption, le modèle GAB nous paraît plus adapté pour décrire la sorption de l'eau dans les copolymères greffés.

VII. Etude des propriétés de perméabilité à l'eau pure liquide des copolymères greffés PUI-g-PHEA par pervaporation

VII.1 Généralités sur les matériaux pour la perméation de l'eau

Les propriétés de perméation à l'eau des matériaux polymères sont très importantes pour un grand nombre d'applications, y compris l'emballage, les matériaux pour la santé (par exemple, pour les systèmes de libération contrôlée de principes actifs ou les membranes d'encapsulation), les matériaux barrières, les tissus respirants imperméables de hautes performances et les membranes de séparation [75].

Parmi les matériaux pour la perméation de l'eau, les copolymères à blocs représentent une grande famille de matériaux avec une grande variété de structures macromoléculaires, ce qui conduit à de matériaux polymères avec différentes propriétés. Par exemple, en faisant varier la composition des blocs hydrophiles et hydrophobes, les propriétés de perméation de l'eau peuvent être ajustées pour différentes applications [75, 209, 210]. Ces copolymères à blocs présentent non seulement un intérêt pour la recherche fondamentale sur les relations entre les propriétés et les structures, mais aussi des avantages considérables pour de nombreuses applications industrielles, par exemple pour des

membranes de séparation [59-65, 76, 128, 129], des piles à combustible [70-74, 210-212] et des matériaux pour emballage [213-215]. Pour ces applications, ils s'avèrent indispensables de comprendre le processus de perméation de l'eau et de contrôler la perméabilité des matériaux à l'eau selon l'utilisation.

Pour les études de la perméation de l'eau à travers une membrane polymère dense, nous nous référons au modèle de sorption-diffusion, comme évoqué dans le chapitre 3. Dans cette partie des études, nous allons présenter l'analyse des propriétés de perméation à l'eau des polymères PUI précurseur et PUI-g-PHEA. Pour cela, nous avons d'abord déterminé le flux de l'eau pour chaque échantillon de membrane par pervaporation en suivant le même protocole que celui décrit pour les expériences de pervaporation du mélange azéotrope EtOH/ETBE. Ensuite, les valeurs de perméabilité à l'eau ont été calculées pour chaque polymère étudié. Enfin, nous avons analysé le processus de perméation à l'eau pour chaque polymère selon le modèle de sorption-diffusion.

VII.2 Détermination des flux de l'eau par pervaporation

Les flux de l'eau des membranes testées ont été déterminés par pervaporation à 60 °C, car les flux obtenus aux températures inférieures étaient faibles, ce qui entraînait une durée trop importante pour atteindre le régime stationnaire. Les valeurs de flux obtenus sont toujours normées pour une membrane de référence avec une épaisseur de 5 µm afin de pouvoir comparer les flux de membranes d'épaisseurs voisines. Ces valeurs normées sont exposées dans la figure 4-29 en fonction de la fraction massique de partie souple.

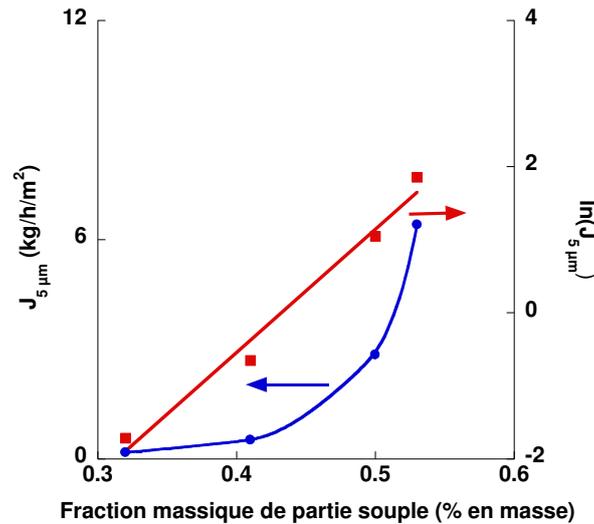


Figure 4-29 : Les valeurs de flux de l'eau normées à 60 °C pour les copolymères PUI-g-PHEA et leur précurseur (ronds en bleu) et les valeurs de leur logarithme (carrés en rouge) en fonction de la fraction massique de partie souple

La figure 4-29 montre que le flux de l'eau augmente exponentiellement avec la fraction massique de partie souple jusqu'à 36 fois la valeur obtenue pour le PUI précurseur. Cette augmentation très importante du flux d'eau confirme encore une fois l'effet plastifiant des greffons PHEA. La variation exponentielle du flux d'eau présente par ailleurs un bon accord avec celle observée pour les propriétés de sorption de ces matériaux, et elle est ainsi probablement en partie provoquée par la formation des agrégats de molécules d'eau. Ce type de variation exponentielle des flux a par ailleurs été également décrite pour d'autres copolymères multi-blocs linéaires présentant une faible séparation de phases [216-218].

Pour une meilleure compréhension sur la perméation de l'eau, nous avons réalisé une analyse de la perméabilité à l'eau selon le modèle de sorption-diffusion. Pour cela, les valeurs de la perméabilité à l'eau des polymères étudiés ont été calculées.

VII.3 Calcul des perméabilités à l'eau

Les perméabilités à l'eau de chaque polymère étudié ont été calculées à partir de données de flux normés pour une épaisseur de 1 μm en utilisant l'équation 4-22 :

$$P_i \cong J_i / (p_{i,alim}^{vapeur} - p_{i,aval}^{vapeur}) \quad (4-22)$$

avec $p_{i,aval}^{vapeur} \cong 0$ en raison de la très basse pression à l'aval de la membrane en pervaporation.

L'obtention de l'équation 4-22 a été expliquée dans le chapitre 3. Dans cette équation, J correspond au flux normé de i dans le perméat, $p_{i,alim\grave{e}ntation}^{vapeur}$ est la pression partielle de vapeur saturante de i dans le liquide d'alimentation. Pour la perméation de l'eau liquide, $p_{i,alim\grave{e}ntation}^{vapeur}$ correspond à la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de mesure, 60 °C. Cette pression a été calculée selon la loi d'Antoine [219] qui relie la pression de vapeur saturante d'un liquide avec la température (équation 4-23).

$$\ln p_s = C_0 - \frac{C_1}{T - C_2} \quad (4-23)$$

Dans l'équation 4-23, C_0 , C_1 et C_2 sont des constantes ; T est la température en Kelvin. Les valeurs de C_0 , C_1 et C_2 pour l'obtention de la pression de vapeur saturante de l'eau sont issues de la référence [219] et valent : 23,1963, 3816,44 et 46,13, respectivement. Ainsi, la pression de vapeur saturante de l'eau à 60 °C (333,15 K) est égale à 21841 Pa.

Les perméabilités des polymères étudiés calculées par l'équation 4-22 et les valeurs de leur logarithme sont présentées dans la figure 4-30 en fonction de la fraction massique de partie souple.

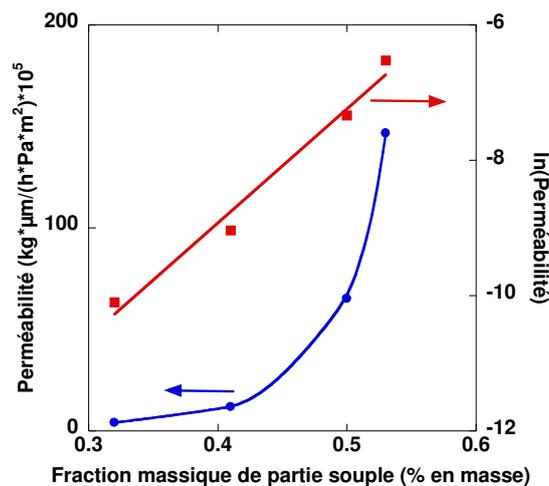


Figure 4-30 : Les valeurs de perméabilité à l'eau à 60 °C pour les copolymères greffés PUI-g- et les valeurs de leur logarithme en fonction de la fraction massique de partie souple

De façon logique, la figure 4-30 montre que les valeurs de perméabilité des matériaux testés se comportent à l'identique par rapport à celles des flux en fonction de la fraction massique de partie souple. Ainsi, la perméabilité du copolymère greffé PUI-g-67PHEA est 37 fois plus importante que celle de PUI précurseur. Nous avons ainsi pu confirmer les conclusions faites pour l'analyse des flux en fonction de la fraction massique de partie souple. Cette variation exponentielle présente par ailleurs un très bon accord avec celle décrite dans la littérature pour des copolymères multi-blocs linéaires [75, 118, 143, 145, 151, 216].

VII.4 Analyse de la perméabilité à l'eau selon le modèle de sorption-diffusion

Après les analyses sur l'impact de la structure chimique sur les propriétés de sorption et de perméation de l'eau des copolymères greffés, nous nous intéressons à l'étape de diffusion dans le processus de perméation. Le coefficient de diffusion moyen a donc été calculé pour chaque matériau testé selon le modèle de sorption-diffusion afin de pouvoir déterminer l'influence du taux de greffage sur les valeurs moyennes de coefficient de diffusion.

Selon le modèle de sorption-diffusion [220], la perméabilité correspond au produit du coefficient de diffusion, D (cm^2/s , unité classiquement adoptée dans la littérature), et du coefficient de sorption des molécules absorbées dans le matrice de membrane en $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$, S^* (équation 4-24).

$$\text{Perméabilité} = \text{coefficient de diffusion} \times \text{Coefficient de sorption} \quad (4-24)$$

Dans l'équation 4-24, la perméabilité à l'eau est en $\text{kg} \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$. La valeur de S^* pour chaque polymère est calculée avec les données des expériences de sorption dans l'eau liquide sous pression atmosphérique et à partir de masses volumiques de chacun des polymères selon l'équation 4-25 :

$$S^* = \frac{S/100}{\rho^{-1} \times p_i^{\text{vapeur}}} \quad (4-25)$$

avec S , gonflement global à l'équilibre dans l'eau liquide à 30 °C ; ρ , masse volumique des copolymères greffés et de leur précurseur déterminée par pycnométrie à gaz hélium à 20 °C ; p_i^{vapeur} , pression saturante de l'eau à 30 °C calculée selon l'équation 4-23 et égale à 4220 Pa.

Les coefficients moyens de diffusion ont donc été calculés par $D = P/S^*$. Ces valeurs calculées sont rassemblés dans le tableau 4-7 et leur variation en fonction de la fraction massique de partie souple est présentée dans la figure 4-31.

Tableau 4-7 : Valeurs de perméabilité et de coefficients moyens de sorption et de diffusion des polymères testés

Polymère	P ($\text{kg} \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$)	S^* ($\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$)	D (cm^2/s)
PUI précurseur	$4,1 \cdot 10^{-5}$	0,0284	$4,03 \cdot 10^{-9}$
PUI-g-30PHEA	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,0375	$8,83 \cdot 10^{-9}$
PUI-g-58PHEA	$6,5 \cdot 10^{-4}$	0,0475	$3,81 \cdot 10^{-8}$
PUI-g-67PHEA	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,0541	$7,54 \cdot 10^{-8}$

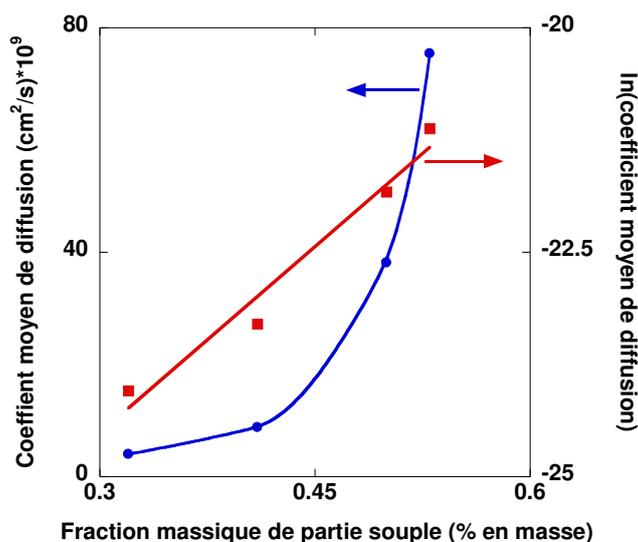


Figure 4-31 : Les valeurs de coefficient moyen de diffusion pour l'eau et les valeurs logarithmiques correspondantes en fonction de la fraction massique de partie souple des polymères étudiés

La figure 4-31 montre une augmentation exponentielle des coefficients moyens de diffusion de l'eau, comme pour la perméabilité à l'eau et le flux de l'eau, en fonction de la fraction massique de partie souple. L'augmentation de la teneur en partie souple favorise largement la diffusion jusqu'à une valeur de coefficient moyen de diffusion environ 20 fois plus importante que celle du précurseur.

VII.5 Conclusion partielle

Dans cette partie, les propriétés de perméation de l'eau ont été évaluées par pervaporation. Les résultats de flux et de perméabilité montrent une croissance exponentielle avec la fraction massique de partie souple, ce qui traduit un effet plastifiant des greffons PHEA et qui est à rapprocher des résultats antérieures de la littérature décrivant une variation exponentielle des flux pour des copolymères multi-blocs linéaires en fonction de la fraction massique de leurs blocs souples en l'absence d'une séparation de phases.

Ces données de perméabilité à l'eau ont par la suite été analysées selon le modèle de sorption-diffusion. En considérant les données de sorption dans l'eau liquide, les coefficients moyens de diffusion ont été déduits pour chaque polymère testé. Une croissance considérable (jusqu'à environ 20 fois plus importante pour le copolymère greffé comparativement à PUI précurseur) avec la fraction massique de partie souple a indiqué l'effet positif des greffons PHEA pour la diffusion de l'eau.

VIII. Conclusion

Dans le chapitre 4, une nouvelle famille de copolymères greffés a été synthétisée en suivant la stratégie de couplage décrite dans le chapitre 2 à partir du même PUI précurseur et de nouveaux greffons de type poly (hydroxyléthyl acrylate) PHEA azido-fonctionnalisés. Ces derniers ont été

préparés par une méthode de polymérisation radicalaire contrôlée de type SET-LRP avec le même amorceur azido-fonctionnalisé utilisé que pour la synthèse de greffon PMDEGMA-N₃. La synthèse a été réalisée en adaptant les conditions classiques de ce type de polymérisation [55]. La structure du greffon obtenu et le taux de conversion du monomère ont été déterminés par la spectroscopie RMN ¹H et sa masse molaire moyenne en nombre ainsi que sa polydispersité ont été déterminées par la chromatographie d'exclusion stérique (SEC-MALLS). La masse molaire moyenne en nombre de 4620 g/mol correspond bien à notre attente pour cet oligomère et un indice de polydispersité de 1,02 montre à la fois une excellente homogénéité de la longueur de chaînes, et un excellent contrôle de cette polymérisation.

Les copolymères greffés ont été préparés par la réaction de chimie "click" de cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen en suivant le protocole décrit dans le chapitre 2. Les copolymères obtenus ont été caractérisés par spectroscopie RMN ¹H et RMN 2D de type de HSQC, permettant une confirmation que la structure de copolymères obtenus est conforme à celle attendue. Les taux de greffage déterminés par RMN ¹H pour les trois copolymères préparés, (PUI-g-PHEA)_s, sont égaux à 30%, 58% et 67%. Ce greffage n'était cependant pas quantitatif, ce qui peut être expliqué par des liaisons hydrogènes intra- et intermoléculaires provenant des fonctions hydroxyles présentes dans l'oligomère de PHEA-N₃ qui limitent la réactivité des greffons.

