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

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE 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'INPL
Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Ismaïl BEN YOUSSEF

Synthèse et caractérisation de nouveaux polymères comportant un nombre contrôlé de sites basiques.

Application à la détection du dioxyde de soufre par des microcapteurs à onde acoustique de surface

Soutenance publique le 06 octobre 2010

MEMBRES DU JURY

Rapporteurs :	Mme. Fabienne PONCIN – EPAILLARD, LPCI, Le Mans M. Dominique REBIERE, LIMS, IMS, Bordeaux
Examinateurs :	Mme Halima ALEM – MARCHAND, INPL, Nancy Mme Sophie DEMOUSTIER – CHAMPAGNE, UCL, Louvain Mme Anne JONQUIERES, directeur de thèse, INPL, Nancy M. Frédéric SARRY, IJL, Vandoeuvre
Invité :	M. Omar ELMAZRIA, IJL, Vandoeuvre

Je dédie ce travail

A ma mère, pour sa patience et son amour inconditionnel,
A mon père qui a toujours su m'encourager,
A mes frères et sœurs pour leur présence et leur soutien,
A ma chère épouse qui a toujours cru en moi,
A ma fille que j'aime et dont je suis fier,
Et à ma famille entière,

Remerciements

J’adresse mes sincères remerciements et j’aimerais témoigner ma profonde reconnaissance à Anne Jonquières qui fut pour moi une directrice de thèse exceptionnelle pour tous ses conseils, son accompagnement, son entière disponibilité et pour sa confiance en moi,

A Frédéric Sarry et Halima Alem-Marchand, pour la patience dont ils ont fait preuve, pour leur disponibilité et leur aide précieuse tout au long de ma thèse, et ce, dans tous les domaines abordés au cours de mon travail ainsi que pour le partage de leur expérience,

A Brigitte Jamart, ex-directrice du laboratoire LCPM ainsi qu’à son successeur Alain Durant de m’avoir accepté dans leur laboratoire,

A Omar El Mazria, pour m’avoir si bien accueilli au sein de son équipe Micro et Nano-systèmes de l’Institut Jean Lamour et d’avoir accepté d’être membre du jury.

Je tiens à remercier vivement Fabienne PONCIN - EPAILLARD, Directrice de recherche au Laboratoire Polymères, Colloïdes et Interfaces de l’université du Maine, d'avoir accepté, en qualité de rapporteur, d'examiner ce mémoire. Qu'elle trouve l'expression de ma reconnaissance pour sa présence au sein du jury.

Mes sincères remerciements vont à Dominique REBIERE, Professeur à l'université de Bordeaux 1, pour avoir accepté la charge de rapporteur de cette thèse et pour l'honneur qu'il me fait en apportant son expertise personnelle à ce travail, ainsi qu'en participant au jury.

J'adresse mes remerciements à Sophie DEMOUSTIER - CHAMPAGNE, Professeur à l’Université Catholique de Louvain-la-Neuve en Belgique, pour sa participation à ce jury auquel elle apporte sa connaissance dans le domaine des microcapteurs, et pour l'intérêt qu'elle porte à ces travaux.

Je tiens à remercier également Rafael JIMENEZ RIOBOO, Maître de conférences à l’institut des Sciences des Matériaux de Madrid, pour les travaux de spectroscopie Brillouin qu'il a effectués avec beaucoup de soins.

Je veux remercier le personnel du LCPM et de l’IJL et en particulier : Marie-Christine Grassiot, Olivier Fabre, Henri Lenda, Laurent Bouvot, Dominique Mulot, Jean-Georges Mussot, qui m’ont donné de leur temps et de leur expérience en CES, RMN, IR et dans l’élaboration des dispositifs SAW et l’atelier mécanique,

et aussi Carole Arnal-Herault, Jean-Luc Six, Cécile Nouvel, Marie-Christine Averlant-Petit, Jacques Bodiguel, Guillaume Pickaert, Régis Vanderesse, Didier Rouxel, Badreddine Assouar, Brice Vincent, Denis Beyssen, Jeanine Fourier, Dominique Storck, Amélie Trottmann, Anne-Sophie Latreille, pour leur bonne humeur et pour leurs conseils.

Que les anciens et actuels thésards ainsi que les post-doctorants des laboratoires LCPM et IJL, qui m'ont apporté un soutien à travers nos échanges d'idées et nos conversations fructueuses durant ces trois années, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance : Magali, Man, Anne-Sophie, Sébastien, Ludovic, Rudy, Hervé,

Charlotte, Khalid, Maxime, Hicham, Friha, Florent, Zhou, Ralf, Paola, Pasquale, Thierry, Mourad, Kamel, Van-Son, Singh, Ouarda, Rachid.

Enfin, je tiens à adresser des remerciements particuliers à Jing Zhao, pour sa profonde amitié durant ces années passées ensembles, et à la famille Ben Romdhane pour son chaleureux accueil à Toul.

Sommaire

Introduction générale 1

Chapitre I: Etude bibliographique sur la synthèse des polyuréthanes, polyimides et polyuréthaneimides comportant des sites amines tertiaires

I- Introduction 3

II- Les polyuréthanes contenant des sites amines tertiaires 3
II-1- Rappels sur la chimie des polyuréthanes 3
II-2- Synthèse des polyuréthanes contenant des sites amines tertiaires 4
II-2-1- Introduction 4
II-2-2- Les différents polymères synthétisés 5
II-3-Caractérisation des polyuréthanes contenant des sites amines tertiaires 9
II-4- Propriétés des polyuréthanes contenant des sites amines tertiaires 10
II-4-1- Les propriétés à l'état solide 10
II-4-2- Les propriétés en solution 11
II-5- Domaine d'applications potentielles des PU contenant des sites amines tertiaires 12

III- Les polyimides contenant des sites amines tertiaires 12
III-1- Rappels sur la synthèse des polyimides 12
III-2- Généralités sur les polyimides comportant des sites amines tertiaires 14
III-3- Synthèse des polyimides comportant des sites amines tertiaires 15
III-3-1- Méthode 1 : Incorporation des sites amines tertiaires durant la polymérisation 15
III-3-2- Méthode 2 : Incorporation des amines tertiaires après la polymérisation 19
III-4- Propriétés des polyimides contenant des sites amines tertiaires 20
III-4-1- Propriétés à l'état solide 21
III-4-2- Propriétés en solution 21

IV- Les polyuréthaneimides contenant des sites amines tertiaires 22
IV-1- Généralités sur la synthèse des polyuréthaneimides 22
IV-2- Les polyuréthaneimides contenant des sites amines tertiaires 23
IV-3- Synthèse des polyuréthaneimides comportant des sites amines tertiaires 24
IV-3-1- Méthode 1 : Synthèse en trois étapes 24
IV-3-2- Méthode 2 : Synthèse en deux étapes 25
IV-4- Caractérisation des polyuréthaneimides contenant des sites amines tertiaires 26
IV-5- Propriétés des polyuréthaneimides contenant des sites amines tertiaires 27
IV-5-1- Propriétés à l'état solide 27
IV-5-2- Propriétés en solution 28
IV-5-3- Récapitulatif des relations structure/propriétés des PUI contenant des sites amines tertiaires 28
IV-6- Domaines d'applications des polyuréthaneimides contenant des sites amines tertiaires 29

V- Conclusion 29

Références bibliographiques *31*

Chapitre II: Synthèse de polyuréthaneimides avec un nombre contrôlé de sites amines tertiaires

I- Introduction *36*

II- Synthèse des polyuréthaneimides à base de 6FDA *36*
II-1- Principe général de la synthèse 36
II-2- Les différents diols allongeurs de chaînes utilisés 39
II-3- Résultats expérimentaux 42

III- Caractérisation structurale des polyuréthaneimides à base de 6FDA *43*
III-1- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) 43
III-2- Résonance magnétique nucléaire (RMN) 47
III-2-1- RMN ^{1}H 47
III-2-2- RMN 2D $^{1}H/^{13}C$ (HSQC) 52
III-2-3- RMN ^{13}C 54

IV- Propriétés des polyuréthaneimides à base de 6FDA *55*
IV-1- Propriétés en solution 55
IV-1-1- Solubilité 55
IV-1-2- Viscosité en solution diluée 56
IV-1-3- Masses molaires moyennes en nombre et en masse 57
IV-2- Propriétés à l'état solide 58
IV-2-1- Caractère filmogène 58
IV-2-2- Masses volumiques déterminées par pycnométrie à gaz 59

V- Conclusion *60*

Références bibliographiques *62*

Chapitre III: Microcapteurs de gaz à base de polyuréthaneimides contenant des sites amines tertiaires

I- Introduction *64*

II- Généralités sur les capteurs de gaz *65*

III- Microcapteurs de gaz à onde acoustique de surface (SAW) *69*
III-1- Caractéristiques de dispositifs de microcapteurs de gaz à onde acoustique de surface 70
III-2- Classes et caractéristiques des ondes acoustiques de surface 73

IV- Principe de détection des microcapteurs de gaz à onde acoustique de surface .. *76*

V- Caractéristiques générales du microcapteur de gaz utilisé *78*

V-1- Choix de l'onde de Love comme onde acoustique de surface pour nos microcapteurs 79
V-2- Propriétés de la structure substrat / IDTs adoptée 80
V-3- Caractéristiques acoustiques et physiques de la famille de PUIs contenant des sites amines tertiaires 82
V-3-1- Dépôt de films minces de PUIs par spin-coating 82
V-3-2- Résultats d'analyse spectroscopique Brillouin des PUIs 83
V-4- Conclusion 86

VI- Microcapteurs de gaz à base de PUI comme couche guidante et couche sensible : Quartz-ST 90°\PUI 87
VI-1- Caractérisation du dispositif à onde de Love sans et avec polymère 88
VI-1-1- Modélisation de l'onde de Love et sensibilité à l'effet de dépôt de masse dans la structure bicouche : Quartz-ST 90°\PUI 88
VI-1-2- Résultats expérimentaux du dispositif à onde de Love à structure bicouche : Quartz-ST 90°\PUI 91
VI-2- Stabilité du dispositif vis-à-vis de la température : étude de la stabilité de la fréquence en fonction de la température (Temperature Coefficient of Frequency TCF) 93
VI-3- Conclusion 96

VII- Microcapteurs de gaz à base de ZnO comme couche guide d'onde et PUI comme couche sensible : Quartz-ST 90°\ZnO\PUI 97
VII-1-Caractéristiques du nouveau dispositif avec et sans polymère 97
VII-1-1- Modélisation de l'épaisseur normalisée optimale de la couche de ZnO 98
VII-1-2- Paramètres de la structure finale tricouche du microcapteur à onde de Love élaboré 101
VII-1-3- Résultats de caractérisation expérimentale de notre microcapteur SAW sans et avec polymère 102
VII-2- Conclusion 106

VIII- Sensibilité des microcapteurs Quartz-ST 90°\ZnO\PUI vis-à-vis du dioxyde de soufre SO_2 107
VIII-1- Principes de mesure et de détection du SO_2 107
VIII-1-1- Principe de mesure 107
VIII-1-2- Principe de détection de SO_2 109
VIII-2- Résultats fréquentiels obtenus pour la détection du SO_2 110
VIII-3- Analyse des résultats fréquentiels obtenus 113
VIII-3-1- Réponses fréquentielles par unité de volume de polymère déposé 113
VIII-3-2- Influence de la structure des sites amines tertiaires sur la sensibilité du microcapteur 115

IX- Conclusion 118

Références bibliographiques 121

Chapitre IV: Partie expérimentale

I- Introduction 125

II- Techniques de caractérisations qualitatives et quantitatives des PUI synthétisés 125
II-1- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) 125
II-2- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) 125
II-3- Chromatographie par exclusion stérique (SEC) 126

III- Méthodes d'étude des propriétés des PUI 127
III-1- Détermination de la solubilité 127
III-2- Viscosimétrie en solution 128
III-3- Détermination du caractère filmogène 128
III-4- Mesure de densité par pycnométrie 128
III-5- Spectroscopie Brillouin pour la mesure des vitesses de l'onde acoustique . 129

IV- Synthèse des polyuréthaneimides 129
IV-1- Réactifs et solvants utilisés 129
IV-2- Mode opératoire de synthèse 131

V- Elaboration des microcapteurs à onde acoustique de surface (SAW) 132
V-1- Techniques de dépôt des couches minces adoptées 132
V-1-1-Pulvérisation cathodique magnétron 133
V-1-2- Dépôt de couches minces par tournette : Spin-coating 137
V-2- Mesure de l'épaisseur de couches minces par profilométrie 139
V-3- Elaboration des électrodes interdigitées (IDTs) déposées sur le Quartz-ST 140
V-4- Récapitulatif des dispositifs SAW développés 143

VI- Caractérisation du dispositif SAW 144
VI-1- Détermination de la réponse fréquentielle et de la vitesse de phase 145
VI-2- Mesure du coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température (TCF) 146
VI-3-Mise en forme finale du microcapteur SAW 147

VII- Paramètres d'étude de la sensibilité des microcapteurs vis-à-vis du SO_2 148

Références bibliographiques 150

Conclusion générale et perspectives 151

Annexe : A1 154
Annexe : A2 158

Listes des symboles

Liste des symboles latins

Ar^+ :	Cation d'Argon
$C_{polymère}$:	Concentration en polymère
C_{11}:	Constante élastique longitudinale
C_{44} :	Constante élastique transversale
DC :	Décharge à courant continue
DN :	Nombre de donneur de Gutmann / Donor Number
Ds :	Basicité de Persson / Donor Strength
$f_{0:}$	Fréquence de résonance
f_T :	Fréquence de résonance du dispositif à la température T
Δf :	Variation de fréquence de résonance
h :	Epaisseur de film mince
I :	Indice de polymolécularité
IDT :	Electrode interdigitée / Inter Digital Transducer
K^2 :	Coefficient de couplage électroacoustique
kh :	Epaisseur normalisée de film mince
L :	Longueur du chemin acoustique libre (gap)
L_0 :	Mode fondamental de l'onde de Love
$M_{motif\ de\ répétition}$:	Masse molaire du motif de répétition
M_n :	Masse molaire moyenne en nombre
m_s :	Masse de film par unité de surface
M_w :	Masse molaire moyenne en masse
N :	Nombre de paires de doigts d'un IDT
n :	Indice de réfraction
Rdt :	Rendement massique
RF :	Décharge Radio Fréquence
R_0 :	Mode fondamental de l'onde de Rayleigh
SAW :	Onde acoustique de surface / Surface Acoustic Wave
S_m :	Sensibilité à l'effet de masse
T :	Température
TCF:	Coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température/ Temperature Coefficient of Frequency
ΔT :	Variation de température
V :	Vitesse de phase de l'onde acoustique
V_L :	Vitesses longitudinale de l'onde acoustique
V_T :	Vitesse transversale de l'onde acoustique
$V^T_{Q\text{-}ST}$:	Vitesse de la composante transverse de l'onde acoustique dans le Quartz-ST
$V^T_{PUI\backslash MDEA}$:	Vitesse de la composante transverse de l'onde acoustique dans le polymère PUI/MDEA
W :	Ouverture des doigts d'un IDT
ZnO :	Oxyde de Zinc

Liste des symboles grecs

ρ :	Masse volumique du matériau
λ :	Longueur d'onde

τ :	Retard dû à l'atténuation
Φ :	Angle de propagation de l'onde par rapport à l'axe cristallographique X du substrat

Liste des abréviations

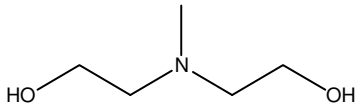
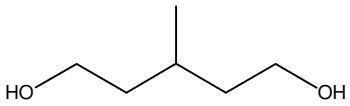
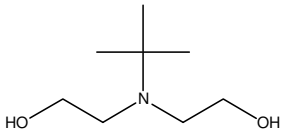
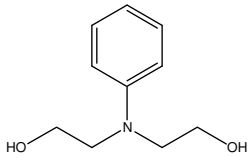
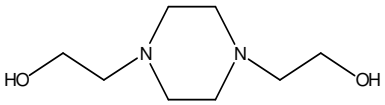
- **Réactifs et solvants**

PTMG1000 :	Poly(tetramétylène glycol) de masse molaire 1000 g/mol
MDI :	4,4'-methylène-bis (phénylisocyanate)
6FDA :	4,4'-(hexafluoroisopropylidène) anhydride diphtalique
MDEA *:*	N-méthyl diéthanolamine
Met-Pent-diol :	3-méthyl-pentane-1,5- diol
tBu-DEA *:*	N-tert-butyl diéthanolamine
Ph-DEA :	N-phényl diéthanolamine
Pipérazine-diol :	1,4-pipérazine diéthanol
DMF :	N-N Diméthyl Formamide
$CHCl_3$:	Chloroforme
DMSO :	Diméthyl Sulfoxyde
TFA :	Acide trifluoroacétique
H_3PO_4:	Acide phosphorique
HNO_3:	Acide Nitrique

- **Techniques et Méthodes d'analyse et de caractérisation**

FTIR :	Spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier / Fourier Transform Infra Red
RMN :	Résonance magnétique nucléaire
HSQC RMN $^{1}H/^{13}C$:	Heteronuclear Single Quantum Coherence spectroscopy
SEC :	Chromatographie par Exclusion Stérique
MALLS :	Multi-Angle Laser Light Scattering
DR :	Réfractomètre différentiel / Differential Refractometer
DSC :	Calorimétrie Différentielle à balayage /Differential Scanning Calorimetry
Micro-DMTA :	MicroAnalyse Dynamique ThermoMécanique

- **Les polymères synthétisés**

PUI	
PUI\ MDEA	Polyuréthaneimide contenant le motif MDEA comme allongeur de chaînes  MDEA
PUI\ Met-pent-diol	Polyuréthaneimide contenant le motif Met-pent-diol comme allongeur de chaînes  Met-pent-diol
PUI\ tBut-DEA	Polyuréthaneimide contenant le motif tBu-DEA comme allongeur de chaînes  tBu-DEA
PUI\ Ph-DEA	Polyuréthaneimide contenant le motif Ph-DEA comme allongeur de chaînes  Ph-DEA
PUI\ Pipérazine-diol	Polyuréthaneimide contenant le motif Pipérazine-diol comme allongeur de chaînes  Pipérazine-diol

- **Les microcapteurs développés**

Dans le cadre de l'étude des structures bicouches	
Quartz-ST 90°	Dispositif sans couche guidante ni couche sensible
Quartz-ST 90°\(PUI\MDEA)	Microcapteur avec une couche de PUI\MDEA jouant le double rôle de couche guidante et sensible

Dans le cadre de l'étude des structures tricouches	
Quartz-ST 90°\ ZnO	Microcapteur comportant le ZnO comme couche guidante.
Quartz-ST 90°\ ZnO\ (PUI\MDEA)	Microcapteur comportant le ZnO comme couche guidante et le PUI\MDEA comme couche sensible
Quartz-ST 90°\ ZnO\ (PUI\Met-Pent-diol)	Microcapteur comportant le ZnO comme couche guidante et le PUI\Met-Pent-diol comme couche

	sensible
Quartz-ST 90°\ ZnO\ (PUI\tBu-DEA)	Microcapteur comportant le ZnO comme couche guidante et le PUI\tBu-DEA comme couche sensible
Quartz-ST 90°\ ZnO\ (PUI\Ph-DEA)	Microcapteur comportant le ZnO comme couche guidante et le PUI\Ph-DEA comme couche sensible
Quartz-ST 90°\ ZnO\ (PUI\Pipérazine-diol)	Microcapteur comportant le ZnO comme couche guidante et le PUI\Pipérazine-diol comme couche sensible

Introduction générale

Introduction générale

Parmi les polluants ayant le plus d'impact sur l'environnement, le dioxyde de soufre (SO_2) est un gaz acide en partie responsable des pluies acides. Les éruptions volcaniques, les nombreux procédés industriels de combustion et l'utilisation massive des combustibles fossiles sont les principales sources d'émissions de ce gaz dans l'atmosphère. Bien que le dioxyde de soufre (additif E220) soit actuellement largement utilisé dans l'industrie agro-alimentaire pour la préservation de certains aliments, du vin en particulier, l'exposition à des doses relativement faibles de ce gaz dans l'air inhalé constitue un risque pour la santé publique. A titre d'exemple, le National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), qui est l'un des principaux organismes d'Hygiène et Sécurité au monde, définit un seuil IDLH (Immediately Dangerous to Life or Health) de 100 ppm pour le dioxyde de soufre dans l'air. En France, la valeur limite d'exposition professionnelle est fixée à 2 ppm pour 8 heures. Dans l'industrie de la microélectronique, le dioxyde de soufre est également un contaminant redoutable pouvant entraîner des défauts dans les microcomposants produits et l'arrêt des chaînes de fabrication.

Dans ce contexte global, la détection et le contrôle de la teneur de l'air en dioxyde de soufre représentent donc des enjeux majeurs pour la protection de l'environnement, la santé publique et certains secteurs industriels. C'est dans ce cadre que s'inscrit cette thèse dont l'objectif principal est de développer de nouveaux microcapteurs capables de détecter ce gaz à l'échelle de traces. Parmi les capteurs de gaz décrits dans la littérature, les microcapteurs à onde acoustique de surface (Surface Acoustic Wave SAW) apparaissent particulièrement prometteurs, notamment en raison de leur faible coût et de la sensibilité très élevée (de l'ordre du ppb) dont ils ont déjà fait preuve pour d'autres applications. Néanmoins, les premiers résultats montrent qu'une amélioration de leur sensibilité est nécessaire pour permettre la détection de traces de dioxyde de soufre. Parmi les moyens envisagés pour améliorer cette sensibilité, l'utilisation de couches sensibles polymères capables d'interagir fortement avec ce gaz acide apparaît particulièrement prometteuse.

Très peu de travaux de la littérature s'intéressent au développement de matériaux polymères sensibles pour des capteurs de SO_2. Néanmoins, des publications beaucoup plus nombreuses portant sur des capteurs de pH et de CO_2 montrent tout l'intérêt d'introduire dans le polymère des sites basiques capables d'interagir fortement avec les composés acides. Au Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire UMR 7568, l'équipe d'Anne JONQUIERES a synthétisé ces dernières années de nouveaux matériaux polymères de type polyuréthaneimide qui comportent un nombre contrôlé de sites basiques amines tertiaires. Dans ces premiers travaux, ces copolymères étaient considérés comme des précurseurs pour la synthèse de polymères cationomères dotés de propriétés de perméabilité très originales pour des procédés de séparation par membrane.

Dans ce nouveau projet, ces compétences en chimie des polymères seront mises à profit pour élaborer de nouveaux polymères filmogènes avec un nombre contrôlé de

sites basiques capables d'interagir très fortement avec le dioxyde de soufre. Ces copolymères seront ensuite utilisés pour la mise au point de microcapteurs à haute sensibilité grâce à une nouvelle collaboration développée dans le cadre de cette thèse avec Frédéric SARRY et l'équipe d'Omar ELMAZRIA du Département Physique de la Matière et des Matériaux de l'Institut Jean LAMOUR UMR 7198 à Nancy. Cette équipe, qui dispose d'une salle blanche, est spécialisée dans les microtechnologies et a déjà acquis une première expérience sur des microcapteurs à couche sensible polymère de type polyaniline grâce à une collaboration antérieure avec l'équipe de Fabienne PONCIN-EPAILLARD.

Le manuscrit retrace les différentes étapes de ce projet de recherche au caractère fortement pluridisciplinaire selon une structuration en 4 Chapitres.

Le **Chapitre I** réalise une analyse bibliographique sur les différentes méthodes de synthèse de polyuréthaneimides qui contiennent des sites amines tertiaires. La bibliographie apparaissant très pauvre sur ce sujet, notre étude a été étendue à la synthèse de polymères apparentés de type polyuréthane et polyimide afin de nous donner les meilleures chances de succès.

Le **Chapitre II** décrit la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle famille de polyuréthaneimides qui contiennent un nombre contrôle de sites amines tertiaires. Une étude des relations propriétés-structure décrites dans la littérature pour des solvants utilisés dans des procédés d'adsorption du dioxyde de soufre nous conduira à faire varier la structure de ces sites amines tertiaires, afin d'en maîtriser la basicité et donc la capacité à interagir avec le SO_2.

Débutant par un rappel historique sur les différents types de capteurs de gaz, leurs avantages et inconvénients, le **Chapitre III** se focalise ensuite sur le développement de microcapteurs comportant une couche sensible de type polyuréthaneimide. Deux types de microcapteurs seront présentés de structure bi ou tri-couche. Leur optimisation sur la base de modélisations et leurs propriétés pour la détection du dioxyde de soufre seront également discutées en fonction de la structure de la couche sensible polymère utilisée.

Le **Chapitre IV** rassemble enfin l'ensemble des techniques expérimentales utilisées. Dans une première partie, les méthodes de synthèse et de caractérisation des matériaux polymères seront décrites de manière détaillée. La seconde partie traitera des différentes microtechnologies mises en œuvre pour l'élaboration des deux microcapteurs développés et des procédures de test de détection du dioxyde de soufre.

Chapitre I

Etude bibliographique sur la synthèse des polyuréthanes, polyimides et polyuréthaneimides comportant des sites amines

I- Introduction

Le principal objet de ce premier chapitre est de faire le point sur les différentes méthodes de synthèse des polyuréthanes, polyimides et polyuréthaneimides comportant des sites amines tertiaires.

Dans la littérature, il existe très peu de travaux publiés sur les polyuréthaneimides contenant des sites amines tertiaires, ce qui nous amène à étudier également des polymères apparentés comme les polyuréthanes et les polyimides.

Nous détaillerons, tout d'abord, les différentes voies de synthèse existant dans la littérature. Nous exposerons ensuite les caractéristiques ainsi que les principales propriétés de ces matériaux, et enfin, dans un court exposé nous présenterons leurs différents domaines d'applications.

II- Les polyuréthanes contenant des sites amines tertiaires

II-1- Rappels sur la chimie des polyuréthanes

Brevetés pour la première fois par la société Bayer en 1937 [1], les poluréthanes comportent des groupes uréthanes qui sont en grande partie responsables de leur forte cohésion et de leurs propriétés mécaniques. Ces groupes uréthanes sont généralement obtenus par la réaction d'addition nucléophile d'une fonction alcool avec une fonction isocyanate selon la réaction décrite par la Figure I-1 :

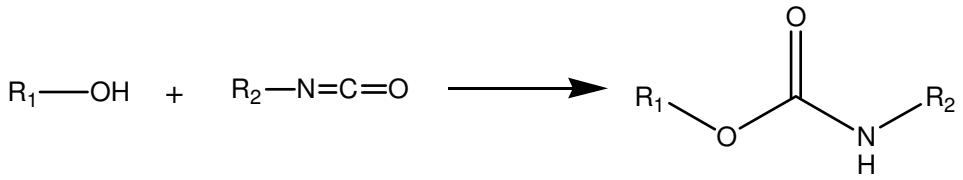


Figure I-1 : Réaction d'une fonction alcool sur une fonction isocyanate conduisant à une fonction uréthane

Parmi eux, les polyuréthanes linéaires [2, 3] présentent un intérêt particulier dans le cadre de ce travail pour la préparation de nouveaux polymères filmogènes pour la mise au point de capteurs des gaz. Ces copolymères sont en effet généralement solubles et alternent des blocs souples et des blocs rigides, responsables de leur bonne tenue mécanique des films obtenus.

Les polyuréthanes linéaires peuvent être obtenus en une ou deux étapes. Dans le premier cas, tous les réactifs réagissent ensemble, ce qui rend relativement difficile le « contrôle » de la polymérisation. Pour cette raison, on préfère généralement opérer en deux étapes selon le procédé décrit dans la Figure I-2.

Dans la première étape, un macrodiol réagit avec un diisocyanate pour former un prépolymère qui est, en toute rigueur selon la théorie de Flory, un mélange de macrodiisocyanates. Par souci de simplicité et conformément à l'habitude, seule la formule générale d'un macrodiisocyanate obtenu lors de cette première étape est donnée dans la Figure I-2. Dans la deuxième étape, ce prépolymère réagit avec un

allongeur de chaînes pour donner le polyuréthane final. Cette méthode (Figure I-2) permet un meilleur contrôle des réactions et de la structure du polymère final.

Les macrodiols, précurseurs des blocs flexibles, peuvent varier par leur nature chimique (oligomères polyéthers, polyesters, polycarbonates) ou leur masse molaire moyenne en nombre (de 500 à 3000 g/mol). Les diisocyanates peuvent être aromatiques ou aliphatiques. Les allongeurs de chaînes sont généralement des diols de faibles masses molaires, le 1,4-butane diol étant l'allongeur de chaîne le plus utilisé industriellement.

Par l'emploi de réactifs de différents natures chimiques, fonctionnalités et masses molaires, la chimie des polyuréthanes conduit à des matériaux aux applications variées : mousses flexibles pour l'isolation (50%), mousses rigides pour l'industrie automobile (25%), élastomères, élastomères thermoplastiques, revêtements de surfaces, adhésifs, etc.

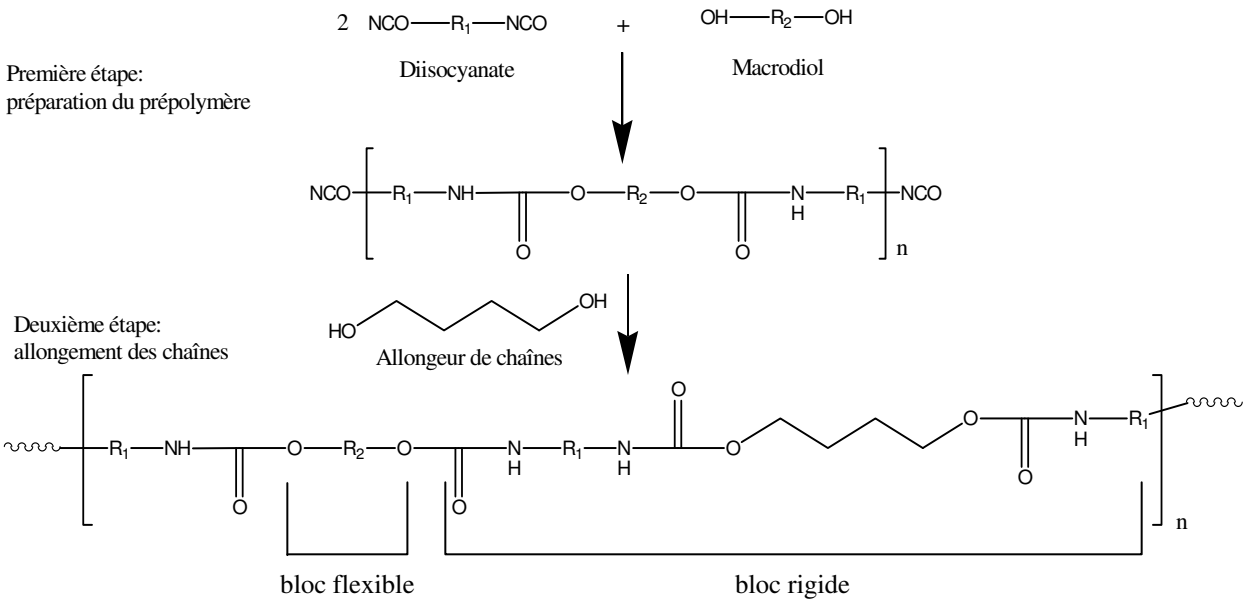


Figure I-2 : Exemple de synthèse d'un polyuréthane linéaire en deux étapes

II-2- Synthèse des polyuréthanes contenant des sites amines tertiaires

II-2-1- Introduction

Dans la littérature, les polyuréthanes contenant des sites amines tertiaires ont été étudiés dans différents contextes. A notre connaissance, peu de travaux ont étudié ce type de polyuréthane en tant que tel [4-7]. En revanche, de nombreuses études se sont intéressées à des PU comportant des amines tertiaires en tant que précurseurs pour la synthèse de polyuréthanes cationomères. Ces derniers comportent des sites ioniques sous forme de groupes ammoniums quaternaires [8-46] qui sont généralement obtenus en faisant réagir les groupes amines tertiaires avec un agent alkylant. Les polyuréthanes cationomères présentent des propriétés mécaniques renforcées par rapport aux polyuréthanes classiques dues à la présence simultanée des forces coulombiennes et des liaisons hydrogènes.

La synthèse des PU comportant des sites amines tertiaires s'inspire directement de celle des PU classiques et peut donc s'opérer en une ou deux étapes. L'originalité de ces systèmes est d'utiliser un diol de faible masse molaire (allongeur de chaînes) qui comporte un ou plusieurs sites amines tertiaires.

Selon la nature de ce diol allongeur de chaînes, le site amine tertiaire peut occuper deux types de positions : soit incorporé dans la chaîne principale [4, 6, 7, 9-14, 16-22, 24-26, 31-33, 35, 37-40, 45-47], soit latéral à cette chaîne [5, 23, 28, 34, 36, 41, 43, 48]. Dans toutes les publications, l'amine tertiaire fait partie du bloc rigide.

II-2-2- Les différents polymères synthétisés

II-2-2-1- La voie de synthèse en deux étapes

Pour les raisons citées précédemment, la synthèse des polyuréthanes contenant des sites amines tertiaires s'effectue généralement en deux étapes, cette méthode est connue sous le nom de « méthode de prépolymère ». C'est la méthode exclusivement utilisée dans la synthèse des précurseurs des polyuréthanes cationomères [4, 10, 11, 13, 14, 16-20, 22, 24-26, 28, 31, 32, 34, 35, 37-39, 41, 44, 45, 47, 49].

La première étape correspond à l'obtention d'un prépolymère macrodiisocyanate par la réaction de polyaddition entre un macrodiol et un diisocyanate. L'amine tertiaire est ensuite incorporée dans les chaînes au cours de la deuxième étape par la réaction de polyaddition entre le macrodiisocyanate préformé et l'allongeur de chaînes, ce dernier peut contenir une ou deux amines tertiaires. Le principe de cette synthèse est présenté dans la Figure I-3 alors que la Figure I-4 en détaille un exemple très typique [37].

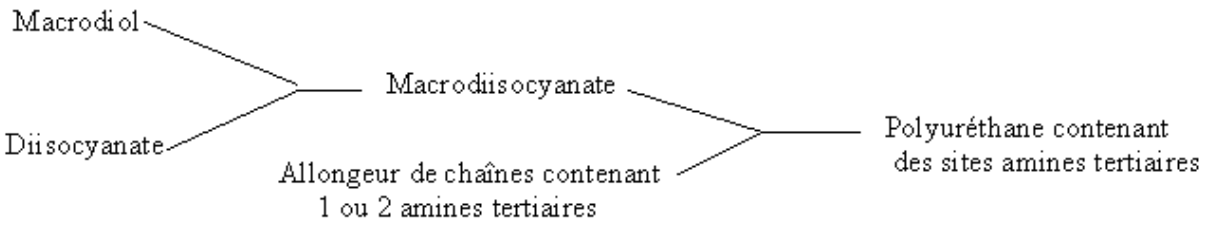


Figure I-3 : Principe de la synthèse des polyuréthanes contenant des sites amines tertiaires en utilisant un allongeur de chaînes qui contient une ou deux amines tertiaires

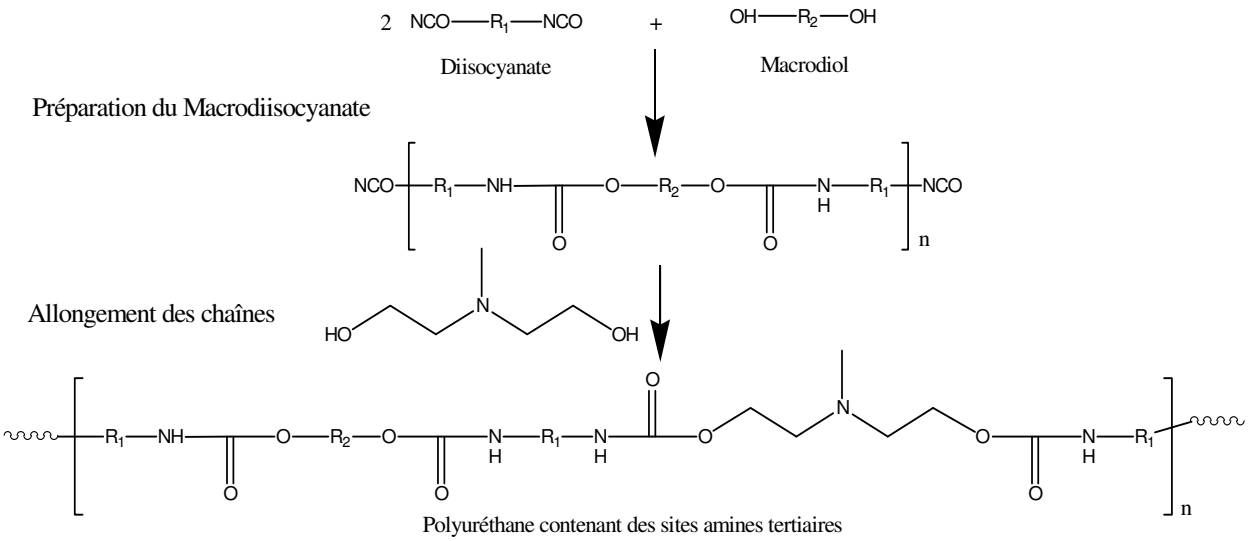


Figure I-4 : Exemple de synthèse d'un polyuréthane contenant des sites amines tertiaires

Cette méthode de synthèse fait appel à des allongeurs de chaînes offrant la possibilité de contrôler et faire varier la structure des sites amines tertiaires. Ces derniers peuvent être incorporés dans la chaîne principale ou pendants à cette dernière.

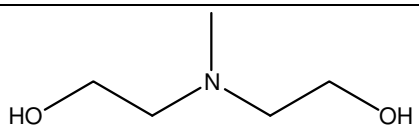
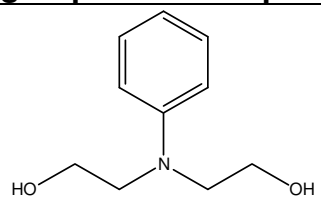
II-2-2-2- Les allongeurs de chaînes utilisés

Comme indiqué auparavant, les allongeurs de chaînes peuvent porter une ou deux amines tertiaires qui seront incorporées dans les chaînes principales des polymères ou latérales à ces dernières ou bien les deux.

A- Cas où l'amine tertiaire est dans la chaîne principale de polymère

- *L'allongeur de chaînes contient une seule fonction amine tertiaire*

C'est un diol appartenant généralement à la famille des diéthanolamines (DEA) (Tableau I-1).

N-alkyl diéthanolamines	N-diéthanolamines contenant des groupes aromatiques
 N-méthyl diéthanolamine : MDEA [4, 9-14, 16-18, 21, 22, 24, 25, 31-33, 37, 39, 40, 45, 50-52]	 N-phényl diéthanolamine [31, 45, 53, 54]

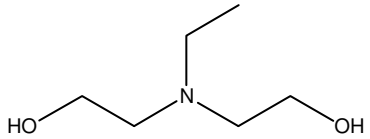
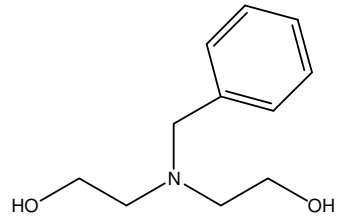
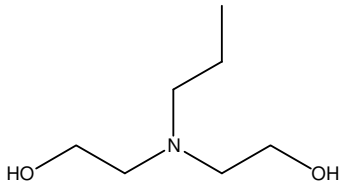
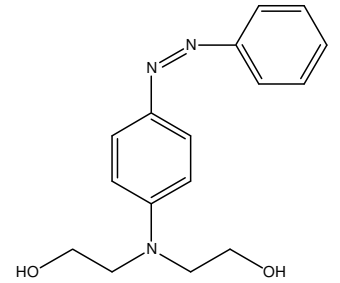
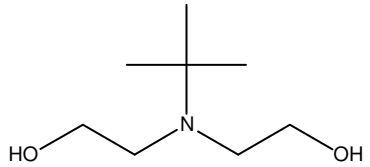
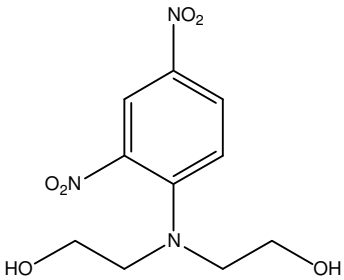
 N-éthyl diéthanolamine : EDEA [11, 45]	 N-benzyl diéthanolamine [31, 45]
 N-*n*-propyl diéthanolamine :PDEA [11, 45]	 N-azobenzène diéthanolamine [14]
 N-*t*-butyl diéthanolamine : tBDEA [11, 45]	 N-(2,4-dinitrobenzène)-diéthanolamine [17, 21]

Tableau I-1: Exemples d'allongeurs de chaînes appartenant à la famille des diéthanolamines contenant une seule fonction amine tertiaire qui sera dans la chaîne principale

Ilavsky et al. [5] ont également fait varier la structure de l'amine tertiaire dans le PU en utilisant des allongeurs de chaînes avec des longueurs de chaîne alkyle latérale différentes (Tableau I-2).

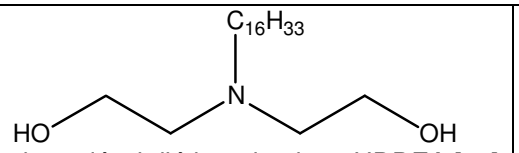
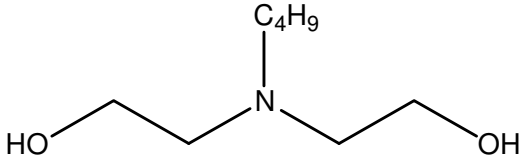
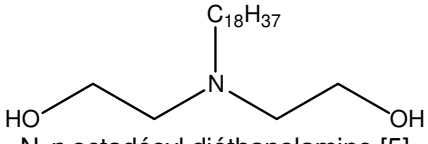
 N-*n*-hexadécyl diéthanolamine : HDDEA [35]	 N-*n*-butyl diéthanolamine : BDEA [5]
 N-*n*-octadécyl diéthanolamine [5]	

Tableau I-2: Exemples d'allongeurs de chaînes différenciés par leur chaîne alkyle

L'amine tertiaire peut aussi appartenir à un cycle aromatique hétérocyclique comme dans le cas du 2,6-pyridine diméthanol (PDM) [8, 19, 42] (Figure I-5).

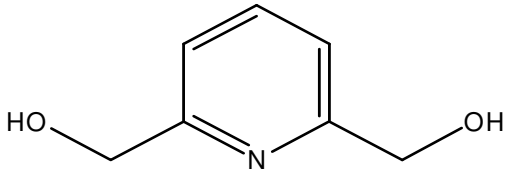


Figure I-5 : 2,6-pyridine diméthanol

- *L'allongeur de chaînes contient deux amines tertiaires*

Le seul allongeur de chaînes diol contenant deux fonctions amines tertiaires est utilisé dans les travaux de recherche T. Buriana et al. [47]. Cette molécule est le 1,4-pipérazine diéthanol (Figure I-6).

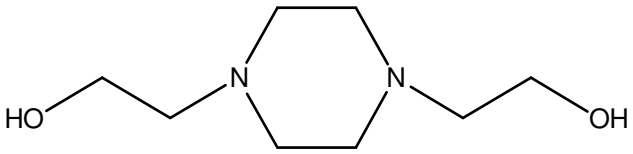


Figure I-6 : 1,4-pipérazine diéthanol

B- Cas où l'amine tertiaire est latérale à la chaîne principale du polymère

Pour incorporer l'amine tertiaire en tant que groupe latéral à la chaîne polymère, les auteurs ont choisi des allongeurs de chaînes appartenant à la famille des dialkylamino-alcanediols (DAA) (tableau I-3). Ce type d'allongeur de chaînes est très intéressant dans le cadre de cette thèse puisqu'il apporte une variabilité de structure supplémentaire par rapport aux allongeurs de chaînes décrits précédemment.

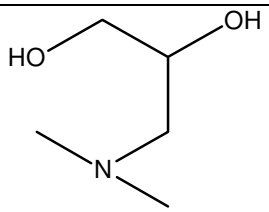
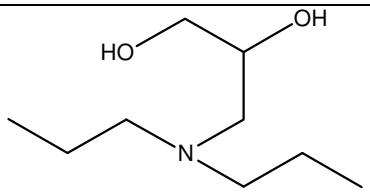
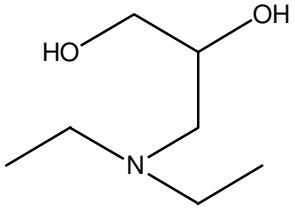
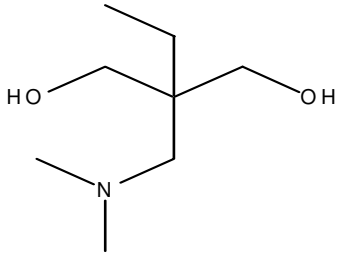
 3-diméthylamino-1,2-propanediol : DMP [27, 43, 55]	 3-dipropylamino-1,2-propranediol : [27, 55]
 3-diéthylamino-1,2-propanediol : DEP [27, 55]	 2-diméthylaminométhyl-2-éthyl-1,3-propanediol [56]

Tableau I-3 : Exemples d'allongeurs de chaînes contenant une seule amine tertiaire qui sera latérale à la chaîne principale

Ce type d'allongeur de chaînes peut également comporter un hétérocycle aromatique comme dans le cas de la 2,3-dihydroxypyridine], ou la N,N-bis (2-hydroxyéthyl) isonicotinamide (tableau I-4).

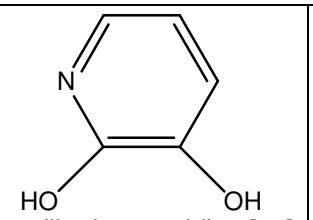
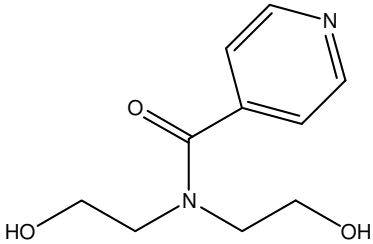
 2,3-dihydroxypyridine [56]	 N,N-bis(2-hydroxyéthyl)isonicotinamide [28, 41, 44]

Tableau I-4 : Exemple d'allongeurs de chaînes contenant une amine tertiaire dans un cycle aromatique.

Par ailleurs dans la référence [5], les auteurs ont réussi à synthétiser des polyuréthanes contenant des sites amines tertiaires pendants par rapport à la chaîne principale en utilisant un isocyanate trifonctionnel pour des taux de conversion inférieurs au taux de conversion critique de gélification du système. Dans ces systèmes complexes, l'utilisation de dérivés de la diéthanolamine a permis la variation de la longueur de la chaîne alkyle latérale sur l'amine tertiaire, et par la suite l'obtention d'une série de matériaux de structures et propriétés différentes.

II-3-Caractérisation des polyuréthanes contenant des sites amines tertiaires

La très grande majorité des références décrivant des PU contenant des sites amines tertiaires les considèrent comme précurseurs de polyuréthanes cationomères et ne décrivent que la caractérisation structurale des polymères cationiques. Dans les deux références qui s'intéressent à la caractérisation structurale des PU comportant des sites amines tertiaires en tant que tel, les spectroscopies infra-rouge et par résonance magnétique nucléaire ont été utilisées [5, 35].

Ilavski et al. ont utilisé, d'une part, l'infrarouge pour suivre l'avancement de la réaction en observant la disparition des bandes caractéristiques de l'élongation de la liaison N=C du groupe isocyanate. D'autre part, Marconi et al. ont utilisé l'infrarouge pour observer la modification morphologique des blocs souple et rigide du PU suite à l'incorporation de sites amines tertiaires. L'analyse est effectuée en modes transmission et réflexion totale atténuée (ATR). La méthode repose sur l'observation de la variation des bandes C=O du bloc rigide avec l'augmentation du taux de l'allongeur de chaînes. Cette variation peut être expliquée par l'apparition de nouvelles liaisons hydrogène entre NH (uréthane) du bloc rigide et les groupes éther du bloc souple [35].