Les membranes pour les expériences de sorption et de pervaporation issues des copolymères greffés et leur précurseur ont été préparées selon le protocole précédemment décrit. La morphologie des copolymères greffés et leur précurseur a été étudiée par calorimétrie différentielle à balayage modulée (MDSC). Les thermogrammes obtenus à partir de ces analyses ont montré l'absence de zone cristalline dans ces matériaux. Les valeurs de température de transition vitreuse (T_g) de la partie souple des polymères testés ne présentent cependant pas de changement significatif avec l'incorporation des greffons PHEA. Ceci peut être expliqué par une T_g très proche entre le greffon PHEA et le bloc souple du PUI précurseur. Ces résultats nous ont permis de proposer une morphologie semblable à celle des copolymères de la série I, PUI-g-PMDEGMA. Cette morphologie correspond à une structure complètement amorphe et à un très bon mélange des parties souples et rigides.

Les propriétés de sorption des matériaux ont été évaluées dans l'eau liquide (a=1), et dans la vapeur d'eau d'activité variable (0 ≤ a ≤ 0,9). Les résultats de sorption de l'eau liquide ont montré une augmentation exponentielle des valeurs de gonflement à l'équilibre avec la fraction massique de la partie souple. Ceci traduit l'effet plastifiant des greffons favorisant la sorption d'eau. Par ailleurs, la très forte augmentation du gonflement en eau observée pour les activités élevées a déjà été décrite dans la littérature pour la sorption de l'eau dans des copolymères multi-blocs linéaires de type polyuréthane, où elle avait été attribuée à la formation d'agrégats [119].

La modélisation des isothermes expérimentales, qui sont de type III selon la classification BET, a ensuite réalisée pour identifier des modèles numériques permettant de décrire le mécanisme de sorption pour les polymères testés. Pour cela, plusieurs modèles susceptibles d'être intéressants pour ce type d'isothermes ont été testés. Parmi eux, deux modèles, le modèle *Engaged Species Induced Clustering* (ENSIC) établi selon une théorie de réseau et le modèle Guggenheim Anderson Boer (GAB) établi selon une théorie d'adsorption, ont été sélectionnés pour leurs meilleures qualités de modélisation et leur très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Les deux modèles sélectionnés ont par la suite été appliqués en vue d'établir une relation entre les propriétés de sorption et la structure des polymères testés. Les corrélations entre les paramètres des deux modèles et la fraction massique de partie souple des polymères testés ont indiqué qu'un mode de sorption en multicouche est favorisée par l'incorporation des greffons PHEA. La formation d'agrégats au cours de la sorption a été identifiée par les deux modèles et les tailles moyennes d'agrégats ont été calculées selon la théorie de Zimm et Lundberg. Les deux modèles conduisent à une croissance de la taille moyenne d'agrégats d'eau avec l'activité de l'eau et le taux de greffage des copolymères. Cependant, le modèle d'ENSIC prévoit une apparition d'agrégats d'eau dès le début de la sorption et une augmentation linéaire de la taille moyenne d'agrégats avec l'activité d'eau, ce qui paraît peu probable pour ce type de systèmes. Le modèle GAB a permis une description du phénomène d'agrégation plus cohérente avec les isothermes expérimentales et les observations rapportées dans la littérature pour des copolymères multi-blocs linéaires apparentés [75]. Avec ce modèle, l'apparition d'agrégats a lieu à partir de l'activité d'eau égale à 0,6 ; avec une augmentation exponentielle de la taille moyenne d'agrégats avec l'activité d'eau. Les nombres moyens de molécules d'eau dans un agrégat calculés selon le modèle GAB pour PUI précurseur, PUI-g-30PHEA, PUI-g-58PHEA et PUI-g-67PHEA sont 6, 5, 6, 7, respectivement pour une activité en eau égale à 1.

Enfin, les propriétés de perméation de l'eau liquide ($a=1$) des matériaux préparés ont été évaluées par pervaporation en suivant le protocole décrit dans le chapitre 3. Les résultats de flux et les perméabilités à l'eau calculées ont montré une augmentation exponentielle avec la fraction massique de partie souple jusqu'à 36 fois plus importants pour les copolymères greffés comparativement à leur précurseur. Cette augmentation exponentielle est en bon accord avec les résultats de sorption dans l'eau liquide, indiquant l'effet plastifiant des greffons incorporés. Par une analyse selon le modèle de sorption-diffusion, nous avons enfin déduit les valeurs du coefficient moyen de diffusion de l'eau pour chaque matériau testé. Ces valeurs ont présenté le même type de comportement que ceux des flux et perméabilités avec la fraction massique de partie souple, ce qui montre que l'incorporation des greffons PHEA a favorisé à la fois la sorption et la diffusion de l'eau.

Références

- [1] F. Fleischhaker, A.P. Haehnel, A.M. Misske, M. Blanchot, S. Haremza, and C. Barner-Kowollik, Glass-Transition-, Melting-, and Decomposition Temperatures of Tailored Polyacrylates and Polymethacrylates: General Trends and Structure-Property Relationships, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 215 (2014) 1192-1200.
- [2] O. Wichterle and D. Lim, Hydrophilic Gels for Biological Use, *Nature*, 185 (1960) 117-118.
- [3] V. Percec, T. Guliashvili, J.S. Ladislaw, A. Wistrand, A. Stjern Dahl, M.J. Siencowska, M.J. Monteiro, and S. Sahoo, Ultrafast Synthesis of Ultrahigh Molar Mass Polymers by Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization of Acrylates, Methacrylates, and Vinyl Chloride Mediated by SET at 25 °C, *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006) 14156-14165.
- [4] B. Rosen and V. Percec, Single-Electron Transfer and Single-Electron Transfer Degenerative Chain Transfer Living Radical Polymerization, *Chemical Reviews* (Washington DC, United States), 109 (2009) 5069-5119.
- [5] C. Feng, Z. Shen, L. Gu, S. Zhang, L. Li, G. Lu, and X. Huang, Synthesis and characterization of PNIPAM-b-(PEA-g-PDEA) double hydrophilic graft copolymer, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 46 (2008) 5638-5651.
- [6] C. Feng, Z. Shen, Y. Li, L. Gu, Y. Zhang, G. Lu, and X. Huang, PNIPAM-b-(PEA-g-PDMAEA) double-hydrophilic graft copolymer: synthesis and its application for preparation of gold nanoparticles in aqueous media, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 47 (2009) 1811-1824.
- [7] L. Gu, Z. Shen, C. Feng, Y. Li, G. Lu, and X. Huang, Synthesis of double hydrophilic graft copolymer containing poly(ethylene glycol) and poly(methacrylic acid) side chains via successive ATRP, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 46 (2008) 4056-4069.
- [8] N.H. Nguyen, B. Rosen, X. Jiang, S. Fleishmann, and V. Percec, New efficient reaction media for SET-LRP produced from binary mixtures of organic solvents and H₂O, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 47 (2009) 5577-5590.
- [9] M.R. Whittaker, C.N. Urbani, and M.J. Monteiro, Synthesis of linear and 4-arm star block copolymers of poly(methyl acrylate-b-solketal acrylate) by SET-LRP at 25°C, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 46 (2008) 6346-6357.
- [10] V. Percec and C. Grigoras, Catalytic effect of ionic liquids in the Cu₂O/2,2'-bipyridine catalyzed living radical polymerization of methyl methacrylate initiated with arenesulfonyl chlorides, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 43 (2005) 5609-5619.
- [11] W. WANG, Z. Zhang, J. Zhu, N. Zhou, and X. Zhu, Single Electron Transfer-Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Fluoroalcohol: Dual Over Molecular Weight and T, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 47 (2009) 6316-6327.
- [12] Z. Zhang, W. Wang, H. Xia, J. Zhu, W. Zhang, and X. Zhu, Single-Electron Transfer Living Radical Polymerization (SET-LRP) of Methyl methacrylate (MMA) with a Typical RAFT Agent as an Initiator, *Macromolecules*, 43 (2009) 7360-7366.
- [13] M.J. Siencowska, B. Rosen, and V. Percec, SET-LRP of vinyl chloride initiated with CHBr₃ in DMSO at 25°, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 47 (2009) 4130-4140.
- [14] R. Jing, G. Wang, Y. Zhang, and J. Huang, One-Pot Synthesis of PS-b-PEO-b-PtBA Triblock Copolymers via Combination of SET-LRP and "Click" Chemistry Using Copper(0)/PMDTA as Catalyst System, *Macromolecules*, 44 (2011) 805-810.
- [15] G.X. Wang, Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Mediated by Copper (0)/2, 2'-Bipyridine in the Presence and Absence of Phenol, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 49 (2012) 55-59.
- [16] G.X. Wang and M. Lu, Fe-mediated SET-LRP of MMA and St in the presence of air, *Polymer International*, 61 (2012) 1279-1283.
- [17] G.X. Wang, M. Lu, J. Li, L.C. Liu, B.P. Luo, H. Wu, and M. Zhong, Copolymerization of styrene and methyl methacrylate mediated by iron wire/N,N,N',N'-tetramethyl-1,2-ethanediamine as catalyst in the presence of air, *Iranian Polymer Journal*, 22 (2013) 109-116.

- [18] H. Chen, G. Lv, Y. Liang, and J. Sun, Synthesis of high performance polyacrylonitrile by RASA SET-LRP in the presence of Mg powder, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 51 (2013) 3328-3332.
- [19] H. Chen, G. Zong, L. Chen, M. Zhang, C. Wang, and R. Qu, Samarium powder as catalyst for SET-LRP of acrylonitrile in 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol for control of molecular weight and tacticity, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 49 (2011) 2924-2930.
- [20] Z. Hao, H. Chen, D. Liu, and L. Fan, SET-LRP of Acrylonitrile Catalyzed by Tin Powder, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 50 (2012) 4995-4999.
- [21] Z. Hao, D. Wang, H. Chen, J. Sun, and Y. Xu, Sweet Potato Starch Residue as Starting Material To Prepare Polyacrylonitrile Adsorbent via SI-SET-LRP, *Agricultural and Food Chemistry*, 62 (2014) 1765-1770.
- [22] Z. Hao, J. Zhang, H. Chen, D. Liu, D. Wang, and H. Qu, Preparation of polyacrylonitrile via SET-LRP catalyzed by lanthanum powder in the presence of VC, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 51 (2013) 4088-4094.
- [23] X.H. Liu, G.B. Zhang, B.X. Li, Y.G. Bai, and Y.S. Li, Copper(0)-mediated living radical polymerization of acrylonitrile: SET-LRP or AGET-ATRP, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 48 (2010) 5439-5445.
- [24] J. Ma, H. Chen, M. Zhang, and M. Yu, SET-LRP of acrylonitrile in ionic liquids without any ligand, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 50 (2011) 609-613.
- [25] S.R. Samanta, A. Anastasaki, C. Waldron, D.M. Haddleton, and V. Percec, SET-LRP of hydrophobic and hydrophilic acrylates in tetrafluoropropanol, *Polymer Chemistry*, 4 (2013) 5555-5562.
- [26] S.R. Samanta, M.E. Levere, and V. Percec, SET-LRP of hydrophobic and hydrophilic acrylates in trifluoroethanol, *Polymer Chemistry*, 4 (2013) 3212-3224.
- [27] S.R. Samanta and V. percec, Synthesis of high molar mass poly(n-butyl acrylate) and poly(2-ethylhexyl acrylate) by SET-LRP in mixtures of fluorinated alcohols with DMSO, *Polymer Chemistry* 5(2014) 169-174.
- [28] G. Lligadas and V. Percec, Alkyl chloride initiator for SET-LRP of methyl acrylate, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 46 (2008) 4917-4926.
- [29] G. Lligadas, J.S. Ladislaw, T. Guliashvili, and V. Percec, A comparative analysis of SET-LRP of MA in solvents mediating different degrees of dismutation of Cu(I)Br, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 46 (2007) 278-288.
- [30] P.M. Wright, G. Mantovani, and D.M. Haddleton, Polymerization of methyl acrylate mediated by copper(0)/Me6-TREN in hydrophobic media enhanced by phenols; single electron transfer-living radical polymerization, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 46 (2008) 7376-7385.
- [31] X. Tang, X. Liang, Q. Yang, X. Fan, Z. Shen, and Q. Zhou, AB2-type amphiphilic block copolymers composed of poly(ethylene glycol) and poly(N-isopropylacrylamide) via single-electron transfer living radical polymerization: Synthesis and characterization, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 47 (2009) 4420-4427.
- [32] S. Fleischmann and V. Percec, Copolymerization of methacrylic acid with methyl methacrylate by SET-LRP, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 48 (2010) 4884-4888.
- [33] N. Haridharan, K. Ponnusamy, and R. Dhamodharan, Controlled polymerization of methacrylates at ambient temperature using trithiocarbonate chain transfer agents via SET-RAFT-cyclohexyl methacrylate: A model study, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 48 (2010) 5329-5338.
- [34] T. Hatano, B.M. Rosen, and V. Percec, SET-LRP of vinyl chloride initiated with CHBr₃ and catalyzed by Cu(0)-wire/TREN in DMSO at 25°C, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 48 (2010) 164-172.
- [35] N.H. Nguyen, B.M. Rosen, and V. Percec, SET-LRP of N,N-dimethylacrylamide and of N-isopropylacrylamide at 25°C in protic and in dipolar aprotic solvents, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 48 (2010) 1752-1763.

- [36] J. Voepel, U. Edlnd, and A. Albertsson, A versatile single-electron-transfer mediated living radical polymerization route to galactoglucomannan graft-copolymers with tunable hydrophilicity, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 49 (2011) 2366-2372.
- [37] N.H. Nguyen, B.M. Rosen, G. Lligadas, and V. Percec, Surface-Dependent Kinetics of Cu(0)-Wire-Catalyzed Single-Electron Transfer Living Radical Polymerization of Methyl Acrylate in DMSO at 25 °C, *Macromolecules*, 42 (2009) 2379-2386.
- [38] D. Liu, H. Chen, P. Yin, N. Ji, G. Zong, and R. Qu, Synthesis of polyacrylonitrile by single-electron transfer-living radical polymerization using Fe(0) as catalyst and its adsorption properties after modification, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 49 (2011) 2916-2923.
- [39] D. Liu, J. Ma, H. Chen, P. Yin, N. Ji, and G. Zong, Single electron transfer-living radical polymerization of methyl methacrylate catalyzed by ytterbium powder, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 49 (2011) 5109-5115.
- [40] G. Masci, L. Giacomelli, and V. Crescenzi, Atom transfer radical polymerization of N-isopropylacrylamide, *macromolecular rapid communication*, 25 (2004) 559-564.
- [41] M.E. Levere, N.H. Nguyen, H.J. Sun, and V. Percec, Interrupted SET-LRP of methyl acrylate demonstrates Cu(0) colloidal particles as activating species, *Polymer Chemistry*, 4 (2013) 686-694.
- [42] N.H. Nguyen, C. Rodriguez-Emmenegger, E. Brynda, Z. Sedlakova, and V. Percec, SET-LRP of N-(2-hydroxypropyl)methacrylamide in H₂O, *Polymer Chemistry*, 4 (2013) 2424-2427.
- [43] S.R. Samanta, A. Anastasaki, C. Waldron, D.M. Haddleton, and V. Percec, SET-LRP of methacrylates in fluorinated alcohols, *Polymer Chemistry*, 4 (2013) 5563-5569.
- [44] S.R. Samanta, H.J. Sun, A. Anastasaki, D.M. Haddleton, and V. Percec, Self-activation and activation of Cu(0) wire for SET-LRP mediated by fluorinated alcohols, *Polymer Chemistry*, 5 (2014) 89-95.
- [45] S. Monge, V. Darcos, and D.M. Haddleton, Effect of DMSO used as solvent in copper mediated living radical polymerization, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 42 (2004) 6299-6308.
- [46] G. Lu, Y. Li, H. Guo, W. Du, and X. Huang, SET-LRP synthesis of novel polyallene-based well-defined amphiphilic graft copolymers in acetone, *Polymer Chemistry*, 4 (2013) 3132-3139.
- [47] V. Percec, The trustees of the University of Pennsylvania, Living radical polymerization of activated and nonactivated monomers containing electron-withdrawing side groups, *Living radical polymerization of activated and nonactivated monomers containing electron-withdrawing side groups 2013*.
- [48] T. Gulashvili and V. Percec, A comparative computational study of the homolytic and heterolytic bond dissociation energies involved in the activation step of ATRP and SET-LRP of vinyl monomers, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 45 (2007) 1607-1618.
- [49] B. Rosen and V. Percec, Implications of monomer and initiator structure on the dissociative electron-transfer step of SET-LRP, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 46 (2008) 5663-5697.
- [50] G.M. Lee and S.M. Weinreb, Transition metal catalyzed intramolecular cyclizations of (trichloromethyl)alkenes, *Journal of organic chemistry*, 55 (1990) 1281-1285.
- [51] H. Matsumoto, T. Nakano, T. Nikaido, and Y. Nagai, Radical reactions of the coordination sphere. V. Addition of carbon tetrachloride to conjugated 1,3-dienes catalyzed by dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II), *Chemistry letters*, (1978) 115-116.
- [52] H. Nagashima, K. Seki, N. Ozaki, H. Wakamatsu, K. Itoh, T. Tomo, and Y. Tsuru, Transition-metal-catalyzed radical cyclization: copper-catalyzed cyclization of allyl trichloroacetates to trichlorinated γ -lactones, *Journal of organic chemistry*, 55 (1990) 985-990.
- [53] J.S. Wang, D. Greszta, and K. Matyjaszewski, Atom transfer radical polymerization (ATRP): A new approach towards well-defined (co)polymers, *Polymeric materials science and engineering*, 73 (1995) 416-417.
- [54] A.H. Soeriyadi, C. Boyer, F. Nyström, P.B. Zetterlund, and M.R. Whittaker, High-Order Multiblock Copolymers via Iterative Cu(0)-Mediated Radical Polymerizations (SET-LRP):

- Toward Biological Precision, *Journal of American Chemical Society*, 133 (2011) 11128-11131.
- [55] E. Nicol, T. Derouineau, F. Puand, and A. Zaitsev, Synthesis of Double Hydrophilic Poly(ethylene oxide)-*b*-Poly(2-hydroxyethyl acrylate) by Single-Electron Transfer-Living Radical Polymerization *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 50 (2012) 3885-3894.
- [56] A. Gautieri, M. Ionita, D. Silvestri, E. Votta, S. Vesentini, G.B. Fiore, N. Barbani, G. Ciardelli, and A. Redaelli, Computer-Aided Molecular Modeling and Experimental Validation of Water Permeability Properties in Biosynthetic Materials *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 7 (2010) 1287-1293.
- [57] J. Lee, E.C. Cho, and K. Cho, Incorporation and release behavior of hydrophobic drug in functionalized poly(D,L-lactide)-block-poly(ethylene oxide) micelles *Original Research Journal of controlled release*, 94 (2004) 323-335.
- [58] B.V. Reddy and S. Satyanandam, Preparation and characterization of membrane moderate transdermal drug delivery device of diltiazem, *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 3 (2014) 1607-1620.
- [59] K.S. Chang, T. Yoshioka, M. Kanazashi, T. Tsuru, and K.L. Tung, Molecular simulation of micro-structures and gas diffusion behavior of organic-inorganic hybrid amorphous silica membranes, *Journal of Membrane Science*, 381 (2011) 90-101.
- [60] K. Pakkethati, A. Boonmalert, T. Chaisuwan, and S. Wongkasemjit, Development of polybenzoxazine membranes for ethanol-water separation via pervaporation, *Desalination*, 267 (2011) 73-81.
- [61] R. Thiyagarajan, S. Ravi, and P.K. Bhattacharya, Pervaporation of methyl-ethyl ketone and water mixture: Determination of concentration profile, *Desalination*, 277 (2011) 178-186.
- [62] D. Hofmann, L. Fritz, J. Ulbrich, C. Schepers, and M. Bohning, Detailed-atomistic molecular modeling of small molecule diffusion and solution processes in polymeric membrane materials, *Macromolecular Theory and Simulations*, 9 (2000) 293-327.
- [63] S. Neyertz, A. Douanne, and D. Brown, Effect of Interfacial Structure on Permeation Properties of Glassy Polymers, *Macromolecules*, 38 (2005) 10286-10298.
- [64] C.V. Subrahmanyam, M.V. Rao, and D.N. Bhowmick, Pervaporative dehydration of isopropanol-water mixture, *Journal of Lipid Science and Technology*, 46 (2014) 15-20.
- [65] M. Ulbricht, Advanced functional polymer membranes, *Polymer*, 47 (2006) 2217-2262.
- [66] A. Shaviv, S. Raban, and E. Zaidel, Modeling controlled nutrient release from a population of polymer coated fertilizers: statistically based model for diffusion release, *Environmental Science and Technology*, 37 (2003) 2257-2261.
- [67] A. Shaviv, S. Raban, and E. Zaidel, Modeling controlled nutrient release from polymer coated fertilizers: diffusion release from single granules, *Environmental Science and Technology*, 37 (2003) 2251-2256.
- [68] T. Zheng, Y. Liang, S.H. Ye., and Z.Y. He, Superabsorbent hydrogels as carriers for the controlled release of urea: Experiments and a mathematical model describing the release rate, *Biosystems Engineer*, 102 (2009) 44-50.
- [69] C. Adams, J. Frantz, and B. Bugbee, Macro- and micronutrient-release characteristics of three polymer-coated fertilizers: Theory and measurements, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 176 (2013) 76-88.
- [70] L. Karpenko-Jereb, P. Innerwinkler, A.-M. Kelterer, C.F. Sternig, C., P. Prenninger, and R. Tatschl, A novel membrane transport model for polymer electrolyte fuel cell simulations, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 7077-7088.
- [71] T. Mashio, K. Sato, and A. Ohma, Analysis of Water Adsorption and Condensation in Catalyst Layers for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Electrochimica Acta*, Pages Ahead of print (2014).
- [72] S. Naudy, F. Collette, F. Thominet, G. Gebel, and E. Espuche, Influence of hygrothermal aging on the gas and water transport properties of Nafion membranes, *Journal of Membrane Science*, 451 (2014) 293-304.

- [73] M. Plazenet, F. Sacchetti, C. Petrillo, B. Deme, P. Bartolini, and R. Torre, Water in a polymeric electrolyte membrane: Sorption/desorption and freezing phenomena, *Journal of Membrane Science*, 453 (2014) 419-424.
- [74] S. Sasikala, S. Meenakshi, S.D. Bhat, and A.K. Sahu, Functionalized Bentonite clay-sPEEK based composite membranes for direct methanol fuel cells, *Electrochimica Acta*, 135 (2014) 232-241.
- [75] A. Jonquières, R. Clément, and P. Lochon, Permeability of block copolymers to vapors and liquids, *Progress in Polymer Science*, 27 (2002) 1803-1877.
- [76] N. Dolmaire, E. Espuche, F. Méchin, and J.-P. Pascault, Water Transport Properties of Thermoplastic Polyurethane Films, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42 (2004) 473-492.
- [77] H. Bessbousse, T. Rhlalou, J.-F. Verchere, and L. Lebrun, Novel Metal-Complexing Membrane Containing Poly(4-vinylpyridine) for Removal of Hg(II) from Aqueous Solution, *Journal of Physical Chemistry B*, 113 (2009) 8588-8598.
- [78] N.D. Meeks, E. Davis, M. Jain, G. Skandan, and D. Bhattacharyya, Mercury removal by thiol-functionalized metal oxide-carbon black sorbent and mixed-matrix membranes, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32 (2013) 705-714.
- [79] M. Sule, J. Jiang, M. Templeton, E. Huth, J. Brant, and T. Bond, Salt rejection and water flux through a tubular pervaporative polymer membrane designed for irrigation applications, *Environmental Technology*, 34 (2013) 1329-1339.
- [80] N. Thakur, S.A. Kumar, A.K. Pandey, S.D. Kumar, and A.V.R. Reddy, Functionalized polymer sheet sorbent for selective preconcentration and determination of mercury in natural waters, *Analytical Methods*, Advance article (2014).
- [81] A. Apicella, R. Tessieri, and C. de Cataldis, Sorption modes of water in glassy epoxies, *Journal of Membrane Science*, 18 (1984) 211-225.
- [82] A. Jonquières and A. Fane, Modified BET models for modeling water vapor sorption in hydrophilic glassy polymers and systems deviating strongly from ideality, *Journal of Applied Polymer Science*, 67 (1998) 1415-1430.
- [83] C. Bastioli, I. Guanella, and G. Romano, Effects of Water Sorption on the Physical Properties of PET, PBT, and Their Long Fibers Composites, *Polymer Composites*, 11 (1990) 1-9.
- [84] B. De'Nève and M.E.R. Shanahan, Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra, *Polymer*, 34 (1993) 5099-5105.
- [85] A. Launay, F. ThomINETTE, and J. Verdu, Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate): a kinetic study, *Polymer degradation and stability*, 46 (1994) 319-324.
- [86] B. De'Nève and M.E.R. Shanahan, Physical and Chemical Effects in An Epoxy Resin Exposed to Water Vapour, *Journal of Adhesion*, 49 (1995) 165-176.
- [87] L. Salmon, F. ThomINETTE, M.F. Pays, and J. Verdu, Hydrolytic degradation of model networks simulating the interfacial layers in silanecoupled epoxy/glass composites, *Composite science and technology*, 57 (1997) 1119-1127.
- [88] G.Z. Xiao and M.E.R. Shanahan, Water absorption and desorption in an epoxy resin with degradation, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35 (1997) 2659-2670.
- [89] M.E.R. Shanahan and Y. Auriac, Water absorption and leaching effects in cellulose diacetate, *Polymer*, 39 (1998) 1155-1164.
- [90] A. Launay, F. ThomINETTE, and J. Verdu, Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate). A steric exclusion chromatography study, *Polymer degradation and stability*, 63 (1999) 385-389.
- [91] L. Salmon, F. ThomINETTE, M.F. Pays, and J. Verdu, Hydrolytic aging of polysiloxane networks modeling the glass fiber epoxy-amine interphase, *Polymer composites*, 20 (1999) 715-724.
- [92] A. Tcharkhtchi, P.Y. Bronnec, and J. Verdu, Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks, *Polymer*, 41 (2000) 5777-5785.
- [93] J. Verdu, *Action de l'eau sur les plastiques*, Am3561, in *Technique de l'ingénieur*. 2000. p. 1-8.
- [94] C. Damian, E. Espuche, and M. Escoubes, Influence of three ageing types (thermal oxidation, radiochemical and hydrolytic ageing) on the structure and gas transport properties of epoxy-amine networks, *Polymer degradation and stability*, 72 (2001) 447-458.

- [95] I. Merdas, F. ThomINETTE, and J. Verdu, Hydrolytic ageing of polyamide 11—effect of carbon dioxide on polyamide 11 hydrolysis, *Polymer degradation and stability*, 79 (2003) 419-425.
- [96] F. ThomINETTE, I. Merdas, and J. Verdu, Humid aging of polyetherimide: Chemical and physical interactions with water, 1st ed. *Polyimides and other High Temperature Polymers* K.L. Mittal (Ed.), Vol. 2, CRC Press, 2003, 255-266.
- [97] S.A. Jabarin and E.A. Lofgren, Effects of water absorption on physical properties and degree of molecular orientation of poly (ethylene terephthalate), *Polymer Engineering and Science*, 26 (1986) 620-625.
- [98] D. Langevin, J. Grenet, and J.M. Saiter, Moisture sorption in PET influence on the thermokinetic parameters, *European Polymer Journal*, 30 (1994) 339-345.
- [99] R.M. Hodge, G.H. Edward, and G.P. Simon, Water absorption and states of water in semicrystalline poly(vinyl alcohol) films, *Polymer*, 37 (1996) 1371-1376.
- [100] M. Laporta, M. Pegoraro, and L. Zanderighi, Perfluorosulfonated membrane (Nafion): FT-IR study of the state of water with increasing humidity, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1 (1999) 4619-4628.
- [101] R.M. Hodge, T.J. Bastow, G.H. Edward, G.P. Simon, and A.J. Hill, Free Volume and the Mechanism of Plasticization in Water-Swollen Poly(vinyl alcohol), *Macromolecules*, 29 (1996) 8137-8143.
- [102] M. Forsyth, J.Z. Sun, D.R. Macfarlane, and A.J. Hill, Compositional dependence of free volume in PAN/LiCF₃SO₃ polymer-in-salt electrolytes and the effect on ionic conductivity, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38 (2000) 341-350.
- [103] J.E. Roberson, T.C. Ward, and A.J. Hill, Thermal, mechanical, physical, and transport properties of blends of novel oligomer and thermoplastic polysulfone, *Polymer*, 41 (2000) 6251-6262.
- [104] B. De'Nève and M.E.R. Shanahan, Effects of humidity on an epoxy adhesive, *International Journal of Adhesion Adhesives*, 12 (1992) 191-196.
- [105] K.A. Schult and D.R. Paul, Water sorption and transport in blends of poly(vinyl pyrrolidone) and polysulfone, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35 (1997) 655-674.
- [106] N. Sun, J. Yang, and D. Shen, The effect of water absorption on the physical ageing of amorphous poly(ethylene terephthalate) film, *Polymer*, 40 (1999) 6619-6622.
- [107] J.-S. Park, J.-W. Park, and E. Ruckenstein, On the viscoelastic properties of poly(vinyl alcohol) and chemically crosslinked poly(vinyl alcohol), *Journal of Applied Polymer Science*, 82 (2001) 1816-1823.
- [108] Y.S. Kim, L. Dong, M.A. Hickner, T.E. Glass, V. Webb, and J.E. MacGrath, State of Water in Disulfonated Poly(arylene ether sulfone) Copolymers and a Perfluorosulfonic Acid Copolymer (Nafion) and Its Effect on Physical and Electrochemical Properties, *Macromolecules*, 36 (2003) 6281-6285.
- [109] M. Karimi, M. Heuchel, W. Albrecht, and D. Hofmann, A lattice-fluid model for the determination of the water/polymer interaction parameter from water uptake measurements, *Journal of Membrane Science*, 292 (2007) 80-91.
- [110] G.Z. Xiao and M.E.R. Shanahan, Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing, *Polymer*, 39 (1998) 3253-3260.
- [111] B.W. Rowe, B.D. Freeman, and D.R. Paul, Effect of sorbed water and temperature on the optical properties and density of thin glassy polymer films on a silicon substrate, *Macromolecules*, 40 (2007) 2806-2817.
- [112] L.M. Robeson, A.G. Farnham, and J.E. McGrath, *Molecular Basis of Transitions and Relaxations*. Midland Macromolecular Monographs, D.J. Meier (Ed.), Gordon and Breach, New York, N. Y., 1978, 429.
- [113] F. Bellucci and L. Nicodemo, Water Transport in Organic Coatings, *Corrosion*, 49 (1993) 235-247.
- [114] J. Mijovic and H. Zhang, Local Dynamics and Molecular Origin of Polymer Network–Water Interactions as Studied by Broadband Dielectric Relaxation Spectroscopy, FTIR, and Molecular Simulations, *Macromolecules*, 36 (2003) 1279-1288.
- [115] G.M. Penon, S.J. Picken, M. Wübbenhorst, G. de Vos, and J. van Turnhout, Dielectric water sorption analysis, *Review of Scientific Instruments*, 77 (2006) 115107-115116.