La spectroscopie RMN du proton, couplée à celle du carbone, permet une analyse quantitative des polymères obtenus. Selon Marconi et al., elle permet par exemple de déterminer la quantité exacte de groupements hydroxyle qui n'ont pas réagi, et par la suite de déduire le rapport stœchiométrique entre les différents motifs

incorporés. L'attribution des pics du spectre d'un polyuréthane contenant des sites amines tertiaires est généralement effectuée par rapport à celle d'un spectre de PU linéaire classique [35]. La RMN proton permet également de proposer une structure finale du polyuréthane, et de différencier les sites amines tertiaires sur la chaîne principale de ceux qui sont latéraux à cette dernière [5].

Les masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en masse (M_w) sont la plupart du temps déterminées par chromatographie par exclusion stérique (CES), tous les auteurs font état d'une diminution de la masse molaire moyenne en nombre par l'introduction des allongeurs de chaînes de type diéthanolamine, par rapport aux polyuréthanes apparentés n'en contenant pas. Ceci peut s'expliquer par la faible masse molaire de cet allongeur de chaînes par rapport à celle des oligomères diols entrant dans la formulation des PU classiques.

II-4- Propriétés des polyuréthanes contenant des sites amines tertiaires

L'introduction des groupes fonctionnels amines tertiaires dans les chaînes de PU modifie généralement leurs propriétés physiques et mécaniques [4, 6, 7]. Les études des propriétés des PU contenant des sites amines tertiaires se sont concentrées sur des analyses thermiques, mécaniques, ainsi que sur leur structure cristalline et leur propriété barrière vis-à-vis des gaz. Quelques chercheurs se sont aussi intéressés à leur comportement en solution par l'étude de la viscosité ou à l'état de gel avec la détermination du taux de réticulation.

Les propriétés thermiques sont caractérisées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), qui permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) du polymère et son taux de cristallinité. Cette dernière caractéristique a également aussi été étudiée par diffraction des rayons X.

II-4-1- Les propriétés à l'état solide

II-4-1-1- Les propriétés thermiques

Les PU ordinaires présentent une stabilité thermique pouvant atteindre 230°C, température à laquelle les fonctions uréthanes sont dégradées [56]. Dans la littérature, on ne trouve que l'intervalle de fusion des PU contenant des sites amines tertiaires, entre 45-50°C mais pas d'information sur leur stabilité thermique [4, 7].

En revanche, les travaux de recherche effectués sur ces matériaux ont ciblé l'étude de l'influence des sites amines tertiaires sur la variation de température de transition vitreuse (Tg). La présence des sites amines tertiaires augmente la polarité du bloc rigide et engendre des liaisons hydrogène, ce qui provoque un changement morphologique avec une diminution de l'interphase entre les blocs rigides et souples [4].

De manière générale, la température de transition vitreuse du bloc souple augmente lorsque la proportion en sites amines tertiaires augmente mais la variation observée dépend de la nature du bloc souple (PBA, PCL et PTMO) (Voir partie II-4-1-4 dans ce chapitre). Elle est plus importante dans le cas des blocs polyesters (connus pour être peu ségrégés) que dans le cas du bloc polyéther (conduisant à une meilleure

séparation de phases). Dans le cas des blocs souples peu ségrégés, on note donc une plus forte influence des sites amines tertiaires, comme attendu car ces sites font partie du bloc rigide dans tous les matériaux décrits [4].

II-4-1-2- Les propriétés cristallines

En général, la cristallinité dans les PU varie selon le taux de cristallinité du bloc souple. Hsieh et al. ont remarqué que l'incorporation de sites amines tertiaires entraîne une augmentation du taux de cristallinité. Ce phénomène est expliqué par un changement de morphologie des blocs souples induit par la forte polarité des blocs rigides en présence des sites amines tertiaires [4].

II-4-1-3- Les propriétés mécaniques

Les polyuréthanes sont connus pour leur résistance mécanique très importante généralement due à la liaison uréthane. Si les propriétés mécaniques des PU classiques sont largement décrites dans la littérature, nous n'avons pas réussi à trouver de références portant sur celles de PU avec des sites amines tertiaires.

II-4-1-4- Influence de la structure du macrodiol sur leur propriété-barrière aux gaz

Une comparaison entre des polyuréthanes contenant des sites amines tertiaires obtenus à partir de MDI, MDEA et l'un des trois types de macrodiol poly (caprolactone) glycol (PCL), poly (butylène glycol adipate) (PBA), poly (tétraméthylène oxyde) (PTMO) de masse moléculaire 2000 g/mol a été effectuée [4]. Le bloc souple polyéther PTMO conduit à une perméabilité aux gaz plus élevée que les blocs souples polyesters PCL et PBA, en raison des faibles cristallinité, densité et Tg du PU correspondant. Cela est dû à la structure de chaîne carbonée souple du PTMO et à l'absence de groupes carbonyle, comme c'est le cas pour le PBA et la PCL, accepteurs de liaisons hydrogènes.

II-4-2- Les propriétés en solution

Certains travaux qui ont étudié les propriétés à l'état solide des PU contenant des sites amines tertiaires se sont également intéressés à leurs comportements en solution.

II-4-2-1- Gonflement

Comme indiqué auparavant, les sites amines tertiaires augmentent la cohésion entre les chaînes de polyuréthane, ce qui diminue la possibilité d'interpénétration des solvants dans les espaces inter-chaînes. Une étude menée par Marconi et al. a montré que le gonflement du PU diminue au fur à mesure que la fraction d'amine tertiaire augmente dans le polymère final [35].

II-4-2-2- Viscosité intrinsèque et masses molaires

L'utilisation de diéthanolamine comme extenseur de chaînes provoque, même à faible concentration, une baisse importante de la masse molaire moyenne en nombre ou en masse du polymère. Un exemple donné par Marconi et al. où la masse molaire en nombre d'un PU linéaire classique s'élève à 116000 g/mol, l'incorporation des sites amines tertiaires dans le même polymère fait diminuer la masse à 9000 g/mol.

De manière cohérente, cette diminution de masse molaire s'accompagne d'une forte diminution de la viscosité intrinsèque des PU contenant des sites amines tertiaires [35].

II-5- Domaine d'applications potentielles des PU contenant des sites amines tertiaires

Les polyuréthanes ont été utilisés avec succès comme polymères de spécialité, dans un grand nombre d'applications, en raison de leur polyvalence et de la facilité d'introduire, dans leur chaîne, des molécules ou des groupes fonctionnels capables de leur fournir des caractéristiques améliorées [35].

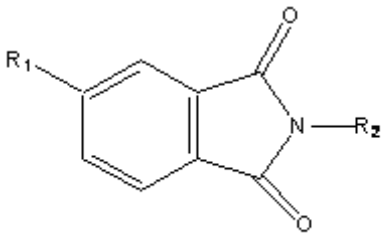
Dans le cas des PU contenant des sites amines tertiaires, le seul domaine d'applications potentielles dans les très rares travaux publiés concerne la perméation gazeuse [4, 6, 7].

Hsieh et al. ont synthétisé des membranes pour la séparation de mélanges oxygène/ azote. Les polymères utilisés sont obtenus à partir de MDI, MDEA, et de différents macrodiols : PBA, PCL ou PTMO. Le but de cette étude est de trouver la structure du polymère assurant la meilleure séparation des gaz. L'introduction des sites amines tertiaires permet d'augmenter les interactions entre les blocs rigide et souple et donc d'obtenir une meilleure dispersion de la phase cristalline qui offre à la membrane une meilleure résistance au flux de la vapeur d'eau. Dans le même article [4], on montre également qu'il est possible d'augmenter la sélectivité des membranes vis-à-vis de l'oxygène pour la séparation du mélange O_2/N_2 en augmentant la proportion de sites amines tertiaires et en choisissant un bloc souple de type polyester plutôt que polyéther. Par des résultats cohérents aux précédents, l'équipe de Teo et al. a relié la variation de la perméabilité des PU contenant des sites amines tertiaires à la variation des taux de blocs rigide et souple dans la matrice polymère [6, 7].

III- Les polyimides contenant des sites amines tertiaires

III-1- Rappels sur la synthèse des polyimides

Les polyimides (PI) développés industriellement sont des polymères à hautes performances, généralement thermostables, qui comportent des groupes imides aromatiques (Figure I-7) :.



Groupe imide cyclique aromatique

Figure I-7 : La fonction imide

Plusieurs voies de synthèses ont été décrites pour préparer les polyimides et les présenter toutes dépasse le cadre de notre objectif. Parmi ces méthodes nous allons présenter la plus courante, la réaction entre un dianhydride et une diamine et celle que nous avons utilisée durant nos études : la réaction entre un dianhydride et un diisocyanate.

La synthèse des polyimides par réaction entre un dianhydride et une diamine [57] implique la polycondensation d'une diamine et d'un dianhydride dans un solvant aprotique dipolaire (Figure I-8a). La réaction entre la diamine et le dianhydride donne un produit intermédiaire, l'acide polyamique, qui doit être cyclisé. La cyclisation de ce polymère précurseur par voie chimique ou thermique donne le polyimide final.

La synthèse des polyimides par réaction entre un dianhydride et un diisocyanate a été décrite pour la première fois par Meyers en 1969 [58]. Dans la littérature, elle apparaît beaucoup moins utilisée que la voie de synthèse précédente pour la préparation des polyimides. La réaction entre un diisocyanate et un dianhydride a lieu dans un solvant polaire ou à l'état fondu. Selon Meyers, la polymérisation passe par un intermédiaire contenant un cycle de sept atomes (Figure I-8b).

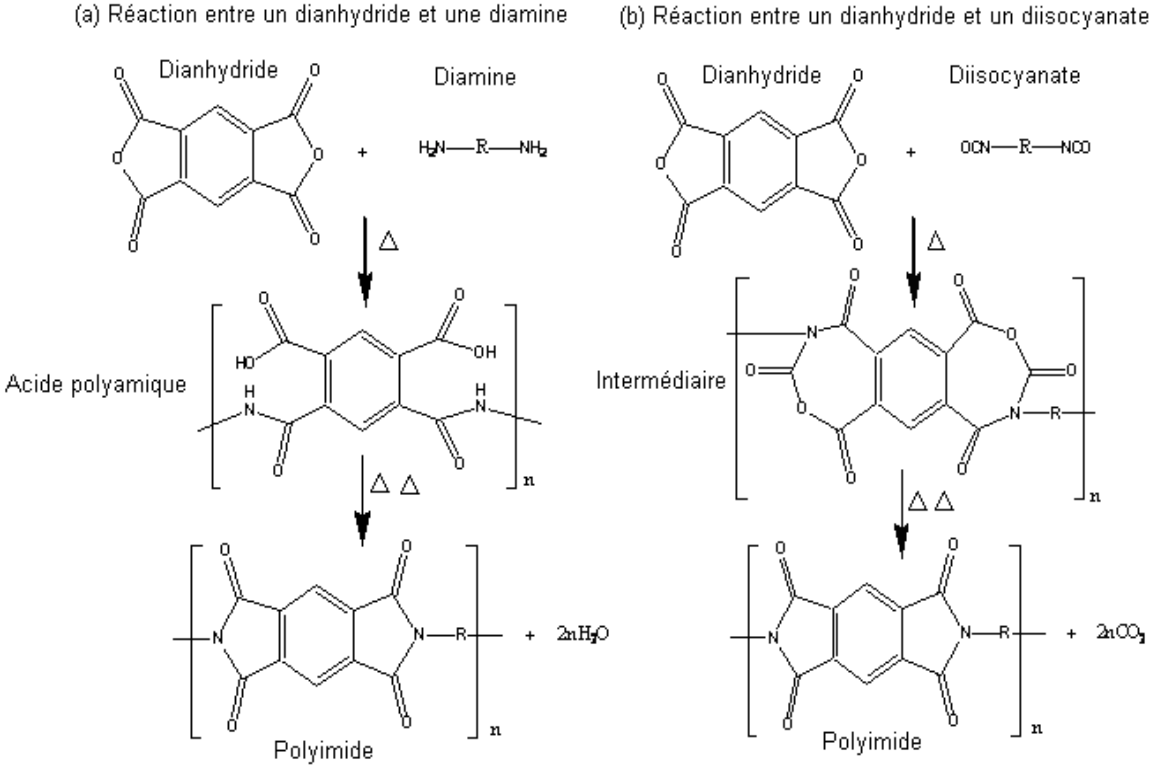


Figure I-8 : Exemples de préparation des polyimides selon deux schémas de synthèse différents

La synthèse des polyimides en utilisant des diisocyanates au lieu des diamines conventionnelles présente un certain nombre d'avantages très importants dans le cadre de ce travail de thèse :

- La combinaison aisée de la chimie des polyuréthanes et polyimides pour conduire à des PUI de structures variées [59-63]
- La formation facilitée des cycles imides en une seule étape
- La synthèse à une température moins élevée
- L'élimination facile du CO_2, sous-produit de la réaction

III-2- Généralités sur les polyimides comportant des sites amines tertiaires

L'étude des premiers polyimides contenant des sites amines tertiaires remonte à l'année 1991, lorsqu'un groupe russe a mis en œuvre un procédé de synthèse impliquant une diamine contenant un groupe amine tertiaire et un dianhydride classique [64].

De manière générale, très peu de travaux se sont cependant intéressés à ce type de polymères. La majorité des publications existantes décrivent des voies de synthèse qui consistent à incorporer des chromophores contenant des sites amines tertiaires dans les chaînes de PI, pour des applications dans le domaine de l'Optique Non Linéaire [53, 54, 65-67].

En revanche, Song et al. ont effectué la synthèse de PI contenant des sites amines tertiaires ensuite utilisés dans l'assemblage de multicouches acide-base. Les chercheurs ont fait varier le groupement aryle du dianhydride afin d'obtenir une série de matériaux aux structures et propriétés différentes. Ces matériaux possèdent des propriétés thermiques et mécaniques très améliorées dues à la fois à la rigidité des groupements imides et aux sites amines tertiaires qui engendrent de nouvelles interactions interchaînes [68].

Comme nous l'avons déjà indiqué dans la partie III-1, la synthèse de PI classique se fait principalement selon deux méthodes. La première méthode est de loin la plus utilisée et met en œuvre la réaction d'une diamine et d'un dianhydride. Cette méthode a largement été reprise pour la synthèse de PI comptant des sites amines tertiaires en une ou deux étapes [64, 66, 68]. Dans ce cas, soit l'un des monomères comporte déjà le site amine tertiaire, soit celui-ci est introduit par modification chimique du PI selon une approche qui sera détaillée ultérieurement. D'autres auteurs ont également développé une autre voie de synthèse qui repose sur la réaction de Mitsunobu entre une diéthanolamine et un diphtalimide [53, 54, 67].

En revanche, la deuxième méthode de synthèse pour les PI classiques qui consiste en la réaction d'un diisocyanate et d'un dianhydride n'a pas été décrite pour la synthèse de PI simples contenant des sites amines tertiaires, bien qu'elle ait été développée pour la préparation de polyuréthane(ou urée) imides complexes (voir partie IV de ce chapitre). Dans la suite, nous décrivons ces différentes voies de synthèse et détaillons les différents réactifs utilisés.

III-3- Synthèse des polyimides comportant des sites amines tertiaires

Les méthodes de synthèse de polyimides contenant des sites amines tertiaires peuvent être classées selon le moment où les sites amines tertiaires sont incorporés dans le polymère par rapport à la polymérisation.

a- Méthode 1 : Incorporation des amines tertiaires durant la polymérisation.
b- Méthode 2 : Incorporation des amines tertiaires après la polymérisation.

III-3-1- Méthode 1 : Incorporation des sites amines tertiaires durant la polymérisation

Selon cette méthode, deux réactions sont envisagées :

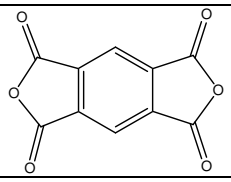
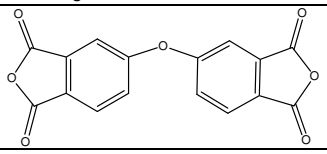
- Réaction entre une diamine et un dianhydride
- Réaction entre une diéthanolamine et un diphtalimide

Dans les deux cas, l'amine tertiaire est contenue dans l'un des monomères de départ et se trouve ensuite dans ou latérale à la chaîne principale du polymère. Dans la littérature, la synthèse du polymère s'effectue en une ou deux étapes et parfois la polycondensation est précédée d'étapes d'élaboration du monomère contenant le site amine tertiaire.

III-3-1-1- Réaction entre une diamine et un dianhydride

- *Synthèse en une seule étape*

Une seule publication a décrit une voie de synthèse de PI comportant des sites amines tertiaires en une seule étape [68]. Les auteurs ont optimisé les conditions opératoires pour que la formation de l'acide polyamique et la réaction de formation des cycles imides se fassent en même temps, la cyclisation est réalisée donc par voie chimique en milieu acide. La Figure I-9 explique de manière simplifiée la voie de synthèse. La diamine utilisée est la 1,4-bis (3-aminopropyl) pipérazine (Figure I-9) qui contient deux amines tertiaires. Dans cette publication [68], les auteurs ont utilisé une large gamme de dianhydrides aromatiques parmi ceux décrits dans le Tableau I-5.

Anhydride pyromellitique	PDMA [58, 69-73]	
3,3', 4,4'-Dianhydride oxydiphtalique	ODPA	

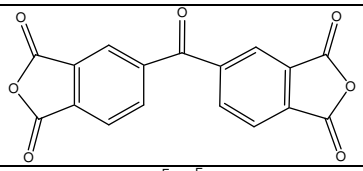
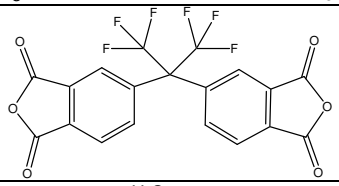
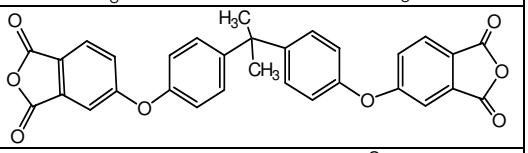
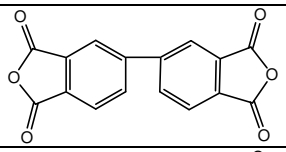
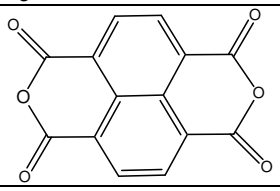
3,3', 4,4'-Benzophénone Dianhydride tétracarboxylique	BTDA [69, 70, 72-74]	
Anhydride 4,4' –(héxafluoro-isopropylidéne)diphtalique	6FDA [73]	
4,4'-(4,4'-isopropylidene diphenoxy) bis (phthalic anhydride)	ULTEM-DA	
3,3', 4,4'-Biphényltétracarboxylique dianhydride	BPDA [68]	
1,8,4,5-Naphtalènetétracarboxylique dianhydride	NDA [68]	

Tableau I-5 : Les dianhydrides les plus utilisés dans la synthèse des polyimides

- *Synthèse en deux étapes*

C'est la voie la plus classique dans la synthèse des polyimides. Dans ce cas, l'amine tertiaire est incorporée soit dans le dianhydride [66], soit dans la diamine [64]. La première étape correspond à la synthèse de l'acide polyamique par polycondensation entre les fonctions amines et anhydrides. Ensuite, la deuxième étape est la formation des cycles imides par voie thermique. La Figure I-10 explique de manière très simple les deux étapes de synthèse de PI alors que la Figure I-11 donne un exemple de schéma de synthèse où l'amine tertiaire est contenue dans le dianhydride, correspondant à la référence [66].

Des étapes préliminaires sont effectuées pour synthétiser le monomère contenant le site amine tertiaire, on ne les présente pas ici puisque nous nous intéressons seulement aux étapes de polymérisation.

On note aussi, que les sites amines tertiaires sont incorporés dans la chaîne principale [66] ou sont pendants à cette dernière [64].

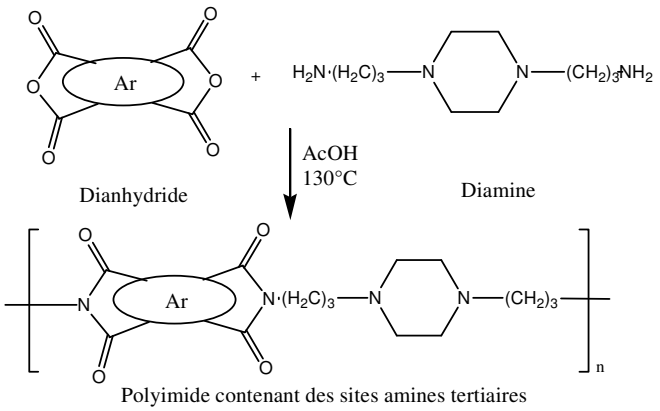


Figure I-9 : Synthèse en une seule étape de PI contenant des sites amines tertiaires proposée par Song et Wang [68]

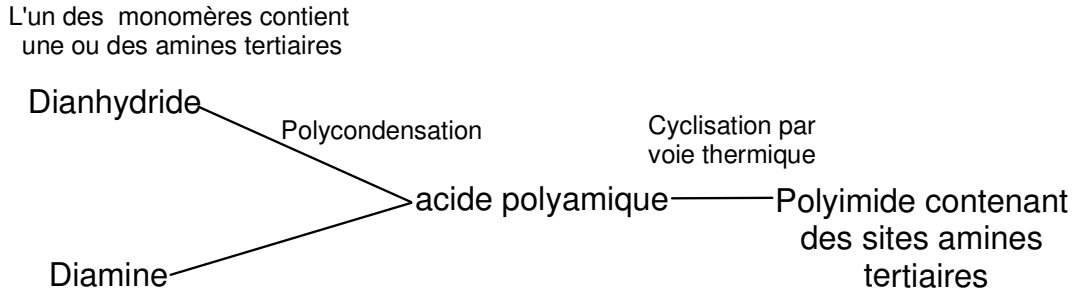


Figure 10 : Schéma simplifié de la synthèse en 2 étapes de PI contenant des sites amines tertiaires

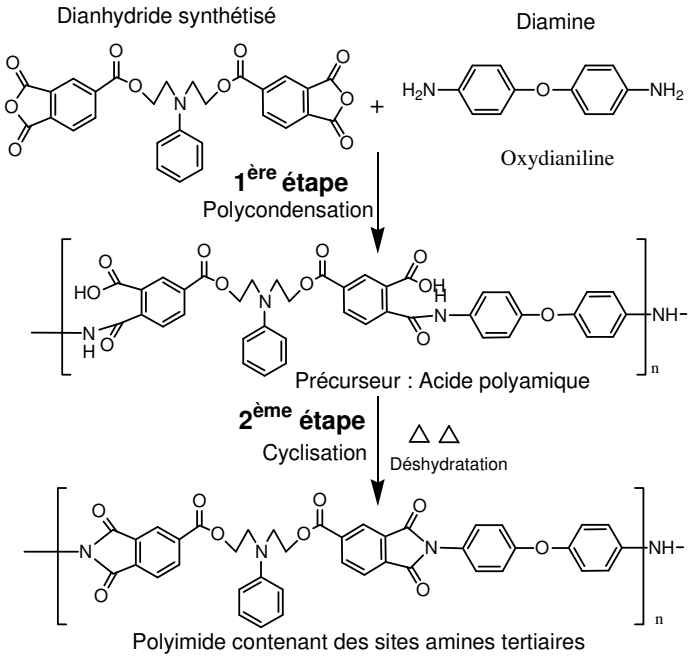


Figure I-11 : Synthèse en deux étapes de PI à partir d'un dianhydride contenant un site amine tertiaire [66].

Le Tableau I-6 donne quelques exemples de monomères dianhydrides ou diamines contenant des sites amines tertiaires utilisés dans ce type de synthèse.

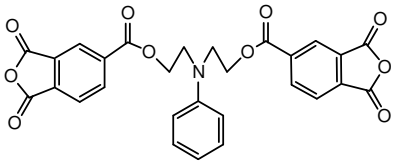
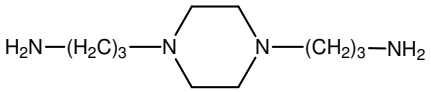
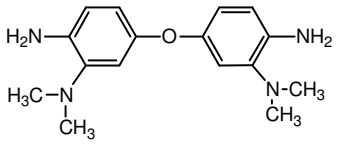
Dianhydrides	Diamines
 Dianhydride [66]	 1,4-bis(3-aminopropyle)pipérazine [68]
	 3,3'-diamino- 4,4'-(diméthylamino) benzophénone [64]

Tableau I-6 : Quelques exemples de monomères comportant des sites amines tertiaires pour la synthèse de PI

III-3-1-2- Réaction entre une diéthanolamine et un diphtalimide

Dans cette méthode en une étape, le polyimide est obtenu par réaction de Mitsunobu entre un diol contenant un site amine tertiaire et un diphtalimide. La réaction de Mitsunobu permet de substituer un groupement hydroxyle par un groupement nucléophile en gérant en présence de triphénylphosphine (TPP), diéthyle azodicarboxylate (DEAD) ou diisopropyle azodicarboxylate (DIAD). Le polyimide est ainsi directement formé pendant la polycondensation, ce qui évite l'étape de cyclisation thermique [53, 54, 67].

Comme dans le cas précédent, cette méthode nécessite des étapes préliminaires de synthèse des monomères. La diéthanolamine peut être modifiée par le greffage de groupements chromophores, alors que le diphtalimide est obtenu par réaction entre l'urée et le dianhydride correspondant. La Figure I-12 décrit un exemple de synthèse entre une diéthanolamine et un diphtalimide proposée par Gubbelmans et al.[53].

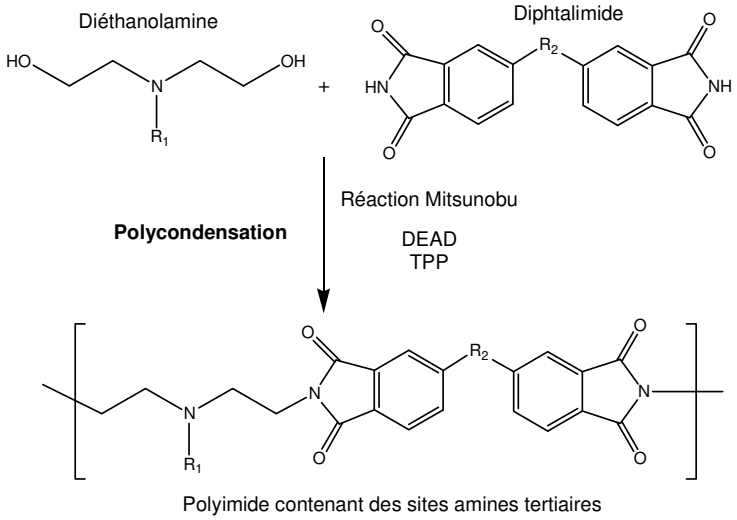


Figure I-12 : Exemple de synthèse de PI contenant des sites amines tertiaires par réaction de Mitsunobu [53].

Le Tableau I-7 donne quelques exemples de monomères utilisés dans la synthèse de polyimide contenant des sites amines tertiaires par la réaction de Mitsunobu.

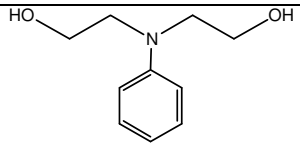
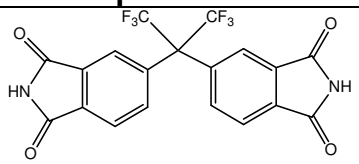
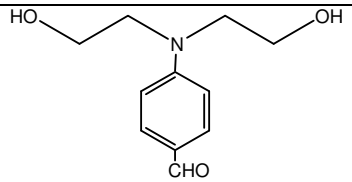
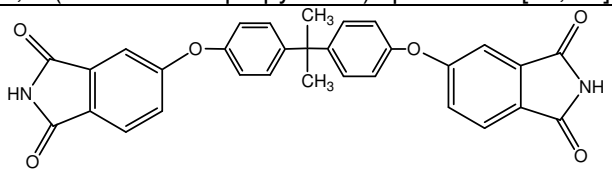
Diéthanolamine	Diphtalimide
 N-phényle diéthanolamine [54]	 4,4'-(Hexafluoroisopropylidène)diphtalimide [53, 54]
 N-phényle benzaldéhyde [53, 67]	 2,2'-Bis [4-(2,3-dicarboxyphénoxyphénoxy)phényl] propane diphtalimide [67]

Tableau I-7 : Exemple de monomères utilisés dans la synthèse de PI contenant des sites amines tertiaires par réaction de Mitsunobu.

III-3-2- Méthode 2 : Incorporation des amines tertiaires après la polymérisation

Cette deuxième méthode de synthèse consiste à modifier chimiquement un polyimide déjà synthétisé et, dans ce cas, l'amine tertiaire se trouve pendante à la chaîne principale. Dans la seule publication correspondante [65], la synthèse se déroule en trois étapes. La première étape est la polycondensation d'une diamine diphénolique et d'un dianhydride pour former l'acide polyamique correspondant, qui est ensuite cyclisé par voie thermique dans une deuxième étape pour conduire à un PI avec des groupes phénoliques pendants. Dans la troisième étape, l'incorporation de l'amine tertiaire est effectuée par l'intermédiaire de la réaction de Mitsunobu entre un amino-alcool et les groupements phénoliques du polyimide. La Figure I-13 montre les étapes de cette synthèse.

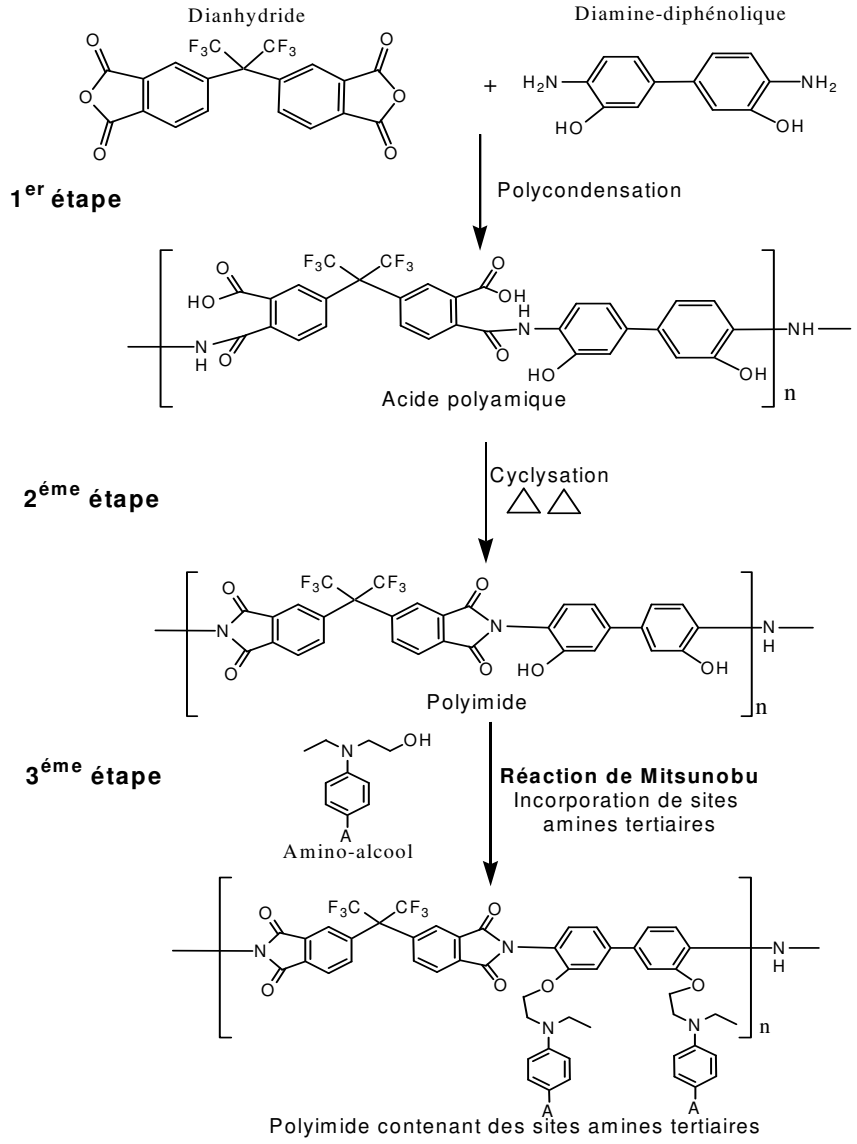


Figure I-13 : Synthèse de PI contenant des sites amines tertiaires pendants à la chaîne principale, par modification chimique d'un PI porteur de groupes phénoliques [65].

III-4- Propriétés des polyimides contenant des sites amines tertiaires

La majorité des publications se sont limitées à l'étude des groupes chromophores incorporés dans les polyimides contenant des sites amines tertiaires. En revanche, Song et al. [68] ont effectué une analyse complète des propriétés de ces matériaux à l'état solide et en solution en étudiant quelques paramètres comme la solubilité et la viscosité réduite.

III-4-1- Propriétés à l'état solide

De façon générale, les polyimides sont connus pour leur rigidité et ténacité mécanique dues à la forte cohésion des chaînes assurée d'une part, par les groupes imides, et d'autre part, par les noyaux aromatiques.

L'étude des propriétés à l'état solide des polyimides contenant des sites amines tertiaires est effectuée dans la plupart des publications par analyse thermique : par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour la détermination de la température de transition vitreuse (Tg), ou par analyse thermogravimétrique (ATG) pour celle de la température de dégradation (T_d).

III-4-1-1- Température de transition vitreuse

Les polyimides classiques présentent une T_g relativement importante, généralement entre 200 et 220°C. L'incorporation des sites amines tertiaires dans la chaîne principale des polymères s'accompagne généralement d'une diminution de la T_g, ce résultat est obtenu aussi bien dans le cas où l'amine tertiaire est initialement contenue dans l'anhydride [66] que dans la diamine [68]. La présence de la chaîne alkyle flexible généralement associée à l'amine tertiaire dans le motif de répétition est à l'origine de cette diminution de la Tg.

Song et al. [68] ont étudié les Tg d'une série de polyimides contenant des sites amines tertiaires. Ces matériaux ont été synthétisés à partir d'une diamine de type pipérazine et de quatre dianhydrides différents : 6FDA, BPDA, BTDA, NDA (Figure I-13). Les PI à partir de 6FDA, BPDA, BTDA ont une Tg comprise entre 142-164 °C, alors que celui correspondant au NDA ne présente pas de Tg même au-delà de 260°C. Ces résultats concordent avec ceux trouvés sur des matériaux apparentés décrits dans la référence [66].

D'autre part, Chen et al. [65] ont montré que la structure pendante de l'amine tertiaire augmente la Tg (Tg > 220°C). Dans ce cas particulier, la rigidité de la structure est améliorée grâce aux liaisons hydrogènes entre l'amine tertiaire et les fonctions phénoliques non réagies.

III-4-1-2- Température de dégradation

Les polyimides présentent une bonne stabilité thermique, ils se dégradent dans l'intervalle de 300-320°C pour une perte de 5% en masse. L'incorporation de sites amines tertiaires améliore leur stabilité vis-à-vis de la température puisqu'ils résistent jusqu'à 400°C [64, 65, 68].

III-4-2- Propriétés en solution

III-4-2-1- Solubilité

Selon Song et al. [68], la structure du dianhydride influe sur la solubilité des polyimides contenant des sites amines tertiaires. L'étude de la solubilité de PI obtenus à partir de 6FDA, BPDA, BTDA et NDA, a montré que le PI à base de 6FDA

se solubilise facilement dans les solvants aprotiques polaires comme le diméthylacétamide (DMAc) et partiellement dans le chloroforme. Au contraire, les PI à base de BPDA ou BTDA sont insolubles dans les solvants aprotiques, mais solubles dans le chloroforme, le PI élaboré à partir de NDA n'est soluble que dans les acides organiques. Dans ces matériaux, la variation de solubilité dépend également de la fraction de groupes imides dans les chaînes de polymère.

Le Tableau I-8 récapitule la variation de solubilité de ces quatre polyimides selon leur dianhydride de départ. Cette analyse est faite pour les solvants suivants : diméthyle sulfoxyde (DMSO) ; diméthyle acétamide (DMAc) ; N,N-diméthyl formamide (DMF) ; chloroforme ($CHCl_3$) ; tétrahydrofurane (THF) ; acétone ; acide acétique (AcOH).

Polymère	**DMSO**	**DMAc**	**DMF**	**$CHCl_3$**	**THF**	**Acétone**	**AcOH**
PI-6FDA	+	+	+	±	-	-	+
PI-BPDA	-	-	-	+	-	-	+
PI-BTDA	-	-	-	±	-	-	+
PI-NDA	-	-	-	-	-	-	+

Tableau I-8 : Solubilité des PI contenant des sites amines tertiaires dans différents solvants, Les signes '+'= soluble ; '±'= partiellement soluble ; '-'= insoluble[68].

III-4-2-2- Viscosité réduite

Comme pour la solubilité, la viscosité des PI varie selon la structure du dianhydride, mais aussi selon la masse du polymère et leur affinité pour les solvants [64, 68]. De manière générale, plus la structure du dianhydride sera encombrée et plus la viscosité des PI augmentera.

IV- Les polyuréthaneimides contenant des sites amines tertiaires

IV-1- Généralités sur la synthèse des polyuréthaneimides

Les deux premières méthodes de synthèse des polyuréthaneimides (Figures I-14 a et b) s'inspirent de la synthèse des polyimides par réaction classique d'une amine primaire avec une fonction anhydride ou deux fonctions acide carboxylique vicinales.

La troisième méthode (Figure I-14 c), adoptée par notre laboratoire, met en œuvre la réaction d'une fonction isocyanate avec un groupe anhydride. Cette dernière méthode est moins utilisée malgré les avantages qu'elle présente (partie III-1). Les réactifs classiquement utilisés dans la synthèse des PUI sont les mêmes que ceux utilisés pour la synthèse des PU et PI.

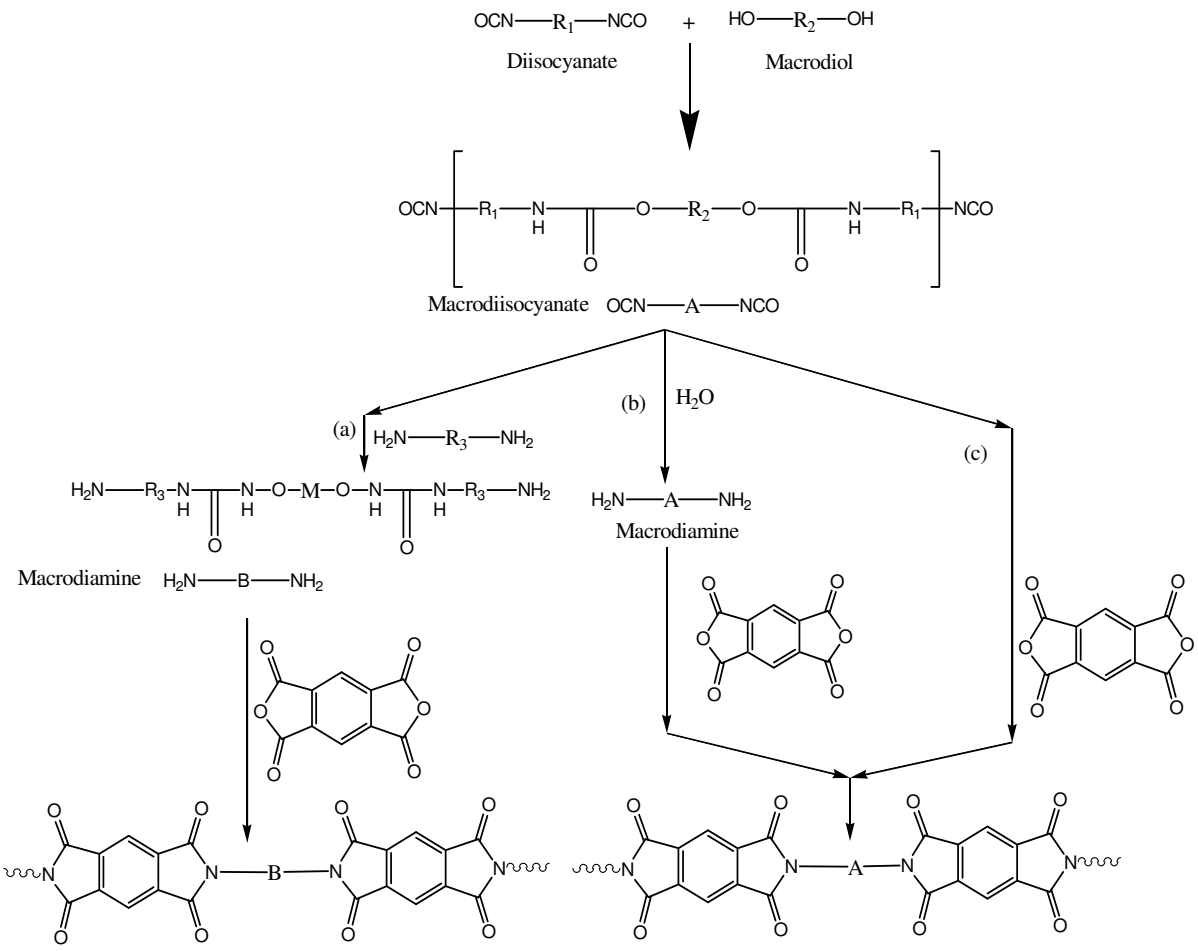


Figure I-14 : Exemples de préparation de polyuréthaneimides selon trois schémas de synthèse différents. Références : (a) [75], (b)[76, 77] et (c)[59, 63]

IV-2- Les polyuréthaneimides contenant des sites amines tertiaires

Très peu de travaux ont été effectués sur des PUI contenant des sites amines tertiaires, seules cinq publications apparaissent dans la littérature dont quatre issues de notre laboratoire [50-52, 78]. Dans toutes ces publications, ces polymères sont exclusivement considérés comme précurseurs de PUI cationomères qui sont obtenus par quaternisation de leurs sites amines tertiaires.

La première publication sur ce type de matériau remonte à l'année 1998 où Al Salah décrivit l'obtention de PUI comportant des sites amines tertiaires en trois étapes (partie IV-2-1) [9]. Ensuite Awkal et al. ont développé dans notre laboratoire une nouvelle voie de synthèse effectuée en seulement 2 étapes [51, 78]. Cette méthode offre un meilleur contrôle de la structure du polymère en plus d'autres avantages, ce qui lui donne un intérêt majeur dans le cadre de cette thèse.

Les PUI sont des copolymères constitués d'une partie souple formée essentiellement de blocs flexibles provenant de macrodiols et d'une partie rigide contenant à la fois des groupes imides et uréthanes. Dans toutes les publications, l'amine tertiaire est incorporée dans le bloc rigide correspondant à la partie uréthane [50-52, 78].

Généralement, les PUI possèdent de très bonnes propriétés à l'état solide puisqu'ils réunissent à la fois la rigidité du polyimide et la souplesse et la flexibilité du polyuréthane. Les analyses effectuées sur ces matériaux ont montré leur bonne stabilité thermique et des propriétés mécaniques renforcées par rapport à celles des polyuréthanes correspondants [63]. Par ailleurs, Awkal et al. ont montré l'influence de l'incorporation de sites amines tertiaires sur les propriétés en solution (solubilité et viscosité), et le caractère filmogène [78].

IV-3- Synthèse des polyuréthaneimides comportant des sites amines tertiaires

Comme précédemment indiqué dans l'introduction, on ne trouve que deux voies de synthèse dans la littérature. Ces deux méthodes se différencient par le nombre d'étapes et par les réactions mises en jeu au cours de la synthèse.

IV-3-1- Méthode 1 : Synthèse en trois étapes

Selon Al Salah, la première étape consiste à obtenir un macrodiisocyanate en faisant réagir un mélange d'un macrodiol (PTMG 2000) et d'un diol court comportant un site amine tertiaire (le MDEA) avec le TDI. La deuxième étape est une fonctionnalisation en bout de chaîne de ce macrodiisocyanate par la 4,4'-oxydianiline pour conduire à une macrodiamine.

L'étape finale est une polycondensation classique de cette diamine avec un dianhydride aromatique (le BTDA) pour conduire, après cyclisation par voie thermique à 165°C, à un polyuréthaneimide comportant des sites amines tertiaires. Ces étapes de synthèse sont détaillées dans la Figure I-15 [9]

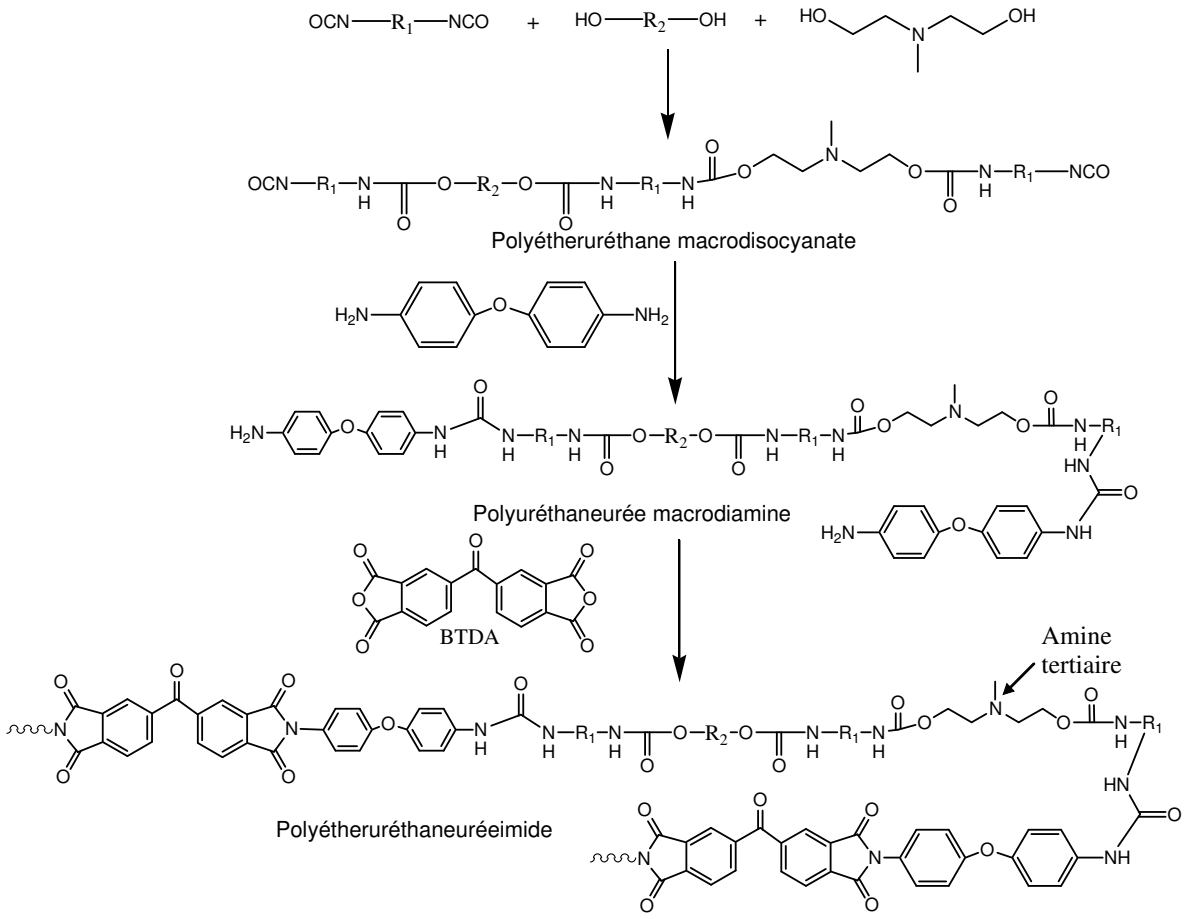


Figure I-15 : Schéma simplifié de synthèse d'un PUI contenant des sites amines tertiaires selon Al Salah[9].

IV-3-2- Méthode 2 : Synthèse en deux étapes

Dans cette méthode [50-52, 78], les auteurs ont optimisé les conditions de synthèse afin d'obtenir le PUI en faisant l'économie d'une étape. La première étape, semblable à la première étape de la méthode précédente, consiste à obtenir un mélange de macrodiisocyanates en faisant réagir deux équivalents de MDI avec un mélange d'un équivalent d'un macrodiol polyéther et d'un diol plus court contenant une amine tertiaire.