- [116] K. Ogura, A. Fujii, H. Shiji, M. Nakayama, and T. Tonosaki, Effect of Hygroscopicity of Insulating Unit of Polymer Composites on Their Response to Relative Humidity, *Journal of Electrochemical Society*, 147 (2000) 1105-1109.
- [117] V. Ducéré, A. Bernès, and C. Lacabanne, A capacitive humidity sensor using cross-linked cellulose acetate butyrate, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 106 (2005) 331-334.
- [118] C.T. Chen, R.F. Eaton, Y.J. Chang, and A.V. Tobolsky, Synthesis, Characterization, and Permeation Properties of Polyether-Based Polyurethanes, *Journal of Applied Polymer Science*, 16 (1972) 2105-2114.
- [119] S. Petrik, F. Hadobas, L. Simek, and M. Bohdanecky, Sorption of Water Vapour by Segmented Polyurethanes, *European Polymer Journal*, 28 (1992) 15-18.
- [120] D.A. Langlois and C.A. Byrne, The Effect of Water On the Glass Transition Behavior of Hydrophilic Polyurethanes, *Polymer Material Science-Engineering*, 69 (1993) 249-250.
- [121] I. Yilgör and E. Yilgör, Hydrophilic polyurethaneurea membranes: influence of soft block composition on water vapor permeation rates, *Polymer*, 40 (1999) 5575-5581.
- [122] R.J. Green, S. Corneillie, J. Davies, M.C. Davies, C.J. Roberts, E. Schacht, S.J.B. Tandler, and P.M. Williams, Investigating of the Hydration Kinetics of Novel Poly(ethylene oxide) Containing Polyurethanes, *Langmuir*, 16 (2000) 2744-2750.
- [123] S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- [124] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, and E. Teller, Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *Journal of American Chemical Society*, 62 (1940) 1723-1732.
- [125] J.A. Barrie, Water in Polymer, in J. Crank (Ed.). *Diffusion in Polymers*, Academic Press, London, England, 1968, pp. 259-313.
- [126] G.K. van der Wel and O.C.G. Adan, Moisture in Organic Coatings-A review, *Progress in Organic Coatings*, 37 (1999) 1-14.
- [127] V. Detallante, D. Langevin, C. Chappey, M. Métayer, R. Mercier, and M. Pinéri, Kinetics of water vapor sorption in sulfonated polyimide membranes, *Desalination*, 148 (2002) 333-339.
- [128] F. Piroux, E. Espuche, R. Mercier, and M. Pinéri, Water vapour transport mechanism in naphthalenic sulfonated polyimides, *Journal of Membrane Science*, 223 (2003) 127-139.
- [129] F. Piroux, E. Espuche, and R. Mercier, The effects of humidity on gas transport properties of sulfonated copolyimides, *Journal of Membrane Science*, 232 (2004) 115-122.
- [130] F. Mestdagh, B. De Meulenaer, T. Cucu, and C. Van Peteghem, Role of Water upon the Formation of Acrylamide in a Potato Model System, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54 (2006) 9092-9098.
- [131] H. Okuzaki, K. Kobayashi, and H. Yan, Non-woven fabric of poly(N-isopropylacrylamide) nanofibers fabricated by electrospinning, *Synthetic Metals*, 159 (2009) 2273-2276.
- [132] W.P. Hsu, R.J. Li, A.S. Myerson, and T.K. Kwei, Sorption and diffusion of water vapour in hydrogen-bonded polymer blends, *Polymer*, 34 (1993) 597-603.
- [133] Y.-M. Sun and H.-L. Lee, Sorption/desorption properties of water vapour in poly(2-hydroxyethyl methacrylate):1. Experimental and preliminary analysis, *Polymer*, 37 (1996) 3915-3919.
- [134] S. Marais, M. Métayer, T.Q. Nguyen, M. Labbé, L. Perrin, and J.M. Saiter, Permeometric and microgravimetric studies of sorption and diffusion of water vapor in an unsaturated polyester, *Polymer*, 41 (2000) 2667-2676
- [135] O. Rodriguez, F. Fornasiero, A. Arce, C. Radke, and J.M. Prausnitz, Solubilities and diffusivities of water vapor in poly(methylmethacrylate), poly(2-hydroxyethylmethacrylate), poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) and poly(acrylonitrile), *Polymer*, 44 (2003) 6323-6333.
- [136] B. Cercado, R. Auria, B. Cardenas, and S. Revah, Characterization of artificially dried biofilms for air biofiltration studies Cercado, , *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 47 (2012) 940-948.
- [137] E. Favre, R. Clément, Q.T. Nguyen, P. Schaetzel, and J. Néel, Sorption of organic solvents into dense silicon membranes. Part 2: Development of a new approach based on a clustering hypothesis, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, 89 (1993) 4347-4353.

- [138] Y.-M. Sun, C.-L. Lin, Y.-K. Chen, and C.-H. Wu, Sorption and diffusion of organic vapors in poly [bis(trifluoroethoxy) phosphazene] and poly [bis(phenoxy)phosphazene] membranes, *Journal of Membrane Science*, 134 (1997) 117-126.
- [139] Y.-M. Sun, C.-H. Wu, and A. Lin, Sorption and permeation properties of water and ethanol vapors in poly [bis(trifluoroethoxy)phosphazene] (PTFEP) membranes, *Journal of Polymer Research*, 6 (1999) 91-98.
- [140] Z. Mogri and D.R. Paul, Gas sorption and transport in poly(alkyl (meth)acrylate)s. II. Sorption and diffusion properties, *Polymer*, 42 (2001) 7781-7789.
- [141] P. Pissis, L. Apekis, C. Christodoulides, M. Niaounakis, A. Kyritsis, and J. Nebal, Water Effects in Polyurethane Block Polymers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 34 (1996) 1529-1539.
- [142] N.S. Schneider, L.V. Dusablon, L.A. Spano, and H.B. Hopfenberg, Sorption and Diffusion of Water in a Rubbery Polyurethane, *Journal of Applied Polymer Science*, 12 (1968) 527-532.
- [143] N.S. Schneider, L.V. Dusablon, E.W. Snell, and R.A. Prosser, Water Vapor Transport in Structurally Varied Polyurethanes, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 3 (1969) 623-644.
- [144] C.D. Beard and K. Baum, Reactions of silver perchlorate and of silver triflate with alkyl iodides. Solvent inhibition of isomerization, *Journal of Organic Chemistry*, 39 (1974) 3875-3877.
- [145] L. Di Landro, M. Pegoraro, and M. Bordogna, Interaction of polyester-polyurethanes with water vapor and water-methane separation selectively, *Journal of Membrane Science*, 64 (1991) 229-236.
- [146] M. Bohdanecky, S. Petrik, F. Hadobas, and L. Simek, Interaction of Segmented Polyurethanes and Poly-Urethane-Ureas With Water, *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 58 (1992) 1-19.
- [147] S. Petrik, F. Hadobas, L. Simek, and M. Bohdanecky, Sorption of Water Vapor by Hydrophilic Polyurethane-Ureas, *Journal of Applied Polymer Science*, 47 (1993) 677-684.
- [148] L.P. Razumovsky, A.L. Iordanskii, L.L. Razumova, and G.E. Zaikov, Investigation of Morphology and Sorption-Diffusion Characteristics of Segmented Polyetherurethanes, *International Journal of Polymeric Materials*, 27 (1995) 127-149.
- [149] V. Antonucci, C. Mastrangeli, M.A. Del Nobile, and L. Nicolais, Gas and Water Vapour Transport Through Polymer Based Protective Materials for Stone Monuments: Fluorinated Polyurethanes, *Materials and Structures*, 31 (1998) 104-110.
- [150] A. Jonquières, L. Perrin, A. Durand, S. Arnold, and P. Lochon, Modelling of vapour sorption in polar materials: Comparison of Flory-Huggins and related models with the ENSIC mechanistic approach, *Journal of Membrane Science*, 147 (1998) 59-71.
- [151] M. Modesti, D. Dall'Acqua, A. Laurenzetti, and E. Florian, Mehtametrical model and experimental validation of water cluster influence upon vapor permeation through hydrophilic dense membrane, *Journal of Membrane Science*, 229 (2004) 211-223.
- [152] P.J. Flory, Thermodynamics of High Polymer Solutions, *Journal of Chemical Physics*, 10 (1942) 51-61.
- [153] M.L. Hugins, Theory of Solutions of High Polymers, *Journal of American Chemical Society*, 64 (1942) 1712-1719.
- [154] P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, First ed, Cornell University Press, 1953.
- [155] G. Gee, Some Thermodynamic Properties of High Polymers, and Their Molecular Interpretation, *Quarterly Reviews, Chemical Society* 1(1947) 265-298.
- [156] A. Singh, B.D. Freeman, and I. Pinnau, Pure and Mixed Gas Acetone/Nitrogen Permeation Properties of Polydimethylsiloxane [PDMS], *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 36 (1998) 289-301.
- [157] N. Schuld and B.A. Wolf, Polymer-Solvent Interaction Parameters, 4th ed. *Polymer Handbook*, J. Bandrup, E.H. Immergut, and E.A. Grulke (Ed.), John Wiley and Sons, New York, 1999, VII/247-263.
- [158] J.L. Williams, H.B. Hopfenberg, and V. Stanett, Water transport and clustering in poly [vinyl chloride], poly [oxymethylene], and other polymers, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 3 (1969) 711-725.

- [159] E. Favre, Q.T. Nguyen, P. Schaetzel, R. Clément, and J. Néel, Sorption of Organic Solvents into Dense Silicon Membranes . Part 1: Validity and limitations of Flory-Huggins and related theories., *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, 89 (1993) 4339-4346.
- [160] Y. Kamiya, K. Terada, Y. Naito, and J.S. Wang, Sorption, diffusion, and partial molar volumes of C4 hydrocarbons in rubbery polymers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 33 (1995) 1663-1671.
- [161] M.I. Beck and I. Tomka, Effects of the degree of substitution in ethyl cellulose on the clustering of sorbed water, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 36 (1997) 19-39.
- [162] L. Perrin, Q.T. Nguyen, D. Sacco, and P. Lochon, Experimental Studies and Modelling of Sorption and Diffusion of Water and Alcohols in Cellulose Acetate, *Polymer International*, 42 (1997) 9-16.
- [163] T. Yamaguchi, S.-I. Nakao, and S. Kimura, Swelling Behavior of the Filling-Type Membrane, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35 (1997) 469-477.
- [164] P. Wang, N.S. Schneider, and N.-H. Sung, Sorption and Diffusion of Organic Vapors in Two Fluoroelastomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 71 (1999) 1525-1535.
- [165] S.V. Dixon-Garrett, K. Nagai, and B.D. Freeman, Sorption, Diffusion, and Permeation of Ethylbenzene in Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38 (2000) 1078-1089.
- [166] T.C. Merkel, V.I. Bondar, K. Nagai, B.D. Freeman, and I. Pinnau, Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38 (2000) 415-434.
- [167] S.P. Russell and D.H. Weinkauf, Vapor sorption in plasma polymerized vinyl acetate and methyl methacrylate thin films, *Polymer*, 42 (2001) 2827-2836.
- [168] G.E. Serad, B.D. Freeman, M.E. Stewart, and A.J. Hill, Gas and vapor sorption and diffusion in poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, 42 (2001) 6929-6943.
- [169] W.R. Brown, R.B. Jenkins, and G.S. Park, The sorption and diffusion of small molecules in amorphous and crystalline polybutadienes, *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 41 (1973) 45-67.
- [170] S.J. Metz, N.F.A. van der Vegt, M.H.V. Mulder, and M. Wessling, Thermodynamics of Water Vapor Sorption in Poly(ethylene oxide) Poly(butylene terephthalate) Block Copolymers, *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 13629-13635.
- [171] F. Gundert and B.A. Wolf, *Polymer-Solvent Interaction Parameters*, 3rd. ed. *Polymer Handbook*, J. Brandrup and E.H. Immergut (Ed.), John Wiley & Sons, New York, 1989, VII/173-182.
- [172] R. Koningsveld and L.A. Kleintjens, Liquid-Liquid Phase Separation in Multicomponent Polymer Systems. X. Concentration Dependence of the Pair-Interaction Parameter in the System Cyclohexane-Polystyrene, *Macromolecules*, 4 (1971) 637-641.
- [173] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, and T.K. Sherwood, *Fluid-Phase Equilibria in Multicomponent Systems*, 3rd ed. *The Properties of Gases and Liquids*, J. Robinson and J. Zselezcky (Ed.), McGraw-Hill, New York, 1977, 288-390.
- [174] K. Poschlad and S. Enders, Thermodynamics of aqueous solutions containing poly (N-isopropylacrylamide), *Journal of Chemical Thermodynamics*, 43 (2011) 262-269.
- [175] E. Favre, Q.T. Nguyen, R. Clément, and J. Néel, The engaged species induced clustering (ENSIC) model: a unified mechanistic approach of sorption phenomena in polymers, *Journal of Membrane Science*, 117 (1996) 227-236.
- [176] E. Favre, P. Schaetzel, and Q.T. Nguyen, Adsorption d'hydrocarbures par des adsorbants minéraux. Un modèle mécanistique simple et son application à la description d'isotherme. . *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, 1993, 1555-1560.
- [177] E. Favre, P. Schaetzel, Q.T. Nguyen, and J. Néel, Sorption of gases in glassy polymers: a probabilistic model, *Macromolecular Theory and Simulations*, 3 (1994) 379-387.
- [178] I. Langmuir, THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM, *Journal of American Chemical Society*, 40 (1918) 1361-1403.
- [179] R.I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. Wiley series in chemical engineering, John Wiley & Sons, Inc., 1996, 240-245.

- [180] A.D. McLaren and J.W. Rowen, Sorption of water vapor by proteins and polymers: A review, *Journal of polymer science*, 7 (1951) 289-324.
- [181] V. Freger, E. Korin, J. Wisniak, and E. Korngold, Preferential sorption in ion-exchange pervaporation membranes: sorption of water-ethanol mixture by sodium polyethylene sulfonate, *Journal of Membrane Science*, 128 (1997) 151-162.
- [182] B. Raj, A.E. Raj, K.R. Kumar, and Siddaramaiah, Moisture-sorption characteristics of starch / low-density polyethylene films, *Journal of Applied Polymer Science*, 84 (2002) 1193-1202.
- [183] S.R. Sudhamani, A.E. Raj, B. Raj, and M.S. Prasad, Moisture sorption characteristics of microbally produced polysaccharide and polyvinyl alcohol blends, *Journal of Polymers and the Environment*, 13 (2005) 253-260.
- [184] E. Tomczak and W. Kaminski, Description of water sorption isothermes of natural and degradable polymers using BET and DA equations, *Drying technology*, 27 (2009) 1286-1291.
- [185] K. Fatyeyeva, C. Chappay, F. Poncin-Epaillard, D. Langevin, J.-M. Valleton, and S. Marais, Composite membranes based on Nafion and plasma treated clay charges: Elaboration and water sorption investigations, *Journal of Membrane Science*, 369 (2011) 155-166.
- [186] R.B. Anderson, Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation, *Journal of American Chemical Society*, 68 (1946) 686-691.
- [187] J.H. de Boer, *The dynamical character of adsorption*, 2nd ed, Clarendon Press, Oxford, 1968.
- [188] E.A. Guggenheim, *Applications of statistical mechanics*, Clarendon Press, Oxford, 1966.
- [189] M.K. Haque and Y.H. Roos, Water sorption and plasticization behavior of spray-dried lactose /protein mixtures, *Journal of Food Science*, 69 (2004) E384-E391.
- [190] A.M.E. Omar and Y.H. Roos, Water sorption and time-dependent crystallization behaviour of freeze-dried lactose-salt mixtures, *LWT--Food Science and Technology*, 40 (2006) 520-528.
- [191] A. Tansirikongkol, S.B. Hoath, W.L. Pickens, M.O. Visscher, and R.R. Wickett, Equilibrium water content in native vernix and its cellular component, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 97 (2007) 985-994.
- [192] A. Vega, E. Uribe, R. Lemus, and M. Miranda, Hot-air drying characteristics of Aloe vera (*Aloe barbadensis* Miller) and influence of temperature on kinetic parameters, *LWT--Food Science and Technology*, 40 (2007) 1698-1707.
- [193] I. Yakimets, S.S. Paes, N. Wellner, A.C. Smith, R.H. Wilson, and J.R. Mitchell, Effect of Water Content on the Structural Reorganization and Elastic Properties of Biopolymer Films: A Comparative Study, *Biomacromolecules*, 8 (2007) 1710-1722.
- [194] J.R. Camargo and C.A.O. Garcia, Effect of silicification on the water sorption properties of microcrystalline cellulose II, *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 47 (2011) 125-135.
- [195] Y. Zhou and Y.H. Roos, Characterization of carbohydrate-protein matrices for nutrient delivery, *Journal of Food Science*, 76 (2011) E368-E376.
- [196] N.C. Acevedo, C. Schebor, and P. Buera, Impact of Starch Gelatinization on the Kinetics of Maillard Reaction in Freeze-Dried Potato Systems, *Food and Bioprocess Technology*, 5 (2012) 2428-2434.
- [197] A.L.D. Goneli, P.C. Correa, G.H. Oliveira, and P.C. Afonso Junior, Water sorption properties of coffee fruits, pulped and green coffee, *LWT-Food Science and Technology*, 50 (2013) 386-391.
- [198] I.K. Sawhney, B.C. Sarkar, G.R. Patil, and H.K. Sharma, Moisture Sorption Isotherms and Thermodynamic Properties of Whey Protein Concentrate Powder from Buffalo Skim Milk, *Journal of Food Processing and Preservation*, 38 (2014) 1787-1798.
- [199] C. Maggana and P. Pissis, Water sorption and diffusion studies in an epoxy resin system, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 37 (1999) 1165-1182.
- [200] J. Huang, R.J. Cranford, T. Matsuura, and C. Roy, Water vapor sorption and transport in dense polyimide membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 87 (2003) 2306-2317.
- [201] J. Huang, R.J. Cranford, T. Matsuura, and C. Roy, Sorption and transport behavior of water vapor in dense and asymmetric polyimide membranes, *Journal of Membrane Science*, 241 (2004) 187-196.
- [202] K.K. Mokwena, J.-M. Tang, and M.-P. Laborie, Water absorption and oxygen barrier characteristics of ethylene vinyl alcohol films, *Journal of Food Engineering*, 105 (2011) 436-443.

- [203] J. Lee, C.M. Doherty, A.J. Hill, and S.E. Kentish, Water vapor sorption and free volume in the aromatic polyamide layer of reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science*, 425-426 (2013) 217-226.
- [204] S. Al-Asheh, F. Banat, and N. Al-Lagtah, Separation of ethanol-water mixtures using molecular sieves and biobased adsorbents, *Chemical Engineering Research and Design*, 82 (2004) 855-864.
- [205] S. Al-Ashch, F. Banat, and A. Abu Fara, Dehydration of ethanol-water azeotropic mixture by adsorption through phillipsite packed-column, *Separation Science and Technology*, 44 (2009) 3170-3188.
- [206] H. Feng, Modeling of vapor sorption in glassy polymers using a new dual mode sorption model based on multilayer sorption theory, *Polymer*, 48 (2007) 2988-3002.
- [207] B.H. Zimm and J.L. Lundberg, Sorption of Vapors by High Polymers, *Journal of Physical Chemistry*, 60 (1956) 425-428.
- [208] G.L. Brown, Clustering of Water in Polymers. *Water in polymers*, S.P. Rowland (Ed.), American Chemical Society, Washington, DC 1980, 441-450.
- [209] N. Dolmaire, F. Mechin, and E. Espuche, Water transport in polyurethane /polydimethylsiloxane membranes: Influence of the hydrophobic/hydrophilic balance and of the crosslink density, *Desalination*, 199 (2006) 118-120.
- [210] N. Dolmaire, F. Mechin, and E. Espuche, Influence of Chemical Structure on Hydration and Gas Transport Mechanisms of Sulfonated Poly(aryl ether ketone) Membranes, *Journal of Physical Chemistry*, 116 (2012) 12750–12759.
- [211] R. Sood, C. Iojoiu, E. Espuche, F. Gouanve, G. Gebel, H. Mendil-Jakani, S. Lyonard, and J. Jestin, Proton Conducting Ionic Liquid Doped Nafion Membranes: Nano-Structuration, Transport Properties and Water Sorption, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 24413-24423.
- [212] N. Grossi, E. Espuche, and M. Escoubes, Transport properties of Nafion/cyclodextrin membranes, *Separation and Purification Technology*, 22-23 (2001) 255-267.
- [213] M. Sabard, F. Gouanve, E. Espuche, R. Fulchiron, L.-A. Fillot, and L. Trouillet-Fonti, Erasure of the processing effects in polyamide 6 based cast films by the introduction of montmorillonite: Effect on water and oxygen transport properties, *Journal of Membrane Science*, 456 (2014) 11-20.
- [214] E. Picard, J.-F. Gerard, and E. Espuche, Water transport properties of polyamide 6 based nanocomposites prepared by melt blending: On the importance of the clay dispersion state on the water transport properties at high water activity, *Journal of Membrane Science*, 313 (2008) 284-295.
- [215] S. Despond, E. Espuche, and A. Domard, Water sorption and permeation in chitosan films: relation between gas permeability and relative humidity, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 39 (2001) 3114-3127.
- [216] J.A. Barrie and A. Nunn, Sorption and Diffusion of Water in Polyurethane Elastomers. *Coatings and Plastics Preprints of Papers Presented at Los Angeles Meeting*, American Chemical Society Division of Organic Coatings and Plastics (Ed.), Vol. 34, 1974, 498-493.
- [217] K.H. Hsieh, C.C. Tsai, and D.M. Chang, Vapor and gas permeability of polyurethane membranes. Part II. Effect of functional group, *Journal of Membrane Science*, 56 (1991) 279-287.
- [218] S.J. Metz, W.J.C. van de Ven, M.H.V. Mulder, and M. Wessling, Mixed gas water vapor/N₂ transport in poly(ethylene oxide) poly(butylene terephthalate) block copolymers, *Journal of Membrane Science*, 266 (2005) 51-61.
- [219] L.R. Genskow, W.E. Beimesch, J.P. Hecht, I.C. Kemp, T. Langrish, C. Schwartzbach, and L. Simith, Psychrometry, Evaporative cooling and Solids drying, 8 ed. *Engineer's Handbook*, D.W. Green and R.H. Perry (Ed.), Vol. 12, Mc Graw- Hill companies, Inc., New York, 2007, 148-149.
- [220] J.G. Wijmans and R.W. Baker, The Solution-Diffusion Model: A Unified Approach to Membrane Permeation, , in Y. Yampolskii, I. Pinnau, and B.D. Freeman (Eds.). *Materials Sciences of Membranes for Gas and Vapor Separation*, John Wiley & Sons, Chichester, United Kingdom, 2006, pp. 159-189.

Chapitre 5 Partie expérimentale

I. Matériels et méthodes expérimentales de caractérisation

I.1 Spectroscopie infrarouge : IR

Les spectres IR ont été enregistrés en transmission avec un spectromètre FTIR Bruker Tensor 27 en utilisant des films sur des pastilles de bromure de potassium (KBr). La préparation est réalisée par évaporation d'une goutte de solution concentrée de produit à analyser sur une pastille de KBr dont le spectre infrarouge est préalablement enregistré (background). La pastille est séchée pendant 5 minutes à 50 °C sous vide avant analyse.

Le traitement des spectres est effectué par le logiciel OPUS 5.0 de Brüker.

I.2 Résonance magnétique nucléaire : RMN

Les spectres RMN ^1H et RMN ^{13}C ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker Avance 300 à 300MHz et 75,5 MHz, respectivement. Les analyses RMN sont réalisées à partir de solutions homogènes : soit dans du diméthyl sulfoxyde deutérié (DMSO- d_6 , Euro-top), soit dans du chloroforme deutérié (CDCl_3 , Sigma-Aldrich). Les solutions contiennent 15 mg de produit dans 0,6 mL de solvant deutérié pour les analyses en proton ^1H et 100 mg de produit pour la RMN du carbone ^{13}C . Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par référence au tétraméthylsilane (TMS) à partir des impuretés isotopiques résiduelles du solvant deutérié. L'attribution des signaux dans certains cas est complétée par l'analyse RMN 2D COSY (COrrrelation SpectroscopY) ou HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence), corrélation hétéronucléaire entre un carbone et un proton liés par liaison covalente.

Le traitement des spectres obtenus est effectué par le logiciel TopSpin 3.2 de Bruker.

I.3 Chromatographie par exclusion stérique : SEC

Les masses molaires moyennes en nombre (Mn) et en masse (Mw), ainsi que les dispersités (Đ), ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) équipée deux détecteurs en série. Le premier est un détecteur de diffusion de la lumière (MALLS : Multi-Angle Laser Light Scattering) Wyatt Technology miniDAWN et le second est un réfractomètre différentiel dynamique (DR : Differential Refractometry) Waters 410. Le premier détecteur donne des résultats proportionnels à la masse molaire des macromolécules éluées tandis que le second donne des résultats proportionnels à la concentration du polymère dans la solution. La séparation des différents produits présents dans la solution a été réalisée à l'aide de deux colonnes identiques successives PL gel $5\mu\text{m}$ Mixed-D

300×7,5mm après le passage sur une précolonne PL gel 5µm Guard 50×7,5mm. Le débit de la phase mobile est de 1 mL/min sous une pression de 110 bars (1bar ~ 760 mmHg).

Le polymère étudié est dissous dans un solvant identique à la phase mobile : de la DMF (HPLC grade), de la DMF contenant 2% m/v LiCl ou du THF (HPLC grade). Ces solutions dont la concentration en polymère est de 15 mg/mL sont filtrées avant injection sur une membrane PTFE (Alltech, porosité 0,2 µm).

La détermination du coefficient (dn/dc en mL/g) s'effectue avec le réfractomètre différentiel dynamique à 690 nm. L'aire du pic est proportionnelle à la concentration en polymère dans la solution (dc). L'indice de réfraction différentiel (dn/dc en mL/g) du polymère dans la solution est alors déterminé en effectuant des mesures avec des solutions diluées de différentes concentrations.

Les résultats sont traités avec le logiciel Astra pour Windows version 5.0.

I.4 Calorimétrie différentielle à balayage modulée : MDSC

Les analyses thermiques ont été réalisées avec un calorimètre différentiel à balayage modulé (MDSC, TA Instruments DSC Q2000) permettant l'étude des transitions. Pour chaque analyse, deux cycles de mesures ont été réalisés de -70 °C à 200°C sous un flux continu de l'azote avec des vitesses de chauffe et refroidissement de 2 et 5 °C/min, respectivement. La période de modulation et l'amplitude de température sont de 40 secondes et 0,5 °C, respectivement.

Les échantillons se présentent sous la forme de films polymères. 10 mg ont été introduits dans des creusets en aluminium (TA instrument) et ont été placés dans le passeur automatique avec un autre creuset vide de référence.

Les isothermes obtenus sont traités par le logiciel Q2000. Les résultats rapportés dans ce manuscrit de thèse correspondent aux températures de transition vitreuse enregistrées pendant la chauffe de second cycle pour assurer la reproductibilité des résultats, puisque les transitions thermiques de premier cycle sont beaucoup influencées par l'histoire thermique du matériau et les traces d'eau résiduelle dans les échantillons.

I.5 Diffraction des rayons X aux petits angles : SAXS

La morphologie des copolymères **10-14** a été étudiée à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble sur une ligne de diffusion aux petits angles dans le cadre d'une collaboration avec le Professeur Laurent David du laboratoire IMP (Ingénierie des Matériaux Polymères).

Toutes les expériences de SAXS ont été effectuées sur des membranes de polymères d'une épaisseur de 200 μm sous un faisceau incident de BM2-D2AM à une énergie de faisceau de 16 keV, à température ambiante, sans traitement thermique supplémentaire. La calibration des valeurs « q » a été réalisée en utilisant l'intensité diffusé par le behenate d'argent (AgBe), étalon de calibration des mesures.

I.6 Mesure gravimétrique : microbalance de sorption

Les propriétés de sorption de l'eau des copolymères **17-19** en mode dynamique ont été mesurées au laboratoire LEMTA (Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée) à Vandoeuvre les Nancy par mesure gravimétrique avec une microbalance électronique issue de la gamme IGASORP de la société Hiden Isochema Ltd., Warrington, UK. Cet appareil permet de suivre la variation de la masse de l'échantillon en fonction du temps, de la température et de l'humidité relative (HR) du milieu.

Les membranes de sorption pour la microbalance ont été réalisées à l'aide d'un emporte-pièce de 1 cm de diamètre ($S=0.78 \text{ cm}^2$) à partir d'échantillons de membranes de pervaporation d'épaisseur voisine de 60 μm . Les tests de sorption ont été effectués en mode automatique grâce au logiciel fourni avec l'appareil de sorption. Il est inclus dans la séquence de programmation une phase de séchage d'au moins 10h à 50°C sous flux d'azote sec (99.999% de pureté) avant le démarrage de l'expérience de sorption. La durée minimum et maximum d'acquisition pour chaque taux d'humidité est de 8h et 15h respectivement. La plage d'humidité relative est comprise entre 5 et 95%. Le temps d'expérience pour chaque palier d'humidité relative dépend du temps que l'échantillon met pour atteindre 99.9% de l'équilibre calculé par le logiciel.