La deuxième étape remplace les étapes 2 et 3 de la méthode précédente. C'est une polycondensation par réaction entre les fonctions isocyanates des macrodiisocyanates avec un dianhydride aromatique (6FDA). La formation des cycles imides se fait avec dégagement de CO_2 comme sous-produit de réaction [50, 52, 78]. Les cycles imides se forment ici dans des conditions plus douces que celles requises dans le cas des intermédiaires poly(acide amiques), c'est l'un des avantages de cette réaction qui permet aussi d'économiser une étape par rapport au schéma de synthèse proposé par Al Salah [9].

Cette méthode permet de contrôler la structure du polymère, notamment la fraction de sites amines tertiaires incorporés dans les chaînes. La Figure I-16 détaille les étapes de cette synthèse de PUI contenant des sites amines tertiaires.

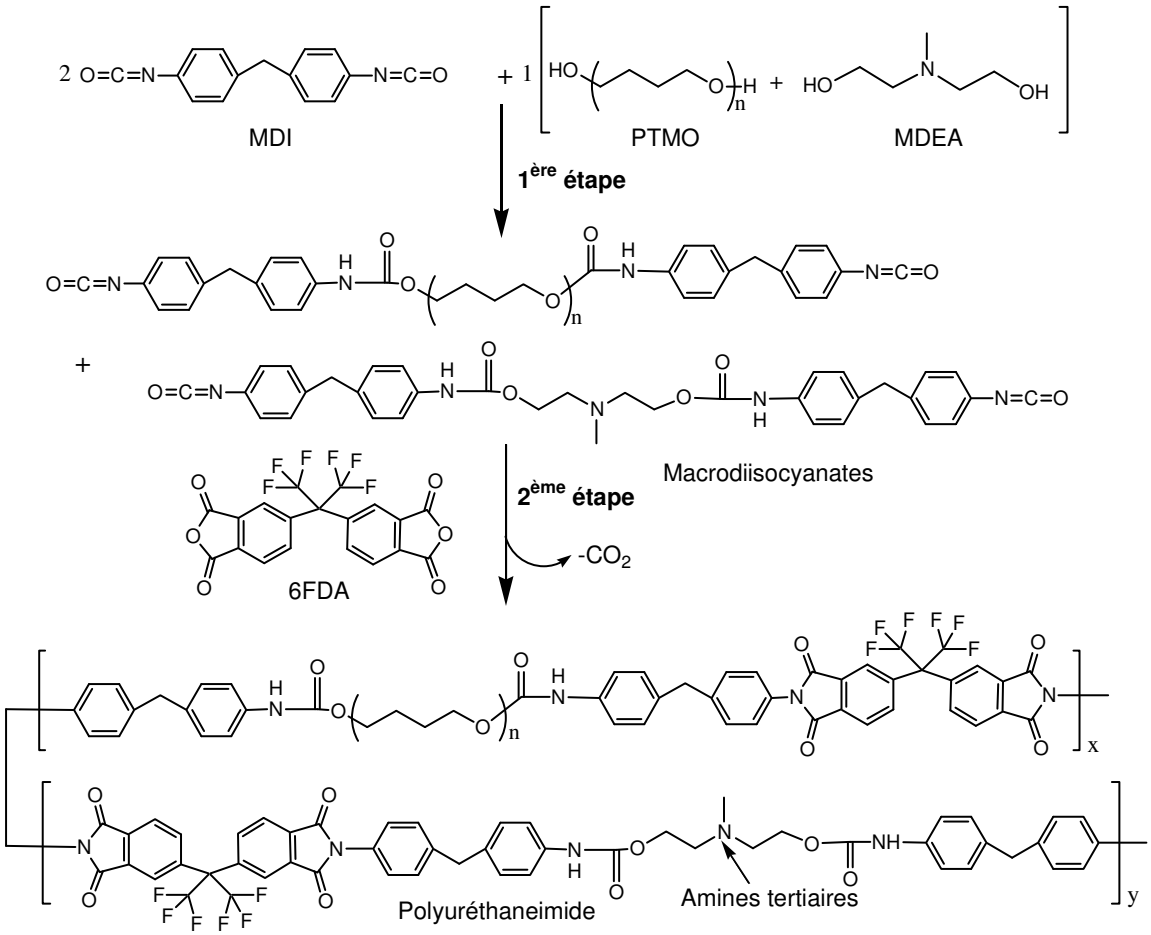


Figure I-16 : Synthèse de PUI contenant des sites amines tertiaires en deux étapes proposée par Awkal et al.[50, 78]

IV-4- Caractérisation des polyuréthaneimides contenant des sites amines tertiaires

L'analyse structurale des PUI comportant des sites amines tertiaires est importante pour permettre d'établir des relations entre leur structure et leurs propriétés.

Dans la littérature, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées afin d'obtenir le maximum d'information sur les PUI. L'infrarouge FTIR en mode transmission a été utilisée d'une part, pour suivre l'avancement de la réaction de polymérisation, et d'autre part pour confirmer la présence de groupements fonctionnels comme les groupes uréthanes, les cycles imides du bloc rigide, ou les groupes éthers ou esters du bloc souple [78].

Dans ce contexte, la spectroscopie FTIR n'a été utilisée que de façon qualitative. Pour obtenir des caractéristiques quantitatives, différentes techniques de spectroscopie RMN ont été utilisées : RMN ^{1}H, RMN ^{13}C et RMN 2D $^{1}H/^{13}C$ [50-52, 78]. L'utilisation combinée de ces techniques a permis de déterminer la structure

chimique des blocs rigides et souples, et d'évaluer notamment la proportion exacte de sites amines tertiaires dans ces copolymères.

Les masses molaires moyennes en nombre et en masse ont également été déterminées par chromatographie par exclusion stérique sur la base d'un étalonnage relatif (étalons de polystyrène) ou d'un couplage avec la technique de diffusion de la lumière multi-angles[50-52, 78, 79].

IV-5- Propriétés des polyuréthaneimides contenant des sites amines tertiaires

Comme expliqué précédemment, la méthode de synthèse des PUI en deux étapes permet de contrôler la structure chimique du polymère et de faire varier la proportion des sites amines tertiaires dans les chaînes. Selon les publications parues [50-52, 78], cette proportion influe directement sur les propriétés à l'état solide et en solution du polymère.

IV-5-1- Propriétés à l'état solide

IV-5-1-1- Propriétés thermiques

- *Stabilité thermique*

Généralement les PUI sont relativement stables thermiquement[63], cela est dû à la fois à la stabilité des cycles imides et, dans une moindre mesure, à celle des groupements uréthanes. En réalité, le comportement thermique des PUI dépend fortement de la structure des blocs souple et rigide, de leur masse molaire et de leur proportion dans le copolymère [78]. Par exemple, un PUI à base de polyester est thermiquement plus stable que celui à base de polyéther, étant donnée la possibilité de créer des liaisons hydrogènes avec les carbonyles d'ester [63].

- *Température de transition vitreuse*

Le comportement thermique des PUI, contenant des blocs flexibles et d'autres rigides, peut être complexe. Dans le cas d'une séparation de phases prononcée, il peut exister deux Tg caractéristiques de chaque bloc, la région de faible température caractérise généralement le comportement du bloc souple. Au contraire, la Tg du bloc rigide uréthaneimide est beaucoup plus élevée. L'étude du comportement thermique de PUI contenant des proportions variables de MDEA, a également montré qu'une forte proportion de MDEA diminue la séparation des phases et favorise une structure plus rigide [78].

IV-5-1-2- Propriétés mécaniques

Dans l'unique publication décrivant les propriétés mécaniques de PUI comportant des sites amines tertiaires, Al Salah a étudié la variation des modules de perte et conservation en fonction de la température. Les analyses confirment la structure diphasique de ces matériaux due à la présence de deux relaxations; une à basse

température correspondant aux blocs souples et l'autre à haute température correspondant aux blocs rigides. Les essais mécaniques de déformation montrent que les PUI contenant des sites amines tertiaires peuvent résister à des contraintes de l'ordre de 45 MPa et possèdent un allongement à la rupture jusqu'à 300%. De façon générale, les propriétés mécaniques améliorées de ces PUI sont dues à la fois à la forte cohésion des blocs rigides (liaisons hydrogènes) et au caractère élastique des blocs souples qui se cristallisent sous l'effet de la contrainte [9].

IV-5-1-3- Caractère filmogène

Les PUI à l'état solide peuvent généralement être mis en œuvre sous forme de films grâce à leur aptitude filmogène. Pour leurs formulations, Awkal et al. ont cependant trouvé qu'il existe une valeur limite d'équivalent de MDEA égale à 0,7 en dessous de laquelle les PUI donnent des films solides d'une souplesse remarquable. Au-dessus de cette valeur critique, les PUI décrits deviennent néanmoins cassants et perdent leur caractère filmogène [78].

IV-5-2- Propriétés en solution

IV-5-2-1- Solubilité

Dans l'unique publication décrivant dans le détail la solubilité de PUI comportant des sites amines tertiaires [78, 79], on montre que ces matériaux présentant des propriétés de solubilité remarquables en grande partie liées au dianhydride fluoré utilisé dans leur synthèse (6FDA - anhydride déjà connu pour son caractère solubilisant marqué dans la synthèse de PI classiques). Lorsque le nombre d'équivalent en MDEA ne dépasse pas 0,7, ils sont solubles dans les solvants aprotiques polaires comme la DMF, mais également dans des solvants organiques moins polaires (comme le $CHCl_3$, le THF…) dans lesquels les PI ne sont généralement pas solubles. Au-dessus de cette teneur critique en MDEA, ces PUI ne sont plus solubles que dans les solvants aprotiques de forte polarité. Dans tous les cas, ils sont insolubles dans l'eau et dans l'éther diéthylique.

IV-5-2-2- Viscosité

De façon classique, la viscosité de ces polymères dépend de leur concentration et de la nature du solvant où ils sont étudiés. Les PUI contenant des sites amines tertiaires présentent une variation linéaire de la viscosité en fonction da la concentration en polymère, ce comportement est typique des polymères neutres. La notion de valeur limite d'équivalent de MDEA déjà discutée dans la partie IV-5-1-3 a également une influence sur la viscosité car au-dessus de cette valeur, le PUI devient nettement plus rigide et sa viscosité diminue de 50% [78].

IV-5-3- Récapitulatif des relations structure/propriétés des PUI contenant des sites amines tertiaires

L'existence d'une valeur critique d'équivalent de MDEA dans les PUI déjà décrits a un effet sur les propriétés de ce matériau que ce soit à l'état solide ou en solution. Le

Tableau I-9 récapitule les propriétés de ces PUI en fonction de la fraction de MDEA incorporée dans le polymère.

Structure	**Nombre d'équivalent de MDEA**	0 – 0,7	0,8 – 1
	Fraction massique du bloc rigide (W_{HB} : % m/m)	46 – 76	83 – 100
	Rigidité des polymères	Moyenne	Elevée
Propriété	**Solubilité dans les solvants protiques**	Forte	Faible
	Viscosité	Elevée	Faible (-50%)
	Film	Souple Résistant	Rigide Cassant

Tableau I-9 : Récapitulatif des relations structure / propriétés des PUI contenant des sites amines tertiaires selon Awkal et al. [78]

IV-6- Domaines d'applications des polyuréthaneimides contenant des sites amines tertiaires

La dualité structurale bloc souple/ bloc rigide des PUI ainsi que la possibilité d'introduire des fonctions chimiques particulières dans leurs chaînes, peuvent offrir à ces polymères des spécificités diverses. L'incorporation de sites amines tertiaires a ouvert de nouveaux champs d'application pour ce type de polymères, même s'ils restent, de nos jours, encore très limités.

Ainsi, les PUI contenant des sites amines tertiaires ont généralement été utilisés comme précurseurs de polyuréthaneimides cationomères, les amines tertiaires incorporées dans la chaîne étant ensuite quaternisées par des agents spécifiques comme les halogénures d'alkyle R-X (X=I, Br, Cl). Ces PUI et les cationomères dérivés ont été étudiés pour la séparation membranaire de mélanges organiques par pervaporation [50-52, 78, 79]. Deux mélanges ont été testés : Le mélange polaire azéotropique éthanol/éthyl-tert-butyléther (20/80 % en masse) et le mélange apolaire toluène/n-heptane (20/80 % en masse). Dans tous les cas, les flux diminuent et la sélectivité augmente fortement lorsque la teneur en MDEA dans les copolymères augmente. Des observations particulièrement marquantes ont ensuite été réalisées sur les cationomères dérivés. Il est, en effet, possible d'augmenter fortement les flux, avec un impact négligeable sur la sélectivité, en jouant sur la structure des sites cationiques de type ammonium quaternaire [50-52, 78-80].

Des PUI contenant des sites amines tertiaires ont été également utilisés dans le domaine de l'optique non linéaire sous forme de matériaux colorés. Cette fonctionnalité est alors obtenue par le greffage de groupements chromophores sur les sites amines tertiaires comme des composés azo-aromatiques ou des stilbènes [81].

V- Conclusion

L'objectif de la thèse sera, d'une part, la synthèse et la caractérisation de polyuréthaneimides contenant des sites amines tertiaires, et d'autre part, l'évaluation

de leurs propriétés dans des capteurs de gaz acides. Dans la littérature, très peu de travaux ont été décrits sur des PUI contenant des sites basiques, c'est pour cette raison que nous avons étudié les polymères apparentés : les polyuréthanes et polyimides contenant des sites amines tertiaires.

La synthèse des PU contenant des sites amines tertiaires, très étudiés en tant que précurseurs de PU cationomères, fait appel à des méthodes variées qui permettent de contrôler le nombre et la structure chimique des sites basiques introduits. Deux principales méthodes ont été dégagées selon le nombre d'étapes de synthèse. De manière générale, l'introduction de sites amines tertiaires dans un PU renforce sa tenue aux solvants et augmente sa rigidité.

C'est dans le même esprit que nous avons abordé les différentes méthodes de synthèse de polyimides contenant des sites amines tertiaires. Deux voies ont été envisagées selon le moment où a été introduit le site basique : durant ou après la polymérisation. Dans la majorité des travaux, ces PI sont obtenus par polycondensation d'une diamine et d'un dianhydride, l'un ou l'autre comportant un site amine tertiaire. Une autre voie de synthèse très originale a également été proposée à partir de la réaction de Mitsunobu entre une diéthanolamine et un diphtalimide. En revanche, aucune synthèse de PI comportant des sites amines tertiaires par réaction entre un diisocyanate et un dianhydride n'a été décrite à ce jour, malgré les avantages de cette réaction que nous avons déjà mentionnés.

Enfin, cette analyse bibliographique montre que la synthèse des PUI contenant des sites amines tertiaires reste un champ très ouvert puisqu'à l'heure actuelle, très peu de travaux ont été effectués dans ce domaine. Dans ce contexte, le travail d'Awkal, effectué dans notre laboratoire, a permis de proposer une nouvelle stratégie de synthèse. Sa méthode comporte non seulement une originalité, mais aussi un ensemble d'avantages tels que la possibilité de contrôler la structure et le nombre de sites amines tertiaires.

Dans la suite de notre travail, nous allons développer cette méthode pour la synthèse de PUI avec un nombre contrôlé de sites amines tertiaires avec des structures variées, de manière à pouvoir optimiser leur affinité pour les gaz acides.

Références bibliographiques

[1] O. Bayer, The diisocyanate polyaddition process (polyurethanes). Description of a new principle for building up high-molecular compounds (1937-1945), *Angew. Chem.*, A59 (1947) 257-272.

[2] C. Hepburn, Polyurethane elastomers, second ed, Elsevier Applied Science, London, 1992, 460.

[3] J.H. Saunders and K.C. Frisch, Polyurethanes chemistry and technology, 1st ed, Vol. 1, Chemistry, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, London, 1962, 368.

[4] 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.

[5] M. Ilavsky, H.W. Ulmer, K. Te Nijenhuis, and W.J. Mijs, Network formation in polyurethanes based on triisocyanate and diethanolamine derivatives, *European Polymer Journal*, 37 (2001) 887-896.

[6] L.S. Teo, C.Y. Chen, and J.F. Kuo, The gas transport properties of amine-containing polyurethane and poly(urethane-urea) membranes, *Journal of Membrane Science*, 141 (1998) 91-99.

[7] L.S. Teo, J.F. Kuo, and C.Y. Chen, Study on the morphology and permeation property of amine group-contained polyurethanes, *Polymer*, 39 (1998) 3355-3364.

[8] M.A. Ahsan, S.C. Varma, M.H. George, and J.A. Barrie, Separation of ethanol-water mixtures by pervaporation using polyurethane cationomers, *Polymer Communications*, 32 (1991) 509-512.

[9] 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.

[10] H.A. Al-Salah, Synthesis and properties of liquid-crystalline poly(ether urethane) cationomers, *Acta Polymerica*, 49 (1998) 465-470.

[11] H.A. Al-Salah, H.X. Xiao, J.A.J. McLean, and K.C. Frisch, Polyurethane cationomers. I. Structure-properties relationships, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 26 (1988) 1609-1620.

[12] E.C. Buruiana and T. Buruiana, Polyurethane cationomers with azobenzene side groups in the flexible component. Synthesis, characterization, and properties, *Polymer Journal*, 33 (2001) 723-731.

[13] E.C. Buruiana, T. Buruiana, A. Airinei, and G. Robila, Photochromism of polyurethane cationomers with pendent azo groups, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 206 (1993) 87-96.

[14] E.C. Buruiana, T. Buruiana, A. Airinei, G. Robila, and I. Grecu, Synthesis and some properties of polyurethane cationomers with side chain azoaromatic chromophores, *Polymer Journal*, 31 (1999) 510-515.

[15] E.C. Buruiana, T. Buruiana, G. Robila, and A. Airinei, Synthesis and characterization of cationic polyurethanes using a new viologen diol, *Journal of Polymer Materials*, 16 (1999) 7-12.

[16] E.C. Buruiana, I. Diaconu, T. Burujana, G. Grigoriu, and A. Caraculacu, Synthesis and characterization of some 2,4'-dibenzyldiisocyanate ionic polymers. 7. Photochromic behaviour of ionenes with viologen units, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 187 (1991) 51-59.

[17] T. Buruiana, A. Airinei, E.C. Buruiana, and G. Robila, Polyurethanes and polyurethane cationomers bearing nitroaromatic groups and their photobehavior, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 226 (1995) 205-212.

[18] T. Buruiana and E.C. Buruiana, Synthesis and characterization of some azobenzene polyurethane cationomers, *Journal of Polymer Materials*, 18 (2001) 97-102.

[19] T. Buruiana and E.C. Buruiana, Synthesis and characterization of polyurethane cationomers with pyridinium groups, *Journal of Polymer Materials*, 19 (2002) 29-36.
[20] T. Buruiana, E.C. Buruiana, and I. Bestiuc, Synthesis and characterization of some 2,4'-dibenzyldiisocyanate ionic polymers. VIII. Effect of bifunctional quaternization on the physical properties of polyurethane cationomers, *Revue Roumaine de Chimie*, 39 (1994) 213-218.
[21] T.A. Buruiana, A. Airinei, E.C. Buruiana, and G. Robila, Polyurethane cationomers containing anthryl and nitroaromatic chromophores, *European Polymer Journal*, 33 (1997) 877-880.
[22] W.-C. Chan and S.-A. Chen, Polyurethane cationomers. III. Oxygen permeation, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 33 (1995) 341-352.
[23] B. Chattopadhyay, K.S.V. Srinivasan, K. Balasubramanian, and D. Ramaswamy, Synthesis of novel polyurethane cationomers and their application in leather finishing, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 84 (1989) 48-56.
[24] S.A. Chen and W.C. Chan, Polyurethane cationomers. I. Structure-property relationships, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 28 (1990) 1499-1514.
[25] S.A. Chen and W.C. Chan, Polyurethane cationomers. II. Phase inversion and its effect on physical properties, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 28 (1990) 1515-1532.
[26] S.A. Chen and W.C. Chan, Oxygen diffusion behavior in poly(ether urethane) cationomers based on 4,4'-methylenediphenyl isocyanate, *Polymer*, 32 (1991) 656-660.
[27] R.J. Goddard and S.L. Cooper, Polyurethane cationomers with pendant trimethylammonium groups. 2. Investigation of the microphase separation transition, *Macromolecules*, 28 (1995) 1401-1406.
[28] J.A. Grapski and S.L. Cooper, Synthesis and characterization of non-leaching biocidal polyurethanes, *Biomaterials*, 22 (2001) 2239-2246.
[29] J. Hazziza-Laskar, G. Helary, and G. Sauvet, Biocidal polymers active by contact. IV. Polyurethanes based on polysiloxanes with pendant primary alcohols and quaternary ammonium groups, *Journal of Applied Polymer Science*, 58 (1995) 77-84.
[30] J. Hazziza-Laskar, N. Nurdin, G. Helary, and G. Sauvet, Biocidal polymers active by contact. I. Synthesis of polybutadiene with pendant quaternary ammonium groups, *Journal of Applied Polymer Science*, 50 (1993) 651-662.
[31] S.L. Hsu, H.X. Xiao, H.H. Szmant, and K.C. Frisch, Polyurethane ionomers. I. Structure-properties relationships of polyurethane ionomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 29 (1984) 2467-2479.
[32] J.C. Lee and B.K. Kim, Basic structure-property behavior of polyurethane cationomers, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 32 (1994) 1983-1989.
[33] J.S. Lee and B.K. Kim, Polyurethane cationomers from polypropylene glycol and isophorone diisocyanate: Emulsion characteristics and tensile properties of cast films, *Progress in Organic Coatings*, 25 (1995) 311-318.
[34] G.N. Mahesh, A. Sivaraman, K. Tharanikkarasu, and G. Radhakrishnan, Synthesis and characterization of polyurethane-polyvinylbenzyl chloride multiblock copolymers and their cationomers using a polyurethane macroiniferter, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 35 (1997) 1237-1244.
[35] W. Marconi, A. Martinelli, and A. Piozzi, Synthesis and characterisation of new amphiphilic polyurethane compositions, *European Polymer Journal*, 31 (1995) 131-134.
[36] W. Marconi, A. Martinelli, A. Piozzi, and D. Zane, Synthesis and physicochemical characterization of a hydrophilic polyurethane able to bind heparin, *Biomaterials*, 13 (1992) 432-438.

[37] S. Mohanty and N. Krishnamurti, Synthesis and characterization of aqueous cationomeric polyurethanes and their use as adhesives, *Journal of Applied Polymer Science*, 62 (1996) 1993-2003.
[38] V.S. Reddy, K.T. Joseph, and T.M. Aminabhavi, Synthesis and characterization of new diisocyanate-based polyurethane cationomers, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 32 (1993) 501-510.
[39] V.S. Reddy, S. Rajadurai, K.T. Joseph, and T.M. Aminabhavi, Preparation of polyurethane cationomer based aqueous dispersions, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 14 (1993) 417-425.
[40] M. Rutkowska, Polyester polyurethane ionomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 31 (1986) 1469-1482.
[41] I. Sriram, G. Mahesh, R. Jeevan, and G. Radhakrishnan, Comparative studies on short-chain and long-chain crosslinking in polyurethane networks, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201 (2000) 2799-2804.
[42] S.C. Varma, M.A. Ahsan, M.H. George, and J.A. Barrie, Synthesis of 3-(trimethylammonium)-1,2-propanediol iodide and its incorporation in polyurethane cationomers, *Polymer Communications*, 31 (1990) 11-15.
[43] S. Velankar and S. Cooper, Microphase separation and rheological properties of polyurethane melts. 2. Effect of block incompatibility on the microstructure, *Macromolecules*, 33 (2000) 382-394.
[44] S. Velankar, C.Z. Yang, and S.L. Cooper, Polyurethanes with pendant pyridine groups: Interactions with alkyl halides, *Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, American Chemical Society*, 37 (1996) 400-401.
[45] H.X. Xiao, K.C. Frisch, G.S.L. Hsu, and H.A. Al-Salah, Polyurethane ionomers, *Progress in rubber and plastics technology*, 7 (1991) 211-242.
[46] R. Zielinski and M. Rutkowska, A dielectric study of the glass transition region in urethane elastomers modified by ionic bonds, *Journal of Applied Polymer Science*, 31 (1986) 1111-1118.
[47] T. Buruiana, E.C. Buruiana, A. Airinei, and I. Grecu, Synthesis and characterization of some polyurethane cationomers with photochromic azoaromatic groups, *European Polymer Journal*, 37 (2001) 343-348.
[48] S. Sundar, K. Tharanikkarasu, A. Dhathathreyan, and G. Radhakrishnan, Aqueous dispersions of poly(urethane-co-vinylpyridine) synthesised from polyurethane macroiniferter, *Colloid and Polymer Science*, 280 (2002) 915-921.
[49] E.C. Buruiana and T. Buruiana, Synthesis of polyetherurethane cationomers with anthraquinone structure, *European Polymer Journal*, 37 (2001) 2505-2511.
[50] 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.
[51] M. Awkal, A. Jonquières, G. Creffier, R. Clement, and P. Lochon, New film-forming polyurethaneimide cationomers containing quaternary ammonium groups, *Macromolecules*, 37 (2004) 684-687.
[52] 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.
[53] E. Gubbelmans, T. Verbiest, M. Van Beylen, A. Persoons, and C. Samyn, Chromophore-functionalised polymides with high-poling stabilities of the nonlinear optical effect at elevated temperature, *Polymer*, 43 (2002) 1581-1585.
[54] T.D. Kim, K.S. Lee, G.U. Lee, and O.K. Kim, Synthesis and characterization of a novel polyimide-based second-order nonlinear optical material, *Polymer*, 41 (2000) 5237-5245.
[55] R.J. Goddard and S.L. Cooper, Polyurethane cationomers with pendant trialkylammonium groups: effects of ion content, alkyl group, and neutralizing anion, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 32 (1994) 1557-1571.

[56] S. Ramesh and G. Radhakrishnan, Polyurethane ionomers - an overview, *Journal of Polymer Materials*, 16 (1999) 135-153.
[57] C.E. Sroog, Polyimides, *Progress in Polymer Science*, 16 (1991) 561-694.
[58] R.A. Meyers, The polymerization of pyromellitic dianhydride with diphenylmethane diisocyanate, *Journal of Polymer Science, Part A-1*, 7 (1969) 2757-2762.
[59] A.C. De Visser, A.A. Driessen, and J.G.C. Wolke, Segmented copolyether-imides, 2, *Makromolekulare Chemie, Rapid communication*, 1 (1980) 177-181.
[60] J.-Y. Jeon and T.M. Tak, Synthesis and characterization of block copoly(urethane-imide), *Journal Of Applied Polymer Science*, 62 (1996) 763-769.
[61] 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.
[62] A. Jonquières, 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.
[63] B. Masiulanis and R. Zielinski, Mechanical, thermal, and electric properties of polyurethaneimide elastomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 30 (1985) 2731-2741.
[64] A.L. Rusanov, Bulycheva, E. G., Kazakova, G. V., Kopeykin, V. V., Kazin, V. N. and Sibrikov, S. G., Polyimide on the base of 3,3'-diamino-4,4'-bis(dimethylamino)-benzophenone, *Polyimide and other High-Temperature Polymers*, 2nd (1991) 71-76.
[65] T.A. Chen, A.K.Y. Jen, and Y. Cai, Two-step synthesis of side-chain aromatic polyimides for second-order nonlinear optics, *Macromolecules*, 29 (1996) 535-539.
[66] A.K.Y. Jen, K.J. Drost, Y. Cai, V.P. Rao, and L.R. Dalton, Thermally stable nonlinear optical polyimides: Synthesis and electro-optic properties, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1994) 965-966.
[67] K.S. Lee, K.J. Moon, H.Y. Woo, and H.K. Shim, An alternative synthetic route to soluble polyetherimide derivatives with high second-order optical nonlinearity, *Advanced Materials*, 9 (1997) 978-981.
[68] N. Song and Z.Y. Wang, Synthesis, characterization, and multilayer assemblies of acid and base polyimides, *Macromolecules*, 36 (2003) 5885-5890.
[69] W.M. Alvino and L.E. Edelman, Polyimides from diisocyanates, dianhydrides, and tetracarboxylic acids, *Journal of Applied Polymer Science*, 19 (1975) 2961-2980.
[70] W.M. Alvino and L.E. Edelman, Polyimides from diisocyanates, dianhydrides, and their dialkyl esters, *Journal of Applied Polymer Science*, 22 (1978) 1983-1990.
[71] P.S. Carleton, J. W.J. Farrissey, and J.S. Rose, The formation of polyimides from anhydrides and isocyanate, *Journal of Applied Polymer Science*, 16 (1972) 2983-2989.
[72] B.M. Shinde, N.D. Ghatge, and N.J. Patil, Studies in the synthesis of diisocyanates and polyimides therefrom, *Journal of Applied Polymer Science*, 30 (1985) 3505-3514.
[73] H. Yeganeh, B. Tamami, and I. Ghazi, Synthesis and properties of novel diisocyanate based optically active polyimides, *European Polymer Journal*, 38 (2002) 2179-2185.
[74] N.D. Ghatge and U.P. Mulik, Polyimides from diisocyanate and dianhydride, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 18 (1980) 1905-1909.
[75] R. Eduard and K. Armin, Polyurethane elastomers and a process for the production thereof, Polyurethane elastomers and a process for the production thereof DE Patent 1946792, 1971.
[76] G.W. Miller, Process of preparing polyimides from isocyanates and polycarboxylic acids, Process of preparing polyimides from isocyanates and polycarboxylic acids US Patent 3489696, 1970.
[77] G.W. Miller, Polyimides and polyimide precursors, Polyimides and polyimide precursors US Patent 3622525, 1971.

[78] M. Awkal, A. Jonquières, R. Claiment, and P. Lochon, Poly(urethaneimides) (PUIs) containing tertiary amine groups as precursors for original PUI cationomers, *European Polymer Journal*, 42 (2006) 1313-1324.
[79] M. Awkal, Nouvelles membranes polyurethaneimides cationomers à hautes performances pour la séparation de mélanges organiques par pervaporation*. 2005, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL)*.
[80] M. Awkal, A. Jonquières, R. Clément, and P. Lochon, Polyurethaneimide cationomers : A way of overcoming the trade-off permeability/selectivity *STEPI7: 7th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers*, 9-11 May 2005, POLYTECH' Montpellier 2.
[81] Y. Sui, J. Yin, Z. Hou, N. Zhu, J. Lu, Y. Liu, Z. Zhu, and Z. Wang, A facile approach to prepare soluble side-chain polyimides for second-order nonlinear optics, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 39 (2001) 2189-2195.

Chapitre II

Synthèse de polyuréthaneimides avec un nombre contrôlé de sites amines tertiaires

I- Introduction

Après avoir exposé l'étude bibliographique correspondant aux travaux de synthèse en rapport avec la thèse dans le chapitre 1, nous nous concentrons dans ce deuxième chapitre sur l'étape d'élaboration des polyuréthaneimides contenant un nombre contrôlé de sites amines tertiaires.

La première partie de ce chapitre détaille le principe du schéma de synthèse retenu, ainsi que ses avantages vis-à-vis des méthodes énoncées dans la partie bibliographique. Les choix des allongeurs de chaînes contenant des sites amines tertiaires et leurs fractions incorporées dans les copolymères sont également expliqués. Nous décrivons ensuite la caractérisation des copolymères par différentes techniques spectroscopiques IR et RMN à une (^{1}H ou ^{13}C) ou deux dimensions ($^{1}H/^{13}C$ HSQC). Ces techniques nous permettent de déterminer la structure et le nombre de sites amines tertiaires des copolymères obtenus. La troisième partie est finalement consacrée à quelques propriétés de ces copolymères qui sont importantes pour l'application visée. Leurs propriétés en solution (solubilité, viscosité), leurs masses molaires moyennes en nombre et en masse et leur caractère filmogène sont plus particulièrement étudiés.

II- Synthèse des polyuréthaneimides à base de 6FDA

Comme indiqué dans le chapitre précédent, excepté la publication d'Al Salah [1], seuls les travaux d'Awkal et al. effectués dans notre laboratoire ont abordé les méthodes de synthèse des polyuréthaneimides contenant des sites amines tertiaires [2-5]. Dans le cadre de cette thèse, la synthèse des nouveaux copolymères a été inspirée par la nouvelle voie de synthèse développée par Awkal pour l'élaboration de précurseurs de PUI cationomères [2].

II-1- Principe général de la synthèse

La nouvelle voie de synthèse des PUI contenant des sites amines tertiaires dont s'inspirent nos travaux a été mise au point au LCPM dans le cadre de la thèse de Michel Awkal sous la direction d'Anne Jonquières et al. [6, 7]. La grande différence avec la voie proposée par Al Salah (chapitre 1, IV-3) est l'utilisation de fonctions isocyanates pour obtenir les cycles imides, ce qui permet un gain d'une étape par rapport à la méthode d'Al Salah et un très bon contrôle structural des copolymères obtenus. Dans les travaux d'Awkal, l'enjeu consistait à étudier des PUI comportant des sites ammoniums quaternaires et l'étude des copolymères comportant des sites amines tertiaires n'avait constitué qu'une étape intermédiaire pour atteindre cet objectif, ces copolymères étant des précurseurs des PUI cationomères visés. Ainsi, dans les travaux précédents, Awkal et al. avaient synthétisé des familles de PUI à partir d'un même diol allongeur de chaînes comportant un site amine tertiaire (la MDEA) en couvrant toute la gamme de fractions molaires entre 0 et 1.

Dans le cadre de notre sujet, nous avons choisi de suivre la même méthode de synthèse qui comporte deux étapes (Figure II-1) et de faire varier la structure du diol allongeur de chaînes comportant un ou deux sites amines tertiaires, tout en conservant constant son nombre d'équivalent molaire (0,5 équivalent). Cette démarche permet en effet de contrôler en même temps la structure chimique et la

stœchiométrie des polymères finaux [8]. Elle permet également de faire varier la structure chimique des sites amines tertiaires incorporés, leur basicité au sens de Lewis et donc leur capacité à interagir avec des gaz acides, ce qui est important pour l'application visée, comme ceci sera plus amplement développé dans la partie II-2.

D'autre part, pour faciliter l'étude comparative des relations structure / propriétés des PUI, nous avons travaillé avec le même système macrodiol \ diisocyanate \ dianhydride.

Le macrodiol utilisé est le polytétraméthylène glycol de masse molaire moyenne en nombre égale à 1000 g/mol (PTMG1000) qui représente le bloc souple des copolymères à blocs obtenus. Notre recherche bibliographique a montré que des groupements éthers de ce type possèdent une bonne affinité vis-à-vis du SO_2 [9, 10]. Ce dernier est en effet capable d'interagir spécifiquement avec l'atome d'oxygène des groupes éthers. Cette bonne affinité du bloc souple choisi pour le SO_2 va ainsi contribuer aux propriétés permsélectives visées pour les copolymères finaux. D'autre part, le choix de la masse molaire moyenne en nombre de 1000 g/mol pour le bloc souple résulte d'un bon compromis entre tenue mécanique et propriétés de perméabilité.

Le 4,4'-methylène-bis-(phénylisocyanate) (MDI) est un diisocyanate aromatique symétrique et rigide, qui est très réactif et contribue à la bonne tenue mécanique des copolymères PUI. Enfin, le choix de l'anhydride 4,4'-(hexafluoroisopropylidène) diphtalique (6FDA) est *a priori* plus contestable car c'est un réactif relativement cher. Ce choix s'est néanmoins révélé déterminant car la jonction hexafluoroisopropylidène joue un rôle solubilisant très important [8]. Ainsi, ce dianhydride confère des propriétés de solubilité remarquables aux copolymères obtenus, notamment dans le chloroforme, ce qui représente un atout majeur pour l'application visée.

Le mode opératoire suivi dans nos synthèses est le suivant :

**** Etape 1 :***

Dans un volume de diméthylformamide (DMF) anhydre, on fait réagir deux équivalents d'un diisocyanate aromatique, le MDI, avec un équivalent d'un mélange équimolaire d'un polyéther macrodiol (PTMG1000, 0,5 équiv) et d'un diol allongeur de chaînes contenant / ou non une amine tertiaire (0,5 équiv). En toute rigueur selon la théorie de Flory, la réaction de polyaddition entre les fonctions mises en jeu mène à la formation d'une distribution d'oligomères de macrodiisocyanates uréthanes. Cependant, par souci de simplicité pour ces systèmes où la stoechiométrie est très fortement faussée, la Figure II-1 ne représente que les espèces extrêmement majoritaires formées. Au cours de cette étape, nous avons fait varier le type de diols allongeurs de chaînes afin d'obtenir une série de macrodiisocyanates.

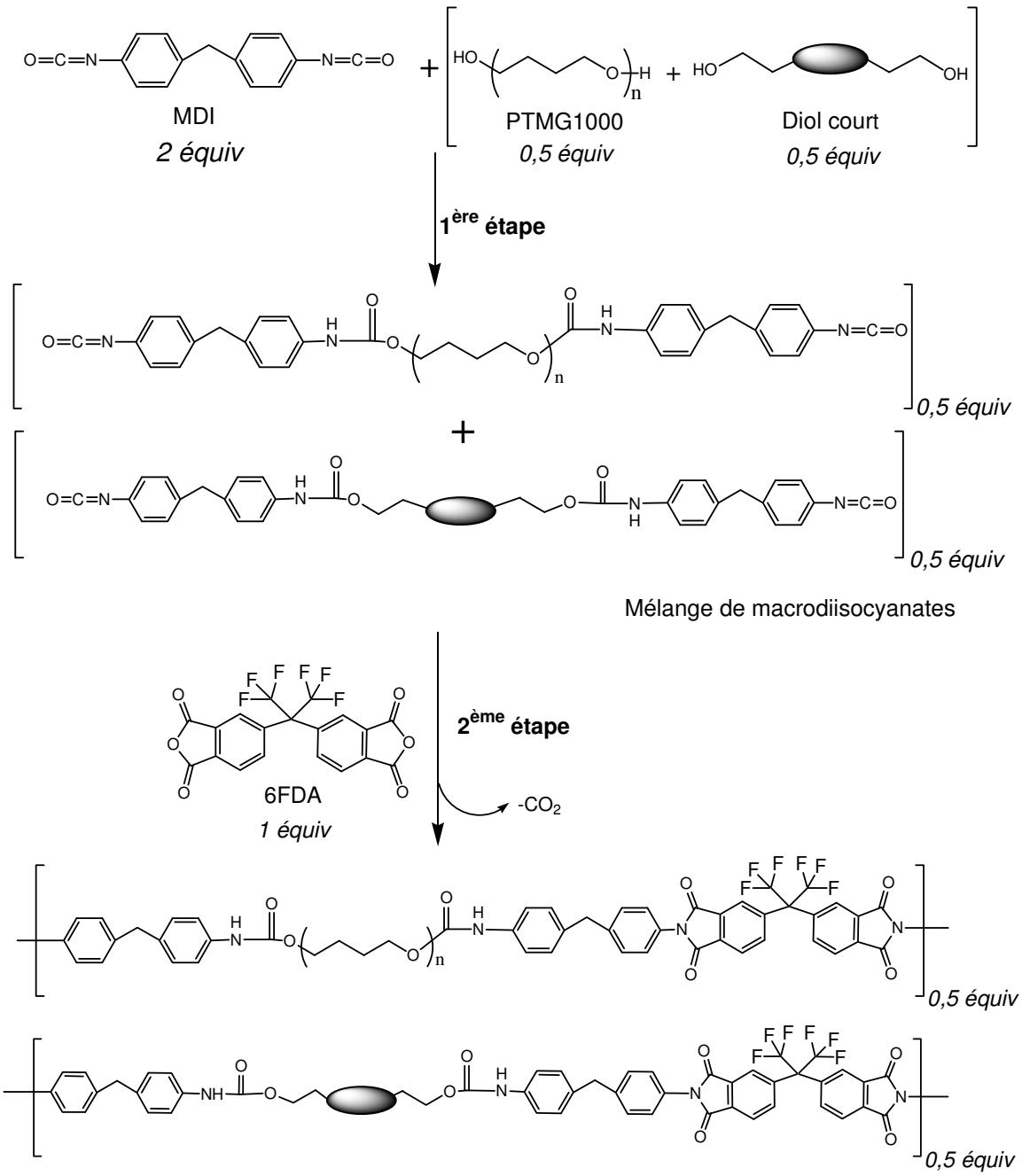


Figure II-1 : Schéma général de synthèse des PUI contenant des sites amines tertiaires

Etape 2 :

Cette étape consiste à faire réagir les fonctions isocyanates des macrodiisocyanates obtenus avec un équivalent molaire de dianhydride aromatique. Dans notre cas, nous avons utilisé l'anhydride 4,4'-(hexafluoroisopropylidène) diphtalique (6FDA), pour des raisons déjà évoquées. De cette étape résulte la formation des cycles imides qui s'accompagne d'un dégagement de CO_2 comme sous-produit.

La méthode de synthèse directe de polyimides à partir de diisocyanates a été mise en œuvre pour la première fois par Meyers en 1969 et relativement peu utilisée depuis par rapport à la voie classique de synthèse des polyimides mettant en jeu la réaction d'une diamine avec un dianhydride [11, 12]. Dans le cadre de cette thèse, la méthode de Meyers présente deux principaux avantages tels que [2, 8]:

- La combinaison aisée de la chimie des polyuréthanes avec celle des polyimides pour conduire à des PUI d'une grande variabilité structurale,

-La formation facilitée des cycles imides dans des conditions plus douces que celles requises dans le cas des intermédiaires poly (acide amique)s résultant de la réaction classique d'une diamine avec un dianhydride (chapitre-I, partie III-1).

Comme il est indiqué dans la Figure II-1, l'incorporation des sites amines tertiaires s'effectue au cours de la première étape. Cette méthode a permis d'obtenir une nouvelle série de PUI qui ont globalement le même squelette macromoléculaire, et qui diffèrent par la structure chimique et le nombre des sites amines tertiaires incorporés. Ceci permet leur comparaison facile au cours des études de relations structure / propriétés.

II-2- Les différents diols allongeurs de chaînes utilisés

Les sites amines tertiaires sont incorporés dans la chaîne du polymère par le biais des diols allongeurs de chaînes. Ces monomères diols sont sélectionnés selon le domaine d'application visé en tant que capteurs de gaz acides. La stratégie consiste à, d'abord, rechercher les structures d'amines tertiaires présentant des affinités élevées vis-à-vis du SO_2, ensuite à effectuer le lien entre les structures choisies et la liste des diols contenant des sites amines tertiaires, présentée dans le chapitre 1, ayant été déjà décrits pour la synthèse de PUI et disponibles commercialement (partie II-2-2-2). C'est ainsi que nous sommes parvenus à sélectionner les différents diols allongeurs de chaînes que nous avons utilisés dans la synthèse de la nouvelle série de PUI.

Au cours de notre recherche bibliographique, nous avons choisi de nous référer à la stratégie de sélection de Van Dam et al qui ont effectué des travaux sur l'adsorption sélective du SO_2 par des solvants organiques dans le cadre d'une étude de procédés de capture de ce gaz toxique [9, 10]. Dans leurs travaux, les auteurs ont réussi à dresser une liste importante des solvants organiques qui présentent une affinité vis-à-vis du SO_2. Leur analyse se base sur une démarche empirique corrélative à partir de différents paramètres pouvant renseigner sur la capacité de solubiliser et/ou d'absorber le SO_2, gaz qui possède un caractère acide très marqué. La structure électronique de l'atome central du souffre est en effet électro-déficient, ce qui peut engendrer des liaisons de type donneur-accepteur avec des fonctions possédant des doublets d'électrons libres comme les amines [9].

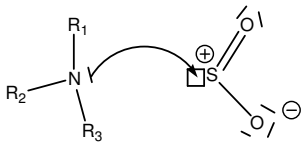


Figure II-2 : Exemple d'attaque nucléophile d'une amine tertiaire par son doublet libre sur la lacune électronique du SO_2.

Van Dam a principalement étudié le caractère basique des solvants en se basant sur la variation de deux principaux paramètres qui sont le nombre de donneur de Gutmann (DN –Donor Number) et le nombre Ds (Donor Strength) qui caractérise la basicité de Persson [9]. Le nombre de donneur de Gutmann a été initialement défini comme l'enthalpie de réaction de formation du produit de stoechiométrie 1/1 entre le solvant considéré et le chlorure d'antimoine V ($SbCl_5$) en solution diluée dans le 1,2-dichloroéthane [13]. Selon l'approche spectroscopique de Persson, le nombre Ds est défini comme la différence entre les fréquences d'élongation du mode de vibration de la liaison Hg-Br du complexe neutre formé avec le solvant considéré en solution saturée et celle correspondant à Hg-Br en phase gazeuse [14]. Dans ces deux échelles de basicité, le caractère basique augmente avec DN et Ds, et ces valeurs peuvent être corrélées à l'affinité vis-à-vis du SO_2 puisque ce dernier, comme déjà indiqué, est un gaz acide [9, 10].

Parmi les solvants répertoriés par Van Dam et al. [9, 10], nous avons identifié une série de solvants organiques contenant des groupes amines avec un caractère basique très marqué. Dans le Tableau II-1, on cite les solvants à partir desquels nous nous sommes inspirés pour définir notre série de diols allongeurs de chaînes contenant des structures d'amines tertiaires variées.

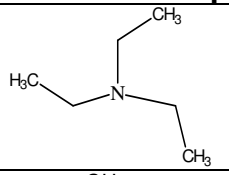
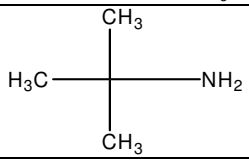
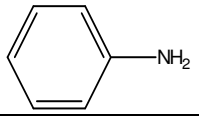
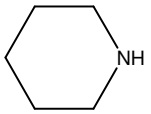
Solvants	Structure chimique	DN (Kcal/mol)	Ds (cm^{-1})
Triéthylamine		31,7	23
Tert-butylamine		57,5	--
Aniline		33,3	34
Pipéridine		51	4 8

Tableau II-1 : Exemple de solvants choisis dans la liste proposée par Van Dam et al [9].

De façon générale, la basicité des amines augmente avec le pouvoir nucléophile des doublets de l'azote. Plus ce dernier est libre, c'est-à-dire non engagé avec des liaisons ou formes mésomères limites, plus son caractère basique est important. D'autre part, la présence de substituants à effet électronique donneur entourant l'azote peut aussi renforcer la basicité de l'amine, ce phénomène est souvent rencontré dans le cas des amines tertiaires, ce qui renforce leur affinité envers les acides, comme il est indiqué sur la Figure II-2.

Nous avons finalement choisi une série de diols allongeurs de chaînes avec des structures d'amines tertiaires proches de celles citées dans le tableau précédent, et nous avons également pris en compte dans notre choix la liste des diols déjà présentée dans la partie bibliographique correspondante du chapitre I (partie II-2-2-2) et qui sont en même temps disponibles chez les fournisseurs.

Dans le but de comprendre le mieux possible l'influence des sites amines tertiaires sur les propriétés des copolymères obtenus, nous avons également utilisé un diol allongeur de chaînes (le 3-méthyl-pentane-1,5-diol) présentant la même structure que l'un des autres diols sélectionnés (la *N*-méthyl diéthanolamine) à l'exception de l'atome d'azote cette fois remplacé par un atome de carbone (Tableau II-2). L'idée est d'obtenir un PUI avec la même structure à blocs mais dont la phase rigide ne contient pas de site basique, qui peut servir de référence aux autres PUI et permettre d'identifier par comparaison le rôle joué par les sites amines tertiaires dans les autres copolymères obtenus. Le Tableau II-2 regroupe finalement les diols allongeurs de chaînes que nous avons sélectionnés pour notre étude.