La masse sèche utilisée pour le calcul de la teneur en eau est prise à 50°C. Les expériences de sorption ont été réalisées à 30°C avec un débit de gaz vecteur de 250 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Par ailleurs, il est à noter que les échantillons ont été séchés dans une étuve sous vide avant d'être placé dans la balance à sorption.

I.7 Pycnométrie

La masse volumique des polymères a été mesurée avec un pycnomètre à gaz hélium AccuPyc 1330 de Micromeritics. Les polymères étudiés sont des portions de films d'épaisseur moyenne 60 μm dont la masse totale est de 300 mg environ.

II. Modes opératoires

II.1 Réactifs et solvants

Les différents réactifs et solvants utilisés durant cette thèse sont répertoriés dans le tableau 4-1 suivant.

Tableau 5-1 : Solvants et réactifs utilisés pour la préparation des différents produits

Nom / Pureté	Abréviation	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur	Température de stockage (°C)
<i>N,N</i> -diméthyl formamide 99,8% pure pour synthèse	DMF	73,09	Sigma-Aldrich	Ambiante
Diméthyl sulfoxyde $\geq 99\%$	DMSO	78,13	Sigma-Aldrich	Ambiante
Dichlorométhane (sans éthanol) 99% pour synthèse	DCM	84,93	Sigma-Aldrich	Ambiante
Ether de pétrole $T_{eb}=35-60\text{ °C}$			Carlo erba	Ambiante
Jeffamine® ED 600 95%	JFAED600	600	Sigma-Aldrich	4
4,4'-Méthylène-bis-phénylisocyanate 99%	MDI	250,25	Sigma-Aldrich	-20
4,4'-Hexafluoroisopropylidène-bis-(anhydride phtalique) 99%	6-FDA	444,24	Sigma-Aldrich	Ambiante
3,3'-Diamino- <i>N</i> -méthyl dipropylamine 99%	DAMP	145,25	Sigma-Aldrich	Ambiante
Bromure de propargyle <i>N,N,N',N'',N'''</i> -		118,96	TCI	4
Pentaméthyl diéthylène triamine 99,5%	PMDETA	173,3	Sigma-Aldrich	4
2-bromoéthanol 95%		124,96	Sigma-Aldrich	4
Sodium azide 99%	NaN ₃	99	Sigma-Aldrich	4
2-bromo isobutyryl bromide		229,9	Sigma-Aldrich	4
Triéthylamine	TEA	101,19	Sigma-Aldrich	Ambiante
Cyclopentanone		84,12	Sigma-Aldrich	Ambiante
Ethyl 2-bromo isobutyrate	EBriB	195,05	Sigma-Aldrich	4
Méthoxy di(éthylène glycol) méthacrylate	MDEGMA	188,22	Sigma-Aldrich	-20
Chlorure de cuivre (I) 99,99%	CuCl	99,00	Sigma-Aldrich	Ambiante
Chlorure de cuivre (II) 99,9%	CuCl ₂	134,45	Sigma-Aldrich	Ambiante
Cuivre (0)	Cu ⁰	64	Sigma-Aldrich	Ambiante

Certains produits sont au préalable purifiés avant utilisation. Les produits concernés ainsi que les méthodes de purifications sont décrits ci-dessous :

- La DMF est purifiée par distillation fractionnée sur de l'hydrure de calcium (CaH_2) sous pression réduite (5 mmHg) à 50°C et est conservée sur tamis moléculaire.
- La Jeffamine[®] ED600 (composé **1**) est déshydratée sous pression réduite (1 mmHg) à 40°C.
- La DAMP (composé **2**) est purifiée par distillation fractionnée sous pression réduite (1 mmHg) à 110 °C après un séjour de quelques heures sur KOH.
- Le MDI (composé **3**) est distillé sous pression réduite (1 mmHg) à 175 °C à l'aide d'un montage particulier avec une "queue de cochon" adapté à la distillation d'un produit solide à température ambiante.
- Le 6-FDA (composé **4**) est purifié par sublimation dans un appareil de sublimation de Sigma-Aldrich dans un four à 220 °C.
- Le MDEGMA est distillé sur paroi froide sur 4-méthoxyphénol sous pression réduite (1 mmHg) à 80 °C.
- L'HEA est purifié suivant une procédure décrite dans la littérature {Coca, 1998 #723}. Le composé est d'abord dissous dans 3 volumes d'eau distillée contenant de l'hydroquinone (0,1% en hydroquinone) pour éviter la polymérisation thermique, puis est lavé 10 fois avec de l'hexane afin d'éliminer le diacrylate résiduel. La phase aqueuse est ensuite chargée en NaCl (250 g/L), puis extraite 4 fois avec de l'éther diéthylique à fin d'éliminer l'acide acrylique résiduel. Les phases organiques sont rassemblées avec de l'hydroquinone et séchées sur du sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4). Après avoir évaporé l'éther diéthylique sous pression réduite, l'HEA est distillé sur paroi froide en présence d'hydroquinone sous pression réduite (1 mmHg) à 70 °C.
- Le cuivre (0) est purifié en présence d'acide sulfurique concentré. Il est ensuite activé dans une solution réductrice d'hydrazine (10% v/v) et y est conservé avant utilisation.

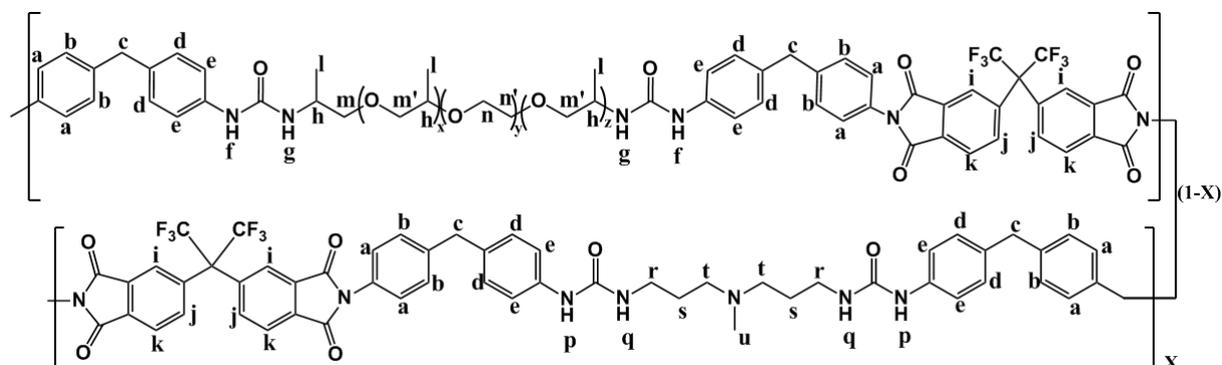
Les autres produits utilisés pour la synthèse sont utilisés sans purification préalable. La conservation des différents solvants et réactifs se fait systématiquement sous atmosphère inerte (argon sec) pour éviter tous types de dégradation et contamination.

Pour l'étude de la perméabilité sélective, le mélange binaire utilisé est le mélange azéotropique ETBE/EtOH. Ce mélange contient 20% en masse d'éthanol et 80% d'ETBE. L'azéotrope est un liquide incolore dont le point d'ébullition est de 67,1°C.

L'ETBE fourni par l'Institut Français du Pétrole (IFP) est un produit brut qui doit être purifié avant les expériences de sorption et de pervaporation. Avant d'être utilisé, il est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés. Après séchage sur MgSO_4 , l'ETBE est analysé par la chromatographie en phase gazeuse (CPG) : l'absence des signaux correspondant à l'alcool et à l'eau confirme la purification de l'ETBE. L'ETBE purifié est conservé dans des bouteilles en verre brun sous argon sec afin d'éviter la formation de peroxydes, qui sont des espèces thermosensibles pouvant poser des problèmes de sécurité lors de la pervaporation à 50°C.

L'éthanol utilisé pour préparer le mélange azéotrope est un éthanol absolu (Sigma-Aldrich) stocké sur tamis moléculaire de pureté égale à 99,7%.

II.2 Synthèse du PUI précurseur



5

La synthèse du PUI précurseur (composé **5**) contenant les fonctions amines tertiaires (sites d'ancrage), est réalisée en imposant une stœchiométrie théorique de 0,75 équiv. pour la JFAED600, composé **1**, et de 0,25 équiv. en DAMP, composé **2**. Cette stœchiométrie est choisie afin d'obtenir une fraction massique en blocs souples d'environ 30% dans le PUI précurseur, ce qui est compatible avec l'application visée.

Dans un premier temps, le composé **1**, JFAED600, (7,884 g ; 13,1 mmol), le composé **2**, DAMP, (0,636 g ; 4,4 mmol) et 3 μL d'acide trifluoroacétique sont dissous dans 20 mL de DMF anhydre avec une agitation magnétique constante sous atmosphère d'argon sec. Puis le composé **3**, MDI, (8,768 g ; 35 mmol) est ajouté dans le mélange précédent sous un balayage d'argon sec. Après 1,5 h de réaction, le milieu réactionnel est dilué avec 150 mL de DMF anhydre. Une analyse FTIR est effectuée à ce stade pour confirmer la formation des macrodiisocyanates par l'apparition des pics caractéristiques des fonctions urées et fonctions isocyanates à 3280 cm^{-1} et 2274 cm^{-1} respectivement. La polycondensation des macrodiisocyanates est ensuite réalisée avec une quantité stœchiométrique de composé **4**, 6-FDA, (7,783 g ; 17,5 mmol) à $60\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h puis à $80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2,5 h en maintenant une agitation constante sous atmosphère d'argon sec. Au cours de cette étape, un fort dégagement de CO_2 est observé confirmant la formation des cycles imides. De plus, l'analyse de FTIR nous permet de confirmer la fin de la réaction par la disparition de pic à 2274 cm^{-1} correspondant à la fonction isocyanate et l'apparition des pics caractéristiques des cycles imides, notamment celui-ci situé à 724 cm^{-1} .

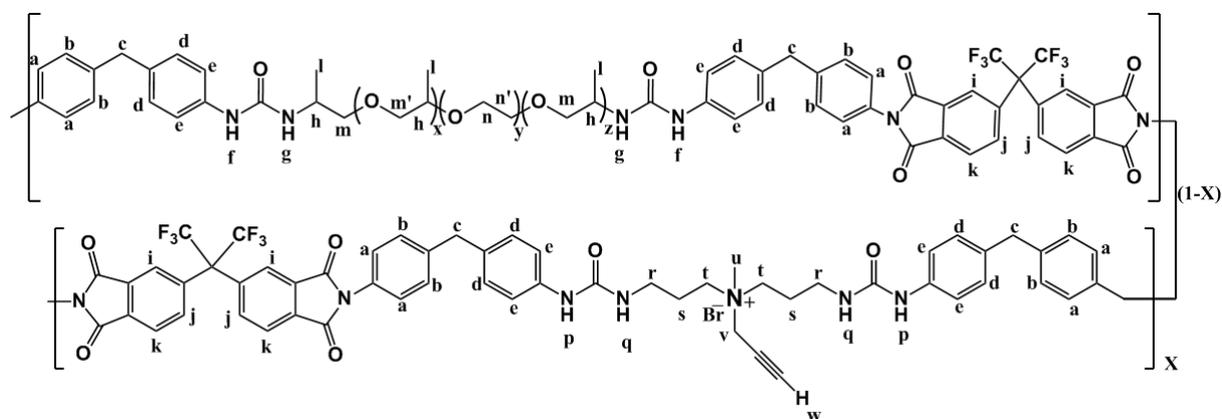
Après concentration sous vide, le polymère est précipité dans de l'eau distillée, lavé deux fois avec de l'eau distillée puis séché sous vide à $60\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 6 h. La cyclisation des cycles imides est achevée par un traitement thermique sous vide à $130\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 18 h. Le PUI précurseur est ainsi obtenu après séchage avec un rendement de 85%. La spectroscopie RMN ^1H a permis de calculer le nombre

d'équivalent de DAMP dans le PUI précurseur obtenu (égal à 0,30), qui est très voisin de la stœchiométrie théorique (0,25) compte-tenu de l'erreur de l'analyse RMN pour des copolymères complexes.

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ (ppm) : 8,33-8,58 (m, 2H, H_f , H_p) ; 8,15 (d, 2H, H_k) ; 7,94 (d, 2H, H_j) ; 7,74 (s, 2H, H_i) ; 7-7,44 (m, 16H, H_a , H_b , H_d , H_e) ; 5,91-5,99 (m, 2H, H_g , H_q) ; 3,73-4,08 (m, 6,59H, H_c , H_h) ; 3,31-3,52 (m, 30,4H, $H_{n'}$, H_n , H_m , $H_{m'}$) ; 3,10 (m, 1,2H, H_r) ; 2,4 (m, 2,1H, H_u , H_t) ; 1,64 (m, 1,2H, H_s) ; 1,05-1,35 (s, 7,77H, H_l).

FTIR (Film de polymère sur pastille de KBr, ν cm^{-1}) : 3345, 2911, 2870, 1779, 1724, 1601, 1541, 1514, 1372, 1304, 1254, 1208, 1148, 1107, 724, 660.

II.3 Synthèse du PUI « clickable »



6

Le composé **5** (11 g ; 8,33 mmol ; correspondant à 2,5 mmol de sites d'ancrage) est dissous dans 300 mL de DMF anhydre avec une agitation magnétique sous atmosphère inerte à la température ambiante. 1,9 mL de bromure de propargyle (2,7 g ; 25 mmol) est ajouté en goutte à goutte dans le milieu réactionnel sous balayage d'argon sec. Le mélange réactionnel est laissé pendant 4 jours avec une agitation constante sous atmosphère d'argon sec à 60 °C. Après la concentration du milieu réactionnel sous pression réduite, le polymère, composé **6**, est précipité dans de l'éthanol, lavé 2 fois avec de l'éthanol puis séché sous vide à 60 °C pendant 12 h. Le rendement de cette synthèse est de 90 % avec un taux de fonctionnalisation de 53% déterminé par RMN ^1H .

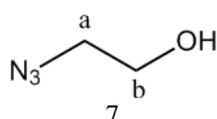
RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ (ppm) : 8,33-8,57 (m, 2H, H_f , H_p) ; 8,12 (d, 2H, H_k) ; 7,94 (d, 2H, H_j) ; 7,70 (s, 2H, H_i) ; 7-7,45 (m, 16H, H_a , H_b , H_d , H_e) ; 5,91-6,24 (m, 2H, H_g , H_q) ; 4,35 (m, 1,2H, H_t) ; 3,74-4,08 (m, 6,75H, H_c , H_h , H_w) ; 3,32-3,53 (m, 31H, $H_{n'}$, H_n , H_m , $H_{m'}$, H_v) ; 3,10-3,16 (m, 2,1H, H_r , H_u) ; 1,85-2,07 (m, 1,2H, H_s) ; 1,05-1,35 (s, 7,77H, H_l).

FTIR (Film de polymère sur pastille de KBr, ν cm^{-1}) : 3345, 3308, 2907, 2873, 2127, 1779, 1724, 1601, 1541, 1514, 1372, 1304, 1254, 1208, 1148, 1107, 755, 724, 660.