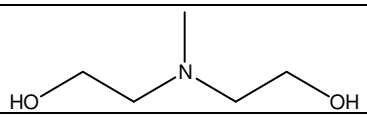
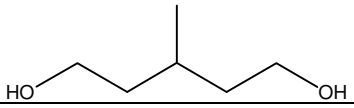
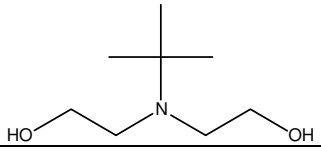
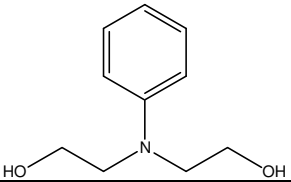
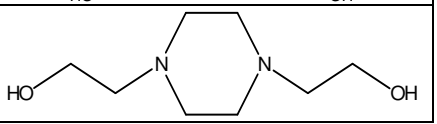
Nom des diols allongeurs de chaînes	**Abréviation utilisée**	**Structure chimique**
N-méthyl diéthanolamine	MDEA	
3-méthyl-pentane-1,5- diol	Met-Pent-diol	
N-*tert*-butyl diéthanolamine	tBu-DEA	
N-phényl diéthanolamine	Ph-DEA	
1,4-pipérazine diéthanol	Pipérazine-diol	

Tableau II-2 : Série des diols allongeurs de chaînes utilisés dans notre étude

Par la suite, nous utilisons la nomenclature généralement utilisée dans la littérature pour désigner les PU et PUI. Ainsi, nous notons les noms des réactifs de départ suivi

du nombre d'équivalents correspondant à celui utilisé pour la synthèse, soit par exemple : PTMG1000 (0,5équiv) + allongeur de chaînes (0,5équiv) / MDI (2équiv) / 6FDA (1équiv). Remarquons ici que, dans la série des polymères étudiés, nous ne ferons généralement varier que l'allongeur de chaînes. Aussi, pour simplifier la nomenclature utilisée, nous adopterons la notation suivante : PUI/allongeur de chaînes. Dans le cas exceptionnel où il n'y a pas d'allongeurs de chaînes, le polymère sera noté PUI/ sans allongeur de chaînes.

II-3- Résultats expérimentaux

A partir d'un schéma de synthèse en deux étapes développé dans notre laboratoire, nous avons réussi à synthétiser une nouvelle série de polyuréthaneimides constitués d'un PUI classique sans diol allongeur de chaînes et de cinq autres matériaux obtenus à partir de cinq allongeurs de chaînes de structures différentes. Tous ces matériaux présentent une structure diphasique bloc souple/ bloc rigide.

D'un point de vue purement qualitatif, les PUI sont des matériaux jaunes, et les polymères contenant un allongeur de chaînes ont une rigidité beaucoup plus grande que celui sans allongeur de chaîne, qui est mécaniquement très souple. En se basant sur les résultats obtenus dans la littérature [15, 16], le phénomène d'augmentation de la rigidité est dû à l'incorporation de l'allongeur de chaînes dans les blocs rigides, ce qui *ipso facto* provoque la diminution de la fraction massique en blocs souples de ces copolymères. D'autre part, la présence des sites amines tertiaires engendre des interactions intermoléculaires et, par conséquent, augmente la cohésion entre les blocs rigides et souples.

Tous les polymères sont obtenus avec des rendements finaux très élevés (≥ 97%), ce qui est très important pour permettre l'obtention de masses molaires élevées dans le cas des polymérisations par étapes. Le Tableau II-3 regroupe les polyuréthaneimides synthétisés, leur composition ainsi que les rendements et les résultats de l'étude viscosimétrique en solution, ces derniers résultats seront discutés plus en détails ultérieurement dans ce chapitre (partie IV-1-2).

Polymère	**Rdt (% m/m)**	**η_{red}* (dL/g)**
PUI/ sans allongeur de chaînes	97	1,49
PUI/ Met-pent-diol	98	0,89
PUI/ MDEA	99	0,77
PUI/ tBu-DEA	98	0,77
PUI/ Ph-DEA	99	0,89
PUI/ Pipérazine-diol	97	0,40

Tableau II-3 : Résultats de synthèse des PUI contenant des sites amines tertiaires PTMG1000 (0,5équiv.) + allongeur de chaînes (0,5équiv.) / MDI (2équiv.) / 6FDA (1équiv.)

**Viscosité réduite mesurée dans le chloroforme ($C_{polymère}$ =1 mg/mL) à 25°C.*

III- Caractérisation structurale des polyuréthaneimides à base de 6FDA

Dans le but de donner une base solide aux études ultérieures des relations structure / propriétés de la série des PUI synthétisés, nous avons tout d'abord caractérisé la structure ainsi que la stœchiométrie interne des polymères par spectroscopie Infrarouge (IR) et par une étude approfondie en Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) couplant la RMN 1D et la RMN 2D hétéronucléaire.

La caractérisation des PUI par spectroscopie IR à transformée de Fourier (FTIR) sur les polymères finaux purifiés permet d'indiquer qualitativement la présence de tous les groupements fonctionnels caractéristiques de ces PUI.

Grâce à la technique RMN 2D, le maximum de pics de protons peut être identifié grâce à la corrélation avec des pics de ^{13}C, ce qui conduit à vérifier, d'une part, la structure de l'enchaînement macromoléculaire, et d'autre part, la présence stœchiométrique des différentes fonctions et en particulier la fraction exacte des sites amines tertiaires grâce à une étude complémentaire en RMN 1D.

Dans la suite de ce chapitre et à titre d'exemple, nous présentons et discutons principalement les spectres obtenus pour les analyses IR et RMN du PUI / Pipérazine-diol, polymère qui présente la particularité de comporter deux sites amines tertiaires par motif allongeur de chaînes. Lorsque cela s'avèrera important, nous étudierons également les spectres de quelques autres polymères que nous préciserons, pour permettre une comparaison globale et mieux comprendre les phénomènes chimiques observés.

III-1- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Dans un premier temps, nous avons utilisé la technique de la spectroscopie IR pour suivre les deux étapes de synthèse des PUI. Le choix de cette technique est justifié par sa simplicité et sa rapidité à identifier qualitativement les produits finaux. Le contrôle de la fin de chaque étape de synthèse est mis en évidence par l'apparition ou disparition de certaines bandes de façon très significative.

La caractérisation IR des produits intermédiaires est réalisée sur des films obtenus par évaporation de solutions de synthèse sur des pastilles KBr. Dans la première étape de synthèse, nous synthétisons des macrodiisocyanates à partir de diols et du MDI, la fin de cette étape est confirmée par la disparition des bandes caractéristiques des fonctions hydroxyles (3500 cm^{-1}) des diols et la présence des fonctions isocyanates (2275 cm^{-1}) (Figure II-3). La deuxième étape consiste à obtenir les cycles imides à partir de la réaction des groupes isocyanates et du 6FDA. Cette étape s'arrête après consommation totale des fonctions isocyanates par l'anhydride, cela se traduit sur le spectre IR par la disparition des bandes isocyanates (2275 cm^{-1}) et anhydrides (1850 cm^{-1}) (Figure II-4).

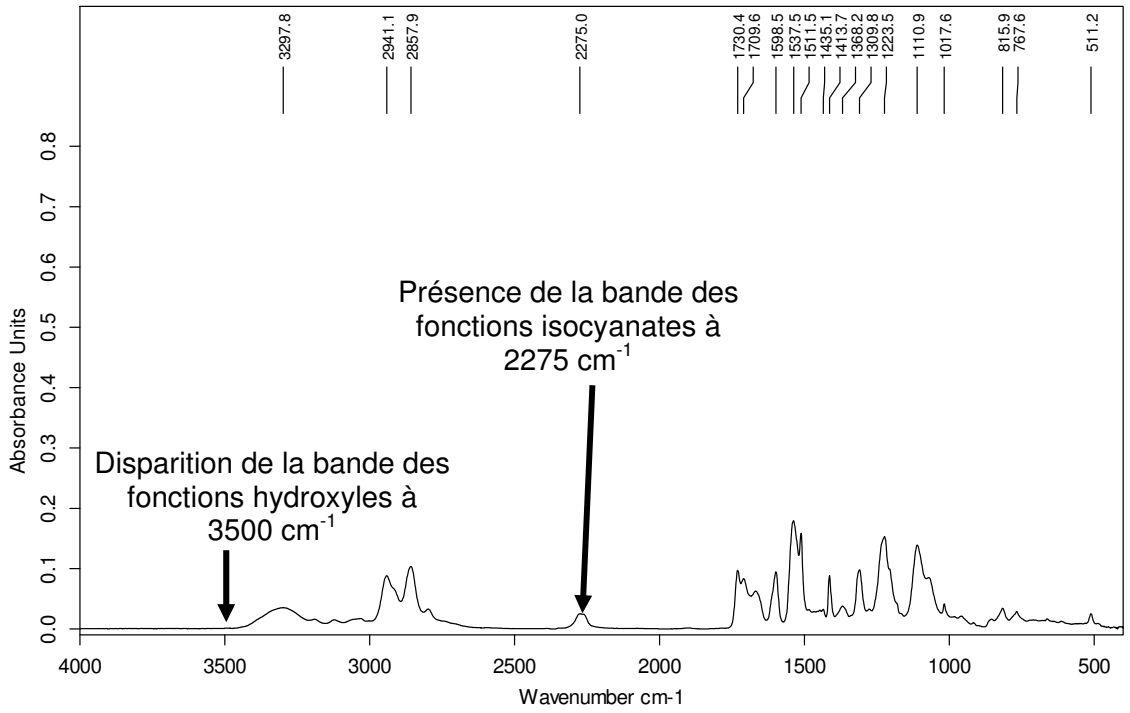


Figure II-3 : Spectre IRTF d'un film de macrodiisocyanates issu de PTMG(1000) + Pipérazine-diol/MDI obtenu sur pastille KBr, indiquant la fin de la première étape de synthèse

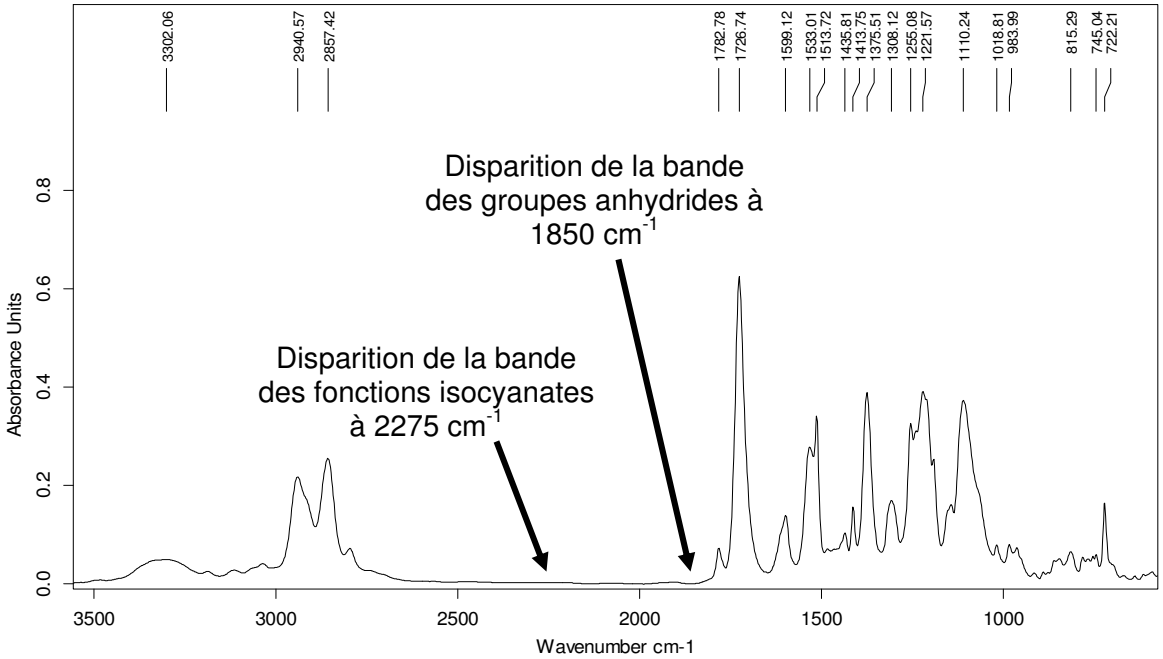


Figure II-4 : Spectre IRTF d'un film de PUI / Pipérazine-diol obtenu sur pastille KBr, indiquant la fin de la deuxième étape de synthèse

La caractérisation IR des polymères finaux est également réalisée sur des films obtenus par évaporation de solutions de polymère sur des pastilles KBr. Les spectres obtenus permettent de confirmer qualitativement la présence de groupements fonctionnels caractéristiques des PUI obtenus. Sur la Figure II-5, un

exemple d'attribution des bandes caractéristiques est illustré pour le cas du PUI / Pipérazine-diol.

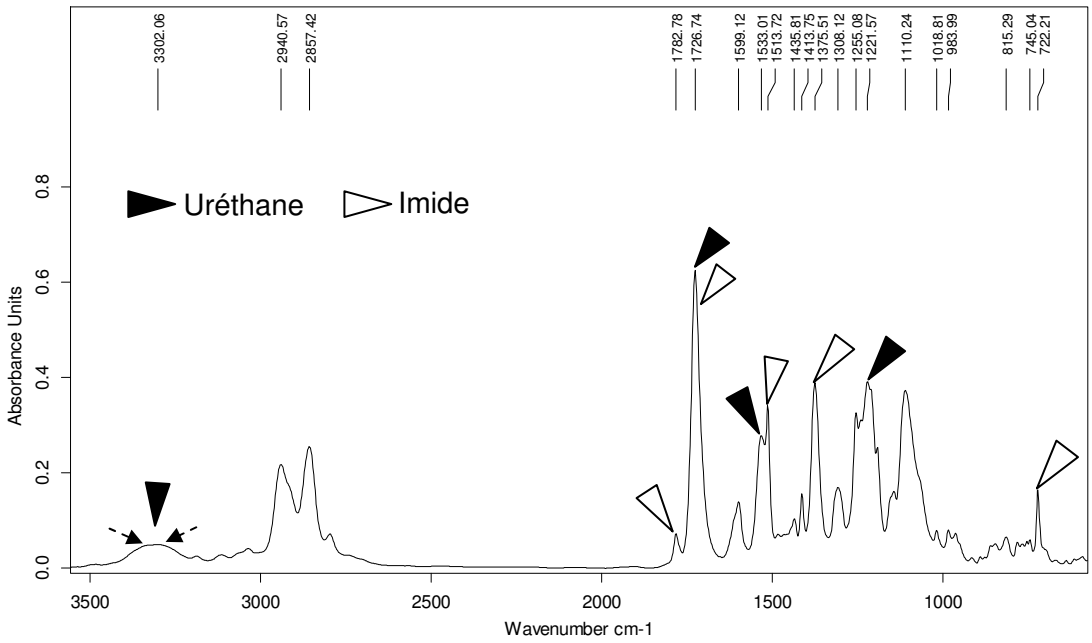


Figure II-5 : Spectre IRTF d'un film de PUI / Pipérazine-diol obtenu sur pastille KBr

*** Les groupements uréthanes :**

Leur présence est confirmée par quatre principales bandes caractéristiques sur le spectre (représentées par les flèches pleines) [2, 8, 17-19]. Trois bandes caractérisant les vibrations complexes de la liaison amide (N-C) apparaissent à 1727 cm^{-1} (amide I, bande d'élongation très forte), 1533 cm^{-1} et 1222 cm^{-1} (amide II et III, bandes de déformations moyenne et forte).

Une bande large apparaît à 3330 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la liaison N-H. Nous observons sur la Figure II-5 que cette bande a tendance à se dédoubler (représenté par des flèches discontinues), phénomène qui ne se retrouve pas dans le cas du PUI de structure analogue mais sans site amine tertiaire comme le montre la Figure II-6 qui représente le spectre IR du PUI/Met-pent-diol. Ce phénomène est expliqué par l'existence de deux types de groupements NH chimiquement inéquivalents, un libre et l'autre engagé avec des liaisons hydrogènes engendrées par les sites amines tertiaires. Ce dédoublement est moins important dans les autres PUI contenant deux fois moins de sites amines tertiaires, et il disparaît totalement dans le cas des PUI n'en contenant pas.

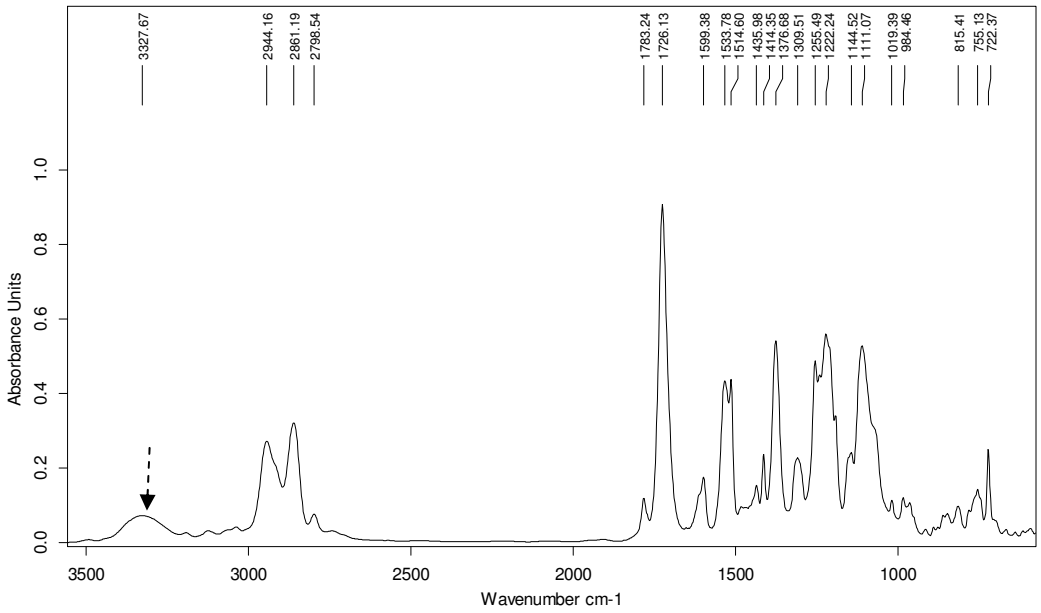


Figure II-6 : Spectre IRTF d'un film de PUI / Met-pent-diol obtenu sur pastille KBr

***Les cycles imides :**

Selon la littérature [2, 8, 20-22], les groupes imides cycliques sont caractérisés par cinq principaux pics. Dans notre série de polymères, nous retrouvons ces bandes caractéristiques, sur la Figure II-5, identifiées par des flèches vides. Deux bandes de faible intensité correspondent au groupement carbonyle (C=O) du cycle imide : une à 1783 cm^{-1} (vibration d'élongation) et l'autre à 722 cm^{-1} (déformations hors plan). Le groupe C-N est caractérisé par trois bandes caractéristiques : une très intense à 1727 cm^{-1} (bande complexe généralement appelée bande amide I), une à 1514 cm^{-1} (bande complexe généralement appelée bande amide II) et une dernière à 1376 cm^{-1} (vibration d'élongation du groupe imide).

*** Le bloc flexible PTMG :**

Le bloc flexible est constitué d'un enchaînement de groupes oxytétraméthylènes, caractérisés sur le spectre IR par deux bandes entre 2857 cm^{-1} et 2941 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des groupes méthylènes. Aux groupes éthers correspond également une bande d'élongation de forte intensité à 1110 cm^{-1}.

De manière générale, l'analyse IR permet donc une caractérisation qualitative des PUI obtenus. La présence de toutes les fonctions caractéristiques confirme la structure des polymères envisagée théoriquement. Cette technique nous a également permis de distinguer la présence des sites amines tertiaires dans le squelette macromoléculaire de manière indirecte par le dédoublement de la bande caractéristique des fonctions N-H libres et liées. Enfin, l'absence de toute bande caractéristique des groupes anhydrides à 1850 cm^{-1} sur tous les spectres obtenus prouve l'absence de résidu de 6FDA dans les PUI synthétisés.

III-2- Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Afin de bien caractériser la structure exacte et de quantifier la proportion de chaque monomère incorporé dans le squelette des PUI obtenus, nous avons utilisé la technique de résonance magnétique nucléaire (RMN) selon une démarche approfondie associant trois méthodes complémentaires : la RMN proton (^{1}H), la RMN du carbone treize (^{13}C), et la RMN-2D hétéronucléaire ($^{1}H/^{13}C$). Tous les échantillons ont été préparés dans le chloroforme deutérié ($CDCl_3$) sauf dans quelques cas particuliers où l'on a utilisé le sulfoxyde de diméthyle deutérié (DMSO-d_6) pour expliquer quelques phénomènes.

La démarche consiste, tout d'abord, à indexer les pics caractéristiques de chaque proton spécifique des blocs de polymère. Ensuite, une fois la structure du polymère et les pics correspondants bien identifiés, le taux d'incorporation de chaque motif et les rapports stœchiométriques des monomères incorporés peuvent être calculés à partir des rapports des aires de certains pics caractéristiques.

III-2-1- RMN ^{1}H

Cette technique nous a permis, tout d'abord, de déterminer la structure des PUI. L'aspect général des spectres protons obtenus sur nos polymères présente des similitudes avec ceux décrits dans la littérature par notre équipe pour des polymères apparentés [2, 5, 8]. La Figure II-7 fournit le spectre RMN ^{1}H avec l'indexation des protons dans le cas du PUI / Pipérazine-diol.

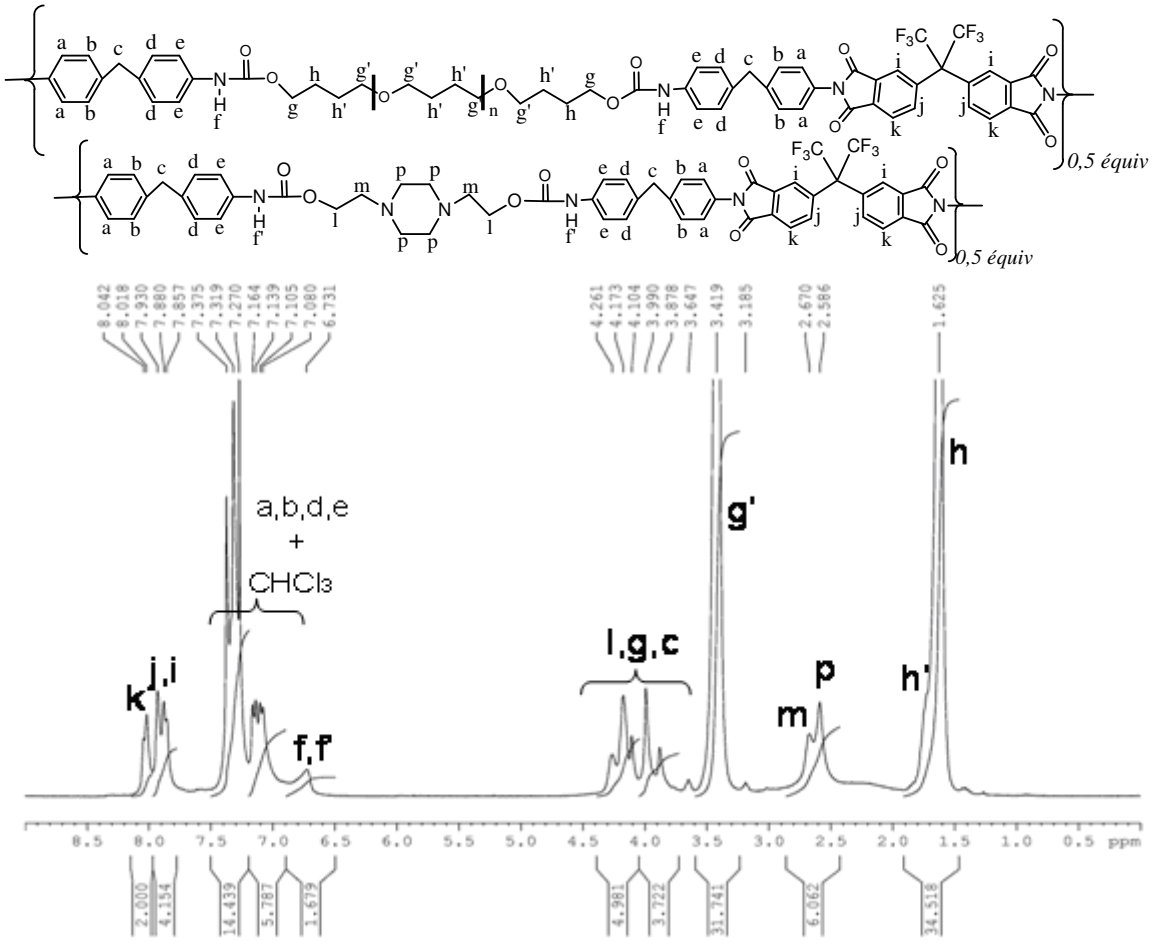


Figure II-7 : Spectre RMN ^{1}H du PUI / Pipérazine-diol ($CDCl_3$, 300 MHz) : indexation des protons et attribution des pics.

Dans le Tableau II-4, nous regroupons les déplacements chimiques des pics bien séparés, qui caractérisent la partie constante du squelette macromoléculaire (PTMG, MDI, 6FDA), alors que le Tableau II-5 réunit les pics caractéristiques des allongeurs de chaînes qui varient d'un polymère à l'autre.

Monomères	**PTMG 1000**		**MDI**	**6FDA**		
Lettres d'indexation	h et h'	g'	f et f'	i	j	k
Déplacement chimique	1,62 ppm	3,42 ppm	6,73 ppm	7,88 ppm	7,93 ppm	8,02 ppm

Tableau II-4 : Déplacement chimique des pics caractéristiques des motifs constants dans la série de PUI étudiés. (300 MHz, $CDCl_3$)

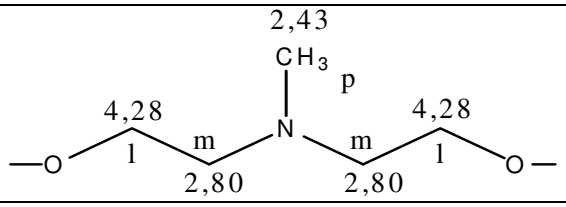
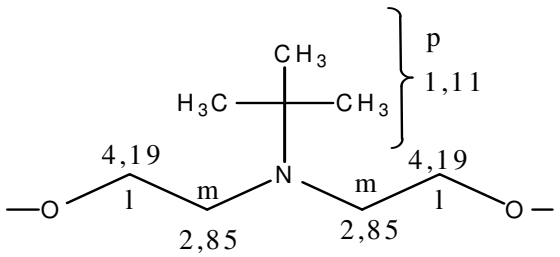
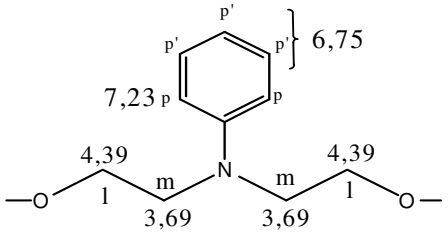
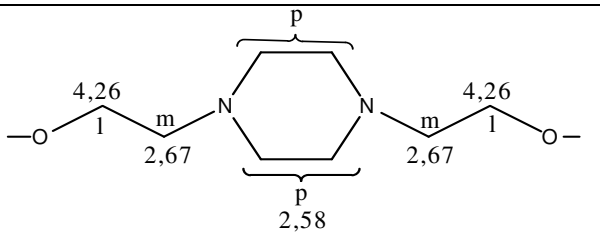
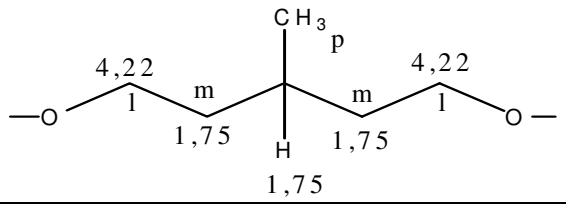
PUI/ MDEA	
PUI/ tBu-DEA	
PUI/ Ph-DEA	
PUI/ Pipérazine-diol	
PUI/ Met-pent-diol	

Tableau II-5: Déplacement chimique (en ppm) des pics caractéristiques des protons des allongeurs de chaînes indexés sur les spectres RMN ^1H (300 MHz, $CDCl_3$)

La RMN ^1H nous a également permis de déterminer quantitativement le nombre d'équivalents de chaque réactif incorporé dans les chaînes de PUI. Nous avons choisi le pic de résonance à 8,02 ppm (pic k sur la Figure II-7) comme pic de référence d'intégration qui correspond à deux protons des cycles aromatiques 6FDA. Nous appliquons la méthode des rapports des aires expérimentale / théorique de chaque pic (Equation II-1) pour estimer quantitativement le nombre d'équivalents de chaque monomère incorporé ainsi que la fraction d'amine tertiaire présente dans les PUI. En normant l'intégration du pic « k » à la valeur de 2, le calcul du taux d'incorporation et du nombre d'équivalents du motif incorporé est simplifié.

$$\text{Taux d'incorporation d'un motif} = \frac{\text{Aire expérimentale du ou des pics}}{\text{Aire théorique du ou des pics}} \quad \textbf{(a)}$$

$$\text{Nombre d'équivalents du motif incorporé} = \text{Taux d'incorporation du motif} \times \text{Nombre d'équivalents théorique du motif} \quad \textbf{(b)}$$

Equation II-1 : Expressions du (a) taux d'incorporation, (b) nombre d'équivalents d'un motif dans un polymère.

Pour calculer le taux d'incorporation d'un motif donné, nous avons choisi un ou plusieurs pics bien séparés qui correspondent à un ou des protons de ce motif. Dans le chloroforme, les pics caractéristiques des allongeurs de chaînes et ceux du 6FDA sont très bien séparés des autres pics, ce qui nous permet de calculer de manière précise leur nombre d'équivalents expérimental. Dans le cas des allongeurs de chaînes, par exemple, nous nous sommes basés sur le pic des groupes méthylènes indexé par « m » (Tableau II-5), dont l'aire théorique correspond à 2 ×2× 0,5 = 2 pour un nombre d'équivalents théorique de 0,5.

Pour le cas du 6FDA, nous avons choisi les pics indexés par « i, j » (Tableau II-4), qui correspondent théoriquement à 4 protons pour un nombre d'équivalents théorique de 6FDA incorporé égal à 1. Nous présentons dans le Tableau II-6 l'ensemble des valeurs théoriques et expérimentales des nombres d'équivalents de 6FDA et de diols allongeurs de chaînes dans les PUI obtenus.

Polymère étudié	**Nombre d'équivalents d'allongeurs de chaîne incorporés**	**Nombre d'équivalents de 6FDA incorporés**
	Expérimental (théorique)	**Expérimental (théorique)**
PUI/ sans allongeur de chaînes	0 (0)	1,04 (1)
PUI/ Met-pent-diol	0,52 (0,5)	1,03 (1)
PUI/ MDEA	0,51 (0,5)	0,93 (1)
PUI/ tBu-DEA	0,49 (0,5)	1,1 (1)
PUI/ Ph-DEA	0,53 (0,5)	0,97 (1)
PUI/ Pipérazine-diol	0,51 (0,5)	1,03 (1)

Tableau II-6 : Nombres d'équivalents de 6FDA et de diols allongeurs de chaînes incorporés dans les polyuréthaneimides finaux déterminés par RMN ^{1}H.

Nous avons cependant remarqué que l'intégration du pic correspondant aux protons des groupes N-H des fonctions uréthanes (indexé par « f, f' » sur la Figure II-7) du MDI incorporé, semble systématiquement indiquer un défaut de stœchiométrie pour ce motif dans les cas de PUI contenant des sites amines tertiaires. Théoriquement,

l'intégration de ce pic est en effet de 2, alors que dans certains cas, nous n'obtenons que la moitié, ce qui n'est pas cohérent avec les taux d'incorporation des autres motifs qui sont généralement très proches des valeurs théoriques.

Ce phénomène s'explique par l'existence de protons des groupes N-H liés qui sont engagés dans des liaisons hydrogènes avec les sites amines tertiaires du bloc rigide. Nous avons pu mettre en évidence cet aspect en étudiant par RMN ^{1}H, dans le chloroforme deutérié, deux PUI ayant des squelettes macromoléculaires analogues mais l'un (le PUI/MDEA) contenant des sites amines tertiaires et l'autre (le PUI/ Met-pent-diol) n'en contenant pas. La Figure II-8 montre la superposition de leur spectre RMN ^{1}H dans la zone d'intérêt pour cette étude.

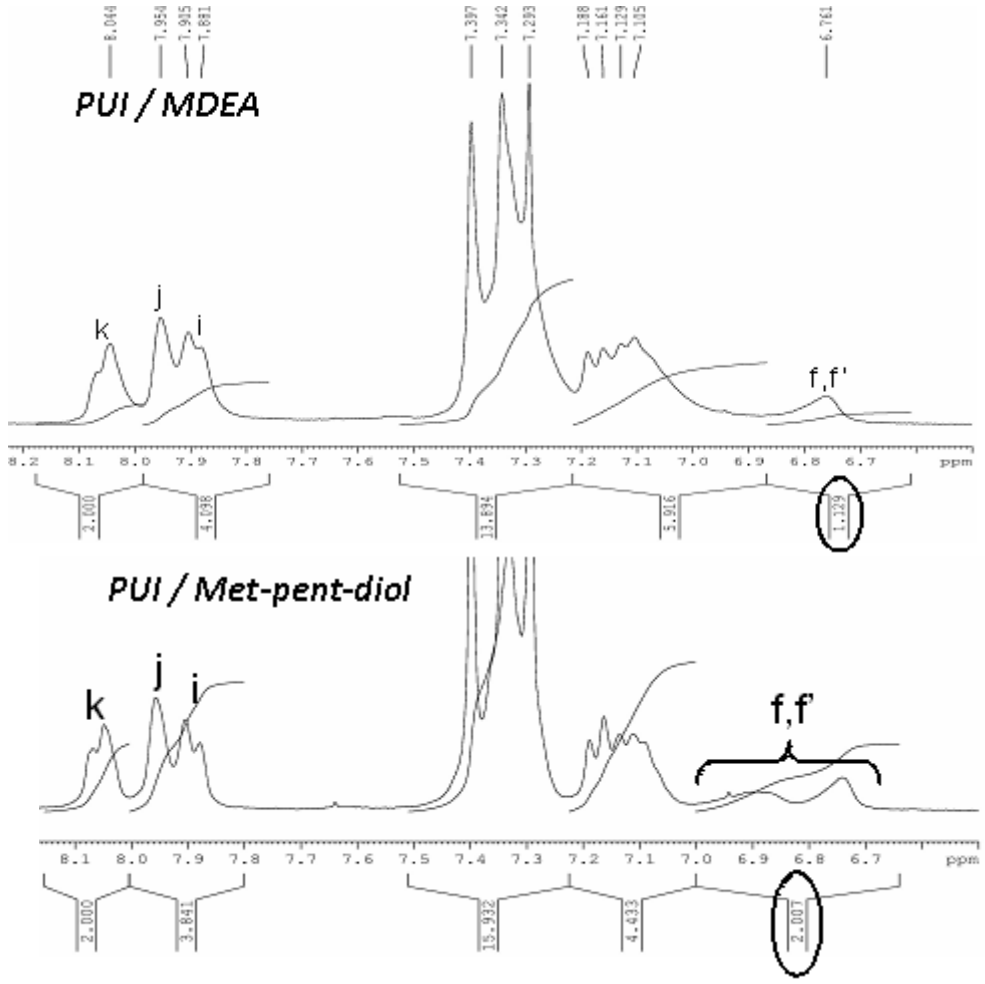


Figure II-8: Superposition dans la zone des protons les plus déblindés des spectres RMN ^{1}H de deux PUI ayant des squelettes macromoléculaires analogues mais le PUI/MDEA contenant des sites amines tertiaires et le PUI/ Met-pent-diol n'en contenant pas.

Après lecture des spectres, nous retrouvons presque la totalité de l'intégration des protons de groupements N-H dans le cas où il n'existe pas d'amine tertiaire (PUI/ Met-pent-diol). D'autre part, sur le même spectre enregistré dans le chloroforme deutérié, les protons f et f' conduisent à deux pics différents, ce qui prouve leur inéquivalence chimique comme attendu. Les résultats obtenus pour une analyse complémentaire du PUI/ MDEA dans le DMSO-d_6, solvant très polaire capable de rompre les liaisons hydrogènes, nous ont confirmé l'hypothèse précédente. Comme

le montre la Figure II-9, on retrouve bien dans ce cas une intégration des pics N-H à 9,5 ppm très proche de la valeur théorique 2.

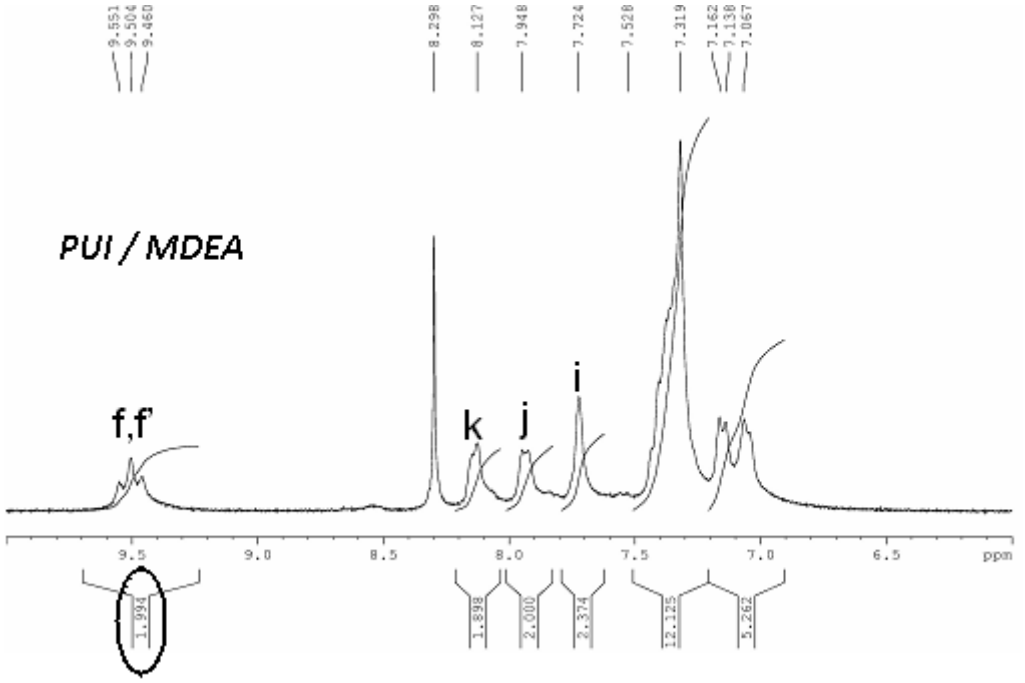


Figure II-9 : Spectre RMN ^{1}H du PUI/ MDEA dans le DMSO-d_6 révélant une intégration cohérente des pics des protons f et f' des groupes N-H des fonctions uréthanes

L'ensemble des résultats obtenus par la technique RMN ^{1}H montre donc que la méthode de synthèse développée, permet un bon contrôle de l'incorporation de chacun des motifs dans les polymères finaux, d'où le bon contrôle de la stœchiométrie et de la structure chimique des PUI contenant ou non des sites amines tertiaires. Nous notons également que nous avons fait appel à d'autres techniques RMN détaillées ci-après afin d'attribuer tous les pics complexes et ceux qui se chevauchent.

III-2-2- RMN 2D $^{1}H/^{13}C$ (HSQC)

Afin d'attribuer tous les protons caractéristiques de chaque motif incorporé dans les PUI, nous avons utilisé la technique de RMN 2D hétéronucléaire HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation) qui complète la technique RMN ^{1}H précédente. La structure complexe des PUI étudiés associée à la présence des différents motifs et à l'architecture multi-blocs, ainsi que les phénomènes engendrés par les amines tertiaires, ont conduit à des signaux compliqués.

La RMN 2D nous a permis d'attribuer tous les carbones liés à des protons ainsi que ceux du noyau aromatique du motif MDI (a, b, d, e, Figure II-10), afin de comprendre l'origine de leur non-équivalence due aux différents substituants. D'autre part, nous avons pu distinguer l'origine d'appartenance de chaque proton dans le cas des chevauchements de pics de différents motifs (Par exemple : pics g, c et l, Figure II-7).

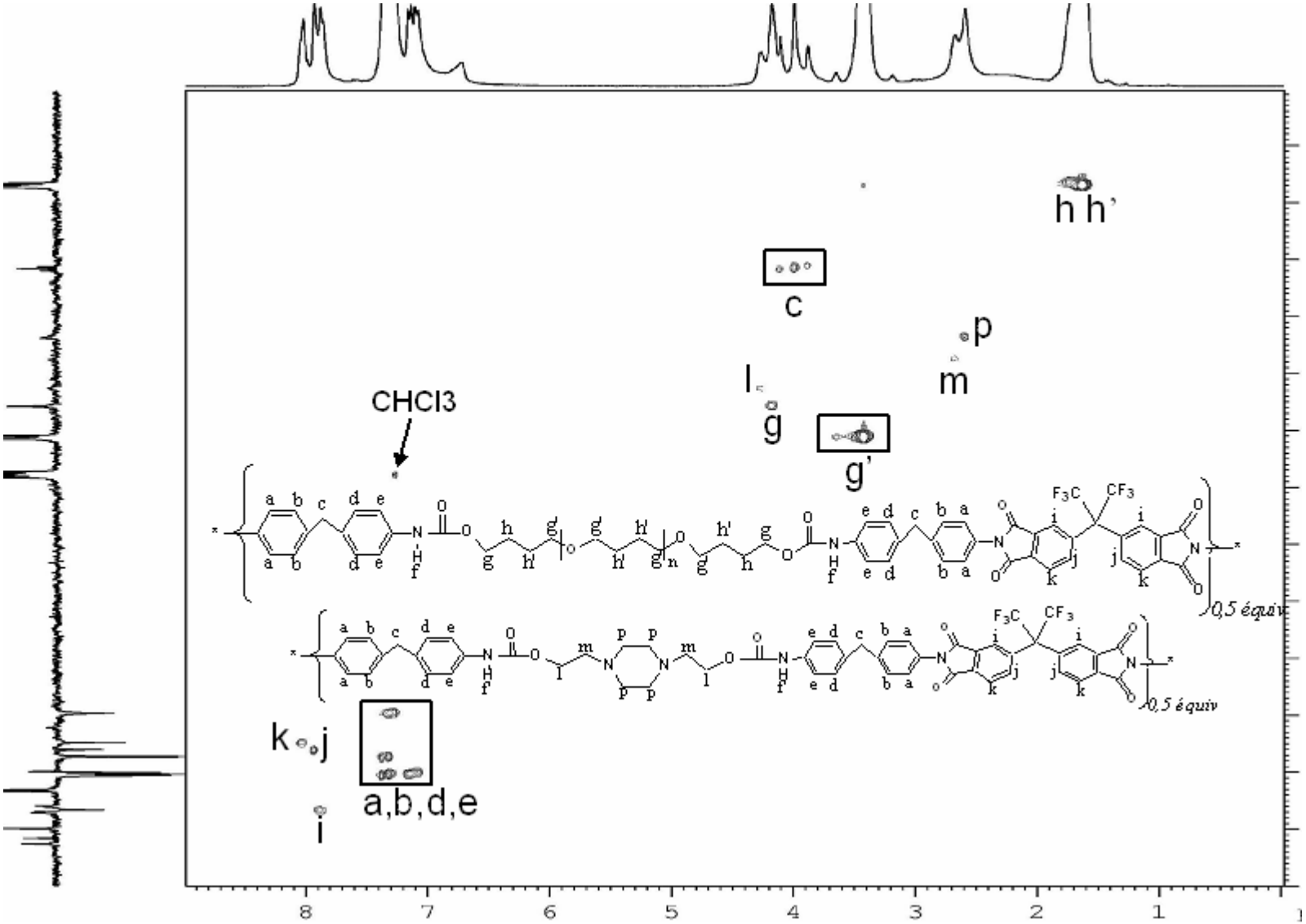


Figure II-10 : Spectre RMN 2D $^{1}H/^{13}C$ (HSQC) du PUI/ Pipérazine-diol dans $CDCl_3$ (à 300 MHz et 75,5 MHz pour ^{1}H et ^{13}C, respectivement) : indexation des protons et carbones correspondants et attribution des taches de corrélation.

III-2-3- RMN ^{13}C

La technique RMN ^{13}C a permis de compléter les résultats obtenus par la RMN 2D (HSQC), puisque cette dernière ne fait qu'attribuer les carbones liés à des protons. La zone des carbonyles non observée sur la carte 2D (Figure II-10), est représentée sur la figure ci- dessous (Figure II-11).

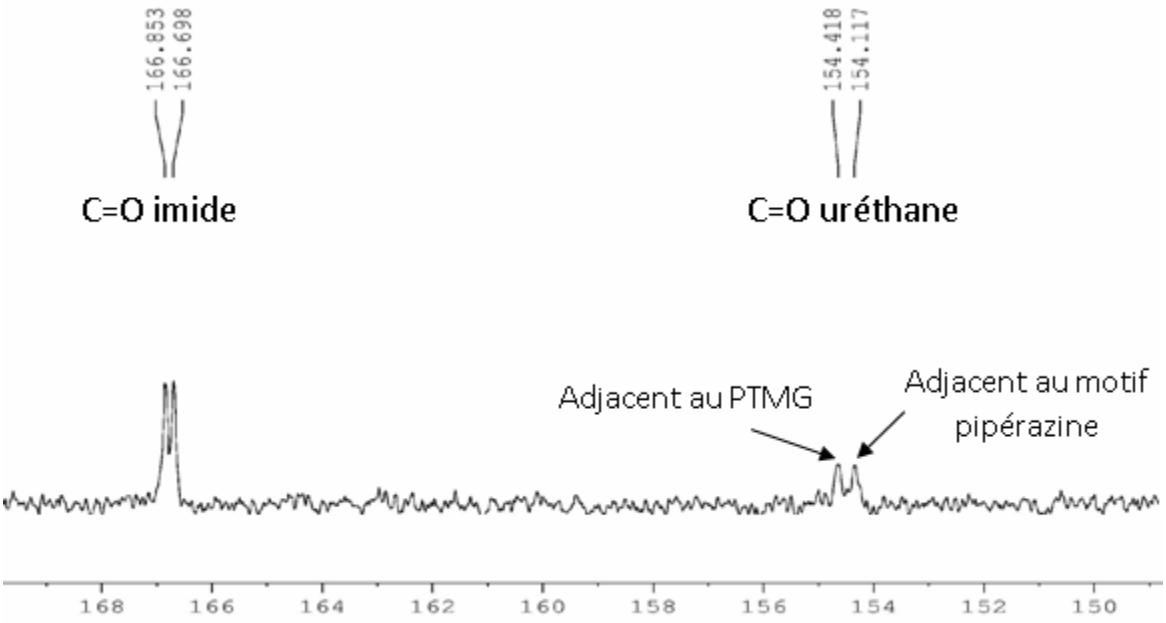


Figure II-11 : Spectre RMN ^{13}C du PUI/ Pipérazine-diol ($CDCl_3$, 75,5 MHz) : région de résonance des groupements carbonyles des fonctions uréthanes et imides

Sur le spectre, nous observons deux pics dédoublés qui correspondent à deux groupements carbonyles chimiquement différents :

- Le premier pic dédoublé entre 154,1 ppm et 154,4 ppm correspond aux groupements carbonyles des fonctions uréthanes. Cette position est en accord avec les valeurs observées pour des polyuréthanes et polyuréthaneimides (154 ppm [23], 153,5 [2, 8]). Le dédoublement de pics indique l'existence de deux carbonyles d'environnements chimiques différents, le premier (154,11 ppm) est celui du bloc rigide, adjacent à l'allongeur de chaînes. Le second pic est celui lié au PTMG du bloc souple (154,41 ppm), nous retrouvons uniquement cette position (non dédoublée) sur le spectre RMN ^{13}C dans le cas du PUI sans allongeur de chaînes, ce qui confirme bien notre hypothèse.

- Le deuxième doublet entre 166,7 ppm et 166,9 ppm correspond aux groupes carbonyles des fonctions imides. Cette position est bien dans la même fourchette que celle observée pour d'autres polyimides et polyuréthaneimides (165 ppm pour différents imides substitués [24] et 166 pour des polyuréthaneimides [2, 8]). La dissymétrie de l'environnement des groupes carbonyles, l'un en position méta et l'autre en positon para de la jonction hexafluoroisopropylidène, est à l'origine du dédoublement du pic.

Les résultats obtenus de RMN ^{13}C complètent les résultats des deux autres techniques RMN, et confirment bien l'exactitude des structures macromoléculaires de cette série de PUI. Nous avons pu confirmer la présence de la structure à blocs rigide/ souple par l'environnement différent des carbonyles des groupes uréthanes. D'autre part, l'absence de tout autre pic de résonance dans la région des carbonyles confirme à la fois la production unique de cycles imides lors de l'allongement de chaînes par le 6FDA et l'absence totale après cyclisation thermique d'acides amiques pouvant provenir de l'ouverture des cycles imides lors de la précipitation du polymère dans l'eau [2].

IV- Propriétés des polyuréthaneimides à base de 6FDA

L'application visée pour cette série de polyuréthaneimides contenant des sites amines tertiaires en tant que capteurs de gaz acides nécessite de caractériser certaines des propriétés de ces matériaux. Nous avons tout d'abord analysé le comportement de ces polymères en solution en étudiant leur solubilité et leur viscosité dans différents solvants. Ces deux propriétés sont en effet très importantes pour définir ultérieurement les conditions de dépôt des films lors de l'élaboration des micro-capteurs. L'analyse chromatographique par exclusion stérique (SEC) de ces matériaux PUI a également permis de déterminer la gamme de masses molaires moyennes en nombre et en masse (M_n et M_w) ainsi que l'indice de polymolécularité (I). Enfin, nous avons étudié la densité ainsi que le caractère filmogène de ces polymères qui sont également deux propriétés essentielles pour l'application visée.

IV-1- Propriétés en solution

IV-1-1- Solubilité

Nous avons étudié la solubilité des PUI dans des solvants de polarités différentes pour obtenir le maximum de renseignements. Le Tableau II-7 regroupe les résultats de tous les tests de solubilité effectués

	Solvant testé							
	Eau, éthanol		**$CHCl_3$**		**DMSO**		**DMF**	
Température (°C)	20	50	20	50	20	80	20	80
PUI/ sans allongeur de chaînes	-	-	+ +	+ +	+	+ +	+	+ +
PUI/ Met-pent-diol	-	-	+ +	+ +	+	+ +	+	+ +
PUI/ MDEA	-	-	+ +	+ +	+ +	+ +	+ +	+ +
PUI/ tBu-DEA	-	-	+ +	+ +	+ +	+ +	+ +	+ +
PUI/ Ph-DEA	-	-	+ +	+ +	+ +	+ +	+ +	+ +
PUI/ Pipérazine-diol	-	-	+	+ +	+ +	+ +	+ +	+ +

Tableau II-7 : Résultats des tests de solubilité des PUI à la concentration de 2% m/v. (-): insoluble,(+): peu soluble, (+ +) : soluble

De façon générale, tous ces polymères présentent des comportements voisins vis-à-vis des solvants utilisés. Ils sont solubles aussi bien dans les solvants aprotiques polaires (DMF) que dans les solvants organiques moins polaires ($CHCl_3$), ce qui est peu courant pour des polyimides et polyuréthaneimides. Il apparaît que leur bloc souple fortement flexible et leur bloc rigide en partie fluoré favorisent la solubilité de

ces PUI dans une large gamme de solvants différents [2, 8]. L'incorporation des sites amines tertiaires a un impact très positif sur la solubilité qui augmente dans la DMF et DMSO par rapport aux polymères sans site amine tertiaire. Cependant, le PUI obtenu à partir du 1,4-pipérazine diéthanol a montré une faible solubilité dans le chloroforme à basse température contrairement à tous les autres PUI comportant des sites amines tertiaires. Cela est probablement dû à la plus forte polarité de son bloc rigide qui comporte deux fois plus de sites basiques que les autres polymères apparentés.

En revanche, l'eau et l'éthanol sont des non-solvants pour tous les polymères obtenus, ce qui explique que nous ayons porté notre choix sur l'eau comme agent précipitant de tous les PUI, sans oublier les avantages liés à son faible coût et à sa non-toxicité.

IV-1-2- Viscosité en solution diluée

Le chloroforme étant un solvant particulièrement bien adapté pour le dépôt de films très minces par spin-coating qui sera réalisé lors de la fabrication des capteurs, l'étude de la viscosité de tous les polymères a été effectuée dans ce solvant avec des solutions très diluées en polymère (0,1% m/v). Les viscosités réduites ainsi obtenues sont donc très proches des viscosités intrinsèques ([η]).

Polymère	$\eta_{réd}^{*}$ **(dL/g)**
PUI/ sans allongeur de chaînes	1,49
PUI/ Met-pent-diol	0,77
PUI/ MDEA	0,77
PUI/ tBu-DEA	0,89
PUI/ Ph-DEA	0,89
PUI/ Pipérazine-diol	0,40

Tableau II-8 : Viscosités réduites de la série des PUI synthétisés
**Viscosité réduite mesurée dans le chloroforme ($C_{polymère}$ =1 mg/mL) à 25°C*

D'après le Tableau II-8, si nous écartons le cas du PUI sans allongeur de chaînes c'est-à-dire du seul polymère ne comportant pas de sites amines tertiaires, les viscosités des polymères comportant des sites amines tertiaires sont généralement voisines et varient entre environ 0,8 et 0,9 dL/g. Le polymère PUI/Pipérazine-diol présente cependant une viscosité réduite de moitié par rapport aux autres polymères comportant des sites amines tertiaires.

Ainsi, le PUI sans allongeur de chaînes est le seul polymère à présenter une viscosité réduite supérieure à 1. Dans ce polymère, la fraction massique en blocs souples est de 54 % et sa structure souple et flexible lui confère une bonne expansion dans le chloroforme qui est lui-même un bon solvant. Comme attendu, l'incorporation d'un allongeur de chaînes court s'accompagne d'une forte diminution (– 50%) de la viscosité. Cette diminution importante peut être expliquée par celle de la fraction massique en blocs souples qui n'est plus que d'environ 35 % pour les copolymères comportant des sites amines tertiaires. Dans tous ces copolymères, l'allongeur de chaînes court fait en effet partie des blocs rigides, ce qui conduit à une augmentation importante de la proportion des blocs rigides au détriment des blocs

souples, et donc à des volumes hydrodynamiques moindres pour des masses molaires équivalentes.

IV-1-3- Masses molaires moyennes en nombre et en masse

Pour déterminer les masses molaires moyennes en nombre et en masse des copolymères synthétisés, nous avons utilisé la technique d'analyse chromatographique par exclusion stérique (SEC). Le principe fondamental de cette technique repose sur la séparation des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. La détection des macromolécules fractionnées est effectuée par deux types de détecteurs : un détecteur de diffusion de la lumière MALLS (Multi-Angle Laser Light Scattering) qui conduit à des valeurs absolues des masses molaires, et un réfractomètre différentiel DR (Differential Refractometer) qui est un détecteur linéaire en concentration dans le domaine d'étude.

Les résultats précédemment obtenus dans les travaux d'Awkal et al. [8] indiquent que les PUI contenant des sites amines tertiaires ont tendance à s'agréger même dans des solvants très polaires, ce qui peut fausser les résultats finaux de leur analyse chromatographique. Pour limiter au maximum ces problèmes d'agrégation et obtenir des valeurs des masses moyennes caractéristiques des copolymères obtenus, l'analyse a donc été effectuée dans la DMF en présence du LiCl à 2% m/v. La Figure II-12 présente à titre d'exemple les signaux obtenus lors de la chromatographie par exclusion stérique double-détection du PUI/ Pipérazine-diol.

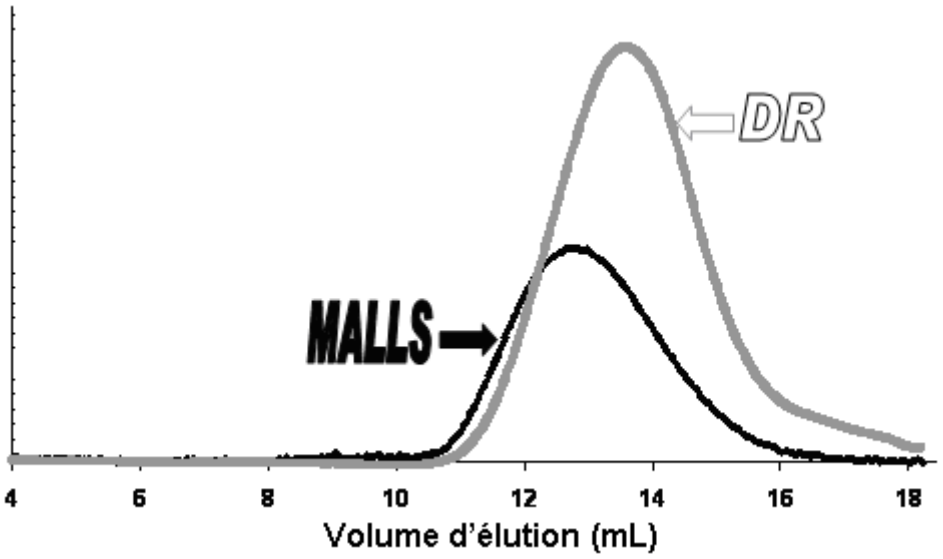


Figure II-12 : Analyse SEC de la distribution des masses molaires du PUI/ Pipérazine-diol par double détection : MALLS et DR

-Conditions : éluant DMF contenant 2% m/v du LiCl ; concentration des solutions 15 mg/ml ; température d'analyse 70°C.

L'analyse de tous les polymères synthétisés par CES a révélé les mêmes allures de chromatogrammes, ce qui montre le même type de distribution des masses molaires pour tous les polyuréthaneimides obtenus. Dans le Tableau II-9, nous récapitulons tous les résultats des masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en masse (M_w) ainsi que les indices de polymolécularité (I).

Polymère	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	I= M_w / M_n
PUI/ sans allongeur de chaînes	95 010	130 200	1,37
PUI/ Met-pent-diol	66 830	114 000	1,71
PUI/ MDEA	53 810	105 700	1,96
PUI/ tBu-DEA	65 970	129 200	1,96
PUI/ Ph-DEA	60 590	95 330	1,57
PUI/ Pipérazine-diol	41 270	53 430	1,30

Tableau II-9 : Résultats expérimentaux des masses molaires moyennes M_n et M_w ainsi que des indices de polymolécularité I de la série de PUI synthétisés, déterminés par SEC-MALLS.

Les masses molaires moyennes en masse obtenues sont supérieures à 100 000 g/mol, ce qui correspond à des valeurs élevées pour des polycondensats, sauf dans le cas du PUI/Pipérazine-diol pour lequel on obtient une masse molaire M_w diminuée de moitié. Par ailleurs, les résultats obtenus pour les masses molaires sont en bon accord avec ceux obtenus par viscosimétrie. On observe notamment que la plus faible masse molaire déterminée pour le PUI/Pipérazine-diol correspond également à la valeur la plus faible de la viscosité obtenue pour ce polymère. D'autre part, tous les polymères ont un indice de polymolécularité inférieur à deux, cette valeur représentant la limite théorique maximale pour une polymérisation par étapes [8].

IV-2- Propriétés à l'état solide

IV-2-1- Caractère filmogène

Selon la littérature [2, 5, 8], l'aptitude des copolymères à blocs de type PUI à former des films dépend de leur solubilité, de leur viscosité et du taux d'allongeur de chaînes incorporé. Ce dernier paramètre apparaît très important dans le cadre de l'application visée. Ainsi, pour obtenir des films aux bonnes propriétés mécaniques, il ne faut pas dépasser un taux limite d'incorporation de diols allongeurs de chaînes (égal à 0,7 équiv selon Awkal et al. pour des copolymères de type PUI/MDEA [2]). D'autre part, une très bonne solubilité et des valeurs élevées de viscosité s'accompagnent généralement de meilleures homogénéité et souplesse des films.

Pour la nouvelle série de polyuréthaneimides obtenus dans le cadre de cette thèse, si nous relions les résultats des caractérisations structurales à ceux des propriétés en solution, nous pouvons affirmer que les conditions précédentes sont respectées pour tous les polymères synthétisés excepté le polymère PUI/Pipérazine-diol pour lequel la viscosité apparaît a priori trop faible pour assurer un bon caractère filmogène (chapitre II, partie III-3-1 et III-2-2).

Fait marquant, les tests que nous avons réalisés en faisant des essais d'évaporation de solvant à partir de solutions de polymères dans le $CHCl_3$ sur des moules en téflon ont montré que tous les PUI synthétisés sans exception conduisent à des films minces. Ces films d'environ 30 micromètres d'épaisseur sont, d'un point de vue qualitatif, souples, résistants et bien homogènes. Ainsi, même le polymère PUI/Pipérazine-diol présente un très bon caractère filmogène. On ne connaît pas à l'heure les raisons exactes conduisant à un bon caractère filmogène pour un

polymère donné. Peut-être le caractère filmogène inattendu du PUI/Pipérazine-diol est-il cependant à mettre en rapport avec la présence de deux sites amines tertiaires par allongeur de chaînes ? Ces sites peuvent en effet conduire des interactions par liaisons H deux fois plus nombreuses que celles des autres copolymères de la même série dont l'allongeur de chaînes ne comporte qu'un site amine tertiaire.

IV-2-2- Masses volumiques déterminées par pycnométrie à gaz

Les masses volumiques des PUI sont des données nécessaires pour l'optimisation des films très minces qui seront obtenus dans la deuxième phase de ce projet lors de la réalisation des capteurs à gaz acides. Ces données renseignent également sur le volume libre et la cohésion des films obtenus.

Nous avons choisi de déterminer les masses volumiques de tous les polymères par pycnométrie à gaz. C'est une technique simple et intéressante car elle n'induit pas de modification du polymère analysé. La masse volumique a été mesurée sur des échantillons sous forme de films d'environ 30 micromètres d'épaisseur placés dans l'enceinte de pycnomètre à hélium à température ambiante. Tous les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous, l'erreur de mesure portant sur la troisième décimale dans chaque cas.

Polymère	Masse volumique (g/mL)
PUI/ Met-pent-diol	1,250
PUI/ MDEA	1,252
PUI/ tBu-DEA	1,244
PUI/ Ph-DEA	1,254
PUI/ Pipérazine-diol	1,254

Tableau II-10: Masses volumiques des PUI synthétisés.

Selon ces résultats, les masses volumiques des différents polyuréthaneimides varient peu et tous les polymères obtenus présentent une densité nettement supérieure à 1. Cela reste vrai même pour le PUI\Pipérazine-diol malgré son originalité par rapport aux autres polymères obtenus. Par ailleurs, la masse volumique (1,252 g/mL) du copolymère PUI\MDEA nouvellement synthétisé dans le cadre de cette thèse, est très voisine de celle déjà obtenue (1,250 g/mL) par Awkal et al. [2, 8] au cours de leurs travaux sur le même type de polyurethaneimide.

V- Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle famille de 5 polyuréthaneimides contenant un nombre contrôlé de sites amines tertiaires avec différentes structures. La voie de synthèse utilisée est une méthode originale, initialement développée au LCPM, qui permet d'obtenir ces matériaux polymères en seulement deux étapes.

Cette méthode s'est révélée bien adaptée à notre objectif car elle permet de faire varier facilement le nombre et la structure des sites amines tertiaires incorporés, par le biais de monomères allongeurs de chaînes fonctionnels. Le choix de ces monomères allongeurs de chaînes a été fait sur la base d'une étude bibliographique ayant révélé des structures d'amines tertiaires capables d'interagir très fortement avec le SO_2 dans des procédés d'absorption gaz/liquide. Un second critère a également été la disponibilité commerciale de ces monomères. Finalement, une nouvelle famille de PUIs a été obtenue avec des rendements ≥97%. Un polymère modèle, de structure très voisine mais ne comportant pas d'azote tertiaire, a également été obtenu avec un très bon rendement (98%) pour permettre des comparaisons ultérieures.

La caractérisation de ces matériaux avec différentes méthodes spectroscopiques complémentaires (IR, RMN 1D et 2D HSQC) a confirmé un bon contrôle de la structure de ces nouveaux polymères, du taux d'incorporation de chacun des monomères et du nombre de sites amines tertiaires incorporés.

L'application visée pour ces nouveaux polyuréthaneimides en tant que microcapteurs à gaz acides a ensuite nécessité de déterminer certaines de leurs propriétés en solution et à l'état solide.

Une étude de solubilité a montré que ces matériaux sont solubles dans une large gamme de solvants de polarités différentes. Ce comportement inhabituel pour des polyimides est expliqué par la présence d'un bloc souple polyéther fortement flexible et d'un bloc rigide en partie fluoré. D'autre part, l'incorporation des sites amines tertiaires s'accompagne généralement d'une meilleure solubilité des PUIs dans les solvants très polaires comme la DMF. En revanche, la présence de deux sites amines tertiaires par motif allongeur de chaînes dans le PUI /Pipérazine-diol augmente la polarité de ce polymère d'où sa plus faible solubilité dans les solvants moins polaires comme le chloroforme.

En solution, la structure à blocs ainsi que la présence des sites amines tertiaires influencent directement leur viscosité réduite, qui est un paramètre très important pour l'application visée. Dans le chloroforme, le PUI sans allongeur de chaînes a montré la plus grande viscosité réduite (supérieure à 1 dL/g) car sa fraction massique en blocs souples, mieux expansés en solution, est presque le double de celles des autres polymères étudiés qui contiennent un motif allongeur de chaînes. Ce motif augmente la fraction des blocs rigides, conduisant à des viscosités réduites plus faibles et généralement de l'ordre de 0,8 à 0,9 dL/g. La viscosité réduite la plus faible (0,4 dL/g) est finalement obtenue pour le PUI/Pipérazine diol probablement en raison de la moins bonne réactivité du monomère allongeur de chaînes

correspondant et de la plus grande cohésion des blocs rigides associés qui sont les seuls à comporter deux sites amines par motif allongeur de chaînes.

Une étude complémentaire par SEC-MALLS dans la DMF en présence du LiCl à 2% m/v a conduit à des résultats en bon accord avec ceux de l'étude viscosimétrique. Les masses molaires moyennes en masse sont généralement supérieures à 100 000 g/mol, ce qui correspond à des valeurs élevées pour ce type de polycondensats, exception faite du PUI/Pipérazine-diol qui conduit à une valeur diminuée de moitié.

Enfin, tous ces matériaux polymères présentent des masses volumiques très voisines qui sont nettement supérieures à 1, ainsi qu'un très bon caractère filmogène. Cette capacité à former des films fonctionnels constitue un atout important pour la réalisation de microcapteurs à gaz acide SO_2 qui fait l'objet du chapitre suivant.

Références bibliographiques

[1] 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.

[2] M. Awkal, A. Jonquières, R. Claiment, and P. Lochon, Poly(urethaneimides) (PUIs) containing tertiary amine groups as precursors for original PUI cationomers, *European Polymer Journal*, 42 (2006) 1313-1324.

[3] 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.

[4] M. Awkal, A. Jonquières, G. Creffier, R. Clement, and P. Lochon, New film-forming polyurethaneimide cationomers containing quaternary ammonium groups, *Macromolecules*, 37 (2004) 684-687.

[5] 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.

[6] A. Jonquières, D. Roizard, J. Cuny, and P. Lochon, Solubility and polarity parameters for assessing pervaporation and sorption properties. A critical comparison for ternary systems alcohol/ether/polyurethaneimide, *Journal of Membrane Science*, 121 (1996) 117-133.

[7] 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.

[8] M. Awkal, Nouvelles membranes polyurethaneimides cationomers à hautes performances pour la séparation de mélanges organiques par pervaporation*. 2005, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL)*.

[9] M. Van Dam, Absorption sélective du dioxyde de soufre par des solvants organique : étude des paramètres d'interaction, de solubilité et de cinétique. *1998, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL)*.

[10] M.H.H. Van Dam, A.S. Lamine, D. Roizard, P. Lochon, and C. Roizard, Selective Sulfur Dioxide Removal Using Organic Solvents, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) 4628-4637.

[11] R.A. Meyers, The polymerization of pyromellitic dianhydride with diphenylmethane diisocyanate, *Journal of Polymer Science, Part A-1*, 7 (1969) 2757-2762.

[12] L. Ötvös, J. Marton, and J. Meisel-Agoston, Investigation of the reaction between isocyanates and acid anhydrides with ^{14}C, *Tetrahedron Letters*, 2 (1960) 15-18.

[13] V. Gutmann and R. Schmid, Empirical approach to ligand effects on the kinetics of substitution and redox reactions, *Coordination Chemistry Reviews*, 12 (1974) 263-293.

[14] I. Persson, M. Sandström, and P.L. Goggin, On the coordinating properties of some solvents. A vibrational spectroscopic study of mercury(II) halides and antimony(V) chloride in solution; new concepts for Lewis basicity scales of solvents, *Inorganica Chimica Acta*, 129 (1987) 183-197.

[15] 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.

[16] M. Ilavsky, H.W. Ulmer, K. Te Nijenhuis, and W.J. Mijs, Network formation in polyurethanes based on triisocyanate and diethanolamine derivatives, *European Polymer Journal*, 37 (2001) 887-896.

[17] C.N. Rao, Chemical applications of infrared spectroscopy, 1st ed, Academic Press, New York, London, 1963, 683.

[18] G. Socrates, Infrared characteristic group frequencies, 1st ed, Wiley, Chichester, 1980, 153.
[19] S.-K. Wang and C.S.P. Sung, Spectroscopic characterization of model urea, urethane compound and diamine extender for polyurethane-urea, *Macromolecules*, 35 (2002) 877-882.
[20] J. De Abajo, S.G. Babe, and J. Fontan, Copolyanhydride-imides, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 19 (1971) 121-134.
[21] C.A. Pryde, IR studies of polyimides. I. Effects of chemical and physical changes during cure, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry Edition*, 27 (1989) 711-724.
[22] R.W. Snyder, B. Thomson, B. Bartges, D. Czerniawski, and P.C. Painter, FTIR studies of polyimides: Thermal curing, *Macromolecules*, 22 (1989) 4166-4172.
[23] X. Lu, Y. Wang, and X. Wu, Investigation of interaction of polyester-polyurethanes and their zwitterionomers by solid-state nuclear magnetic resonance, *Polymer*, 33 (1992) 958-962.
[24] D.M. White, T. Takekoshi, F.J. Williams, H.M. Relles, P.E. Donahue, H.J. Klopper, G.R. Loucks, J.S. Manello, R.O. Matthews, and R.W. Schluenz, Polyetherimides via nitro-displacement polymerization: Monomer synthesis and ^{13}C-NMR analysis of monomers and polymers, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 19 (1981) 1635-1658.

Chapitre III

Microcapteurs de gaz à base de polyuréthaneimides contenant des sites amines tertiaires

I- Introduction

Après avoir synthétisé et caractérisé une famille originale de polyuréthaneimides (PUIs) contenant des sites amines tertiaires de différentes structures, nous poursuivons la réalisation de notre objectif de thèse qui correspond à l'application de ces matériaux dans le domaine de la détection de gaz acides et, en particulier, à la réalisation de microcapteurs à onde acoustique de surface (Surface Acoustic Wave - SAW).

Dans une première partie bibliographique, nous découvrirons le monde des capteurs de gaz à travers une classification de ces systèmes selon leurs principes de fonctionnement et leur sensibilité. En nous basant sur leurs avantages et leurs inconvénients, nous présenterons les raisons de notre choix des microcapteurs à onde acoustique de surface dans le cadre de la détection du gaz acide à l'échelle de traces. A cette étape, nous focaliserons notre étude bibliographique sur les dispositifs SAW dont nous présenterons les caractéristiques et les propriétés, le principe de génération de l'onde acoustique ainsi que les différents types d'onde acoustique de surface utilisés dans ces capteurs de gaz. Le principe de détection dans ces systèmes sera également expliqué.

La quatrième partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation des dispositifs à onde acoustique de surface utilisés. Dans un premier temps, nous discuterons de l'onde acoustique de surface que nous avons choisie: l'onde de Love, son principe de génération, son caractère guidé ainsi que sa sensibilité afin de justifier notre choix. Ensuite, nous exposerons les propriétés de la structure IDT/substrat adoptée pour la génération de l'onde de Love et nous terminerons par un récapitulatif sur les résultats de caractérisation par spectroscopie Brillouin obtenus pour la famille de polyuréthaneimides, afin de confirmer la possibilité de les utiliser dans les deux structures de microcapteurs bicouche et tricouche.

La structure originale du microcapteur bicouche sera présentée en premier lieu. Dans une telle structure, la couche de PUI joue à la fois le rôle de couche guidante de l'onde et de couche sensible au gaz. Les résultats de modélisation théorique de la vitesse, la sensibilité à l'effet de dépôt de masse dans cette structure seront présentés, suivis par les résultats de la caractérisation expérimentale de la réponse fréquentielle et de la stabilité vis-à-vis de la température.

L'avant-dernière partie concernera la deuxième structure de microcapteurs, structure tricouche, développée dans le cadre de cette thèse. Ses caractéristiques basées sur l'utilisation d'une couche guidante d'oxyde de zinc (ZnO) et d'une couche de PUI en tant que couche sensible seront détaillées ainsi que les résultats de modélisation. Cette dernière a permis de déterminer les paramètres optimaux que nous avons utilisés pour élaborer la structure utilisée pour la détection du SO_2. Après la confirmation du bon fonctionnement du microcapteur sur la base des résultats de réponse fréquentielle et de stabilité vis-à-vis de la température, des tests sous SO_2 seront étudiés au cours de la dernière partie.

Finalement, nous analyserons la sensibilité au SO_2 de ces microcapteurs tricouches en fonction de la nature de la couche sensible de type PUI. D'abord, nous expliquerons le principe de mesure ainsi que les résultats fréquentiels de détection.

Après l'exploitation de ces résultats, nous nous attacherons à évaluer l'influence de la structure des sites amines tertiaires sur la sensibilité des microcapteurs vis-à-vis du SO_2.

II- Généralités sur les capteurs de gaz

Dans l'atmosphère, les oxydes de soufre dégagés en grande majorité par l'industrie, peuvent réagir avec l'eau conduisant à des acides sulfureux et sulfurique (Equation III-1) responsables des pluies acides. Une petite partie de ces gaz est libérée depuis toujours dans l'atmosphère par les volcans et l'activité des bactéries du sol. Cependant, l'utilisation massive des combustibles fossiles par l'homme a considérablement amplifié le phénomène. L'acidification de l'air par ces gaz hautement toxiques a un effet néfaste sur la santé humaine ainsi que sur l'environnement tel que la faune et la flore qui peuvent être affaiblis et moins résistants aux maladies et à toute circonstance rigoureuse.

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 \qquad \text{Equation III-1}$$

C'est pour cette raison que la nécessité de développer des systèmes de détection de gaz toxiques, et en particulier des gaz acides, ne cesse de croître depuis plusieurs années dans divers domaines tels que la surveillance de l'environnement, l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique, l'industrie automobile et électronique. D'autre part, le développement de nouveaux capteurs de gaz intervient dans le but de contourner les limites des techniques d'analyse et de détection classiques des gaz comme la chromatographie en phase gazeuse, la spectroscopie de masse, et l'absorption de lumière dans l'infrarouge (IR), dans le visible et dans l'ultraviolet (UV). Ces méthodes sont destinées essentiellement à l'analyse en laboratoire. Elles sont connues pour leur efficacité et leur sensibilité à détecter et analyser les gaz. Leur inconvénient majeur réside dans le fait que leurs appareils sont inadaptés dans certains cas, par exemple dans le cas d'une détection où l'on a besoin d'une indication directe sur un milieu de travail. Les techniques classiques ne peuvent pas accomplir cette tâche en raison de leur coût, de leur encombrement et de leur difficulté d'utilisation.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, des travaux de recherche sont effectués dans le cadre du développement de nouveaux capteurs de gaz capables de détecter, mesurer, et contrôler le niveau des polluants toxiques. Ces nouveaux systèmes sont définis généralement comme des composants dont au moins une des propriétés physiques change quand ils sont soumis à une perturbation extérieure, ici un changement d'environnement gazeux. La majorité des capteurs de gaz élaborés jusqu'à nos jours comportent deux éléments principaux : l'élément sensible sur lequel se déroule la réaction avec le gaz détecté et le transducteur qui permet la conversion du signal résultant de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal facilement mesurable [1].

Dans la littérature, nous avons pris note d'une multitude de nouveaux capteurs de gaz qui se différencient par leurs principes physiques de fonctionnement. Asch et Göpel dans leurs ouvrages [2, 3] ont fait une étude complète sur les différents types de capteurs de gaz les plus couramment utilisés. Les travaux de recherche effectués sur ces dispositifs ont été consacrés d'une part, à la miniaturisation de leur structure dans le but d'augmenter leur adaptation aux différents milieux d'application et de

réduire leur coût dans le cas d'une fabrication en masse; d'autre part, sur l'optimisation du fonctionnement d'un capteur de gaz dans l'objectif d'améliorer ses trois paramètres principaux : la stabilité, la sensibilité et la sélectivité, qualités requises d'un capteur de gaz performant.

Généralement, la classification des capteurs de gaz se fait selon leur principe de fonctionnement. Nous trouvons les capteurs électrochimiques, fabriqués à la base pour la détection de l'oxygène, qui ont ensuite été développés pour capter d'autres gaz comme le chlore et le dioxyde de soufre (Cl_2, SO_2). Leur principe repose sur les réactions d'oxydoréduction qui se produisent au moment de l'adsorption du gaz sur la cellule de mesure. Ces capteurs peuvent être utilisés en milieu liquide ou gazeux. Ils possèdent une bonne sélectivité mais leur inconvénient majeur est leur haute température de fonctionnement (à l'ordre de 500°C) et leur durée de vie limitée [4, 5].

La détection d'autres types de capteurs de gaz est basée sur la mesure de variation d'impédance [6-8], l'élément sensible dans ces systèmes est une couche mince d'oxyde métallique ou polymère conducteur. Le contact d'un gaz réducteur (donneur d'électrons) ou oxydant (accepteur d'électrons) provoque une variation superficielle de la conductivité de la couche sensible. Ce sont des dispositifs sensibles mais non sélectifs, ce qui explique la majorité des travaux de recherche portant sur ces types de capteurs pour améliorer leur sélectivité, en dopant la couche d'oxyde par des matériaux catalytiques comme le palladium (Pd), le cuivre (Cu), ou le nickel (Ni) [9-11]. Dans le même esprit, des capteurs de gaz à effet transistor, connus sous le nom *gaz-FET* (Gas Sensitive Field Effect Transistor), ont été développés. Ils sont munis d'un transistor à grille métallique sensible aux espèces analysées. L'absorption d'un gaz donneur ou accepteur d'électrons produit une modification du potentiel et de la conductance de la grille [12]. Ces capteurs peuvent détecter des gaz contenant de l'hydrogène comme des composés organiques volatils et le sulfure d'hydrogène (H_2S). Le Tableau III-1 récapitule les types de capteurs que nous venons de citer, ils présentent une sensibilité au gaz de l'ordre de dizaine, voire de centaine de parties par million (ppm).

D'autres capteurs de gaz ont été développés, ils ont une sensibilité encore meilleure que les capteurs que nous venons de présenter. Ils peuvent détecter les gaz à l'échelle de traces d'une concentration de l'ordre de partie par billion (ppb) (Tableau III-2). Le secret de leur forte sensibilité a pour origine des phénomènes physiques mis en jeu lors de leur fonctionnement. Il existe également les capteurs de gaz à fibre optique, leur principe de fonctionnement se base sur la modification de la propagation de la lumière. La fibre optique est couverte par une fine couche de matériau sensible au gaz, la propagation de la lumière confinée dans la fibre optique est modifiée par l'absorption du gaz dans la couche sensible. De cette façon, des capteurs ont été conçus pour détecter le méthane, l'hydrogène ou l'ammoniac [13, 14].

Type de capteurs	Principe	Sensibilité	Avantages	Inconvénients
Capteur électrochimique	Variation de la tension et du courant de la cellule de mesure après réaction d'oxydoréduction	ppm	-Bonne sélectivité -Reproductibilité -Miniaturisation	Température de fonctionnement très haute (T >500°C)
Capteurs à variation d'impédance	Variation de conductance ou de la résistance de la couche d'oxyde métallique ou du polymère conducteur	0,1-500 ppm	-Faible coût de fabrication -Température ambiante de fonctionnement pour le cas d'une couche sensible polymère	-Haute température de fonctionnement pour le cas d'une couche sensible de type oxyde métallique -Très sensible à l'humidité pour le cas d'une couche sensible polymère
Capteur de gaz FET	Variation du couplage de charges capacitives	ppm	Possibilité d'intégration	Fragilité de la grille

Tableau III-1 : Capteur de gaz à sensibilité de l'ordre de dizaine, voire centaine de parties par million (ppm)

Il existe aussi les capteurs de gaz à onde élastique bien connus pour leur forte sensibilité. Ce sont des dispositifs basés sur l'effet piézoélectrique pour générer une onde élastique.

Type de capteurs	Principe	Sensibilité	Avantages	Inconvénients
Capteur optique Spectroscopique infrarouge (IR) et ultraviolet (UV)	-Etude de fluorescence et luminescence. -Etude de spectre transmis de la lumière transmis des échantillons analysés	ppb	-Bonne sensibilité -Bonne stabilité	-Appareillage encombrant -Spectre doit être connu
Microcapteur à onde acoustique de volume (BAW) (Microbalance à quartz) Microcapteur à onde acoustique de surface (SAW)	Variation de la fréquence de résonance de l'onde générée par le dispositif	ppb	-Technologie maîtrisée - Bonne stabilité -Température de travail ambiante -Faible coût -Bonne sensibilité	-Sensibilité limitée due à la limitation de fréquence dans le cas des microbalances

Tableau III-2 : Capteur de gaz à sensibilité de l'ordre de traces : partie par billion (ppb) [24]

La détection de gaz est observée par la modification de la propagation de l'onde suite à la variation de son milieu de propagation. Ces capteurs se différencient par le

type d'onde générée, qui peut être une onde élastique de volume (BAW: Bulk Acoustic Wave) utilisée essentiellement dans les microbalances. Les électrodes sont donc placées de part et d'autre du matériau piézoélectrique. L'onde est émise entre les parties en regard des électrodes. Lorsque la fréquence du signal appliqué aux électrodes est proche de la fréquence de résonance, il s'établit une onde stationnaire entre les électrodes, et l'impédance du résonateur diminue brutalement car le coefficient de qualité est élevé [15].

Ces microcapteurs sont apparus au cours des travaux de Sauerbrey [15] qui a réussi à développer une microbalance à quartz capable de déterminer la masse d'un film mince de métal déposé sur le chemin de l'onde générée dans le quartz. Pour cela une équation a été mise en œuvre par l'auteur reliant la variation de la fréquence de résonance (Δf) de l'onde à la masse du film déposé par unité de surface (m_s) (Equation III-2). L'utilisation de ces microbalances en tant que capteurs de gaz a été faite pour la première fois par King [16], avec la détection de quelques composés organiques volatils. A ce stade, ces dispositifs ne sont pas sélectifs. De plus, ils ont montré une faiblesse au niveau de la détection car la sensibilité à l'effet de masse (S_m) est proportionnelle à la fréquence de résonance (f_0) du système (en intégrant l'Equation III-2 dans l'Equation III-3), qui est généralement faible (quelques dizaines de mégahertz). Des travaux ont été effectués sur ces dispositifs pour améliorer d'une part la détection du gaz, soit en diminuant l'épaisseur du quartz, ce qui engendre une augmentation de la fréquence de résonance [17], soit par l'utilisation d'autres matériaux piézoélectriques comme l'oxyde de zinc (ZnO) [18]. D'autre part, leur sélectivité est également améliorée par le dépôt de couches sensibles, sur le quartz, à base de polymères contenant des fonctions chimiques ou à empreintes moléculaires selon le type de gaz à détecter [19, 20]. Les microbalances sont basées principalement sur l'effet de dépôt de masse même si d'autres effets comme la variation des propriétés viscoélastiques de la couche sensible peuvent intervenir.

$$\Delta f = \left(f_d - f_0\right) = -\frac{2 \cdot f_0^2 \cdot \Delta m_s}{\rho_q \cdot v_q} \quad \text{Equation III-2}$$

Δf : variation de fréquence due à l'effet de masse.
f_0 : fréquence de résonance du système avant détection de gaz
f_d : fréquence de résonance du système à la détection du gaz
ρ_q : densité du quartz
v_q : vitesse de phase de l'onde de volume transverse du quartz
$\Delta m_s = \Delta m/A$: variation de masse par unité de surface « A ».

$$S_m = \frac{\Delta f}{f_0 \cdot \Delta m_s} \quad \text{Equation III-3}$$

S_m : sensibilité à l'effet de masse

Le deuxième type de capteurs de gaz à onde élastique est celui qui génère et utilise une onde acoustique de surface (SAW : Surface Acoustic Wave). Ils ont été développés à partir du principe de fonctionnement des microbalances à quartz. Dans ces dispositifs, la génération de l'onde se fait par l'intermédiaire de peignes interdigités (IDTs) déposés à la surface d'un substrat piézoélectrique. Selon le type de matériau piézoélectrique utilisé ainsi que la coupe cristallographique choisie différents types d'onde acoustique de surface peuvent donc être générés.

Ces microcapteurs sont apparus au cours des travaux de Woltjen et al. [21]. Ils montrent une forte sensibilité à la détection du gaz qui est à relier à la nature de l'onde de surface générée, à la fréquence de fonctionnement, etc. La littérature [22] souligne que ces capteurs manquent aussi de sélectivité vis-à-vis des gaz visés. Selon Cheeke [23], obtenir un capteur de gaz cent pour cent sélectif est irréaliste. Pour remédier à ce défaut, il s'agit de bien choisir la couche sensible qui doit avoir une bonne affinité envers les gaz analysés.

C'est dans ce contexte qu'a été posé mon sujet de thèse qui a pour but l'élaboration d'un microcapteur pour la détection sélective de gaz acides. Dans mes travaux, nous avons choisi les microcapteurs de gaz à ondes acoustiques de surface (SAW) car ils peuvent conduire à une très haute sensibilité, à l'échelle de traces (partie par billion (ppb)), ce qui est un avantage pour l'application visée. Ils présentent aussi l'avantage d'être fabriqués selon les procédés classiques de la microélectronique d'où un faible coût et la possibilité d'être produit à grande échelle.

III- Microcapteurs de gaz à onde acoustique de surface (SAW)

Comme nous l'avons indiqué précédemment, les microcapteurs de gaz à onde acoustique de surface ont fait leur apparition suite au développement des microbalances à quartz puisqu'ils se basent sur le même principe de génération de l'onde élastique : l'effet piézoélectrique. Le microcapteur de gaz est constitué d'un élément principal appelé « transducteur », qui est le générateur de l'onde acoustique de surface. Les travaux de recherche effectués sur les transducteurs [21, 25, 26] ont conduit à la découverte de différents types d'onde acoustique de surface générés par ces dispositifs, comme l'onde à polarisation elliptique (onde de Rayleigh) et celle à polarisation transverse horizontale (ondes de cisaillement, onde de Love) qu'on découvrira plus en détail par la suite dans ce chapitre. Cette découverte a permis l'utilisation de ces dispositifs en tant que microcapteurs dans des applications différentes : physique, chimique, biologique et dans tous les milieux : solide, liquide et gazeux.

Dans notre sujet de thèse, l'objectif principal est de concevoir un dispositif à onde acoustique de surface (SAW) pour la détection sélective de gaz acides comme le dioxyde de soufre (SO_2) à l'échelle de traces (partie par billion). Dans ce contexte, la plupart des travaux de recherche antérieurs ont porté sur la détection de dioxyde de carbone (CO_2) [27], nous les retrouvons par exemple dans les travaux suivants [28-30]. En revanche, très peu de travaux ont étudié la détection du SO_2. A notre connaissance, il s'agit de deux principaux travaux : Qin et al [31] qui ont développé un microcapteur utilisant l'onde de Rayleigh comme onde acoustique de surface et une couche sensible à base d'un complexe stable triéthanolamine/acide borique. L'autre travail est celui de Matsuguchi et al [32], mais dans ce cas, le capteur de SO_2 est une microbalance à quartz sur laquelle a été déposée une couche sensible à base d'un copolymère poly(styrène-co-chlorométhylstyrène). L'originalité de notre sujet de recherche est l'utilsation d'une nouvelle famille de polymères fonctionalisés. Le dispositif comporte d'une part, un transducteur qui peut générer l'onde acoustique de surface spécifique pour notre application en milieu gazeux, et d'autre part, une couche sensible à base d'une nouvelle famille de polyuréthaneimides contenant des sites basiques (présentés dans le chapitre précédent) pouvant interagir fortement avec les gaz acides et en particulier avec le SO_2.

Nous consacrons la partie de chapitre suivante aux caractéristiques des dispositifs SAW, nous détaillerons leurs composants, leur principe de fonctionnement ainsi que les ondes acoustiques de surface qu'ils peuvent générer.

III-1- Caractéristiques de dispositifs de microcapteurs de gaz à onde acoustique de surface

Les microcapteurs de gaz appartiennent à la famille des capteurs chimiques. Ils sont constitués d'un transducteur qui génère l'onde acoustique de surface et transforme la détection d'une espèce chimique par l'élément sensible en une grandeur mesurable qui est la fréquence. Généralement, le transducteur comporte un substrat piézoélectrique avec des électrodes interdigitées (Inter Digital Transducers - IDTs) afin de générer l'onde acoustique de surface (Figure III-1).

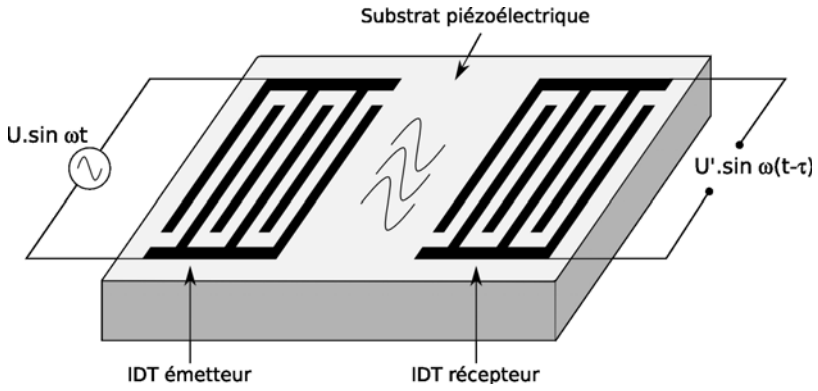


Figure III-1 : Schéma simplifié d'un transducteur. Electrodes interdigitées (IDTs) déposées à la surface d'un substrat piézoélectrique

Le substrat est à base de matériaux piézoélectriques comme le Quartz, le Dioxyde de Zinc (ZnO), le Niobate de lithium ($LiNbO_3$) et même des polymères comme le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) etc. Ce type de matériau possède des propriétés électroacoustiques permettant de transformer l'énergie électrique en énergie mécanique et réciproquement, avec un coefficient de conversion dépendant du facteur de couplage électroacoustique K^2 qui varie d'un matériau à l'autre. Pour un matériau donné, ce coefficient peut varier selon la coupe cristallographique. Le coefficient K^2, connu aussi sous le nom de coefficient de couplage électromécanique, toujours compris entre 0 et 1, traduit la capacité du matériau à convertir l'énergie mécanique en énergie électrique et inversement.

L'effet piézoélectrique a été suggéré théoriquement par Lipmann en 1880 [24]. Ce sont ensuite les frères Curie qui l'ont confirmé expérimentalement par l'observation et l'explication de ce phénomène sur une maille du cristal de Quartz naturelle. En effet, cette dernière est constituée d'atomes de silicium portant une charge électrique positive et d'atomes d'oxygène portant une charge électrique négative.

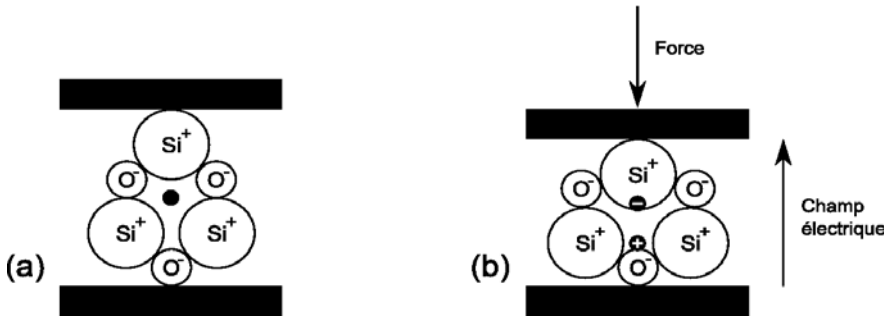
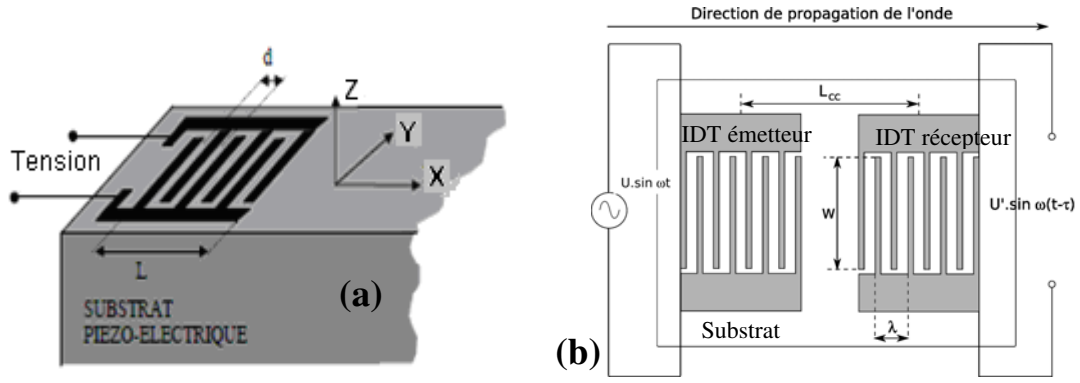


Figure III-2 : La piézoélectricité du quartz en état d'équilibre (a) et en état excité (b)

Comme le montre la Figure III-2, en absence de toute déformation, les barycentres des charges négatives et positives sont confondus (état (a) Figure III-2). Sous l'effet d'une contrainte mécanique (force de compression) ou électrique (application d'une différence de potentiel), les barycentres des charges négatives et positives sont écartés (état (b) Figure III-2). Selon le type de contrainte exercée, le quartz va réagir pour revenir à son état d'équilibre (barycentres confondus), soit par la transformation de la déformation mécanique en un courant électrique (effet piézoélectrique direct), ou inversement par la transformation de la contrainte électrique en une déformation mécanique de la maille (effet piézoélectrique inverse) qui va engendrer la création des ondes élastiques et en particulier les ondes acoustiques de surface [24].

Dans le cas des dispositifs à onde acoustique de surface, l'excitation du substrat piézoélectrique se fait par l'intermédiaire de deux électrodes parallèles (IDTs) coplanaires déposées sur leur surface (Figure III-1), qui constituent le transducteur. Une électrode est un ensemble de deux peignes interdigités. Il caractérise la longueur d'onde « λ » du dispositif qui correspond à la distance entre deux doigts d'un même peigne (Figure III-3 (b)). Le choix des caractéristiques des électrodes telles que le nombre des doigts, la distance qui les sépare, le taux de recouvrement ainsi que leur orientation par rapport au système d'axe du substrat (X,Y,Z) (Figure III-3 (a)), vont déterminer les caractéristiques (fréquence et direction de propagation) de l'onde acoustique de surface générée. Lorsque l'on applique une tension alternative au niveau de l'électrode (IDT) d'entrée (émetteur), on induit une alternance de compressions et d'expansions se propageant le long du substrat sous forme d'une onde acoustique de surface avec une vitesse V et une fréquence de résonance f_0. L'onde ainsi générée peut être convertie de nouveau sous forme de signal électrique par l'électrode réceptrice, grâce à la réciprocité du phénomène piézoélectrique. Le signal récupéré est différent de celui d'entrée car l'onde, au cours de sa propagation dans le substrat, subit des phénomènes de retard (τ) et d'atténuation d'où l'appellation de ce système de génération-réception « ligne à retard ».