II.4 Synthèse des greffons « clickables » : poly[méthoxy di(éthylène glycol) méthacrylate] azido-fonctionnalisé (PMDEGMA- N_3)

II.4.1. L'amorceur

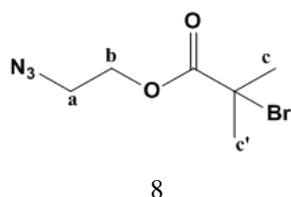
II.4.1.1. Synthèse du 2-azidoéthanol



Le composé **7** est synthétisé en adaptant des procédures décrites dans la littérature {Castonguay, 2011 #666; Mandal, 2011 #667}. A une solution de 23 mL de 2-bromoéthanol (40 g ; 0,32 mol) dans 80 mL d'eau distillée, est ajouté de l'azoture de sodium (31 g ; 0,48 mol) à 0 °C. Après 6 h sous agitation vigoureuse, un supplément d'azoture de sodium (21 g ; 0,23 mol) est ajouté dans le mélange réactionnel et ce dernier est laissé sous agitation à 70 °C pendant 18 h. Le mélange obtenu de couleur rose est extrait avec 1 L de DCM en 10 fois (100 mL \times 10). L'ensemble des phases organiques est rassemblé et séché avec du MgSO_4 anhydre puis évaporé avec un évaporateur rotatif à *température ambiante* pour éviter les risques d'explosion. Le produit escompté est obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 75 %. Ce produit thermosensible est conservé à 4 °C.

RMN ^1H ($\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz) δ (ppm) : 4,97 (1H, t, H_c) ; 3,56 (2H, q, H_b) ; 3,25 (2H, t, H_a). FTIR (KBr pastille, ν cm^{-1}) : 3344, 2960, 2109, 1559, 1348, 1289, 1066, 978, 880, 829.

II.4.1.2. Synthèse du 2-azidoéthyl bromoisobutyrate (AEBriB)

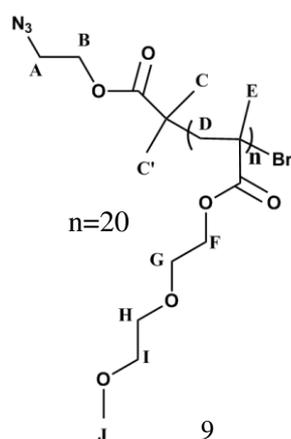


L'amorceur ATRP azido-fonctionnalisé (composé **8**) est synthétisé par adaptation d'une procédure décrite dans la littérature {Pan, 2011 #665}. A une solution de **7** (8 g ; 0,09 mol) et 14 mL de TEA (10 g ; 0,1 mol) dans 100 mL de DCM est ajoutée une solution de 12,5 mL de bromure de 2-bromoisobutyrate (23 g ; 0,1 mol) dans 30 mL DCM en goutte à goutte sous une agitation vigoureuse à 0 °C pendant 1 h. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Le milieu réactionnel est ensuite extrait avec de l'eau distillée en 3 fois. Les phases organiques sont rassemblées puis séchées sur du MgSO_4 et concentrées sous vide. Le liquide jaune visqueux obtenu est ensuite purifié sur une colonne de silice en utilisant le DCM comme éluant. Le produit désiré est ainsi obtenu sous forme d'une huile jaune claire avec un rendement de 90%.

RMN ^1H ($\text{DMSO-}d_6$, 300 MHz) δ (ppm) : 4,32 (2H, t, H_a) ; 3,5 (2H, t, H_b) ; 1,96 (6H, s, H_c, H_{c'}). FTIR (KBr pastille, ν cm^{-1}) : 2979, 2102, 1740, 1464, 1391, 1372, 1350, 1273, 1162, 1111, 1034, 945, 844, 761.

II.4.1.3. Synthèse de l'oligomère PMDEGMA azido-fonctionnalisé par ATRP

Un oligomère de PMDEGMA « *clickable* » portant une fonction azoture terminale, PMDEGMA-N₃ (composé **9**), est préparé par polymérisation radicalaire contrôlée de type ATRP. La synthèse de ce composé s'effectue par adaptation d'une procédure décrite par notre équipe {Billy, 2010 #663}.



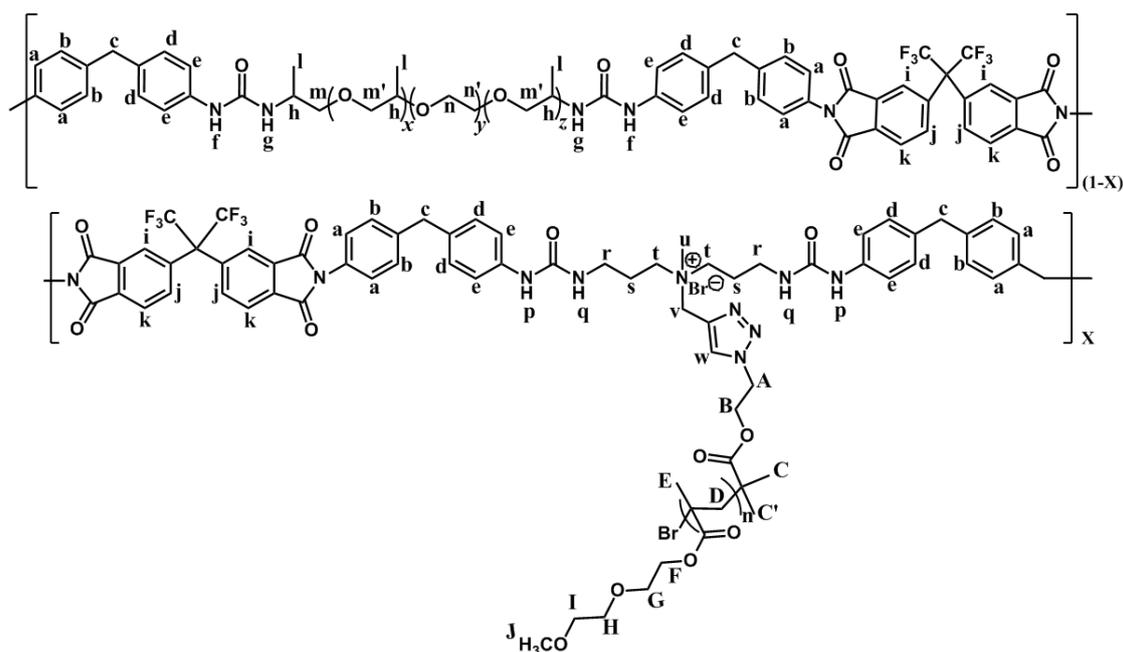
Dans un tube Schlenk inerté, le monomère MDEGMA (20,40 g ; 108 mmol) et le composé **8** (8,31 g ; 35 mmol) sont dissous dans 10 mL de cyclopentanone. Le milieu réactionnel est ensuite dégazé par trois cycles successifs de « congélation-décongélation sous vide » puis scellé sous atmosphère d'argon sec. Au milieu réactionnel est ajouté, par canule, une solution dégazée par bullage d'argon de CuCl (3,49 g ; 35 mmol), de CuCl₂ (2,37 g ; 17 mmol) et de PMDETA (12,2 g ; 70 mmol) dans 10 mL cyclopentanone. Le tube Schlenk est ainsi laissé sous agitation **vigoureuse** à la température ambiante pendant 1 h. Le mélange réactionnel visqueux est passé sur une colonne d'alumine en utilisant la cyclopentanone comme

éluant permettant l'élimination des sels de cuivre. Après avoir concentré la solution obtenue sous vide, l'oligomère est précipité dans de l'éther du pétrole (600 mL) puis lavé deux fois avec le même non solvant. L'oligomère final est obtenu sous forme d'une huile jaune avec un rendement de 90% après un séchage sous vide à 60 °C pendant une nuit.

RMN ¹H (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ (ppm): 4,1 (t, 2H, H_B) ; 4,0 (s, 40H, H_F), 3,46-3,61 (m, 122H, H_A, H_G, H_H, H_I), 3,28 (s, 60H, H_J) 1,76-1,91 (m, 40H, H_D), 0,81-1,10 (m, 66H, H_C, H_{C'}, H_E). FTIR (KBr pastille, ν cm⁻¹): 2929, 2880, 2106, 1731, 1452, 1390, 1354, 1272, 1246, 1198, 1141, 1112, 1038, 966, 661.

SEC-MALLS : M_n= 3990 g/mol avec une dispersité Đ= 1,26

II.5 Synthèse des copolymères greffés avec du PMDEGMA-N₃ (série I)



10-14

Les copolymères greffés décrits pour la série I (composés **10-14**) sont préparés par chimie « click » à partir du PUI « clickable » en variant la quantité de greffons PMDEGMA- N_3 . La procédure expérimentale décrite ci-dessous est un exemple de synthèse pour le copolymère **14** ayant un taux de greffage égal à 100%.

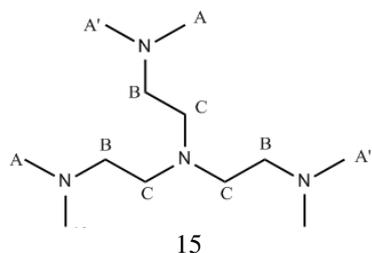
Le PUI « clickable » (composé **5**) (1,2 g ; correspondant à 0,142 mmol de fonctions alcynes) et l'oligomère fonctionnalisé PMDEGMA- N_3 (composé **9**) (0,569 g ; 0,142 mmol ; 1 équiv./fonctions alcynes) préalablement séché sous vide à 60°C pendant une nuit sont dissous dans 20 mL de DMF anhydre dans un tube Schlenk sec. Le milieu réactionnel est ensuite dégazé par trois cycles successifs de « congélation-décongélation sous vide » puis scellé sous atmosphère d'argon sec. Au milieu réactionnel est ajouté, par canule, une solution dégazée par bullage d'argon de CuCl (28 mg ; 0,285 mmol ; 2 équiv./fonctions alcynes) et de PMDETA (49,3 mg ; 0,285 mmol ; 2 équiv./fonctions alcynes) dans 10 mL DMF anhydre. Le mélange réactionnel est chauffé à 80 °C pendant 48 h sous atmosphère d'argon sec. Après la concentration du milieu réactionnel sous pression réduite, le polymère est précipité dans de l'éthanol, lavé deux fois avec de l'éthanol et séché sous vide à 60 °C pendant une nuit. Le copolymère greffé est obtenu avec un rendement de 80%.

RMN 1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ (ppm) : 8,27-8,5 (m, 2H, H_f , H_p) ; 8,14 (d, 2H, H_k) ; 7,93 (d, 2H, H_j) ; 7,74 (s, 2H, H_i) ; 7,65 (s, 0,16H, H_w) ; 6,8-7,5 (m, 16H, H_a , H_b , H_d , H_e) ; 5,9-6,2 (m, 2H, H_g , H_q) ; 4,27-4,71 (m, 1,5H, H_t , H_v) ; 3,74-4,25 (m, 13H, H_c , H_h , H_B , H_F) ; 3,1-3,7 (m, 59H, $H_{n'}$, H_n , H_m , $H_{m'}$, H_v , H_A , H_G , H_H , H_I , H_J) ; 2,8-3,1 (m, 2,1H, H_r , H_u) ; 1,6-2,1 (m, 7,6H, H_s , H_D) ; 0,5-1,35 (m, 18H, H_l , H_C , $H_{C'}$, H_E).

IR (Film de polymère sur pastille de KBr, ν cm^{-1}): 3345, 3308, 2929, 2907, 2873, 1779, 1728, 1601, 1541, 1514, 1452, 1390, 1372, 1354, 1304, 1272, 1254, 1208, 1198, 1148, 1107, 1038, 966, 755, 724, 660.

II.6 Synthèse de greffons « clickables » : poly(2-hydroxyéthyl acrylate) azido-fonctionnalisé (PHEA- N_3)

II.6.1. Synthèse du ligand : Tris[2-(diméthylamino) éthyl] amine (Me_6TREN)

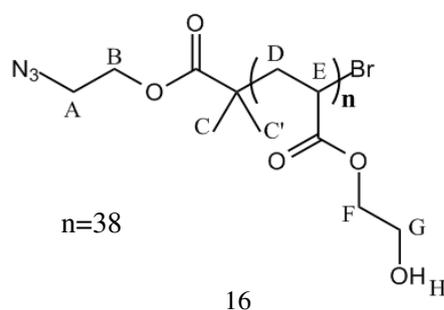


Le composé **15**, Me_6TREN , est synthétisé en adaptant une procédure publiée dans l'article de *G. He et al.* [1].

A une solution de 4 mL de tris(2-aminoéthyl) amine (TREN) (3,95 g ; 27 mmol) dans 50 mL de méthanol est ajoutée une solution de HCl 3,0 M dans 30 mL de méthanol en goutte à goutte. Après 1 h de réaction à température ambiante, le précipité formé est filtré et lavé avec 50 mL de méthanol conduisant à un produit intermédiaire, le sel hydrochlorure de TREN ($\text{TREN}\cdot\text{HCl}$) (6,67 g, 26 mmol) avec un rendement de 98%. Ce dernier est ensuite dissous dans un mélange de 10 mL d'eau distillée, 50 mL d'acide formique et 46 mL d'une solution aqueuse de formaldéhyde. Le mélange réactionnel est laissé pendant 6 h à 120 °C sous agitation magnétique puis il est neutralisé par ajout de pastilles de NaOH. La solution résultante est ensuite extraite avec 100 mL de DMC. Les phases organiques sont rassemblées, séchées avec du MgSO_4 anhydre, filtrées et évaporées sous vide. Le résidu obtenu est purifié par distillation fractionnée sous vide à 62 °C pour donner le produit final, Me_6TREN (6,0 g, 23 mmol), avec un rendement de 89%.

RMN ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, 300 MHz) δ (ppm) : 2,6 (6H, q, H_C) ; 2,38 (6H, t, H_B) ; 2,2 (18H, s, H_A , $\text{H}_{\text{A}'}$).

II.6.2. Synthèse de l'oligomère PHEA « clickable » azido-fonctionnalisé par SET-LRP



Un oligomère de PHEA « clickable » portant une fonction azoture terminale, PHEA- N_3 (composé **17**), est préparé par la polymérisation radicalaire contrôlée de type de SET-LRP. La synthèse de ce composé s'effectue par adaptation d'une procédure décrite par Nicol {Nicol, 2012 #731}.