W : ouverture

λ : longueur d'onde

V : vitesse de propagation de l'onde

f_0 : fréquence de résonance de l'onde $f_0 = \frac{V}{\lambda}$

Lcc : distance centre à centre

τ : retard dû à l'atténuation $\tau = \frac{L_{CC}}{V}$

Figure III-3 : Principe de fonctionnement et caractéristiques d'un dispositif à onde acoustique de surface

Les caractéristiques de l'onde acoustique de surface générée, telles que sa vitesse, sa fréquence et sa sensibilité, dépendent fortement des propriétés physiques du substrat piézoélectrique. Selon le domaine d'application du microcapteur, le choix des matériaux constituant le dispositif doit être bien étudié afin d'obtenir une onde stable dans le temps et qui ne doit être perturbée que par certains paramètres de l'application visée. Dans un premier temps, il s'agit de connaître les propriétés et les caractéristiques de matériaux qui peuvent affecter la propagation de l'onde telles que les propriétés cristallographiques : groupe de symétrie, coupe cristallographique, les propriétés piézoélectriques par l'étude de coefficient de couplage électroacoustique (K^2), et celui de stabilité de la fréquence en fonction de la température traduite par le coefficient TCF (Temperature Coefficient of Frequency) (Equation III-4) qui définit la sensibilité du matériau à la variation de température. En effet, lorsqu'un dispositif SAW est soumis à une augmentation de température, le matériau du substrat se dilate et la propagation de l'onde s'en trouve perturbée. Dans le cas d'un microcapteur de gaz, le coefficient TCF doit idéalement être le plus faible possible (proche de zéro) pour s'assurer que la perturbation de l'onde acoustique de surface est due majoritairement à la détection de gaz étudié.

$$TCF = \frac{1}{f}\frac{\Delta f}{\Delta T} \qquad \text{Equation III-4}$$

avec :

f : la fréquence

Δf : la variation de fréquence pour une variation de température donnée

ΔT : la variation de température

Les propriétés mécaniques des substrats piézoélectriques déterminent en partie la nature et les caractéristiques de l'onde acoustique de surface. Comme indiqué précédemment, cette dernière résulte du déplacement des particules suite à la contraction et à la déformation du substrat sous la contrainte de la tension alternative appliquée. Pour comprendre les phénomènes que subit le substrat, des études ont été effectuées, basées à la fois sur l'analyse tensorielle de la contrainte et la

déformation d'un solide piézoélectrique par l'application de la loi de Hooke, et sur des méthodes théoriques de modélisation de la propagation des ondes acoustiques proposées par Campbell et Jones [33]. Au sein de l'Institut Jean Lamour, ces méthodes ont été mises en place au cours des travaux de thèse Messieurs A. Talbi, M. Elhakiki et P. Nicolay [34, 35]. Les auteurs ont ainsi développé des programmes pour résoudre les équations mathématiques complexes de la vitesse de propagation des ondes élastiques dans des matériaux piézoélectriques ou non. Cette méthode prend en compte un ensemble de paramètres physiques intrinsèques du matériau comme sa rigidité, permittivité et densité, et les conditions aux limites. Ces programmes de calcul permettent a priori de définir le choix du substrat du dispositif qui répond au mieux aux caractéristiques de l'application visée.

Pour pouvoir résoudre les équations de propagation des ondes, il faut tout d'abord comprendre quelques notions fondamentales relatives aux ondes acoustiques ainsi que les propriétés mécaniques des matériaux piézoélectriques. Il existe différents types d'ondes acoustiques qui se propagent de manière différente, mais selon les auteurs, l'origine de leur propagation résulte de la combinaison de deux types de polarisation:

-les ondes longitudinales issues de déplacements dans la direction de propagation,

-les ondes transversales issues de déplacements perpendiculaires à la direction de propagation.

L'étude des propriétés des matériaux piézoélectriques est basée sur l'analyse tensorielle. Selon W. Voigt [24], chaque matériau est caractérisé par ses paramètres physiques décrits sous forme de tenseur, qui est une matrice à différents rangs. Le matériau piézoélectrique est caractérisé par un tenseur de rigidité [c], de piézoélectricité [e] et de permittivité [ε]. Il existe aussi des tenseurs qui décrivent le comportement du solide lorsqu'il subit des déformations sous une contrainte, généralement ce sont des matrices de rang deux (tenseurs qui se réduisent à une écriture matricielle en fonction de certaines symétries), par exemple la matrice des déformations (S_{ij}) et celle des contraintes (T_{ij}). Le comportement et la propagation des ondes élastiques acoustiques dans un matériau peuvent être décrits par des relations entre ces différents tenseurs (*Cf.* Annexe 2).

Dans nos travaux, nous nous intéressons particulièrement aux ondes acoustiques de surface, que nous décourirons dans ce qui suit.

III-2- Classes et caractéristiques des ondes acoustiques de surface

Dans la littérature, depuis la découverte des microbalances de Sauerbrey en 1959, suivie par la naissance des électrodes interdigitées (IDT) déposées sur un substrat piézoélectrique par White et Voltmer en 1965 [37], le domaine des capteurs à onde acoustique de surface n'a cessé de se développer. Divers types d'ondes acoustiques de surface ont été identifiés, caractérisés et étudiés afin de pouvoir les utiliser dans différentes applications. La caractérisation des ondes acoustiques de surface passe par l'étude de la polarisation, de la vitesse de phase dans le matériau. Dans ce contexte, des méthodes théoriques de calcul et d'optimisation des propriétés de l'onde ont été développées, appuyées par des résultats expérimentaux que nous trouvons regroupés dans l'étude de Cheeke et Wang [23] et dans l'ouvrage d'Auld

[25]. De façon générale, deux principaux types d'onde acoustique de surface ont été exclusivement utilisés dans les microcapteurs chimiques et, en particulier dans les microcapteurs de gaz. Ces ondes peuvent êtres répertoriées selon leur mode de propagation exprimé par leur polarisation: polarisation elliptique (onde de Rayleigh) et polarisation transverse horizontale (ex : onde de Love, SHAPM).

Onde de Rayleigh – Polarisation elliptique : Cette onde a été découverte en 1887 par Lord Rayleigh. Dans les dispositifs SAW, l'onde générée par les transducteurs se propage en surface du substrat. Son énergie est confinée sur une épaisseur équivalente d'environ une longueur d'onde sous la surface (Figure III-4).

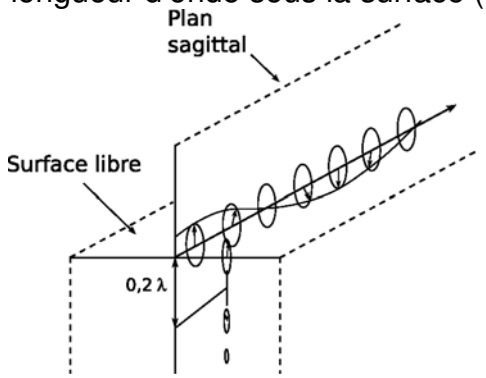


Figure III-4 : Modèle de propagation d'une onde de Rayleigh d'après [36]

Nous pouvons trouver dans l'étude de Cheeke et Wang de nombreux travaux théoriques concernant la modélisation de tels dispositifs ainsi que leurs domaines d'application [23]. Les premières applications de cette onde dans le domaine des capteurs de gaz ont été décrites par Wohltjen et al. [21]. Dans ces travaux, les auteurs ont utilisé un dispositif SAW qui contient un film mince d'épaisseur inférieure à 1% de la longueur d'onde du dispositif. L'étude de la perturbation de l'onde due à l'effet de masse du film déposé a été développée par Auld et al.[25]. L'exploitation des résultats de ce capteur de gaz se base sur des équations qui relient la variation de fréquence de l'onde à l'effet de dépôt de masse sur le film mince (*cf*. Equation III-2). Selon les auteurs, l'utilisation de cette onde rend la sensibilité du capteur meilleure puisque son énergie est confinée à la surface, ainsi la stabilité et la simplicité d'utilisation du dispositif est également conservée.

Néanmoins, l'onde de Rayleigh présente des limites étant donné l'impossibilité de l'utiliser dans certaines conditions comme en milieu liquide. En effet, l'onde possède une composante transverse verticale qui peut être très fortement atténuée dans des milieux spécifiques, pouvant même conduire à sa disparition. Cet inconvénient explique l'utilisation majoritaire de cette onde au cours de ces dernières décennies dans les capteurs de température et de pression, et laisse place à de nouvelles ondes acoustiques de surface possédant seulement une polarisation transverse horizontale.

Polarisation transverse horizontale : Ces ondes sont caractérisées par leur déplacement transverse par rapport à leur direction de propagation mais dans un plan horizontal uniquement (Figure III-5). Les études menées sur ces ondes visent à contourner l'inconvénient de l'onde de Rayleigh et à développer de nouveaux capteurs pouvant être utilisés dans tous les milieux (solide, liquide et gazeux).

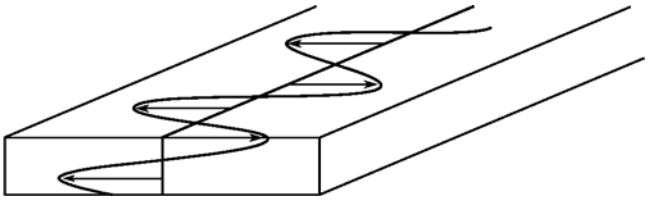


Figure III-5 : Propagation d'une onde de polarisation transverse horizontale (TH)

Il existe différentes ondes à polarisation transverse horizontale générées selon la nature des substrats utilisés. Nous trouvons les ondes de Bleustein Gulayev générées dans des substrats semi-infinis. Elles ont été très peu utilisées car leur polarisation transverse n'est pas bien confinée en surface du substrat, ce qui affecte leur sensibilité [38]. Dans la même catégorie mais avec une meilleure sensibilité, il existe les ondes de plaques transverses horizontales connues aussi sous le nom SH-APM (Shear Horizontal Acoustic Plate Mode), qui sont exclusivement utilisées dans les biocapteurs en milieu liquide [39]. Leur énergie est confinée dans l'épaisseur du matériau. Plus l'épaisseur de la couche guidante sera mince, plus l'énergi y sera confinée.

Dans une structure multicouche, une troisième catégorie d'onde peut être générée. Il s'agit de l'onde de Love. C'est une onde guidée de cisaillement horizontal transverse, qui se propage dans une couche mince, appelée aussi couche guidante, rigidement liée à un substrat semi-fini piézoélectrique. Cette onde possède une énergie de polarisation parfaitement confinée à la surface de la couche guidante, ce qui lui confère une forte sensibilité à toute perturbation surfacique. Cet avantage explique le choix accordé à cette onde par les chercheurs spécialistes des microcapteurs SAW. Jusqu'à nos jours, l'onde de Love a été majoritairement utilisée pour la détection des espèces biologiques ou la caractérisation des milieux liquides (viscosité), et cela exclusivement dans les biocapteurs [40-42]. Malgré ses avantages spécifiques, très peu de travaux ont tiré partie de cette onde dans le domaine des microcapteurs de gaz, si l'on écarte les travaux effectués au sein de notre laboratoire au cours de la thèse de F. Moréira [24]. Nous pouvons citer les travaux de Jakoby et al qui développent un capteur de gaz à base d'une couche sensible à empreintes moléculaires [43], ceux de Zimmerman [44] où est développé un nouveau microcapteur SAW utilisant l'onde de Love et comportant une couche guidante à base d'oxyde de silicium (SiO_2) pour la détection de quelques vapeurs organiques. Dans le même contexte, nous indiquerons également les travaux de Zadeh [45], Yantchev [46], Ippolito [47] et récemment les travaux de Wen et al. [48] où les auteurs se sont inspirés du modèle du dispositif SAW de Zimmerman pour développer un microcapteur de CO_2 comportant du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) comme couche guidante et qui fonctionne sans fil (wireless). Etant donné les avantages que présente l'onde de Love au niveau de la stabilité et de la sensibilité, malgré le faible nombre d'utilisations dans la détection de gaz, nous avons choisi l'onde de Love comme onde caractéristique de nos microcapteurs de gaz acide. Une partie complète dans ce chapitre (*cf.* partie IV) détaillera ainsi les caractéristiques et les conditions de génération de l'onde de Love.

IV- Principe de détection des microcapteurs de gaz à onde acoustique de surface

Après avoir présenté le principe de fonctionnement du dispositif à onde acoustique de surface, nous nous intéresserons dans cette partie aux principes de détection dans les microcapteurs de gaz et particulièrement à ceux basés sur l'utilisation d'une onde de Love.

La détection des gaz se fait par l'intermédiaire de la couche sensible déposée sur la surface du dispositif à onde acoustique de surface. Cette couche sensible préalablement choisie/développée, déposée sur le chemin de l'onde, doit posséder une bonne affinité vis-à-vis du gaz analysé pour assurer une bonne sensibilité. La définition générale du principe de détection dans les microcapteurs SAW est basée sur la variation de propagation de l'onde, par la modification de sa vitesse et sa fréquence de résonance (f_0), suite au changement subi par la couche sensible en présence des espèces analysées. Dans le cas des microcapteurs SAW de gaz, l'énergie de l'onde acoustique est bien confinée à la surface du dispositif, elle est donc sensible à tout phénomène d'adsorption et/ou absorption de gaz par la couche sensible (Figure III-6). La variation de propagation de l'onde est ainsi traduite, directement par le dispositif SAW, par la variation de sa fréquence et de son amplitude. Plus cette variation est grande, plus le capteur est sensible au gaz.

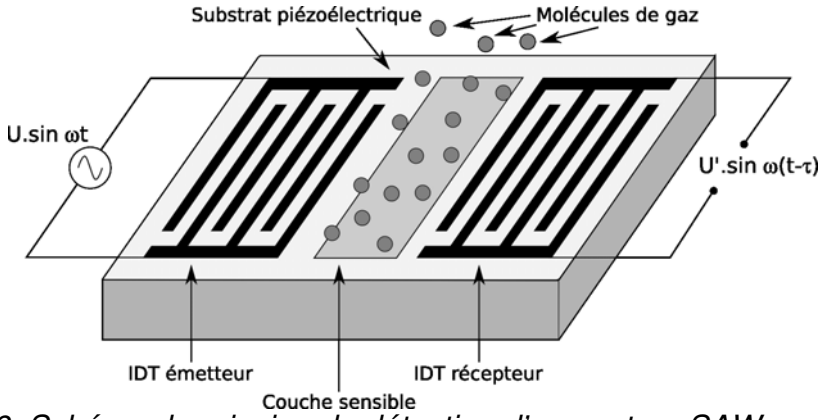


Figure III-6: Schéma de principe de détection d'un capteur SAW contenant une couche sensible

Dans ce qui précède, nous avons démontré que la propagation de l'onde acoustique de surface dépend des paramètres intrinsèques des matériaux qui constituent le dispositif SAW comme la coupe cristallographique du substrat piézoélectrique, la masse volumique, l'élasticité, la viscosité, et dans le cas des ondes guidées (ondes transverses horizontales) de l'épaisseur de la couche guidante. La variation de ces paramètres perturbe l'onde en changeant ses caractéristiques telles que sa vitesse et son amplitude de propagation. Etant donné que la détection des gaz se fait par la couche sensible, l'étude de l'influence de dépôt de cette couche sur la propagation de l'onde est extrêmement importante afin de bien distinguer par la suite la modification due à la détection de gaz.

Dans la littérature, la sensibilité de l'onde acoustique de surface à un dépôt, une absorption ou adsorption au niveau de la couche sensible sur son chemin de propagation est connue sous le nom de « sensibilité à l'effet de masse ». Ce paramètre caractérise en grande partie la sensibilité du microcapteur et peut juger de son efficacité à la détection de toute perturbation due à la présence de gaz.

Dans ce contexte, nous nous intéresserons aux travaux effectués sur les dispositifs multicouches à onde transverse horizontale. De façon générale, les études effectuées ont cherché à calculer la sensibilité à l'effet de dépôt de masse pour différentes structures et à déterminer les paramètres qui peuvent l'influencer afin de pouvoir les optimiser. Auld, dans son ouvrage [25], a offert une base permettant de modéliser la sensibilité à l'effet de masse des dispositifs à onde de Love après résolution de sa propagation et l'obtention de l'équation de dispersion de vitesse dans un système substrat/couche guidante. D'autres équipes se sont appuyées sur ces résultats théoriques pour les comparer à leurs résultats expérimentaux, nous citerons ceux de Gizeli [26] qui a obtenu une concordance satisfaisante entre les résultats théoriques des perturbations et ceux d'expériences des dispositifs composés de substrat de quartz et d'une couche guidante de PMMA et d'un film mince de Langmuir-Blodgett. L'auteur a conclu que la sensibilité au dépôt de masse dépend uniquement des paramètres du système substrat/couche guidante, l'effet des propriétés élastiques de la couche sensible étant alors négligeable. Du et al. [49], de son côté, a confirmé les résultats de Gizeli et prouve par son système, comportant le quartz comme substrat et le SiO_2 comme couche guidante, qu'il existe une épaisseur de couche guidante optimale pour laquelle la sensibilité à l'effet de masse du microcapteur est maximale. Mc Hale et al [50] ont mené également des travaux sur la modélisation de la sensibilité de l'effet de masse dans les dispositifs à onde transverse horizontale. Une étude complète effectuée par C. Zimmerman au cours de ses travaux de thèse sur des dispositifs à onde de Love, a montré que la sensibilité à l'effet de dépôt de masse dépend de la coupe cristallographique de quartz (substrat), de l'épaisseur de la couche guidante ainsi que de la longueur d'onde du dispositif [51]. Les modélisations effectuées lui ont permis de choisir les différents composants de la structure à onde de Love afin d'avoir une sensibilité à l'effet de dépôt de masse optimale.

A partir des exemples des travaux cités, nous pouvons donc dire que pour obtenir un microcapteur à onde acoustique de surface performant à la détection de gaz, il doit posséder une bonne sensibilité à l'effet de dépôt de masse. De plus, pour atteindre ce but, une étude complète sur le dispositif de génération de l'onde (substrat/couche guidante) est primordiale afin de choisir leurs paramètres optimaux.

Le choix de la couche sensible est également très important car c'est à travers elle que s'effectue la détection du gaz analysé. Comme nous l'avons indiqué dans la partie précédente, notre couche sensible sera à base d'un copolymère préalablement synthétisé pour l'application visée. Nous nous intéresserons donc principalement aux travaux réalisés dans le même contexte. Pour expliquer la détection de gaz par la couche sensible, la plupart des travaux sur les microcapteurs de gaz se sont intéressés à la variation de l'effet de masse traduite par le changement de densité suite à l'adsorption ou/et l'absorption de molécules de gaz sur ou dans la couche sensible. D'autres travaux ont utilisé des méthodes empiriques pour expliquer le mécanisme d'interaction couche sensible /composé gazeux. Parmi

ces modèles, nous citons « la Relation Linéaire de l'Energie de Solvatation » connue sous l'abréviation (LSER) basée sur le principe du coefficient de partage « K » d'un soluté (molécule à détecter) entre la phase stationnaire (polymère) et la phase gazeuse. C'est une méthode développée par M.H. Abraham et al.[52] qui permet de relier le coefficient K aux caractéristiques physicochimiques du composé gazeux (analyte/soluté) et du polymère (milieu solvant). Dans cette approche thermodynamique, une expression de l'enthalpie libre de dissolution de l'analyte (soluté) dans le polymère (phase stationnaire, solvant) permet d'obtenir K en fonction des différents types d'interactions soluté / phase stationnaire.

Dans le cadre de notre thèse, la couche sensible est à base de polyuréthaneimide contenant des sites amines tertiaires connus pour leurs très fortes interactions avec le dioxyde de soufre qui est le gaz acide à détecter. L'interaction avec ce gaz se fait principalement par la réaction irréversible acide/base entre le gaz acide (SO_2) et les sites basiques (amines tertiaires) qui entraîne la formation d'un complexe stable [53]. Cette réaction va engendrer non seulement une modification de la densité du polymère mais aussi des modifications de ses propriétés physicochimiques. Comme nous le verrons dans la dernière partie de ce chapitre, tous ces phénomènes contribuent à augmenter fortement la sensibilité du microcapteur à la présence du gaz, comparativement au même dispositif sans couche sensible polymère.

V- Caractéristiques générales du microcapteur de gaz utilisé

Nous avons présenté dans les parties précédentes le dispositif SAW, son principe de fonctionnement ainsi que ses paramètres caractéristiques. Nous avons également abordé le principe de détection dans ces systèmes et l'importance de bien choisir les paramètres du dispositif ainsi que la couche sensible qui doit posséder de bonnes affinités vis-à-vis du gaz analysé.

L'aspect pluridisciplinaire de notre thèse, traduit par la contribution de deux laboratoires de spécialités différentes, nous a amené à bénéficier de l'expérience du groupe 105 du département Physique de la Matière et des Matériaux (P2M) de l'Institut Jean Lamour, dans le domaine des dispositifs à ondes acoustiques de surfaces et en particulier des travaux effectués dans le cadre de la thèse de F. Moreira portant sur les microcapteurs de gaz à onde de Love [24]. Pour élaborer nos dispositifs, nous avons tiré partie des résultats expérimentaux et des développements théoriques d'optimisation de cette thèse afin de développer notre structure à onde de Love afin qu'elle convienne à une couche sensible de type polyuréthaneimide et à l'application de la détection de gaz acide à l'échelle de traces.

Dans cette partie, nous présenterons la structure de nos microcapteurs de gaz pour la détection du SO_2. Dans un premier temps, nous exposerons les propriétés de l'onde de Love et leur intérêt dans le cadre de cette application. Ensuite, nous détaillerons les caractéristiques de la structure substrat/IDTs, et celles de la couche sensible. Enfin un récapitulatif portera sur la structure multicouche finale de nos microcapteurs de gaz.

V-1- Choix de l'onde de Love comme onde acoustique de surface pour nos microcapteurs

Comme nous venons de le mentionner, l'onde acoustique de surface choisie pour nos microcapteurs est l'onde de Love. C'est une onde guidée qui se propage dans une structure multicouche substrat/couche guidante selon un déplacement transverse par rapport à sa direction de propagation mais dans un plan horizontal uniquement. Elle présente donc une seule composante horizontale transverse avec une énergie de polarisation parfaitement confinée à la surface de la couche guidante, ce qui lui offre la possibilité de se propager dans les milieux solide, liquide, et gazeux et une forte sensibilité à toute perturbation surfacique. Ces avantages expliquent son utilisation en milieu liquide que ce soit pour la caractérisation (viscosité) ou la détection des espèces chimiques (biocapteurs) et en milieu gazeux pour la détection de gaz. Tous les travaux utilisant l'onde de Love [40-48] ont montré, selon les dispositifs utilisés, la sensibilité à la détection accrue de ces systèmes par rapport à d'autres systèmes utilisant d'autres ondes acoustiques de surface (onde Rayleigh) ou des ondes de volume. Nous citerons comme exemple les résultats de Jakoby qui a obtenu une variation de fréquence de l'onde de Love de 18 KHz, à l'introduction du gaz à base de 2-méthoxy-3-méthyl pyrazine (MMP), alors qu'avec un dispositif à onde de volume comportant la même couche sensible, la variation n'est que de 200 Hz [43]. Nous utiliserons l'onde de Love pour assurer une forte sensibilité à nos microcapteurs puisque nous visons la détection des gaz acides à l'échelle de traces.

Pour générer l'onde de Love, deux conditions primordiales sont nécessaires. Tout d'abord, il faut vérifier l'existence d'une onde transverse générée par le dispositif substrat/IDT utilisé. Ensuite, pour que cette onde se propage dans la couche guidante, il faut que sa vitesse de volume transverse horizontale dans cette dernière soit inférieure à celle dans le substrat. Dans ce contexte, différents matériaux, substrat et couche guidante, ont été utilisés dans la littérature afin de trouver des structures multicouches capables de générer une onde de Love. En ce qui concerne les dispositifs à onde de Love utilisés dans le microcapteur de gaz, des substrats piézoélectriques à base de quartz avec leurs différentes coupes cristallographiques (AT, ST), ont été couplés à différentes couches guidantes comme l'oxyde de silicium (SiO_2) [44], l'oxyde de Zinc (ZnO) [45, 47, 54], et le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) [48]. De plus, pour chaque système substrat/couche guidante étudié, les auteurs ont déterminé les paramètres optimaux d'une part, du substrat (sa coupe cristallographique) et d'autre part de l'épaisseur de la couche guidante.

Concernant les microcapteurs de gaz développés dans cette thèse, nous avons finalement développé deux types de dispositifs à onde de Love. Le premier type de microcapteur est constitué d'une structure bicouche comportant un substrat piézoélectrique à base de quartz en coupe ST sur lequel nous avons déposé une couche guidante de polyuréthaneimide, qui joue en même temps le rôle de couche sensible au gaz. Afin d'optimiser les paramètres de ce système, nous nous sommes inspirés de la méthode de modélisation de Zimmerman [51] pour avoir une idée sur la variation de vitesse de l'onde et sur sa sensibilité à l'effet de dépôt de masse en fonction de l'épaisseur normalisée (kh) de la couche guidante. Le deuxième type de microcapteur est constitué d'une structure tri-couche qui comporte le même substrat piézoélectrique que le premier, sur lequel nous déposons une couche guidante à base de ZnO et par la suite une troisième couche sensible au gaz acide à base de

polyuréthaneimide. Le développement de ce dispositif est inspiré des travaux de Moreira effectués au sein du laboratoire de l'Institut Jean Lamour [24]. Nous nous intéressons tout d'abord à la structure du générateur de l'onde transverse substrat/IDTs que nous allons adopter dans les deux types de microcapteurs.

V-2- Propriétés de la structure substrat / IDTs adoptée

L'une des conditions principales pour générer l'onde de Love est l'existence d'une onde transverse générée tout d'abord dans le substrat piézoélectrique. Nous avons choisi comme substrat piézoélectrique le Quartz en coupe cristallographique ST c'est-à-dire selon l'axe cristallographique X. Le choix de ce matériau est basé sur le fait qu'il est largement utilisé dans les microcapteurs SAW et en particulier ceux de gaz car ses propriétés électroacoustiques (coefficient K^2, vitesse de propagation de l'onde) et physiques (propriétés élastiques, thermiques TCF) sont bien connues et que son coût est faible par rapport à d'autres matériaux piézoélectriques. Le substrat de Quartz présente un repère géométrique de trois axes (X,Y,Z), dont l'axe « X» est parallèle au méplat (Figure III-7).

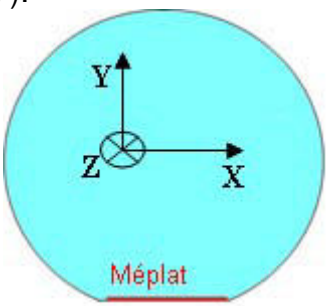


Figure III-7 : Schéma simplifié en vue de dessus d'un échantillon de Quartz-ST avec la présentation de son repère géométrique (X Y Z) avec « X » parallèle au méplat

Selon le principe de fonctionnement des dispositifs à onde acoustique de surface, la génération de l'onde se fait à travers les électrodes interdigitées (IDTs). Les IDTs sont généralement à base d'aluminium ou d'or. Pour des raisons de facilité de réalisation, nous avons choisi l'aluminium. Les IDTs sont réalisées en deux étapes. D'abord l'aluminium est déposé sur le quartz soit par évaporation soit par pulvérisation magnétron. Puis il est gravé par voie chimique pour obtenir la structure finale des IDTs (*cf.* chapitre IV). L'orientation des doigts par rapport aux axes du repère géométrique du substrat définit le sens de propagation de l'onde alors que la distance entre deux doigts caractérise la longueur d'onde du dispositif. En effet, des doigts orientés à 90° par rapport à l'axe « X » du repère géométrique génèrent une onde transverse qui se propage à 90° par rapport à l'axe cristallographique X du quartz-ST. Le Tableau III-3 présente la variation des paramètres d'un dispositif à base de Quartz-ST selon l'angle de propagation de l'onde (Φ = 0°,35°, 90°) par rapport à l'axe cristallographique X.

Paramètres	Φ= 0°	Φ= 35°	Φ= 90°
K^2(%)	0,14	0,17	0,09
V_P (m/s)	3152	3275	4996
TCF (ppm/°C)	0	25	27

Tableau III-3 : Variation des paramètres du dispositif à onde acoustique de surface selon l'angle d'orientation des doigts des IDTs par rapport à l'axe X du Quartz [36]

avec:

K^2 : coefficient de couplage électroacoustique

V_P : vitesse de phase de l'onde de volume transverse horizontale dans le quartz-ST

TCF : coefficient de stabilité de fréquence vis-à-vis de la température

Pour une propagation de l'onde selon un angle Φ = 90°, les IDTs doivent donc être déposées de manière à ce que ses doigts fassent un angle de 90° par rapport à l'axe « X » du repère géométrique du Quartz. L'augmentation de l'angle Φ est suivie d'une augmentation de la vitesse de propagation de l'onde. Nous constatons de même une augmentation à la sensibilité aux variations de température (TCF), ce qui est un inconvénient pour un capteur de gaz. Ce problème est généralement résolu grâce au choix d'une couche guidante avec un TCF négatif pour compenser celui du quartz (positif) [55]. D'autre part, plus l'écart de vitesse entre la couche guidante et le substrat est grand, meilleur sera le confinement de l'onde.

Dans la suite, nous avons choisi pour élaborer nos microcapteurs de gaz la structure du dispositif comportant le substrat du quartz de coupe cristallographique ST au-dessus duquel sont déposées les IDTs dont les doigts sont orientés à 90° par rapport à l'axe géométrique « X » du substrat piézoélectrique (Figure III-8). Cette structure génère une onde transverse horizontale pure qui se propage dans le quartz-ST avec une vitesse de l'ordre de 4996 m/s. Le but de ce choix est de confiner au mieux l'onde en surface avec les nouveaux PUIs utilisés comme couche guidante et pour lesquels les vitesses de propagation de l'onde, paramètres critiques pour l'application visée, n'étaient pas initialement connues. La caractérisation de ces vitesses de propagation pour chacun des PUIs étudiés fait l'objet de la partie suivante.

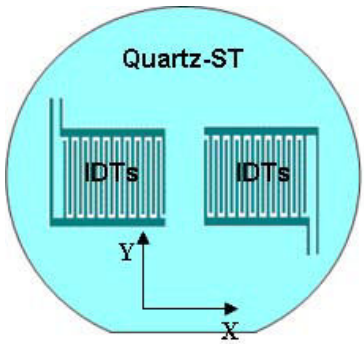


Figure III-8 : Schéma simplifié des dispositifs SAW adoptés pour générer l'onde acoustique transverse horizontale constitués du quartz-ST et des IDTs orientées à 90° par rapport à l'axe géométrique « X ».

V-3- Caractéristiques acoustiques et physiques de la famille de PUIs contenant des sites amines tertiaires

Pour utiliser les polyuréthaneimides synthétisés au LCPM comme couche guidante et/ou couche sensible, il est nécessaire de connaître leurs propriétés acoustiques, élastiques et optiques, afin de pouvoir déterminer leur épaisseur optimale qui correspond à la fois à la meilleure vitesse de propagation et à une sensibilité satisfaisante à l'effet de dépôt de masse. Pour recueillir toutes ces données sur nos polymères originaux, nous avons utilisé la technique de spectroscopie Brillouin et plus particulièrement la Micro-Brillouin qui permet de caractériser des films minces d'épaisseur allant de 0,8 µm à 1,5 µm. Avant d'aborder cette technique ainsi que les résultats obtenus, nous présenterons, tout d'abord, la méthode d'élaboration des films minces de PUI avec des épaisseurs appropriées.

V-3-1- Dépôt de films minces de PUIs par spin-coating

La miniaturisation de nos dispositifs de microcapteurs à onde acoustique de surface, exige l'utilisation de films minces d'épaisseur qui varie d'une centaine de nanomètres à quelques micromètres. Pour déposer des films minces de PUIs avec cette épaisseur, nous avons utilisé la technique de dépôt à la tournette connue sous le nom anglophone « Spin-Coating ». Cette technique consiste à déposer une goutte de solution polymère sur une surface de substrat, l'obtention du film se faisant par l'étalement de la goutte sur toute la surface par la force centrifuge générée par la grande vitesse de rotation. Cette méthode est largement utilisée dans le dépôt des films de polyimides pour l'encapsulation des composants électroniques. Nous avons utilisé cette technique dans un premier temps pour déposer les films de PUIs sur du silicium (SiO_2) pour l'analyse Brillouin et ensuite pour élaborer nos deux types de microcapteurs comportant le PUI comme couche guidante et/ou sensible dans une structure bicouche ou tricouche. Une fois le polymère déposé, son épaisseur est mesurée par profilométrie, la méthode de mesure d'épaisseurs micro et nanométriques. Les conditions opératoires du dépôt de films par spin-coating, et la mesure d'épaisseur sont détaillées dans le chapitre expérimental (*cf.* Chapitre IV).

Pour bien maîtriser la variation de l'épaisseur des films, nous avons tracé dans un premier temps une courbe d'étalonnage ou courbe de calibration qui correspond à la variation de l'épaisseur du film PUI en fonction de la concentration de la solution de polymère. Pour cette série d'expériences, nous avons utilisé le polymère PUI\MDEA solubilisé dans le chloroforme ($CHCl_3$). Nous avons élaboré un ensemble de films minces à partir des solutions contenant des concentrations massiques de PUI\MDEA variant de 0,5% à 3%. Après mesure de leurs épaisseurs, nous avons obtenu la courbe de calibration suivante (Figure III-9).

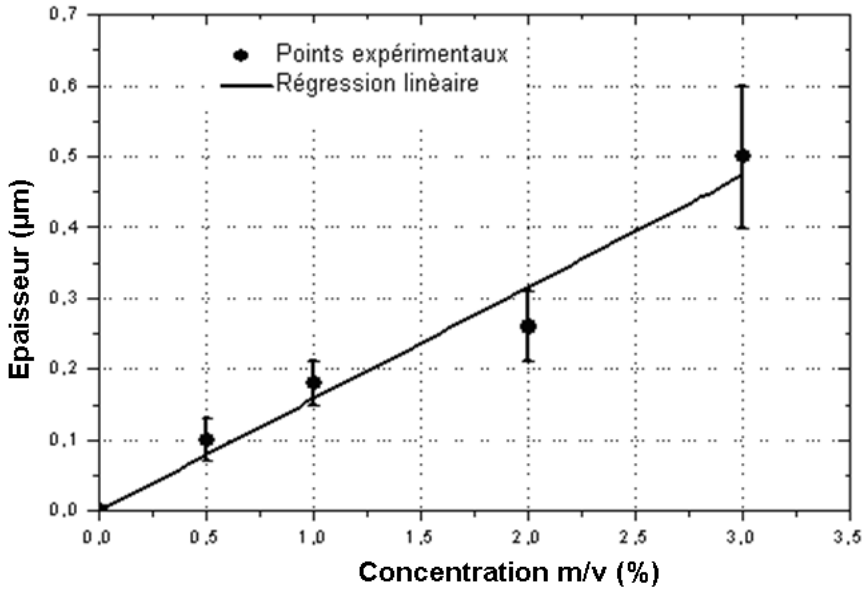


Figure III-9 : Courbe de calibration de l'épaisseur de films PUI\MDEA obtenus par spin-coating à partir des solutions préparées dans le chloroforme à différentes concentrations massiques (m/v)

Sur la Figure III-9, nous observons une relation linéaire entre l'épaisseur du film et la concentration de la solution de polymère. Pour les faibles concentrations en polymère, nous pouvons donc dire que l'épaisseur est proportionnelle à la concentration. De cette manière, nous pouvons contrôler l'épaisseur du film PUI selon les exigences de nos dispositifs à onde acoustique de surface. Avec cette technique de spin-coating, nous avons ainsi pu obtenir des films continus avec des épaisseurs très fines à l'échelle de la centaine de nanomètres, comme pour le cas de la solution à 0,5% de PUI\MDEA, ce qui est un avantage intéressant pour la suite lors du dépôt du polymère sur les microcapteurs SAW. En effet, grâce à leur excellent caractère filmogène, cette famille de polyurethaneimides nous offre une large gamme d'épaisseurs, donc a priori plus de chance pour trouver l'épaisseur la plus compatible avec la structure à réaliser.

V-3-2- Résultats d'analyse spectroscopique Brillouin des PUIs

La spectroscopie Brillouin est une technique de caractérisation des matériaux. Son principe est basé sur la mesure de la diffusion inélastique de la lumière dû à l'interaction entre la lumière et les ondes acoustiques du milieu analysé. Dans une expérience de diffusion Brillouin, on illumine un matériau à l'aide d'un faisceau laser et on détecte la lumière diffusée à une fréquence légèrement différente. Les décalages en fréquence observés sont de l'ordre de 1 à 100 GHz environ. La mesure de ce décalage permet de déterminer certaines propriétés du matériau étudié telles que ses propriétés élastiques et la vitesse de propagation de l'onde acoustique [56].

Cette technique permet de déterminer les vitesses longitudinale (V_L) et transversale (V_T) de l'onde acoustique dans le matériau. A travers des équations reliant ces vitesses aux paramètres intrinsèques du matériau comme sa densité (ρ), nous pouvons déterminer les constantes élastiques longitudinale (C_{11}) et transversale (C_{44}). Pour mieux comprendre le calcul de ces paramètres, nous récapitulons ci-dessous leurs définitions [57]:

- *Vitesse de l'onde acoustique (V) :* Déterminée à partir des fréquences acoustiques des phonons (*f*) et le vecteur de l'onde acoustique (*q*). Ce dernier est déterminé selon la géométrie de diffusion de la lumière et l'indice de réfraction (n) du matériau. De façon générale, la direction du vecteur de l'onde et l'état de polarisation de la lumière diffusée déterminent si la vitesse appartient au mode longitudinale (V_L) ou transversale (V_T).

$$V = 2 \cdot \pi \cdot f / q \qquad \text{Equation III-5}$$

- *Constantes élastiques (C) :* Déterminées à partir de la densité du matériau (ρ) et la vitesse de propagation de l'onde acoustique (*V*). Selon la polarisation de la lumière diffusée, on détermine soit la constante d'élasticité longitudinale (C_{11}) ou transversale (C_{44}).

$$C = \rho \cdot V^2 \qquad \text{Equation III-6}$$

- *Indice de réfraction (n)* : En combinant deux géométries de diffusion on peut déterminer, en absence d'absorption acoustique, l'indice de réfraction du matériau.

Par cette technique nous avons déterminé les propriétés acoustiques, optiques, élastiques des PUIs synthétisés contenant ou non des sites amines tertiaires. Pour cela, nous avons déposé, par spin coating, un film d'épaisseur d'environ 1 µm de chaque polymère sur un substrat de silicium préalablement nettoyé afin d'obtenir des films homogènes et continus. Les résultats de l'analyse Brillouin, effectuée au laboratoire de Spectroscopie Brillouin et MicroBrillouin de l'Institut de Sciences des Matériaux de Madrid (ICMM) par le Dr Rafael J. Jiménez Riobóo, sont regroupés dans le Tableau III-4. Dans ce tableau, nous respectons la nomenclature utilisée dans le chapitre précédent pour chaque PUI.

Polymère	**Densité (g/cm^3)**	**n***	**V_L* (m/s)** **V_T* (m/s)**	**C_{11}* (GPa)** **C_{44}* (GPa)**
PUI\MDEA	1,252	1,5627 ± 0,0075	2494,16 ± 10,5 1085,13 ± 56,7	7,788 ± 0,066 1,4742 ± 0,158
PUI\Met-Pent-diol	1,250	1,5454 ± 0,0093	2471,43 ± 11,1 1046,74 ± 30	7,635 ± 0,065 1,3696 ± 0,079
PUI\tBu-DEA	1,244	1,5354 ± 0,0088	2479,74 ± 7 1094,5 ± 48	7,6492 ± 0,043 1,4902 ± 0,133
PUI\Ph-DEA	1,254	1,5961 ± 0,0074	2560,13 ± 13,45 1196,26 ± 45	8,219 ± 0,087 1,7945 ± 0,13
PUI\ Pipérazine-diol	1,254	1,5609 ± 0,012	2476,24 ± 11 1076,32 ± 34	7,69 ±0,07 1,4518 ± 0,09

Tableau III-4 : Résultats de spectroscopie Brillouin obtenus pour les PUIs
**n : indice de réfraction*
**V_L : vitesse de la composante longitudinale de l'onde acoustique*

**V_T : vitesse de la composante transversale de l'onde acoustique*
**C_{11} et C_{44} : constantes élastiques respectivement longitudinale et transversale du polymère*

A partir du tableau III-4, nous observons que nous avons réussi à analyser toute la famille par cette technique. Pour chaque PUI, nous avons déterminé les 5 paramètres suivants : l'indice de réfraction « n » qui indique comment le polymère dévie la lumière, les vitesses des composantes longitudinale (V_L) et transversale (V_T) de l'onde acoustique, et les constantes élastiques longitudinale (C_{11}) et transversale (C_{44}).

Nous rappelons que seul le PUI\Met-pent-diol ne contient pas de sites amines tertiaires. Ce polymère présente la même structure macromoléculaire que celle du PUI\MDEA (*cf.* chapitre II), sauf que les atomes d'azote des sites amines tertiaires sont remplacés par des atomes de carbone. Il est considéré comme un polymère modèle pour les autres PUIs car, de façon générale, il a une structure à blocs similaire permettant de distinguer l'effet de la présence des sites amines tertiaires. Nous rappelons également que les PUIs contenant des sites amines tertiaires ont un seul site basique par motif allongeur de chaînes sauf le PUI\Pipérazine-diol qui en contient deux.

Concernant les résultats obtenus pour l'indice de réfraction, nous observons que tous les PUIs ont des propriétés optique semblable, puisqu'ils ont des indices de réfraction presque égaux, qui ne varient qu'au deuxième chiffre après la virgule. Cela peut être expliqué par les ressemblances des structures macromoléculaires de tous les PUIs qui ne se différencient qu'au niveau du bloc rigide contenant ou non des sites amines tertiaires de structures différentes. Cela est observé également pour les valeurs des densités des polymères qui sont aussi très voisines.

D'autre part, l'analyse Brillouin nous montre que, quel que soit le PUI, on a été capable de déterminer les vitesses de propagation des ondes acoustiques (longitudinale et transversale) dans le matériau. A partir des résultats obtenus, pour les deux composantes de la vitesse, nous pouvons dire que l'onde acoustique longitudinale se propage deux fois plus rapidement que la transversale, ce qui est typique dans le cas des matériaux polymères comme l'ont démontré Forrest et al. [58].et Gomopoulos et al. [59] lors de leur analyse Brillouin réalisée respectivement sur des films de polystyrène et polyisoprène, et polyimide. Dans notre série de polymères, la vitesse maximale de l'onde acoustique est observée dans le PUI\Ph-DEA (V_L=2560 m/s et V_T=1196 m/s), alors que les autres PUI contenant des sites amines tertiaires présentent des vitesses très proches. Dans le cas du polymère modèle, sans amine tertiaire (PUI\Met-pent-diol), l'onde acoustique se propage de manière légèrement plus faible, vu sa vitesse minimale observée dans ce matériau (V_L=2471 m/s et V_T=1046 m/s). De façon générale, la vitesse de l'onde acoustique augmente dans les structures ordonnées comme les cristaux et diminue dans celles moins ordonnées comme les matériaux amorphes. L'incorporation des sites amines tertiaires dans les blocs rigides des PUI a renforcé l'ordre de la structure macromoléculaire, en raison d'interactions par liaisons H avec les groupes uréthanes. Cet ordre est moins prononcé dans le cas du PUI\Met-pent-diol, ce qui est dû à l'absence des sites basiques et peut expliquer la diminution de vitesse de l'onde acoustique.

En ce qui concerne l'élaboration de nos microcapteurs, les résultats des vitesses de l'onde acoustique et en particulier ceux des vitesses transversales (V_T) sont tout à fait encourageants. Quel que soit le PUI, la vitesse de la composante transverse de l'onde acoustique est en effet bien inférieure à celle dans le Quartz-ST\IDT-90° (V_T= 4996 m/s), ce qui nous permet d'obtenir la deuxième condition de génération de l'onde de Love et nous offre par la suite la possibilité d'utiliser ces PUIs en tant que couche guidante.

Intéressons nous maintenant aux résultats des constantes élastiques des PUIs. Nous notons que plus le matériau est rigide, plus ces constantes élastiques (longitudinale C_{11} et transversale C_{44}) sont grandes. De façon générale, les PUIs possèdent une rigidité relativement élevée si on les compare à d'autres polymères analysés par la même technique.

A titre d'exemple, nous pouvons citer les résultats, publiés par Forrest et al. [58], des constantes élastiques d'un polyisoprène (C_{11}= 4 GPa, C_{44}=0,8 GPa) et d'un polystyrène (C_{11}= 5,54 GPa, C_{44}=1,38 GPa). On remarque que les valeurs obtenues pour tous les PUIs analysés sont nettement supérieures à celles du polyisoprène. En effet, les PUIs comportent des blocs rigides associant des groupes imides et uréthanes qui confèrent une rigidité relativement élevée à ces matériaux, comparé au polyisoprène qui est un caoutchouc. Comparé au polystyrène, les constantes élastiques longitudinales des PUIs sont supérieures d'environ 30%, alors que les constantes élastiques transversales sont très voisines de celle du polystyrène (écarts de l'ordre de l'erreur expérimentale). En revanche, dans le cas du polyimide aromatique analysé par Gomopoulos et al. [59] les constantes élastiques longitudinale (C_{11}= 17,7 GPa) et transversale (C_{44}= 1,82 GPa) sont nettement plus importantes, respectivement d'environ 56% et 18%, que celles obtenues pour les PUIs. Ces résultats sont cohérents puisque les PUIs, qui comportent des blocs souples polyéthers, sont moins rigides que le polyimide aromatique étudié par Gomopoulos et al.

Dans la série des PUIs étudiés, le PUI\Ph-DEA est remarquablement le plus rigide car ses constantes élastiques sont nettement plus importantes. Dans ce cas, le noyau aromatique latéral contribue à la rigidité globale. Dans l'autre sens, le PUI\Met-pent-diol est le polymère le moins rigide de cette famille de matériaux. Cette rigidité plus faible est due à l'absence de sites amines tertiaires et donc à des interactions par liaisons H moindres dans ce matériau polymère modèle.

V-4- Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté les principales caractéristiques des dispositifs qui ont été utilisés pour élaborer les microcapteurs de gaz à onde acoustique de surface développés dans cette thèse. Le choix de l'onde de Love comme onde acoustique de surface a été discuté ainsi que ses avantages pour l'application visée. En nous basant sur les conditions de génération de l'onde de Love, nous avons finalement décrit la structure de base adoptée à base de Quartz-ST sur lequel sont déposées des IDTs à 90° par rapport à l'axe cristallographique « X ».

Les deux types deux types de microcapteurs à onde de Love développés dans cette thèse ont également été brièvement présentés. Le premier type de microcapteurs implique une structure bicouche associant le quartz comme substrat piézoélectrique et un PUI jouant le double rôle de couche guidante et sensible. Pour le deuxième type de microcapteurs qui présentent une structure tri-couche, nous nous sommes inspirés du dispositif de F. Moreira comportant le quartz comme substrat piézoélectrique, et l'oxyde de zinc (ZnO) comme couche guidante. Pour ces derniers microcapteurs, la troisième couche de PUI joue uniquement le rôle de couche sensible au gaz acide.

Paramètres essentiels pour l'optimisation des microcapteurs pour l'application visée, les propriétés acoustiques et élastiques ont également été déterminées par spectroscopie Micro-Brillouin grâce à une collaboration avec le Dr Rafael J. Jiménez Riobóo du Laboratoire de Spectroscopie Brillouin et Micro-Brillouin de l'Institut de Sciences des Matériaux de Madrid (ICMM). Les résultats obtenus sont très encourageants pour la suite de nos travaux. En effet, ils montrent en particulier que l'onde acoustique se propage bien dans les PUIs étudiés et la possibilité de les utiliser comme couche guidante puisque la vitesse transverse de l'onde acoustique dans ces matériaux est bien inférieure à celle dans le Quartz-ST.

Dans la partie suivante, nous présenterons les microcapteurs à onde de Love avec une structure bicouche pour lesquels nous adopterons cette abréviation Quartz-ST 90°\PUI.

VI- Microcapteurs de gaz à base de PUI comme couche guidante et couche sensible : Quartz-ST 90°\PUI

Dans cette partie, nous présentons le premier type de microcapteurs de gaz acide développés dans le cadre de cette thèse. Il s'agit d'un dispositif à onde acoustique transverse horizontale constitué uniquement de deux couches : Quartz-ST et polymère PUI qui joue donc le double rôle de couche guidante et sensible pour la détection du dioxyde de soufre. Sa structure, comportant une couche de PUI, lui offre une originalité dans le domaine des microcapteurs de gaz.

L'intérêt de l'utilisation d'une structure bicouche réside principalement dans une réduction des étapes technologiques et donc dans une réduction des risques d'échec lors de la réalisation des microcapteurs. En particulier, la structure bicouche devrait être plus stable car il y a moins de phénomènes parasites et de perturbations dus à l'assemblage de plusieurs couches de matériaux différents.

Nous commençons cette partie par une caractérisation théorique et expérimentale du dispositif développé et de ses principaux paramètres : sa longueur d'onde, le choix de l'épaisseur de la couche guidante ainsi que la réponse fréquentielle obtenue sans et avec polymère. Ensuite, nous aborderons l'étude de la stabilité du dispositif vis-à-vis de la température, qui est un aspect primordial pour cette application.

VI-1- Caractérisation du dispositif à onde de Love sans et avec polymère

VI-1-1- Modélisation de l'onde de Love et sensibilité à l'effet de dépôt de masse dans la structure bicouche : Quartz-ST 90°\PUI

Plusieurs méthodes théoriques ont été développées concernant la modélisation de la propagation de l'onde de Love et de sa sensibilité à l'effet de dépôt de masse. Ces méthodes sont fondées sur une résolution numérique des équations de propagation dans des structures multicouches [26, 49, 50, 60]. Certains résultats théoriques sont plus ou moins en accord avec les résultats expérimentaux, comme ceux de Gizeli [26] et de Du [49]. D'autres travaux de modélisation se basent sur des expressions qui prennent en compte plus de paramètres spécifiques de la structure comme l'anisotropie, l'isotropie et la piézoélectricité. Dans ce cas, l'objectif est d'obtenir des résultats théoriques qui soient les plus proches possibles de la réalité [23, 60]. D'autres méthodes de modélisation sont par la suite apparues dans la littérature dans lesquelles des paramètres physicochimiques ont été introduits comme la densité, la permittivité, et la résistivité [50].

Pour modéliser la propagation de l'onde de Love dans une structure bicouche Quartz-ST 90°\PUI, nous avons choisi la méthode développée par Zimmerman et al. [51]. Cette méthode est basée sur un modèle prenant en compte également les paramètres élastiques des matériaux qui peuvent influencer la réponse d'un dispositif. Elle permet de résoudre séparément les équations de propagation dans le substrat et dans la couche guidante, ce qui va conduire à établir l'expression de l'équation globale de dispersion de vitesse dans toute la structure à onde de Love.

Pour établir leur modèle, les auteurs se sont basés sur la méthode de résolution décrite par Royer [36] complétée par la prise en compte de l'anisotropie de la structure. Les relations décrivant la propagation de l'onde acoustique dans un solide piézoélectrique présentées dans ce chapitre (partie II-1) sont également utilisées. Dans notre cas, nous avons adopté la même démarche en remplaçant les paramètres élastiques par ceux de notre couche guidante PUI obtenus par analyse Brillouin. De cette manière, nous sommes parvenus à tracer la courbe théorique de dispersion de vitesse de phase de l'onde de Love en fonction de l'épaisseur normalisée du PUI (kh_{PUI}). Sur la Figure III-10, nous présentons un exemple de courbe théorique obtenue pour la structure bicouche Quartz-ST 90° et le PUI\MDEA comme couche guidante et sensible.

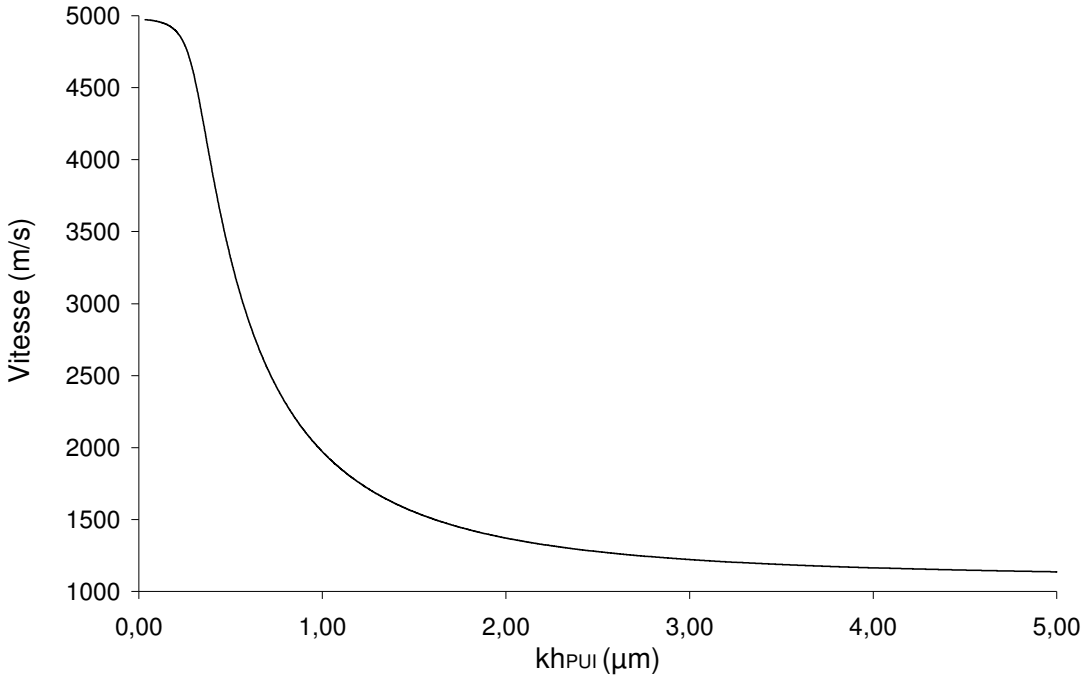


Figure III-10 : Variation de la vitesse de phase théorique du mode fondamental de l'onde de Love dans la structure Quartz-ST 90°\(PUI\MDEA) en fonction de l'épaisseur normalisée de PUI définie par $kh_{PUI/MDEA}=(2\pi/\lambda)*h_{PUI/MDEA}$, avec h l'épaisseur de la couche de polymère en µm.

La Figure III-10 montre que la vitesse de phase de l'onde de Love diminue rapidement lorsque l'épaisseur normalisée de la couche de PUI\MDEA augmente, c'est un comportement classique des ondes acoustiques de surface. Nous constatons que la vitesse est bien comprise entre la vitesse de l'onde transverse dans le Quartz-ST 90° ($V^T_{Q\text{-}ST}$=4996 m/s) et la vitesse de l'onde transverse dans le PU\MDEA ($V^T_{PUI\backslash MDEA}$ =1085 m/s). Cela confirme le caractère guidé de l'onde de Love puisqu'elle est générée dans le quartz et guidée dans le polymère.

Nous avons également modélisé la sensibilité à l'effet de dépôt de masse, par rapport au vitesse de l'onde, par la méthode développée par Mc Hale [50]. L'auteur a développée son approche à partir de la théorie des perturbations mise en place par Auld [25]. Pour un système tri-couche composé de la couche sensible et de la structure ZnO/Quartz, la sensibilité est donnée par la formule suivante :

$$S_m = \frac{1}{\rho_l}\left[\frac{1-v_p^2/v_0^2}{1-v_l^2/v_0^2}\right]\frac{f_0}{v_l}\left(\frac{d\ln(v)}{dz}\right)_{z=z_0} \qquad \text{Equation III-7}$$

où v_p, v_l sont les vitesses respectivement dans la couche sensible et dans la couche guidante, z_0 est l'épaisseur relative de ZnO (z_0=d/l) au point de fonctionnement.

La modélisation est effectuée pour la même structure (Quartz-ST 90°/PUI) et pour deux longueurs d'onde différentes des IDTs de 23 µm et 100 µm. Le but est de recueillir des renseignements sur la sensibilité du dispositif sur les domaines de basses et hautes fréquences. Nous rappelons que la fréquence de l'onde est inversement proportionnelle à la longueur d'onde selon cette relation:

$$f_0 = \frac{V}{\lambda}$$ Equation III-8

f_0 : fréquence de résonance de l'onde de Love
V : vitesse de phase
λ : Longueur d'onde du dispositif

Dans la Figure III-11 sont présentées, pour la même structure Quartz-ST 90°\(PUI\MDEA) et des longueurs d'onde 23 µm et 100 µm, les courbes théoriques des sensibilités au dépôt de masse en fonction de l'épaisseur de couche guidante.

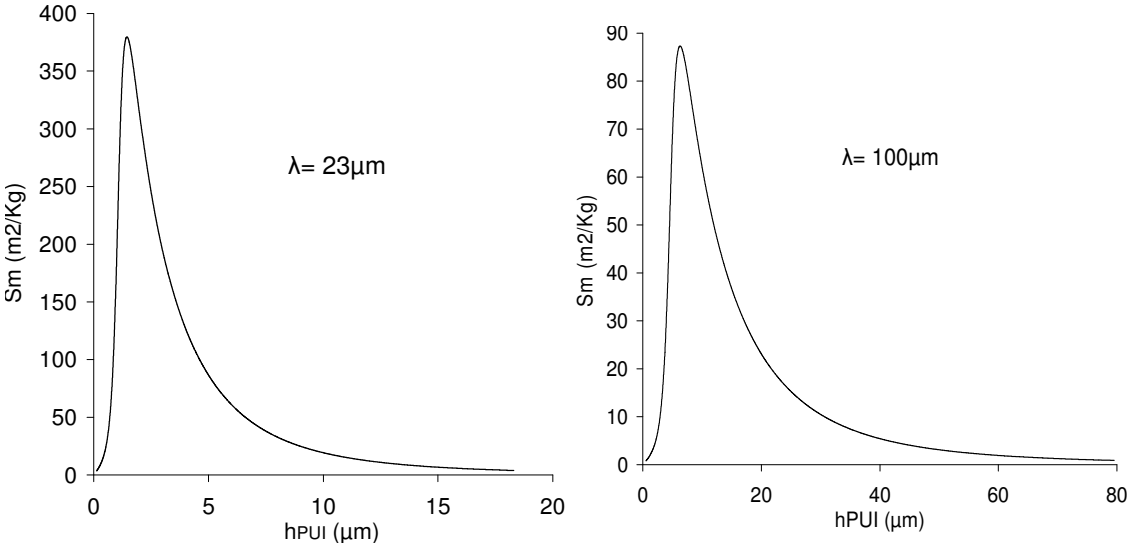


Figure III-11 : Variation de la sensibilité théorique de l'onde de Love dans la structure Quartz-ST 90°\(PUI\MDEA) de longueurs d'onde 23 µm et 100 µm en fonction de l'épaisseur de la couche polymère PUI/MDEA

Nous constatons qu'avec l'augmentation de l'épaisseur du polymère, la sensibilité augmente très fortement jusqu'à un maximum puis qu'elle diminue de manière exponentielle et cela, pour les deux longueurs d'onde étudiées. L'épaisseur de la couche guidante apparaît donc critique pour la sensibilité du dispositif.

Par ailleurs, avec une longueur d'onde λ égale à 23 µm, le dispositif est presque quatre fois plus sensible à l'effet de dépôt de masse que celui de λ égale à 100 µm mais une valeur de sensibilité S_m égale à 90 m^2/Kg est satisfaisante. D'autre part, la sensibilité augmente dans le dispositif avec une longueur d'onde λ de 23 µm pour des épaisseurs de polymère inférieures ou égales à 2 µm, alors cette valeur peut atteindre les 7 µm dans l'autre cas. De manière générale, pour observer une meilleure sensibilité, il est nécessaire de travailler avec des dispositifs ayant des longueurs d'ondes faibles. D'un point de vue pratique, cela peut présenter des difficultés. En effet, une longueur d'onde faible correspond à des électrodes interdigitées (IDT) de très petite taille, ce qui peut provoquer des contraintes au niveau technologique; ce qui n'est pas le cas ici pour les longueurs d'onde choisies.

La modélisation de la vitesse et de la sensibilité nous a permis de déterminer à priori les caractéristiques essentielles (épaisseur de la couche polymère et longueur d'onde) pour concevoir nos dispositifs bicouches à onde de Love. Néanmoins, nous n'avons pas pu modéliser l'effet de la température sur la structure afin de trouver un

point de compensation. En effet, nous ne connaissons pas les relations décrivant la variation des constantes élastiques des PUIs en fonction de la température.

VI-1-2- Résultats expérimentaux du dispositif à onde de Love à structure bicouche : Quartz-ST 90°\PUI

En nous basant sur les résultats théoriques de modélisation et sur la prise en compte des contraintes technologiques susceptibles d'être rencontrées lors de l'élaboration des IDTs et du dépôt de la couche de polymère par spin-coating, nous avons choisi de concevoir un premier dispositif bicouche avec une longueur d'onde de 100 µm. Pour la couche guidante, nous avons commencé par une épaisseur d'environ 2,4 µm (soit un kh_{PUI}=0,15), mesurée par profilométrie. Pour effectuer ce choix, nous avons dû nous référer à ce qui avait été fait auparavant sur les structures bicouches d'onde de Love dans la littérature pour lesquelles les épaisseurs décrites étaient comprises entre 1 et 2 µm [48]. Vu l'originalité des polymères (PUIs) et l'indisponibilité de leurs propriétés thermiques dans la littérature, nous avons dans un premier temps choisi de développer une structure bicouche simple (avec le minimum de contraintes technologiques) pour réaliser des mesures en température.

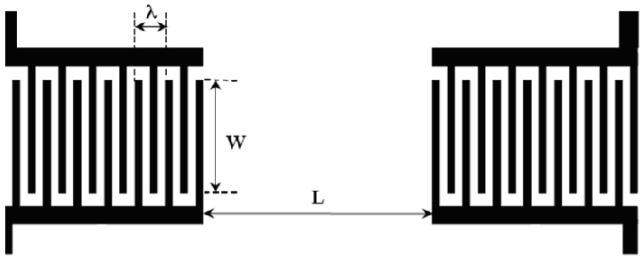


Figure III-12 : Paramètres caractéristiques des peignes interdigités (IDTs) élaborés pour le microcapteur de structure bicouche à onde de Love

avec :
λ=100 µm : Périodicité des électrodes IDT (longueur d'onde)
N= 110 : Nombre de paires de doigts
W = 4000 µm : ouverture des électrodes
L = 2000 µm : longueur du chemin acoustique libre (gap)

La caractérisation d'un tel dispositif consiste à déterminer sa réponse fréquentielle et à déduire la vitesse de phase de l'onde générée par l'application de l'Equation III-8. Il s'agit de vérifier, tout d'abord, la génération de l'onde transverse horizontale dans la structure sans couche guidante, puis en présence de la couche guidante de PUI. Expérimentalement, la mesure de la fréquence de synchronisme (f_0) du dispositif SAW se fait directement par un testeur sous pointes Karl Suss PM5 auquel est relié un analyseur de réseau HP8752A (*Cf.* Chapitre IV).

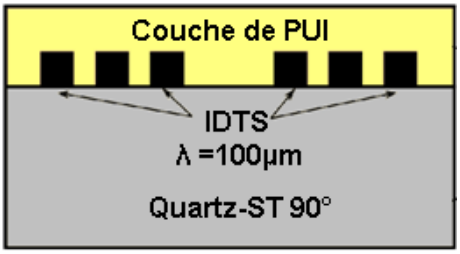


Figure III-13 : Schéma simplifié du microcapteur à onde de Love à structure bicouche Quartz-ST 90°\PUI

Nous présentons ci-dessous les résultats de la réponse fréquentielle du dispositif sans et avec couche guidante pour le cas du polymère PUI\MDEA.

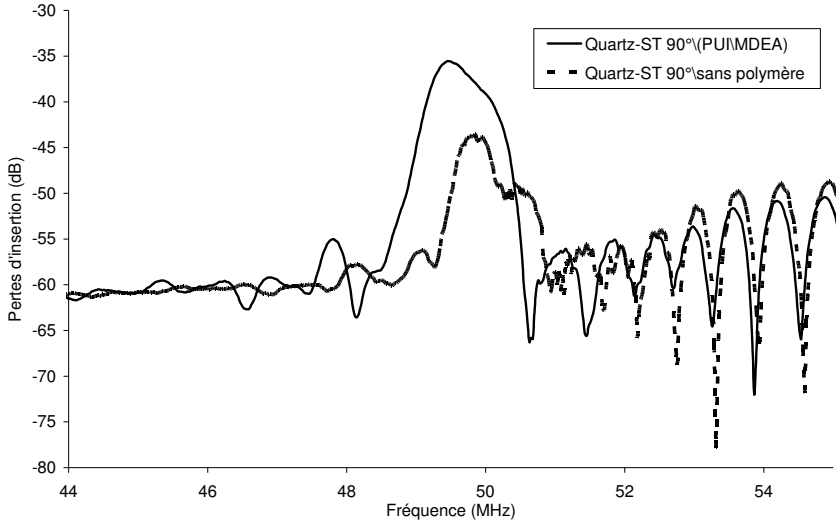


Figure III-14 : Superposition des réponses fréquentielles du dispositif Quartz-ST 90° de longueur d'onde 100 µm sans et avec couche guidante polymère PUI\MDEA de 2,4µm.

La Figure III-14 montre que l'onde acoustique transverse est bien générée par le dispositif sans couche guidante. Sa fréquence de résonance f_0 de 49,90 MHz correspond bien à celle dans le Quartz-ST 90° obtenue par l'Equation III-8 pour une longueur d'onde 100 µm. La vitesse de phase calculée est de l'ordre de 4990 m/s ce qui est très proche des valeurs tabulées dans la littérature (4996 m/s).

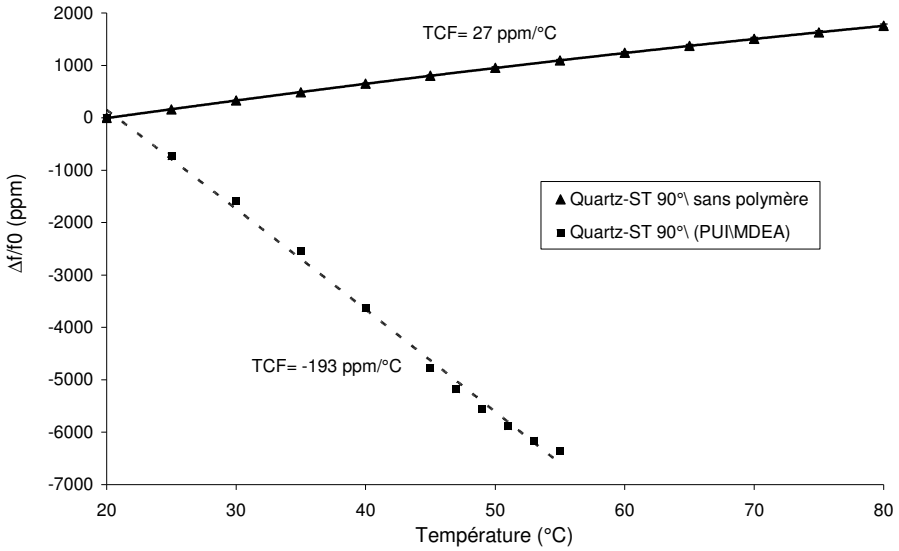
En présence de la couche guidante, nous observons que le pic caractéristique de l'onde transverse est bien meilleur car les pertes d'insertion, en valeurs absolues, ont diminué de 43 dB à 35 dB donc l'onde se propage de manière plus stable et moins perturbée par les contraintes de structure. L'ajout de la couche guidante a réduit les pertes en confinant l'onde donc l'énergie. La fréquence de résonance f_0 est légèrement décalée vers les basses fréquences (49,50 MHz). En effet, l'onde acoustique transverse horizontale après sa génération dans le Quartz est guidée dans la couche de polymère (couche guidante), donc sa vitesse de phase change et se rapproche de celle dans la couche guidante. Dans notre cas, l'épaisseur normalisée $kh_{PUI\backslash MDEA}$ est de 0,15, la vitesse de l'onde est 4950 m/s, ce résultat est très proche de celui obtenu par la modélisation avec la même épaisseur normalisée qui est de l'ordre de 4940 m/s.

Les résultats de l'étude de la réponse fréquentielle sur notre dispositif confirment son bon fonctionnement ainsi que son aptitude à générer l'onde acoustique de surface visée. Par la suite, nous avons procédé à l'étude de la stabilité de ce microcapteur vis-à-vis de la température qui est un paramètre très important dans le cas des microcapteurs de gaz.

VI-2- Stabilité du dispositif vis-à-vis de la température : étude de la stabilité de la fréquence en fonction de la température (Temperature Coefficient of Frequency TCF)

Au début de chapitre, nous avons énoncé que différents paramètres peuvent agir sur le bon fonctionnement du microcapteur : des paramètres internes correspondant aux propriétés des matériaux constituant le dispositif, des paramètres extérieurs comme la température et la pression. Un « bon » capteur de gaz se qualifie par une bonne réponse au gaz cible et par une insensibilité à l'ensemble des autres paramètres. C'est pour cette raison qu'une étude de la stabilité de nos dispositifs vis-à-vis de paramètres perturbateurs s'est imposée.

L'étude de la stabilité du dispositif à la température revient à évaluer sa sensibilité à ce paramètre par la mesure de la variation de fréquence induite par une variation de température. On définit cette sensibilité à la température par le coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température (TCF). Nous avons soumis notre dispositif, sans et avec couche guidante, à une augmentation de température à partir de l'ambiante (20°C) jusqu'à 80°C et nous avons suivi la variation de sa fréquence de résonance. La manipulation a été effectuée avec le même appareil que lors de l'étude de la réponse fréquentielle car il est équipé d'une porte échantillon chauffant. La Figure III-15 présente les résultats du profil de variation de fréquence ($\Delta f/f_0$ exprimée en ppm) en fonction de la température pour les dispositifs sans et avec couche guidante pour le cas de PUI\MDEA.



Figue III-15 : Variation de la fréquence de résonance en fonction de la température du dispositif Quartz-ST 90° de longueur d'onde 100 µm sans et avec couche guidante polymère PUI\MDEA

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{f_T - f_0}{f_0}$$ Equation III-9

avec :
f_0: la fréquence de résonance du dispositif sans couche guidante f_0= 49,90 MHz et avec couche guidante f_0=49,50 MHz à 20°C
f_T : La fréquence de résonance du dispositif à la température T

Une variation linéaire de la fréquence avec l'augmentation de la température est détectée avec les deux dispositifs, le coefficient TCF correspond à la pente des droites. Dans le cas du dispositif sans couche guidante, la fréquence augmente avec l'augmentation de la température, le dispositif présente un TCF positif égal à 27 ppm/°C. On note que cette valeur est bien celle du Quartz-ST 90° trouvée dans la littérature (Tableau III-3). En présence de la couche guidante de polymère, le dispositif devient fortement sensible à la température avec un TCF négatif égal à -193ppm/°C, ce qui est un inconvénient important pour un microcapteur de gaz. En effet, sa fréquence de résonance diminue de façon linéaire jusqu'à 55°C, et au-delà de cette température, nous avons aperçu un changement radical du comportement de la propagation de l'onde en fonction de l'augmentation de la température.

Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons soumis notre dispositif contenant la couche guidante PUI\MDEA à des cycles de chauffages et refroidissements successifs. Au cours de l'augmentation de température, nous avons observé une forte atténuation de l'onde traduite par une chute successive de son amplitude jusqu'à disparition totale de son pic caractéristique comme le montre la Figure III-16.

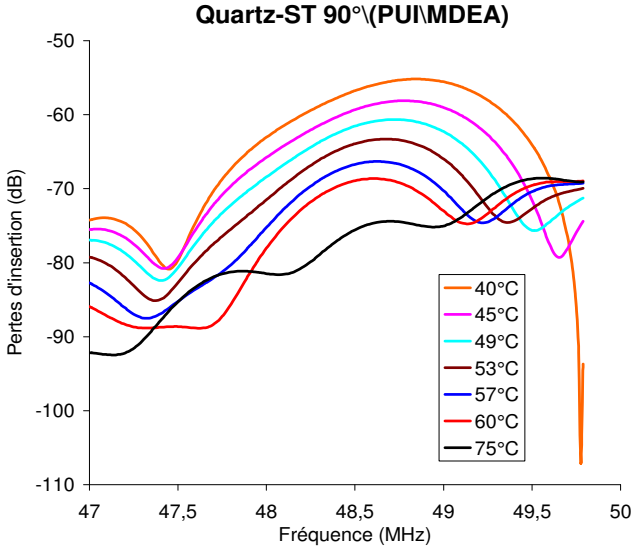


Figure III-16 : Superposition de la réponse fréquentielle du dispositif Quartz-ST 90°\(PUI\MDEA) en fonction de l'augmentation de la température entre 40°C et 75°C

Ce phénomène est parfaitement réversible car après refroidissement du dispositif, l'onde reprend exactement ses caractéristiques initiales en ce qui concerne la fréquence et les pertes d'insertion. Nous avons tracé également la variation de pertes d'insertion en fonction de la température (Figure III-17). Nous pouvons dire que le phénomène de disparition de l'onde apparaît entre 60°C et 75°C. Ceci peut s'expliquer par une augmentation de la viscosité du polymère avec la température ce

qui engendre une augmentation de la dissipation de l'énergie dans la couche guidante.
Dans la littérature, ce phénomène est également décrit par Balantine et al. dans le chapitre 4 de leur ouvrage [61]. Ces auteurs ont expliqué que l'atténuation de l'onde était due essentiellement à une modification des propriétés viscoélastiques des polymères analysés sous l'effet de l'augmentation de la température. Dans le cas des travaux de Balantine et al., cette modification importante correspondait à la transition vitreuse, ce qu'ils ont confirmé par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

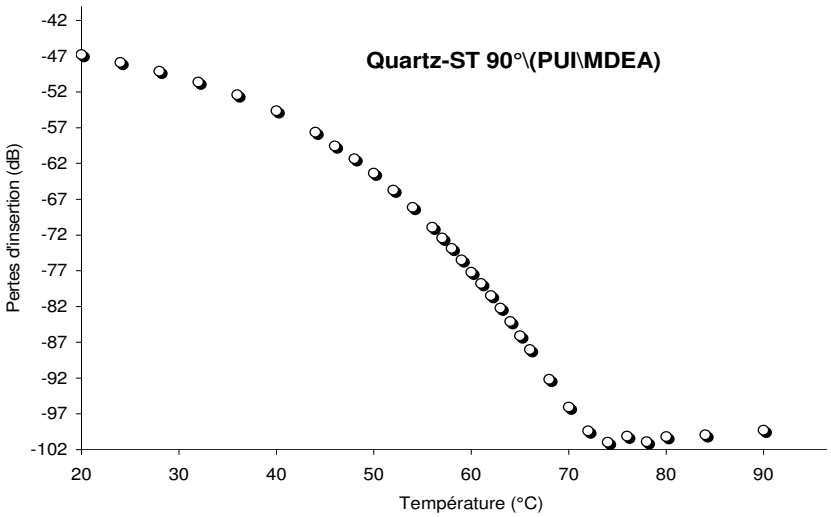
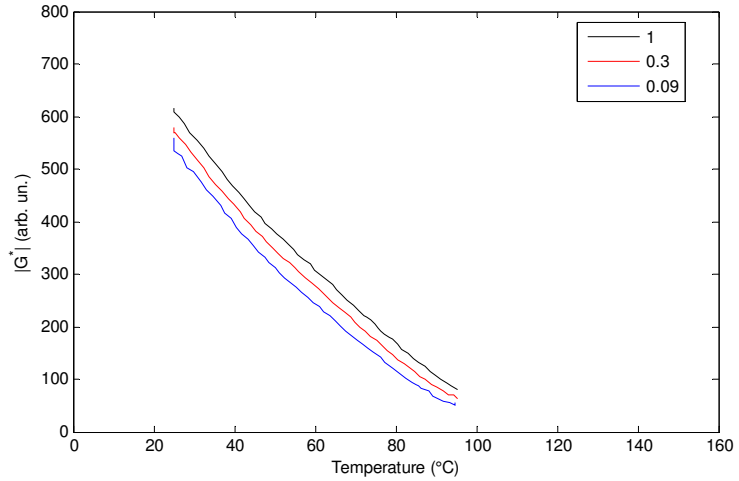
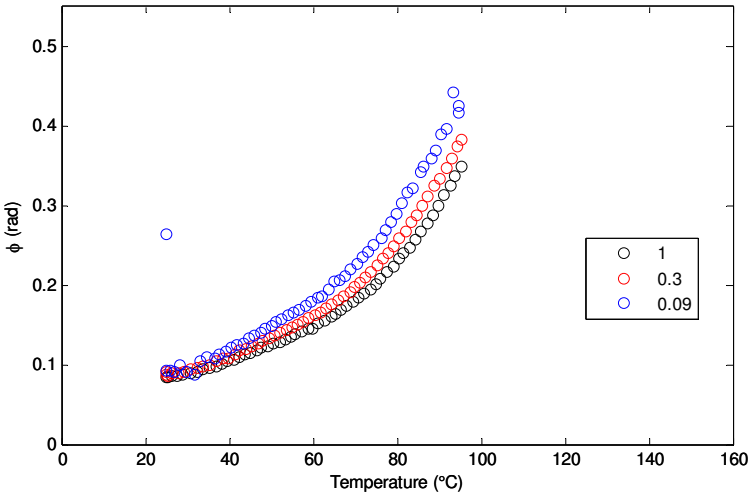


Figure III-17 : Profil de variation des pertes d'insertion en fonction de la température pour le dispositif Quartz-ST 90°\(PUI\MDEA) entre 20°C et 90°C

Il a été montré qu'il n'est pas possible de détecter la température de transition vitreuse (Tg) par la méthode thermique classique de calorimétrie différentielle à balayage pour les matériaux de type PUI étudiés [62]. En effet, ces matériaux associent deux blocs faiblement ségrégés : un bloc souple (polyéther) qui a généralement une Tg très faible inférieure à zéro, et un bloc rigide caractérisé par les groupes uréthanes et imides et dont la Tg est très élevée. La sensibilité de la DSC n'est pas suffisante pour la détection de la transition vitreuse de ces polymères, en raison de leur faible teneur en blocs souples et de leur séparation de phases très limitée. Pour caractériser les propriétés thermomécaniques du PUI\MDEA, nous avons donc fait appel à la technique beaucoup plus sensible de microanalyse dynamique thermomécanique (Micro-DMTA) en collaboration avec le Professeur Serge Etienne de l'Institut Jean Lamour. Les mesures réalisées à partir de films d'épaisseur environ 200 μm ont ainsi permis de mettre en évidence une diminution progressive et monotone des propriétés viscoélastiques de ce matériau polymère entre 20°C et 90°C (Figure III-18), en bon accord avec les propriétés du microcapteur Quartz-ST 90°\(PUI\MDEA).



(a)



(b)

Figure III-18 : Résultats de la caractérisation thermomécanique du PUI\MDEA par Micro-DMTA pour différentes fréquences de mesure (0,09 ; 0,3 et 1 Hz) entre 20°C et 90°C : a) Variation du module du module complexe, b) Variation de l'angle de perte.

VI-3- Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté notre premier dispositif à onde de Love, constitué d'une structure bicouche à base d'un substrat de quartz-ST 90° de longueur d'onde 100 µm et d'une couche guidante de polymère (PUI\MDEA) d'épaisseur 2,4 µm. Ce dispositif a été optimisé sur la base de la modélisation de la propagation de l'onde transverse et de la sensibilité à l'effet de dépôt de masse par une approche numérique.

La génération de l'onde transverse horizontale et celle de l'onde guidée ont été confirmées à travers l'étude de la réponse fréquentielle sans et avec polymère. Cependant, le dispositif en présence de la couche guidante du polymère a montré une forte sensibilité à la température, qui a pu être mise en rapport avec une forte diminution des propriétés viscoélastiques de ce polymère entre 20°C et 90°C. Cette forte sensibilité à la température présente un inconvénient majeur pour ce dispositif que nous envisagions d'utiliser comme microcapteur de gaz. Dans la suite du manuscrit, nous décrivons le développement d'un second type de microcapteur sur la

base de structures tri-couches qui devraient présenter une bien meilleure stabilité vis-à-vis de la température.

VII- Microcapteurs de gaz à base de ZnO comme couche guide d'onde et PUI comme couche sensible : Quartz-ST 90°\ZnO\PUI

Dans cette partie, nous nous attacherons à la présentation du deuxième type de microcapteurs développés qui sont constitués de structures tri-couches Quartz-ST 90°\ZnO\PUI. Le principe de fonctionnement de ces nouveaux microcapteurs est, comme pour le microcapteur précédent, basé sur la génération de l'onde de Love. Pour remédier à la forte sensibilité à la température du dispositif précédent, une nouvelle couche guidante à base d'oxyde de zinc (ZnO) a été déposée. Dans ce cas, les polymères PUIs sont donc uniquement utilisés comme couche sensible au gaz analysé. Pour élaborer cette structure tri-couche, nous nous sommes inspirés des résultats des travaux de thèse de F. Moreira effectués au sein du laboratoire [24]. Dans un premier temps, nous présenterons les caractéristiques théoriques du nouveau dispositif par la modélisation des paramètres de l'onde de Love en fonction de l'épaisseur normalisée de la couche guidante. Ensuite, nous détaillerons les résultats expérimentaux obtenus sur le nouveau dispositif sans et avec couche sensible de polymère afin de conclure de la possibilité de son utilisation en tant que microcapteur pour la détection de gaz acide.

VII-1-Caractéristiques du nouveau dispositif avec et sans polymère

Comme nous l'avons indiqué, cette nouvelle structure comporte trois couches successives : un générateur d'onde acoustique transverse, une couche guidante et une couche sensible au gaz acide. Le générateur de l'onde acoustique transverse horizontale présente les mêmes caractéristiques que celles déjà choisies dans la structure précédente. Il comporte donc un substrat piézoélectrique en Quartz de coupe cristallographique ST au-dessus duquel ont été déposées des électrodes interdigitées de façon à obtenir une propagation d'onde selon un angle $\Phi = 90°$ par rapport à l'axe cristallographique X du substrat (Quartz-ST 90°). Par la suite, une couche guidante à base d'oxyde de zinc (ZnO) est déposée sur le système Quartz-ST \IDT.

En effet, le choix du ZnO comme couche guidante vient en partie du fait qu'il présente la caractéristique de condition de génération de l'onde de Love puisque la vitesse de l'onde transverse dans le ZnO (2578 m/s) est inférieure à celle dans le Quartz-ST 90° (4996 m/s). Le ZnO présente de plus un TCF négatif (-35 ppm/°C), à l'inverse du Quartz-ST 90° au TCF positif de l'ordre de 27 ppm/°C. La combinaison des deux matériaux permet d'aboutir à une structure finale faiblement sensible à la température (avec un TCF proche de zéro), donc à une structure « quasi-compensée en température » tout à fait adéquate pour l'application visée comme capteur de gaz. Par ailleurs, son utilisation dans cette structure améliore également le coefficient de couplage électromécanique (K^2) limitant ainsi les pertes énergétiques.

Dans les mêmes travaux, l'étude menée sur le dépôt des couches minces de ZnO par pulvérisation cathodique (*cf.* Chapitre IV) ainsi que leur caractérisation a permis d'une part, de fixer les paramètres optimums du dépôt ainsi que le contrôle de

l'épaisseur des couches minces, et d'autre part l'obtention de couches minces piézoélectriques qui offrent une bonne propagation de l'onde élastique.

Dans un thèse précédente réalisée dans notre laboratoire, l'étude théorique et expérimentale de F. Moreira a été effectuée également sur un ensemble de dispositifs comportant des couches de ZnO comme couche guidante déposées sur des substrats de Quartz-ST ayant des directions de propagation de l'onde différents (35° et 90°) et avec des longueurs d'onde géométrique des IDT variables. Les résultats ont montré la fiabilité de la couche de ZnO pour le guidage de l'onde de Love pour les deux orientations définies. Théoriquement, cette couche guidante a une épaisseur normalisée (kh_{ZnO}) optimale pour laquelle le dispositif présente un meilleur compromis entre la stabilité vis-à-vis de la température (TCF proche de zéro) et la sensibilité à l'effet de dépôt de masse.
Expérimentalement, les auteurs ont trouvé également que la structure à base de Quartz-ST 90°\ZnO présente les meilleurs paramètres pour l'utilisation comme structure de base dans les applications en tant que microcapteurs de gaz [63]. En effet, cette structure peut générer une onde de Love pure et en même temps stable vis-à-vis de la température. Les études du TCF ont confirmé le bon choix du ZnO qui a pu compenser le TCF du Quartz-ST 90° et rendre la structure globale très faiblement sensible à la température (TCF global proche de Zéro). En plus de l'onde de Love, cette structure peut aussi générer l'onde de Rayleigh, ce qui offre la possibilité d'utiliser l'une ou l'autre onde selon le besoin. Les atouts de cette structure sont observés pour une gamme d'épaisseurs de couche guidante ($kh_{ZnO} \leq 2$), et avec des longueurs d'onde géométrique des IDT comprises entre $8\mu m \leq \lambda \leq 30\mu m$.

Les avantages que nous venons de citer concernant la structure Quartz-ST 90°\ ZnO nous ont convaincus de choisir ce dispositif car il répond au mieux à l'application visée en tant que microcapteur de gaz. Une troisième couche sensible au gaz acide est ensuite déposée sur le dispositif à base de l'un des PUIs contenant des sites amines tertiaires. Notre but, en premier lieu, est de développer une série de microcapteurs de gaz acide comportant toujours la même structure à onde de Love (Quartz-ST 90°\ ZnO) mais avec une couche sensible différente. En second lieu, nous étudierons la sensibilité de ces microcapteurs pour la détection d'un gaz acide (SO_2) et nous l'analyserons en fonction de la structure du polymère déposé.

VII-1-1- Modélisation de l'épaisseur normalisée optimale de la couche de ZnO

Nous avons modélisé la variation de la vitesse de propagation de l'onde de Love dans la structure Quartz-ST 90°\ZnO en fonction de l'épaisseur normalisée (kh_{ZnO}) de la couche guidante de ZnO. A partir des paramètres élastiques de chaque matériau, nous avons obtenu la courbe suivante :

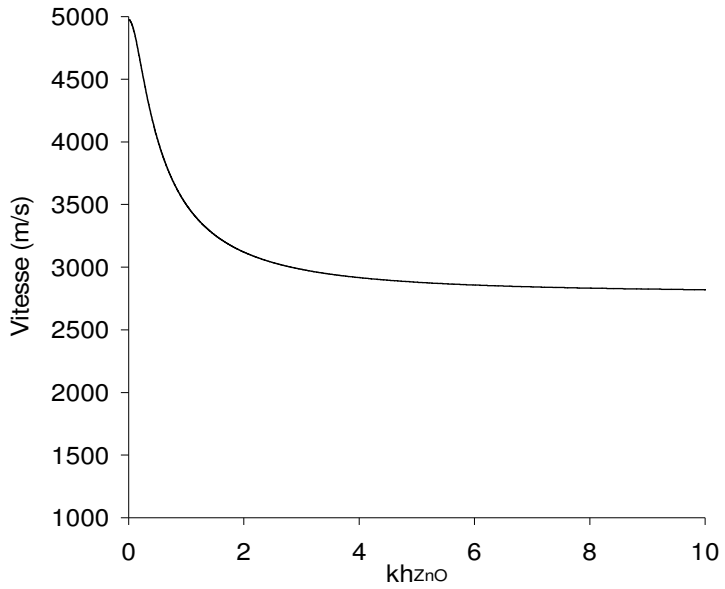


Figure III-19 : Modélisation de la variation de vitesse de l'onde de Love dans la structure Quartz-ST 90°\ZnO en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO (kh_{ZnO})

Cette courbe (Figure III-19) correspond à la vitesse du mode fondamental de l'onde de Love (L_0). Nous observons que la vitesse de l'onde de Love (V_{L0}) est comprise entre la vitesse de l'onde élastique transverse dans le Quartz-ST 90° (4996 m/s) et celle dans le ZnO (2578 m/s), cela explique le caractère guidé de l'onde de Love. Plus l'épaisseur de ZnO augmente, plus la vitesse se rapproche de celle dans le ZnO. Nous avons également modélisé la variation de la sensibilité à l'effet de dépôt de masse et la variation de TCF en fonction de l'épaisseur de ZnO afin de déterminer l'épaisseur optimale de la couche guidante (Figure III-20 et III-21).

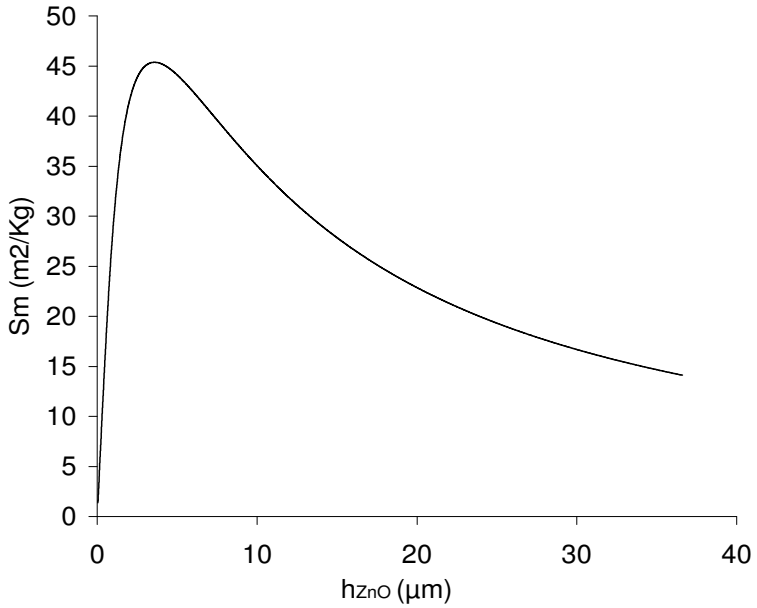


Figure III-20 : Variation de la sensibilité à l'effet de dépôt de masse sur la vitesse de la structure à onde de Love Quartz-ST 90°\ZnO en fonction de l'épaisseur de ZnO (h_{ZnO})

Nous avons obtenu cette courbe (Figure III-20) pour une longueur d'onde 23 µm, cette valeur est comprise dans l'intervalle fixé par Moreira et al. [24, 54] et qui offre

un dispositif avec les meilleures propriétés de stabilité de l'onde et plus de facilité au point de vue de l'élaboration technologique. D'après son profil de variation, la sensibilité à l'effet de masse dans cette structure augmente jusqu'à atteindre un maximum de 45 m^2/kg pour une épaisseur de ZnO proche de 3,5 µm. Au-delà de cette valeur, la sensibilité diminue exponentiellement avec l'augmentation de l'épaisseur de ZnO. Nous pouvons en déduire que pour garder une forte sensibilité du dispositif, il est nécessaire de déposer une couche guidante qui ne dépasse pas les 3,5 µm.

Cette valeur de 3,5 µm est affinée davantage après l'étude de variation du TCF en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO (kh_{ZnO}) (Figure III-21). Il est à noter que, contrairement aux travaux de modélisation de Moreira, nous avons pris ici en compte les valeurs de vitesse de l'onde dans le polymère obtenue par spectrométrie Brillouin. Par conséquent la simulation proposée est plus proche de la réalité.

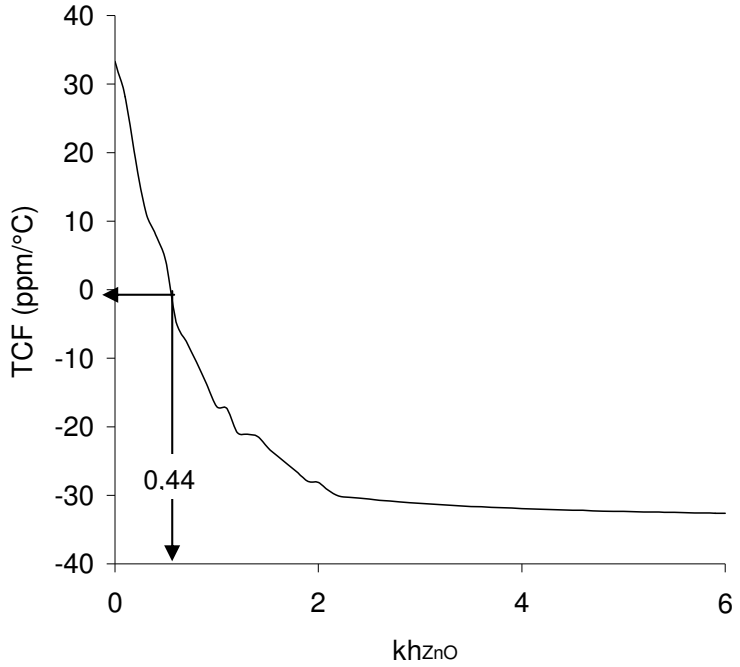


Figure III-21 : Variation de TCF en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO (kh_{ZnO})

Le coefficient de stabilité de fréquence vis-à-vis de la température (TCF) de notre structure diminue avec l'augmentation de l'épaisseur normalisée de la couche guidante. Comme indiqué précédemment, une structure destinée à l'application de capteur de gaz doit présenter une bonne stabilité vis-à-vis de la température. Autrement dit, son TCF doit être le plus proche possible de zéro. Sur la Figure III-21, cette valeur s'observe pour une épaisseur normalisée de ZnO égale à 0,44. Pour une longueur d'onde de 23 µm choisie pour déterminer la sensibilité (Figure III-20), l'épaisseur correspondante de ZnO est égale à 1,7 µm et correspond bien à l'intervalle où la sensibilité du dispositif augmente en fonction de l'épaisseur de ZnO.

A partir de ces résultats de modélisation théorique obtenus sur la structure choisie Quartz-ST 90°\ZnO, nous avons observé l'influence de l'épaisseur de la couche guidante sur la vitesse, la sensibilité et la stabilité vis-à-vis de la température de l'onde de Love. Il est extrêmement important de choisir l'épaisseur optimale de cette couche qui correspond à la plus faible sensibilité à la température (TCF proche de

zéro) et à une bonne sensibilité à l'effet de dépôt de masse. D'après les Figures III-20 et III-21, le dispositif présente théoriquement ces conditions optimales de fonctionnement pour une épaisseur normalisée égale à 0,44.

Nous avons choisi, par la suite, cette valeur optimale d'épaisseur normalisée (0,44) pour élaborer notre dispositif à onde de Love (Quartz-ST 90°\ZnO). Cette structure sera caractérisée expérimentalement (étude de sa réponse fréquentielle) pour évaluer son bon fonctionnement et ce, avec et sans couche sensible de PUI.

VII-1-2- Paramètres de la structure finale tricouche du microcapteur à onde de Love élaboré

La structure finalement adoptée pour le microcapteur tricouche comporte un substrat de Quartz-ST sur lequel sont déposées des IDTs en aluminium de façon à obtenir une propagation d'onde selon un angle Φ = 90° par rapport à son axe cristallographique X. La longueur d'onde géométrique des IDTs est λ égale à 23 µm, ce choix offre plus de facilité technologique dans l'élaboration des IDTs tout en respectant les conditions optimales de génération de l'onde de Love citées précédemment. Les caractéristiques de l'IDT utilisée sont présentées sur la Figure III-22.

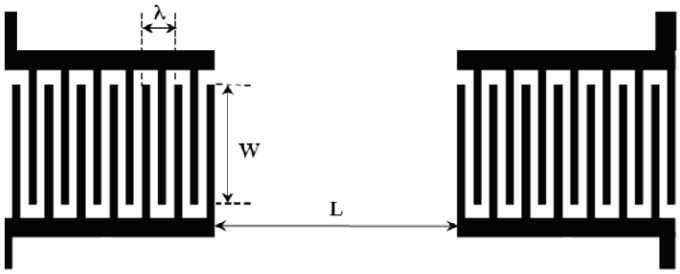


Figure III-22 : Paramètres de l'IDT utilisés pour le microcapteur de structure tricouche à onde de Love

λ=23 µm : Périodicité des électrodes IDT (longueur d'onde)
N= 100 : Nombre de paires de doigts
W = 1960 µm : ouverture des électrodes
L = 284 µm : longueur du chemin acoustique libre (gap)

Une couche guidante à base de ZnO est ensuite déposée sur l'ensemble Quartz-ST 90°\IDT, l'épaisseur normalisée de cette couche est de kh_{ZnO}=0,44 soit une épaisseur de h_{ZnO}≈ 1,7 µm pour une longueur d'onde égale à 23 µm. Nous rappelons que les techniques, les conditions de dépôt des IDTs ainsi que du ZnO sont expliqués en détail dans le chapitre expérimental (*Cf.* Chapitre IV).