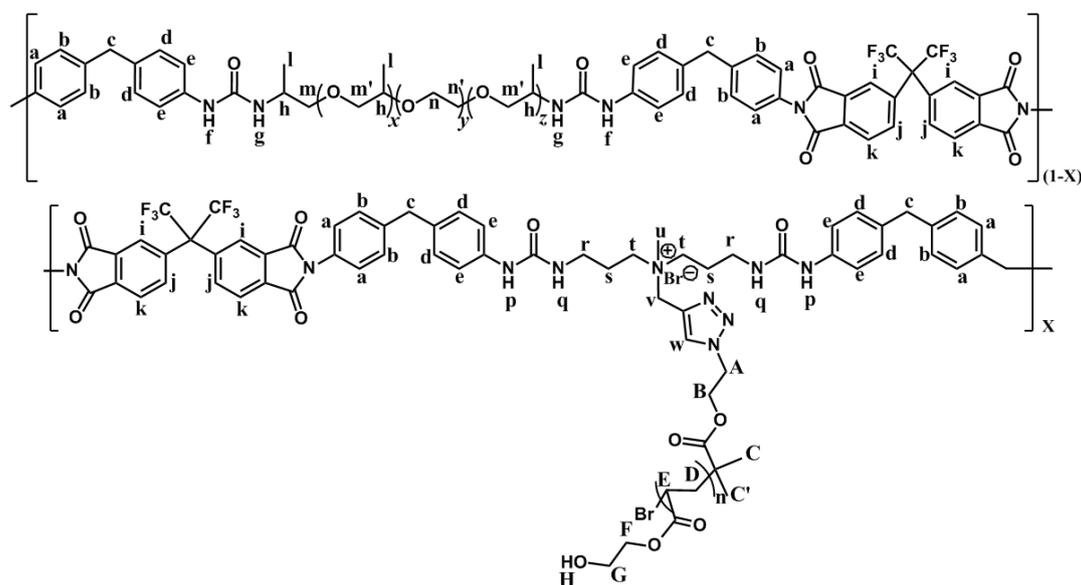
Dans un tube Schlenk inerté, les composés **8** (0,61 g ; 2,6 mmol) et **10** (0,12 g ; 0,5 mmol) sont dissous dans 10 mL de DMSO contenant le monomère hydroxyl éthylène acrylate, HEA, (10,5 g ; 90,4 mmol). Le milieu réactionnel est ensuite dégazé par trois cycles successifs de « congélation-décongélation sous vide » puis scellé sous atmosphère d'argon sec. Un morceau de fil de Cu^0 (3 cm \times 1,5 mm) préalablement activé et du CuBr_2 (29 mg ; 0,1 mmol) sont introduits dans le tube sous balayage d'argon. Le tube Schlenk est ainsi laissé sous agitation

vigoureuse à température ambiante pendant 1h30. Le milieu réactionnel est passé sur une colonne de silice en utilisant le méthanol comme éluant. La solution obtenue est concentrée sous vide puis l'oligomère est précipité dans de l'éther diéthylique (600 mL) refroidi à l'azote liquide et lavé deux fois avec de l'éther diéthylique froid. Le polymère final est obtenu sous forme d'une huile incolore très visqueuse avec un rendement de 90% après un séchage sous vide à la température ambiante pendant une nuit.

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ (ppm): 4,7 (t, 38H, H_H) ; 4,12 (t, 2H, H_B) ; 4,0 (s, 76H, H_F) ; 3,5 (d, 78H, H_G , H_A), 2,3 (s, 38H, H_E) 1,5-1,8 (m, 76H, H_D), 1,10 (m, 6H, H_C , H_C'). FTIR (KBr pastille, ν cm^{-1}): 3428, 2957, 2882, 2112, 1737, 1448, 1400, 1354, 1263, 1167, 1077, 1025, 953, 868.

SEC-MALLS : $M_n = 4620$ g/mol avec une dispersité $\text{Đ} = 1,01$

II.6.3. Synthèse des copolymères greffés avec l'oligomère PHEA- N_3 (série II)



17-19

Les copolymères de la série II (composés **17-19**) sont obtenus par la même procédure que ceux décrits dans la série I en remplaçant l'oligomère PMDEGMA- N_3 par le PHEA- N_3 . Les copolymères greffés sont obtenus avec un rendement de 80%.

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ (ppm) : 8,5 (s, 1,4H, H_I) ; 8,3 (s, 0,6H, H_P) ; 8,15 (d, 2H, H_K) ; 7,95 (d, 2H, H_J) ; 7,74 (s, 2H, H_I) ; 7,66 (s, 0,12H, H_W) ; 6,95-7,5 (m, 16H, H_A , H_B , H_D , H_E) ; 5,9 (m, 1,4H, H_G) ; 5,7 (m, 0,6H, H_Q) ; 4,7 (t, 5,2H, H_I , H_H) ; 4,3 (m, 0,45H, H_I , H_V) ; 3,74-4,25 (m, 16,4H, H_C , H_H , H_W , H_B , H_F) ; 3,1-3,7 (m, 40,2H, H_N' , H_N , H_M , H_M' , H_V , H_A , H_G) ; 2,8-3,1 (m, 1,8H, H_R , H_U) ; 2,3 (m, 5,5H, H_U , H_I , H_D) ; 1,6-2,1 (m, 7,6H, H_S , H_E) ; 0,8-1,1 (m, 8,5H, H_I , H_C , H_C').

FTIR (Film de polymère sur pastille de KBr, ν cm^{-1}): 3345, 3308, 2929, 2907, 2873, 1779, 1728, 1601, 1541, 1514, 1452, 1390, 1372, 1354, 1304, 1272, 1254, 1208, 1198, 1148, 1107, 1038, 966, 755, 724, 660.

Référence

- [1] G. He, G. Zhang, J. Hu, J. Sun, S. Hu, Y. Li, F. Liu, D. Xiao, H. Zou, and L. G., Low-fluorinated homopolymer from heterogeneous ATRP of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate mediated by copper complex with nitrogen-based ligand, *Journal of Fluorine Chemistry*, 132 (2011) 562-572.

Conclusion générale et perspectives

Pour répondre à l'exigence du développement durable et des contraintes environnementales, cette thèse a été réalisée dans l'objectif d'élaborer de nouveaux matériaux membranaires pour améliorer la production d'un biocarburant majeur, l'éthyl *tert*-butyléther (ETBE), par le procédé membranaire de pervaporation pour la séparation du mélange azéotropique EtOH/ETBE (20/80 % en masse). Le défi principal de cette thèse était de s'affranchir du compromis classique entre perméabilité et sélectivité pour des matériaux membranaires issus de copolymères à blocs linéaires pour ce type d'application.

Notre stratégie pour relever ce défi a consisté à développer le greffage d'un copolymère à blocs linéaire de type poly(uréeimide) (PUI), très sélectif vis-à-vis de l'éthanol (composé à éliminer du mélange) mais peu perméable pour l'application visée. Des greffons souples ayant une forte affinité pour l'éthanol ont ainsi été introduits de manière covalente par chimie « click » via une cycloaddition de Huisgen 1,3-dipolaire catalysée par un sel de cuivre (CuAAC). Cette stratégie originale a conduit à de nouveaux matériaux membranaires ayant des propriétés très différentes par rapport à des copolymères à blocs linéaires apparentés.

Dans un premier temps, un PUI précurseur a été préparé par polycondensation, impliquant quatre monomères avec une stœchiométrie imposée. Ce PUI précurseur possédait un nombre défini de sites amines tertiaires, qui ont ensuite été modifiés chimiquement pour introduire des fonctions alcynes latérales. Dans une troisième et dernière étape, le PUI « clickable » obtenu a été greffé avec des greffons poly(méth)acrylates azido-fonctionnalisés par chimie « click ».

Deux familles de nouveaux copolymères greffés avec deux greffons différents ont été finalement obtenues. Les greffons ont été préparés à partir d'un amorceur azido-fonctionnalisé par polymérisation radicalaire contrôlée, pour que la longueur des greffons soit la plus homogène possible afin de pouvoir établir des relations entre les structures chimiques des matériaux étudiés et leurs propriétés pour l'application visée.

La première famille de copolymères greffés a été synthétisée avec des greffons poly(méthoxy diéthylène glycol méthacrylate) (PMDEGMA) choisis pour leurs très bonnes propriétés décrites dans la littérature. Ces greffons ont été synthétisés par ATRP en adaptant un protocole issu d'un travail antérieur. Leur masse molaire moyenne en nombre voisine de 4000 g/mol obtenue avec une dispersité égale à 1,3 correspondait bien aux caractéristiques attendues pour ce greffon. Leur greffage par chimie « click » s'est révélé quantitatif et a permis d'obtenir une famille de 6 matériaux avec des taux de greffage déterminés par RMN ¹H variant entre 0 et 100%.

Leur étude par calorimétrie différentielle à balayage modulée (MDSC) et Synchrotron SAXS à l'ESRF en collaboration avec le Pr Laurent David de l'IMP à Lyon a révélé une morphologie particulière pour ces copolymères greffés. De façon très différente à ce qui est connu pour des copolymères à blocs linéaires apparentés, leur morphologie se distingue globalement par une séparation de phases quasi-inexistante même pour des teneurs très élevées en partie souple et une absence de cristallinité, qui doivent théoriquement conduire à des flux et sélectivité élevés.

Pour chacun des copolymères greffés et leur précurseur, des membranes ont été élaborées par *solvent-casting* avec des épaisseurs régulières. Cependant, seules les membranes du PUI précurseur et des copolymères avec un taux de greffage égal ou supérieur à 50% ont montré des caractères souple, flexible et résistant dans le mélange azéotropique ETBE/EtOH et ont donc pu être étudiées pour l'application visée.

Selon une approche fondée sur le modèle de sorption-diffusion, leurs propriétés membranaires ont ensuite été évaluées pour la sorption et la séparation du mélange azéotropique ETBE/EtOH par pervaporation. Toutes ces membranes ont montré une absorption préférentielle de l'EtOH et ont conduit à d'excellentes propriétés de séparation pour la purification de l'ETBE. Les greffons PMDEGMA ont permis d'augmenter le flux jusqu'à un facteur trois par comparaison avec le PUI précurseur, tout en maintenant une excellente sélectivité. Les copolymères à blocs *greffés* avec du PMDEGMA, contrairement aux copolymères à blocs *linéaires* apparentés subissant fortement le compromis classique flux/sélectivité, ont donc conduit à une nouvelle amélioration des performances de séparation avec des flux et des sélectivités élevées. Une analyse complémentaire selon le modèle de sorption-diffusion a permis de montrer que l'étape de diffusion gouverne majoritairement les performances de séparation pour tous les copolymères *greffés*, en raison de leur morphologie particulière qui limite très fortement la diffusion de l'ETBE dans ces matériaux.

Une seconde série de copolymères greffés a ensuite été préparée avec des greffons poly(hydroxyéthyl acrylate) (PHEA) azido-fonctionnalisés. Le choix de ce greffon a été réalisé en raison de son affinité encore meilleure pour l'éthanol grâce à ses nombreuses fonctions hydroxyles et d'une mobilité de chaîne encore plus importante que son analogue méthacrylate. Cependant, l'introduction de ces derniers greffons a conduit à des gonflements trop élevés dans le mélange à séparer et ces matériaux ont finalement été étudiés pour le transport d'eau, autre domaine de la perméabilité à forts enjeux industriels.

Les greffons PHEA-N₃ ont été synthétisés par SET-LRP avec un très bon rendement et une masse molaire moyenne en nombre de 4620 g/mol avec une dispersité particulièrement faible de 1,02 caractéristique d'un excellent contrôle de cette polymérisation. Leur greffage sur le PUI « clickable » a conduit à trois copolymères greffés avec des taux de greffage ne dépassant pas 67% selon analyse RMN ¹H. Contrairement aux résultats obtenus pour le greffage du PMDEGMA, le greffage du PHEA

s'est donc révélé limité, très probablement en raison de fortes interactions par liaisons H intra et intermoléculaires, conduisant à une accessibilité réduite des fonctions « clickables ». L'analyse MDSC de ces nouveaux matériaux a par ailleurs montré une seule T_g pour la partie souple et une absence de cristallinité, de façon analogue à ce qui avait été observé pour la première série de copolymères greffés.

Les propriétés de perméabilité à l'eau ont ensuite été évaluées par des expériences complémentaires de sorption et de pervaporation. Des mesures de sorption réalisées pour de la vapeur d'eau ($0 < a \leq 0,9$) et de l'eau liquide ($a = 1$) ont permis de montrer que les isothermes obtenues étaient de type III dans la classification originale BET. Ces isothermes se caractérisaient par une forte augmentation de la quantité d'eau absorbée pour des valeurs d'activité croissante au delà de 0,5, généralement attribuée à la formation d'agrégats de molécules d'eau. Une analyse des mécanismes de sorption et des phénomènes d'agrégation a été réalisée selon deux modèles sélectionnés pour la qualité de la modélisation obtenue: le modèle *ENgaged Species Induced Clustering* (ENSIC) et le modèle de Guggenheim Anderson Boer (GAB). L'analyse corrélative entre les paramètres de chaque modèle et la fraction massique de partie souple des différents copolymères a montré que l'introduction des greffons PHEA favorisait un mode de sorption en multicouche. La formation d'agrégats de molécules d'eau au cours de la sorption a également été mise en évidence par les deux modèles sélectionnés. Le modèle GAB a cependant permis une description plus cohérente de l'évolution de la taille moyenne d'agrégats, calculée par la théorie de Zimm et Lundberg, en fonction de l'activité d'eau.

Les propriétés de perméabilité à l'eau liquide ont finalement été évaluées par pervaporation. Les flux obtenus augmentent exponentiellement en fonction de la fraction massique de partie souple dans ces matériaux, de manière comparable à leur gonflement dans l'eau liquide, et en rapport avec leur séparation de phases quasi-inexistante. Les coefficients de diffusion moyens de l'eau calculés selon le modèle de sorption-diffusion augmentent avec la fraction massique de partie souple et donc la quantité de greffons PHEA. Ainsi, pour cette seconde série de copolymères, le greffage améliore à la fois la sorption et la diffusion de l'eau, conduisant à une forte augmentation de la perméabilité à l'eau.

A l'avenir, il serait intéressant de développer cette stratégie de greffage de copolymères à blocs en faisant varier la nature et la composition des polycondensats et des greffons oligomères afin de pouvoir cibler d'autres séparations, notamment dans le domaine des carburants biosourcés ou non, lorsque la distillation n'est pas appropriée. Par exemple, pour la désaromatisation des hydrocarbures, la séparation du mélange azéotropique toluène/n-heptane (20/80 en masse) pourrait être réalisée avec des matériaux contenant des groupes accepteurs d'électrons π ou des agents de coordination. Pour récupérer le butanol, un autre biocarburant important, à partir de son milieu de fermentation, la séparation du mélange *n*-butanol/eau (2/98 en masse) pourrait être réalisée avec des copolymères à blocs avec des greffons très hydrophobes. La stratégie d'élaboration de matériaux membranaires développée dans cette thèse pourrait également être transposée à la séparation de mélanges gazeux

avec des copolymères à blocs greffés possédant des volumes libres importants et des éléments structuraux pouvant interagir fortement avec le gaz à récupérer. Un exemple concerne la capture du CO₂, qui représente un autre enjeu environnemental majeur pour le développement durable.

Concernant les matériaux étudiés pour le transport d'eau, il serait intéressant de réaliser des expériences complémentaires de perméation de vapeur d'eau à activité variable, afin de déterminer la perméabilité à l'eau pour chaque activité de l'eau. Ceci permettrait de calculer un coefficient de diffusion moyen représentatif du régime permanent de perméation pour chaque activité de l'eau en appliquant le modèle de sorption-diffusion. Ainsi, l'influence de l'activité de l'eau sur sa diffusion pourrait être plus précisément décrite et conduire à un nouvel approfondissement des mécanismes de perméation de l'eau dans ces nouveaux matériaux. Ces coefficients de diffusion moyens pourraient également être corrélés à la taille moyenne d'agrégats afin d'établir l'influence de la formation d'agrégats sur la diffusion. Il serait enfin également intéressant de développer une nouvelle gamme de copolymères greffés pour le transport de l'eau, par exemple pour des matériaux respirants, en ajustant la proportion entre les parties souples et rigides et celle entre les éléments hydrophiles et hydrophobes afin de limiter le gonflement mais de favoriser encore d'avantage la diffusion.