La Figure III-23 présente une photo d'un ensemble de 4 dispositifs Quartz-ST 90°\ IDT\ZnO élaborés dans le cadre de cette thèse.

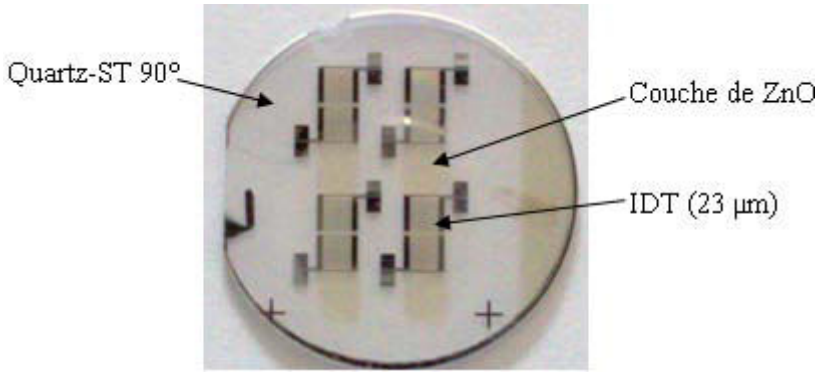


Figure III-23 : Image de quatre dispositifs SAW comportant du Quartz-ST 90°, des IDTs de longueur d'onde 23 µm et une couche guidante de ZnO d'épaisseur ≈1,7µm

Lors de la dernière étape, nous déposons la couche sensible à base de l'un des PUIs en utilisant la technique de spin-coating. Selon la littérature, dans ces structures multicouches, la couche sensible ne doit pas excéder 1 à 2 % de la longueur d'onde du dispositif [36, 45]. Avec les polymères PUIs, des tests préliminaires sur l'épaisseur de la couche sensible nous ont aidé à choisir une épaisseur entre (115-165 nm). L'idée est d'obtenir une couche fine qui assure la détection du gaz sans affecter la propagation de l'onde ainsi que sa stabilité en température.

Pour le microcapteur final, nous adoptons de façon logique la nomenclature suivante : Quartz-ST 90°\ZnO\PUI (Figure III-24). Nous rappelons que, sur le même dispositif SAW, nous déposerons une couche sensible à base de l'un des polyuréthaneimides sachant que toutes les couches déposées auront des épaisseurs du même ordre de grandeur.

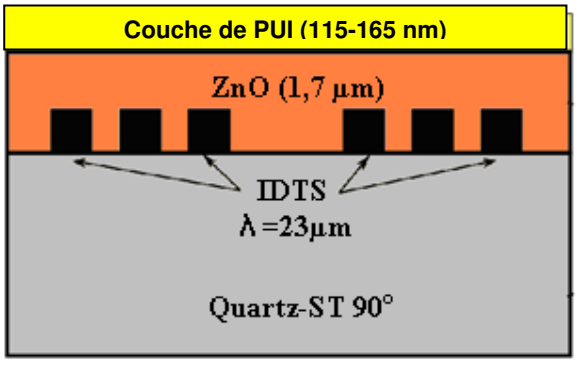


Figure III-24 : Schéma simplifié et paramètres finaux de la structure tricouche des microcapteurs à onde de Love adoptés pour la détection des gaz acides

VII-1-3- Résultats de caractérisation expérimentale de notre microcapteur SAW sans et avec polymère

Selon la même démarche que celle appliquée dans le cas de la structure bicouche, nous avons caractérisé le nouveau type de microcapteur par l'étude de sa réponse fréquentielle et de sa stabilité vis-à-vis de la température.

VII-1-3-1- Résultats de l'analyse des réponses fréquentielles

L'étude de la réponse fréquentielle nous a permis d'évaluer le bon fonctionnement du dispositif et de déduire sa fréquence de résonance ainsi que la vitesse de propagation de l'onde générée.

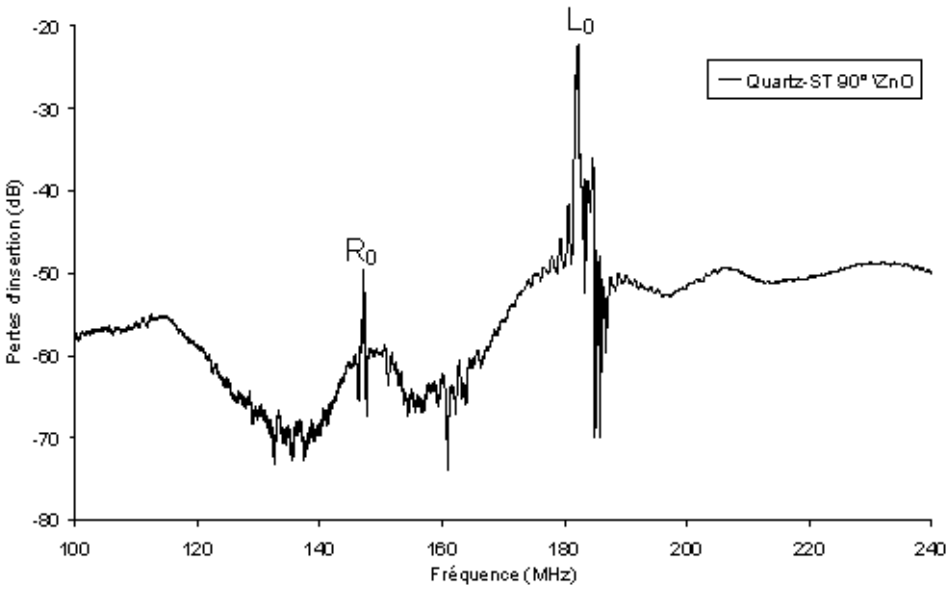


Figure III-25 : Réponse fréquentielle du dispositif Quartz-ST 90°\ZnO de longueur d'onde 23µm

D'après la Figure III-25, la réponse fréquentielle du dispositif Quartz-ST 90°\ZnO confirme bien la génération des deux types d'ondes : une onde de Rayleigh (R) et une onde de Love (L). Les deux pics présentent la fréquence du mode fondamental de chaque onde : l'onde de Rayleigh (R_0) à 147,1 MHz et l'onde de Love (L_0) à 182,2 MHz. Qualitativement, l'onde de Love est mieux générée par le dispositif que l'onde de Rayleigh. Cette dernière est plus atténuée car elle présente une valeur importante de pertes d'insertion (en valeur absolue) de l'ordre de 50dB. Pour confirmer cette distinction des pics pour chaque onde, nous avons procédé à « un test de goutte » [24], il s'agit de déposer une goutte de liquide (dans notre cas du chloroforme) sur le dispositif et d'observer son effet sur les pics caractéristiques de chaque onde.

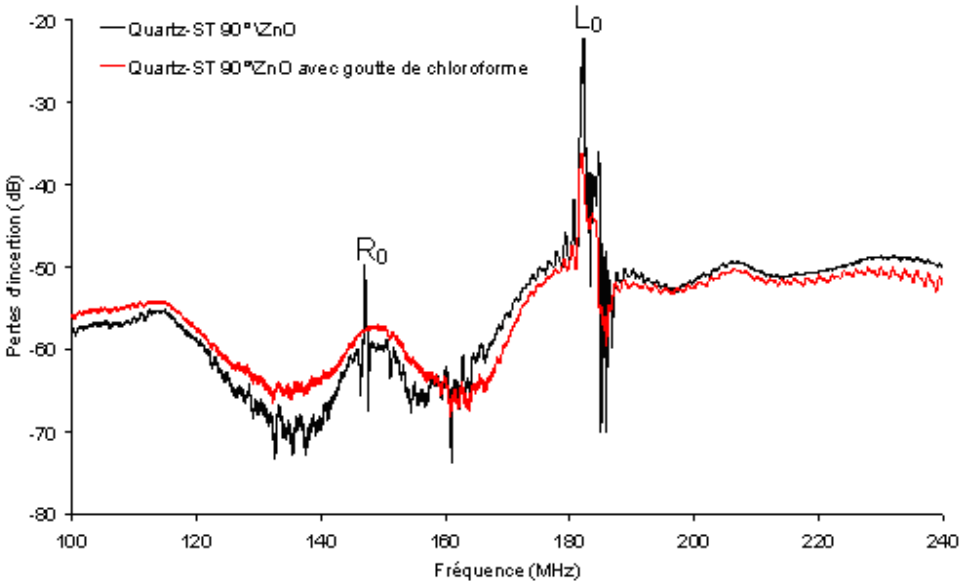


Figure III-26 : Réponse fréquentielle du Quartz-ST 90°\ZnO avec et sans goutte de chloroforme

En présence de la goutte de chloroforme, le pic à 147,1 MHz est complètement atténué sur la courbe rouge (Figure III-26), alors que l'autre est légèrement atténué, mais il est toujours présent à la même fréquence de résonance. Ce test nous confirme que le premier pic correspond bien à l'onde de Rayleigh car cette dernière ne se propage pas dans les milieux liquides à cause de sa composante verticale dont la propagation s'atténue très fortement dans ces milieux.

Dans la suite de notre exposé, nous nous intéresserons uniquement au pic caractéristique de l'onde de Love puisque c'est le type d'onde que nous avons choisi. Le pic de résonance de l'onde de Love est de 182,2 MHz. En appliquant l'Equation III-8, nous obtenons une vitesse de phase égale à 4190,6 m/s. Cette valeur est très proche de celle trouvée par la modélisation de la vitesse de l'onde dans cette structure, pour la même épaisseur normalisée de ZnO (kh_{ZnO}=0,44) égale à 4200 m/s.

Nous avons ensuite étudié la réponse fréquentielle de ce dispositif après dépôt d'une couche sensible polymère. Dans la Figure III-27, nous présentons l'exemple du dispositif avec un film de PUI/MDEA d'épaisseur 130 nm déposé par spin-coating.

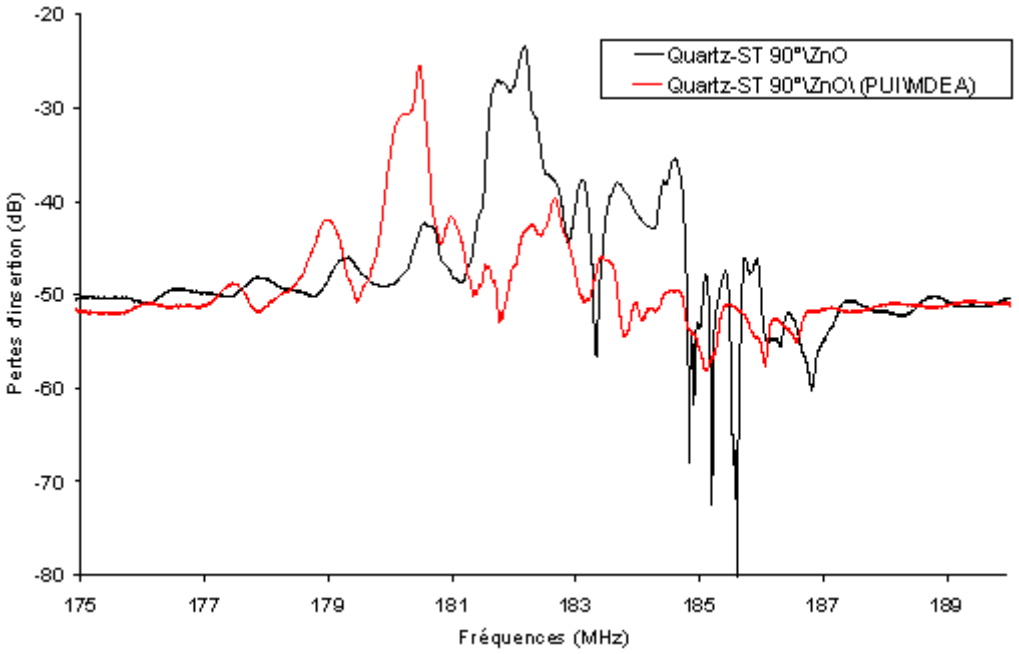


Figure III-27 : Réponse fréquentielle du dispositif Quartz-ST 90°\ZnO sans et avec PUI\MDEA

Le dépôt de la couche sensible du polymère n'a pas beaucoup modifié la réponse fréquentielle du dispositif. L'onde de Love a conservé son pic caractéristique (Figure III-27). En revanche, nous observons une fréquence de résonance (f_0), légèrement décalée vers les basses fréquences, qui devient égale à 180,5 MHz correspondant à une variation Δf_0 = 1,7 MHz. Ce décalage est dû à l'effet du dépôt d'une masse de polymère sur le dispositif SAW. En effet, l'onde de Love est une onde acoustique de surface, sensible à toute perturbation surfacique, sa vitesse de propagation change avec la variation de propriétés du milieu où elle se propage [45, 50]. Le dépôt d'une couche fine de PUI a changé la vitesse de l'onde car ses propriétés physicochimiques sont différentes de celles de ZnO.

VII-1-3-2- Résultats de l'étude de la stabilité du nouveau dispositif vis-à-vis de la température

Après avoir vérifié le bon fonctionnement du nouveau dispositif à onde de Love à travers les résultats satisfaisants de sa réponse fréquentielle, nous avons étudié sa stabilité vis-à-vis de la température pour pouvoir l'appliquer en tant que capteur de gaz. Cette étude a été effectuée sur le dispositif Quartz_ST 90°\ ZnO sans et avec couche sensible de PUI pour des températures comprises entre 20 °C et 80 °C. Sur la Figure III-28 est présenté l'exemple du dispositif sans et avec couche sensible à base de PUI\MDEA.

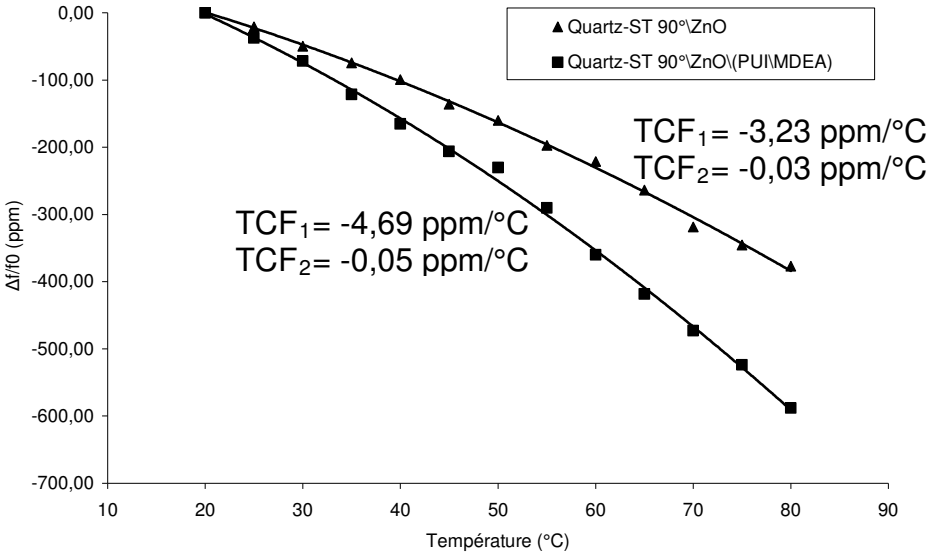


Figure III-28 : Variation relative de la fréquence en fonction de la température sur une gamme de 20 à 80 °C, pour le dispositif Quartz-ST 90°\ ZnO avec et sans PUI\MDEA

De façon générale, les nouveaux dispositifs avec et sans couche de polymère sont faiblement sensibles à la température si on les compare aux dispositifs précédents de structure bicouche. La régression des points expérimentaux de la variation de fréquence en fonction de la température est une branche parabolique d'équation de second ordre, les TCF1 et TCF2 sont les constantes respectivement liées aux variables de premier et second degrés de l'équation. Nous observons que les coefficients TCF, dans le dispositif sans et avec polymère, sont proches de zéro si nous les comparons à ceux du Quartz-ST 90° seul (27 ppm/°C) ou de ZnO seul (-35 ppm/°C). Dans la structure sans polymère, le ZnO a bien compensé le TCF positif du Quartz et rendu cette structure stable vis-à-vis de la température. La présence du polymère modifie peu le TCF et l'onde de Love générée dans cette structure peut donc être considérée comme stable vis-à-vis de la température, dans cet intervalle de fonctionnement.

VII-2- Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté la deuxième structure adoptée pour nos microcapteurs de gaz. C'est une structure tricouche comportant un dispositif à base de Quartz-ST 90° de longueur d'onde 23 µm, une couche guidante de ZnO d'épaisseur 1,7 µm et une couche sensible de PUI d'épaisseur 115nm -165 nm. Nous avons présenté l'intérêt de choisir le ZnO comme couche guidante et nous avons déterminé son épaisseur normalisée optimale théorique qui est égale à 0,44 correspondant à la fois à un TCF quasi nul et à une bonne sensibilité due à l'effet de dépôt de masse. Ces résultats théoriques sont confirmés expérimentalement par l'étude de la réponse fréquentielle du dispositif sans et avec couche sensible de polymère.

Le nouveau dispositif permet de générer une onde de Love qui se propage de manière très stable, même en présence de la couche de PUI. La stabilité du microcapteur vis-à-vis de la température est également confirmée par les valeurs des TCF obtenus très proches de zéro. Les propriétés satisfaisantes de cette nouvelle

structure nous permettent de l'appliquer à la détection de gaz acide (SO_2), qui fait l'objet de la partie suivante de ce chapitre.

VIII- Sensibilité des microcapteurs Quartz-ST 90°\ZnO\PUI vis-à-vis du dioxyde de soufre SO_2

Les résultats de caractérisation du dispositif de structure tricouche ont montré sa capacité à générer une onde de Love avec des propriétés satisfaisantes pour une application à la détection de gaz. Dans cette partie, nous étudierons la sensibilité des microcapteurs à base de Quartz-ST 90°\ZnO\PUI vis-à-vis du dioxyde de soufre (SO_2). Notre objectif sera de modifier la sensibilité du microcapteur vis-à-vis du SO_2 en variant chaque fois sa couche sensible à base de l'un des PUIs contenant des structures chimiques différentes d'amines tertiaires.

Dans un premier temps, nous présenterons le principe de la mesure expérimentale de détection du SO_2. Ensuite, nous détaillerons les résultats fréquentiels obtenus après injection du SO_2 pour chaque couche sensible PUI puis nous les analyserons en termes de relations propriétés-structure.

VIII-1- Principes de mesure et de détection du SO_2

VIII-1-1- Principe de mesure

Pour étudier la détection du SO_2 par le microcapteur développé, nous avons tiré partie du montage expérimental développé au cours des travaux de thèse de F. Moreira [24]. Ce système est constitué globalement de trois compartiments : le générateur de gaz, l'enceinte de confinement de gaz, et la plateforme de mesure des données de la détection de gaz (Figure III-29). Nous y avons apporté deux améliorations en ajoutant une enceinte isotherme pour s'affranchir de l'effet de légères variations de la température ambiante et un système de pompage.

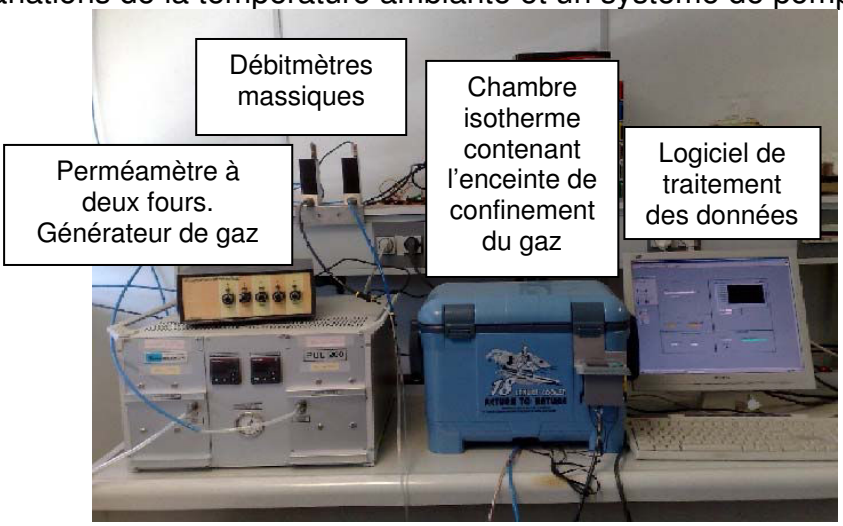


Figure III-29 : Schéma récapitulatif du montage utilisé au cours des mesures de détection de SO_2 par les microcapteurs de gaz

Le générateur de gaz : C'est un perméamètre qui comporte deux fours à enceinte thermostatée dans lesquels nous introduisons les tubes de perméation du gaz à analyser. La génération du gaz se fait par l'introduction d'un gaz porteur, dans notre cas de l'air sec, dans le four contenant le tube de perméation du gaz analysé. Ce dernier est chauffé à une température constante et bien précise indiquée par le fournisseur qui permet d'obtenir une concentration constante pour le gaz étudié. A la sortie du four, le gaz porteur est chargé de molécules de la substance à tester. Son débit est contrôlé par l'intermédiaire de débitmètres massiques. Le flux de gaz à débit constant est par la suite conduit jusqu'à l'enceinte de confinement du gaz. Grâce à la présence de deux compartiments de four dans le perméamètre, nous avons pu avoir deux sorties de gaz à débit et à température constante : une pour le gaz porteur seul (air sec) et l'autre pour le gaz porteur chargé en molécules de la substance à analyser. Cela nous a permis de faire des cycles d'injection avec des gaz différents.

Dans les manipulations de détection du SO_2, nous avons travaillé avec un tube de perméation de SO_2 qui génère une concentration constante maximale de 28 ppm à 50°C dans de l'air sec. Nous avons choisi dans cette étude de travailler à cette concentration.

L'enceinte de confinement du gaz : Elle est constituée d'un cylindre creux en inox sur lequel sont vissés hermétiquement, d'une part, les conduites d'entrée et sortie de gaz et, d'autre part, le microcapteur. L'enceinte est introduite dans une chambre isotherme pour réaliser la mesure de détection du SO_2 à température constante. Par mesure de précaution cette température est fixée à 30°C pour travailler au-dessus de la température ambiante. Nous avons relié l'enceinte à une pompe à vide afin de dégazer la couche sensible avant toute manipulation. Nous nous débarrassons ainsi de l'humidité résiduelle du polymère afin d'atteindre les conditions optimales de stabilité du microcapteur avant l'injection des gaz.

La plateforme de mesure des données de détection de gaz : Elle est constituée d'un analyseur de réseau relié directement, d'une part, au microcapteur pour déterminer la variation de sa fréquence de résonance au cours de l'injection des gaz, et d'autre part, à un ordinateur muni d'un logiciel spécifique développé sous LabVIEW qui va permettre de suivre en temps réel les données de variation de fréquence en fonction du temps.

Pour pouvoir utiliser le microcapteur dans ce montage, celui-ci est connecté à une plaque en cuivre, elle-même reliée à l'analyseur de réseau, le tout vissé hermétiquement à l'enceinte de confinement du gaz (Figure III-30).

La mesure de détection du SO_2 nécessite de placer le microcapteur dans un environnement stable afin de limiter l'influence du milieu sur le dispositif SAW. Pour travailler à une température constante, fixée à 30°C, le microcapteur est placé dans l'enceinte isotherme. Le débit des gaz est également contrôlé et fixé à l'aide du perméamètre qui génèrera soit l'air sec (gaz porteur), soit le mélange d'air sec chargé par une concentration constante de SO_2 (28 ppm), avec les deux débitmètres massiques. Au cours de l'injection des gaz, la variation de la fréquence centrale du microcapteur est suivie en temps réel à l'aide du logiciel spécifique pour cette application.

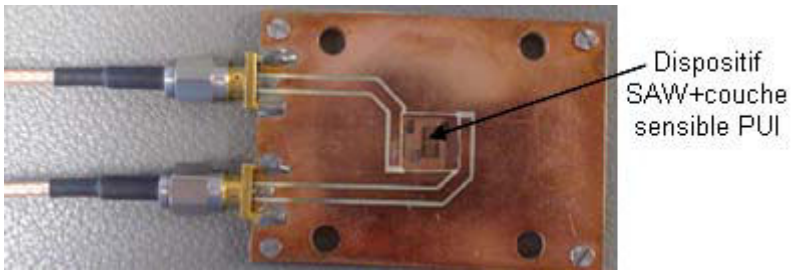


Figure III-30 : Structure du microcapteur final prête à être utilisée dans le montage de détection du gaz

Après un ensemble de manipulations préliminaires pour déterminer le temps de stabilisation du capteur avant et après injection du gaz, nous avons réussi à fixer les temps optimaux d'injection. L'expérience consiste à faire des cycles de mesures avec de l'air seul pendant une durée de 20 minutes suivies d'injections d'air contenant 28 ppm de SO_2 pendant 15 minutes. Afin d'obtenir une réponse de référence, une étape de pompage sous vide est effectuée sur le microcapteur avant de commencer les cycles de mesures. Ceci élimine l'humidité qui peut être piégée par la couche du polymère et qui va donc perturber la réponse au gaz.

VIII-1-2- Principe de détection de SO_2

La détection de gaz se fait à travers la couche sensible de polymère déposée sur le dispositif. Dans ces systèmes, la détection du gaz se traduit par une variation de la fréquence de résonance (f_0) de l'onde, ce phénomène s'explique généralement par l'effet de dépôt de masse suite à la modification de la couche sensible par l'adsorption et/ou l'absorption du gaz analysé. Plus la variation de fréquence est grande, plus la modification de la couche sensible par le gaz est importante.

En nous basant sur ce principe, nous avons testé cinq microcapteurs à partir du même dispositif de base mais des couches sensibles PUIs différentes. Nous rappelons que nous avons synthétisé des PUIs avec différentes structures d'amines tertiaires dans le but de faire varier leur affinité vis-à-vis du SO_2. Dans le chapitre II, nous avons en effet montré la forte interaction (Cf. chapitre II partie II-2) entre les sites amines tertiaires, et en particulier ceux que nous avons choisis, et le SO_2. La réaction entre ces fonctions basiques et le SO_2 est irréversible et produit des complexes stables selon Van Dam [64]. La formation du complexe devrait donc théoriquement s'accompagner d'une modification des propriétés physicochimiques de la couche sensible, en plus de l'effet de dépôt de masse par adsorption et/ou absorption de gaz, ce qui devrait favoriser la détection du SO_2.

Dans le Tableau III-5 suivant, nous rappelons les abréviations utilisées pour les différentes couches sensibles avec la structure des diols allongeurs de chaînes incorporés contenant ou non un site amine tertiaire. Le nombre de moles de diols allongeurs de chaîne incorporé est équivalent dans tous les polymères. Les PUI contenant les sites amines tertiaires possèdent donc tous un site amine tertiaire par motif allongeur de chaîne sauf le PUI\Pipérazine-diol qui en comporte deux.

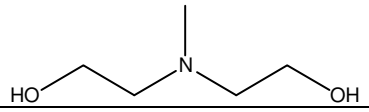
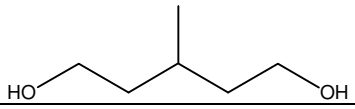
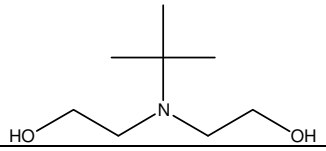
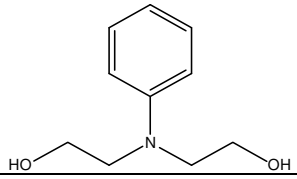
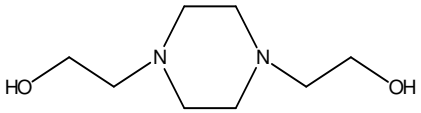
Couche sensible	Structure chimique du diol allongeur de chaînes incorporé
PUI\MDEA	
PUI\Met-Pent-diol	
PUI\tBu-DEA	
PUI\Ph-DEA	
PUI\Pipérazine-diol	

Tableau III-5 : Abréviation des couches sensibles utilisées et structure chimique des diols incorporés correspondants

VIII-2- Résultats fréquentiels obtenus pour la détection du SO_2

Afin de pouvoir comparer les résultats entre eux, nous avons travailé sur la même plateforme (Quartz-ST 90°\IdT\ZnO). Seule la couche de polyuréthaneimide est modifiée entre chaque mesure.
Avant de procéder à l'analyse de détection du SO_2, nous avons étudié la réponse fréquentielle du dispositif sans et avec couche sensible ainsi que son épaisseur. Nous récapitulons tous ces résultats dans le tableau III-6. Nous observons que la fréquence de résonance des dispositifs avec une couche sensible est très voisine de celle du dispositif de base sans couche sensible, ce qui est un point positif pour l'application.

Dispositif \(couche sensible)	Fréquence de résonance (f_0) (MHz)	Epaisseur de couche sensible (nm)
Quartz-ST 90°\ZnO	181,80	0
Quartz-ST 90°\ZnO\(PUI\MDEA)	180,01	130
Quartz-ST 90°\ZnO\(PUI\Met-Pent-diol)	180,52	115
Quartz-ST 90°\ZnO\(PUI\tBu-DEA)	180,21	146
Quartz-ST 90°\ZnO\(PUI\Ph-DEA)	180,07	160
Quartz-ST 90°\ZnO\(PUI\Pipérazine-diol)	180,33	165

Tableau III-6 : Récapitulation des fréquences de résonance (f_0) de chaque dispositif avec et sans couche sensible avant injection de SO_2, et des épaisseurs pour chaque couche sensible

Tous les microcapteurs du Tableau III-6 ont ensuite suivi le même programme de cycles d'injection d'air sec seul et d'air + SO_2. Les variations de fréquence de résonance observées au cours de la manipulation ont été obtenues à phase constante [24]. Les résultats de détection sont classiquement présentés sous forme de profils de variation de $\Delta f/f_0$ (exprimée en ppm) en fonction du temps. Cette forme de représentation permet une comparaison cohérente entre les résultats obtenus pour les différents microcapteurs. Pour chaque test, nous avons réalisé pendant 120 minutes trois injections d'air sec + SO_2 pendant 15 minutes alternées chaque fois avec une injection d'air sec seul pendant 20 minutes comme le montre la Figure III-31.

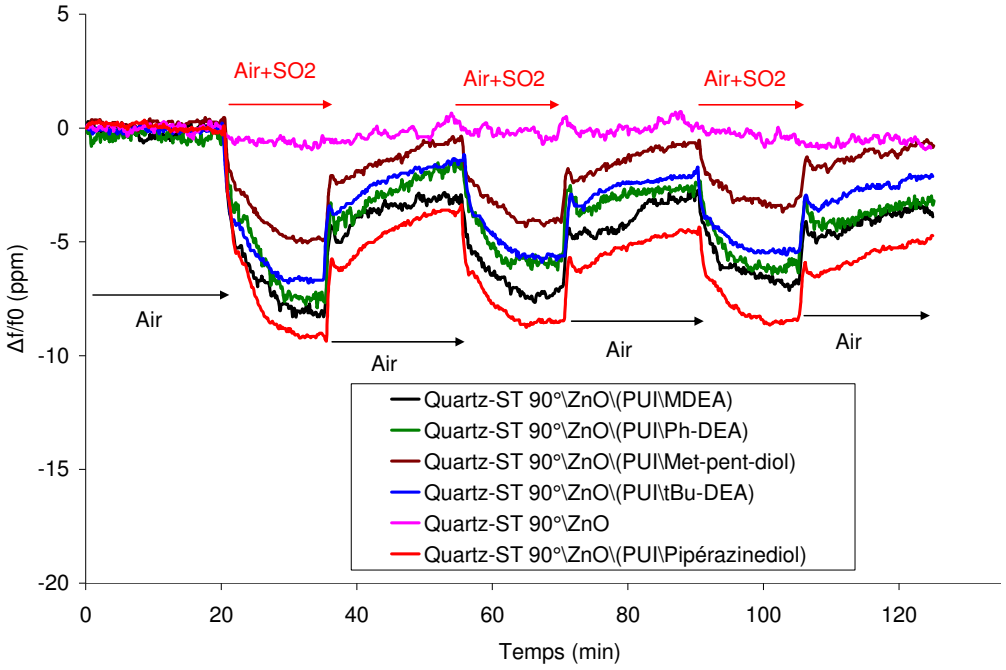


Figure III-31 : Superposition des profils de $\Delta f/f_0$ en fonction du temps de manipulation obtenus après les cycles d'injections d'air sec (20 min) et air sec+SO_2 (15 min)

Les profils de $\Delta f/f_0$ obtenus pour les différents microcapteurs avec une couche sensible montrent que la fréquence varie à chaque injection de SO_2, ce qui n'est pas le cas pour le microcapteur sans couche sensible puisque sa fréquence est stable quel que soit le type de gaz injecté. Nous notons donc bien l'impact positif d'une couche sensible PUI sur la sensibilité du microcapteur vis-à-vis de SO_2.

Intéressons nous maintenant aux microcapteurs avec les différentes couches sensibles. Tous les capteurs présentent le même profil de variation à l'injection du SO_2. Au départ, nous observons une diminution immédiate très forte de la fréquence pendant 2 minutes. Ensuite, cette diminution continue de manière plus progressive sous forme exponentielle jusqu'à stabilisation pour atteindre un palier. Ce profil est observé pour tous les microcapteurs surtout au cours de la première injection de SO_2 et de façon moins claire sur les 2ème et 3ème injections. Cela peut être expliqué par la dégradation de la qualité de la réponse fréquentielle après la modification la plus importante de la couche sensible par le SO_2 au cours de la première injection de gaz. Le temps global pris par le capteur pour se stabiliser après chaque injection de SO_2 est égal à 12 minutes. Ce temps est connu dans le domaine des capteurs sous le nom de « temps de réponse », c'est un paramètre qui caractérise la cinétique d'interaction entre le capteur et le gaz analysé.

De manière générale, nous observons également que les profils de fréquences au cours de la 1ère injection de SO_2 diffèrent fortement de ceux au cours des 2ème et 3ème injections qui sont très voisins, d'où la possible saturation de la couche sensible dès la première injection.

Pour récapituler, pendant la première injection de SO_2, nous notons la combinaison de plusieurs mécanismes qui contribuent à la détection du gaz par le microcapteur : des mécanismes irréversibles correspondant à la formation d'un complexe avec les sites amines tertiaires ainsi que l'absorption par diffusion à l'intérieur du polymère, et d'autres mécanismes réversibles représentés essentiellement par une fraction de gaz physisorbé sur la surface de la couche sensible. Dans les 2ème et 3ème injections, la détection du SO_2 se fait majoritairement par les mécanismes réversibles, cela se traduit par le retour de la fréquence à son niveau initial après l'arrêt du SO_2 et l'injection de l'air sec. Cet air sec élimine progressivement les molécules de SO_2 physiquement adsorbées sur la surface de la couche sensible ou même absorbées dans le polymère après un mécanisme de diffusion puis désorption.

Pour quantifier la détection du SO_2 nous nous intéressons donc aux variations de fréquence au cours de la première injection de SO_2, car le maximum de modification de la couche sensible est atteint au cours de cette injection. Nous regroupons, dans le Tableau III-7, les maxima de variation en valeur absolue de $\Delta f/f_0$ pour les différentes couches sensibles.

Dispositif\(couche sensible)	$\left\|\frac{\Delta f}{f_0}\right\|$ (ppm)
Quartz-ST 90°\ZnO\(PUI\MDEA)	8,03
Quartz-ST 90°\ZnO\(PUI\Met-Pent-diol)	4,85
Quartz-ST 90°\ZnO\(PUI\tBu-DEA)	6,60
Quartz-ST 90°\ZnO\(PUI\Ph-DEA)	7,48
Quartz-ST 90°\ZnO\(PUI\Pipérazine-diol)	9,15

Tableau III-7 : Maxima de variation de fréquences du microcapteur avec les différentes couches sensibles PUIs en présence de SO_2

Si nous exploitons ces résultats en nous basant sur la présence ou l'absence des sites amines tertiaires, nous constatons que les couches de PUIs contenant des sites amines tertiaires sont plus sensibles au SO_2 puisqu'elles présentent des variations de fréquence plus importantes par rapport au polymère modèle sans site amine tertiaire PUI\ Met-Pent-diol. Ce dernier, malgré l'absence des sites basiques, présente néanmoins déjà une bonne affinité vis-à-vis du SO_2 qui est en partie due aux blocs souples de type polyéther. Selon Van Dam, la fonction éther considérée interagit bien avec le SO_2 mais de manière réversible [64]. Le comportement réversible du microcapteur avec cette couche sensible est d'ailleurs bien observé sur le profil de variation $\Delta f/f_0$ par le retour de la fréquence à sa valeur initiale à la fin de la manipulation (courbe marron sur la Figure III-31).

Concernant les PUIs contenant des sites amines tertiaires, la couche sensible à base de PUI\Pipérazine-diol conduit à la variation de fréquence la plus importante et présente donc la plus grande affinité vis-à-vis du SO_2. Cela est en adéquation avec le nombre de sites amines tertiaires deux fois supérieur aux autres pour ce matériau polymère particulier.

A ce stade, nous pouvons confirmer l'influence positive de la présence des sites amines tertiaires dans les couches sensibles sur la sensibilité des microcapteurs vis-à-vis du SO_2. La détection de gaz acide est nettement plus importante avec les PUIs comportant des sites basiques par rapport au polymère modèle qui n'en contient pas.

VIII-3- Analyse des résultats fréquentiels obtenus

Pour mieux comprendre l'influence de la structure des sites amines sur la sensibilité des microcapteurs vis-à-vis du SO_2, il est nécessaire dans un premier temps de trouver une méthode pour pouvoir mieux comparer les résultats fréquentiels obtenus pour les différentes couches sensibles.

VIII-3-1- Réponses fréquentielles par unité de volume de polymère déposé

D'après le Tableau III-6, les épaisseurs des couches sensibles déposées sur le dispositif à onde de Love sont du même ordre de grandeur (une centaine de

nanomètres environ) mais différentes. La quantité de polymère déposé pour chaque expérience est donc également différente. Pour pouvoir comparer les résultats fréquentiels de détection de toutes les couches sensibles, il faut donc en toute rigueur éliminer la variation due aux différences d'épaisseur. Nous avons ainsi été amené à diviser la réponse fréquentielle de chaque microcapteur par le volume de sa couche sensible.

Tout d'abord, nous avons calculé le volume de chaque couche sensible à partir de son épaisseur et sa surface. Grâce à la technique expérimentale de cache utilisée pour le dépôt de chaque polymère (décrite dans le Chapitre IV), nous supposons que la surface de la couche sensible polymère est constante pour tous les dispositifs et égale à 0,125 cm^2. Les masses des films déposés sont alors calculées à partir des densités des PUIs. Le Tableau III-8 regroupe les résultats obtenus.

Couche sensible	Densité (g/cm^3)	Epaisseur (nm)	Volume (10^{-6} cm^3)	Masse (μg)
PUI\MDEA	1,252	130	1,625	2,034
PUI\Met-Pent-diol	1,250	115	1,438	1,797
PUI\tBu-DEA	1,244	146	1,825	2,270
PUI\Ph-DEA	1,254	160	2,000	2,508
PUI\Pipérazine-diol	1,254	165	2,062	2,585

Tableau III-8 : Paramètres de la couche sensible déposée sur le microcapteur de gaz pour chaque PUI étudié

A partir des valeurs de volumes obtenues, nous avons retracé les profils de variation de fréquence par unité de volume pour chaque microcapteur que nous avons superposés sur la Figure III-32.

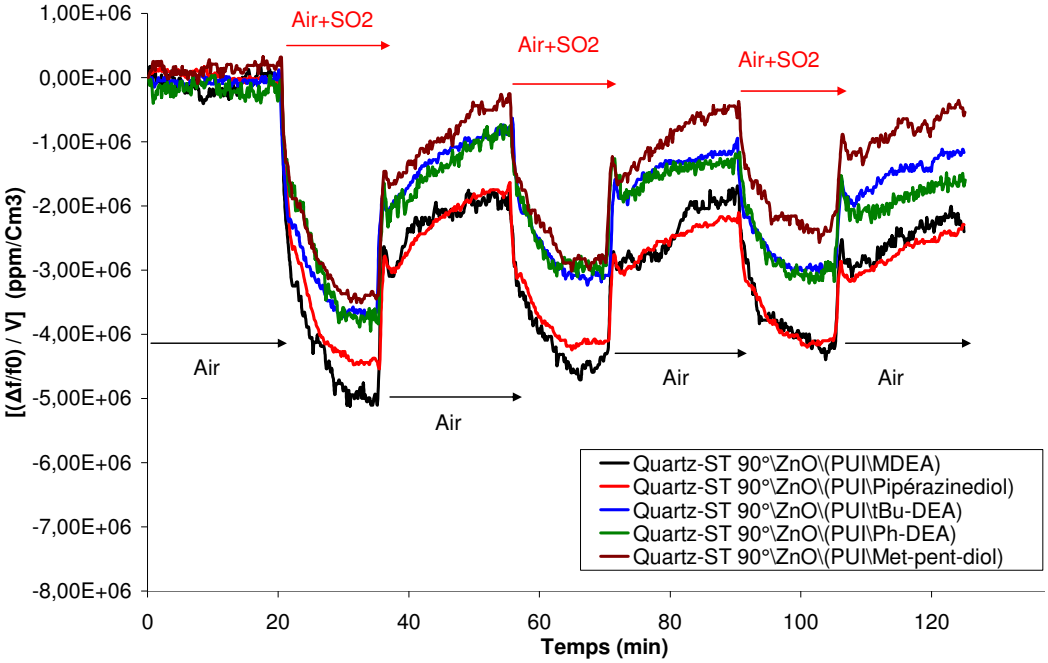


Figure III-32 : Superposition des réponses fréquentielles par unité de volume de la couche sensible des microcapteurs en fonction du temps

A partir des profils obtenus, nous pouvons comparer l'affinité des couches sensibles vis-à-vis du SO_2. *A volume équivalent de polymère déposé*, nous observons que la

couche sensible à base de PUI\MDEA a plus d'affinité que celle avec le PUI\Pipérazine-diol, bien que ce dernier contienne deux fois plus de sites amines tertiaires par motif allongeur de chaînes. D'autre part, les couches sensibles à base de PUI\tBu-DEA et PUI\Ph-DEA ont des affinités très proches de celle du polymère modèle PUI\Met-Pent-diol, qui ne contient pourtant pas de site amine tertiaire. Ces résultats montrent que l'affinité de nos polymères vis-à-vis du SO_2 est gouvernée par d'autres facteurs que la basicité des sites amines tertiaires.

Ces résultats nous amènent à déterminer plus précisement l'influence de la structure des sites amines tertiaires incorporés dans les couches sensibles sur la sensibilité du capteur vis-à-vis du SO_2.

VIII-3-2- Influence de la structure des sites amines tertiaires sur la sensibilité du microcapteur

Théoriquement, les sites amines tertiaires étudiés ont des basicités différentes. En effet, selon l'environnement chimique de l'atome d'azote du site amine tertiaire, sa basicité change. Plus l'amine tertiaire a un caractère basique, plus son affinité vis-à-vis du SO_2 est importante. Sur la Figure III-33 est donnée la classification de basicité établie selon Van Dam à partir des nombres donneurs de Gutmann (DN –Donor Number) [53] qui correspond aux structures chimiques des amines tertiaires présentes dans les diols allongeurs de chaînes utilisés :

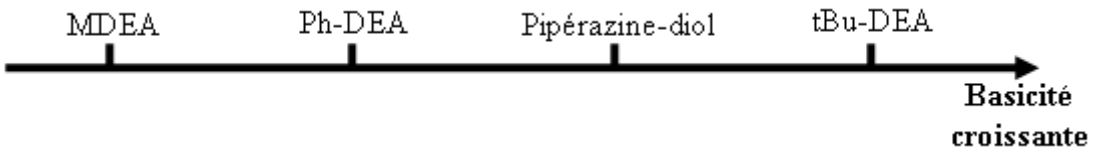


Figure III-33 : Classement par force de basicité croissante des différents diols contenant les différentes structures d'amines tertiaires utilisées [53]

Nous remarquons d'après la Figure III-32 que la variation des sensibilités de détection du SO_2 par unité de volume de la couche sensible n'est pas en accord avec cette échelle de basicité des sites amines tertiaires étudiés puisque la meilleure affinité est observée pour la couche sensible à base de MDEA alors qu'elle présente la basicité la plus faible.

Pour pouvoir mieux comparer les affinités des sites amines tertiaires vis-à-vis du SO_2 à partir des résultats fréquentiels de détection, nous avons finalement déterminé la réponse fréquentielle des microcapteurs par moles de sites amines tertiaires contenus dans chaque couche sensible.

Nous avons donc calculé le nombre de moles de sites amines tertiaires, égal au nombre de moles d'atomes d'azote tertiaire, pour chaque couche sensible déposée. Ci-dessous, nous donnons un exemple de calcul pour le cas du PUI\MDEA (Figure III-34) :

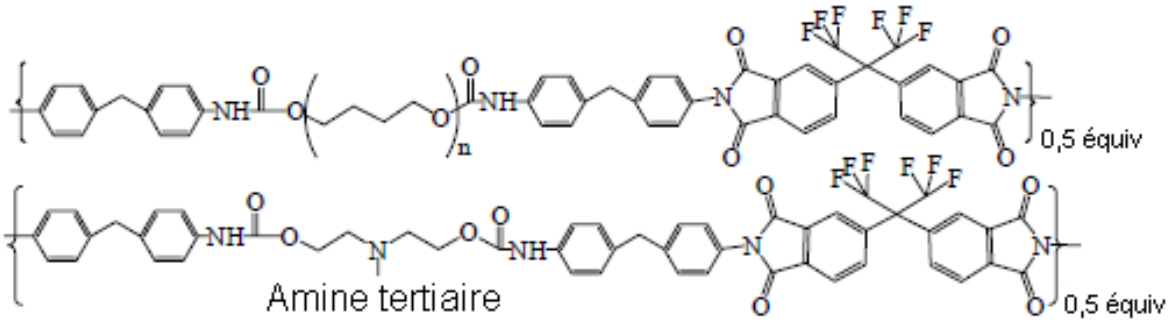


Figure III-34 : Formule du motif de répétition du PUI\MDEA

Pour déterminer le nombre de moles d'atomes d'azote tertiaire, il faut tout d'abord calculer le taux d'azote correspondant à ces sites. A partir de la formule du motif de répététion, nous pouvons calculer la masse molaire du motif de répétition ($M_{\text{motif de répétition}}$), le taux global d'azote et enfin le pourcentage d'azote tertiaire.

Pour l'exemple considéré du PUI PUI\MDEA, $M_{\text{motif de répétition}}$=1415,5 g/mol. Pour 100 grammes de PUI\MDEA, nous avons un taux d'azote global égal à 4,45 % dont 0,49% correspondent aux atomes d'azote des sites amines tertiaires. Nous avons déposé sur le microcapteur une masse de PUI\MDEA égale à 2,034 µg (*cf* Tableau III-8). A partir du calcul précédent, nous déduisons la masse des atomes d'azote tertiaire contenue dans la masse globale de polymère déposé qui est égale à 9,96 nanogramme, soit 0,71 nanomole.

Couche sensible	**Masse des atomes d'azote tertiaire (nanogramme)**	**Nombre de moles de sites amines tertiaires (nanomole)**
PUI\MDEA	9,96	0,71
PUI\tBu-DEA	11,05	0,79
PUI\Ph-DEA	12,07	0,86
PUI\Pipérazine-diol	24,83	1,77

Tableau III- 9 : Nombre de moles de sites amines tertiaires pour chaque couche sensible pour les microcapteurs Quartz-ST 90°\ZnO\PUI

Nous observons que la couche sensible PUI\Pipérazine-diol contient environ deux fois plus de sites amines tertiaires que les autres couches sensibles, ce qui est attendu car le motif allongeur de chaînes correspondant comporte deux sites amines tertiaires au lieu d'un pour les autres polymères. Finalement, la Figure III-35 décrit la variation de fréquence ($\Delta f/f_0$) par mole de sites amines tertiaires pour chaque microcapteur testé.

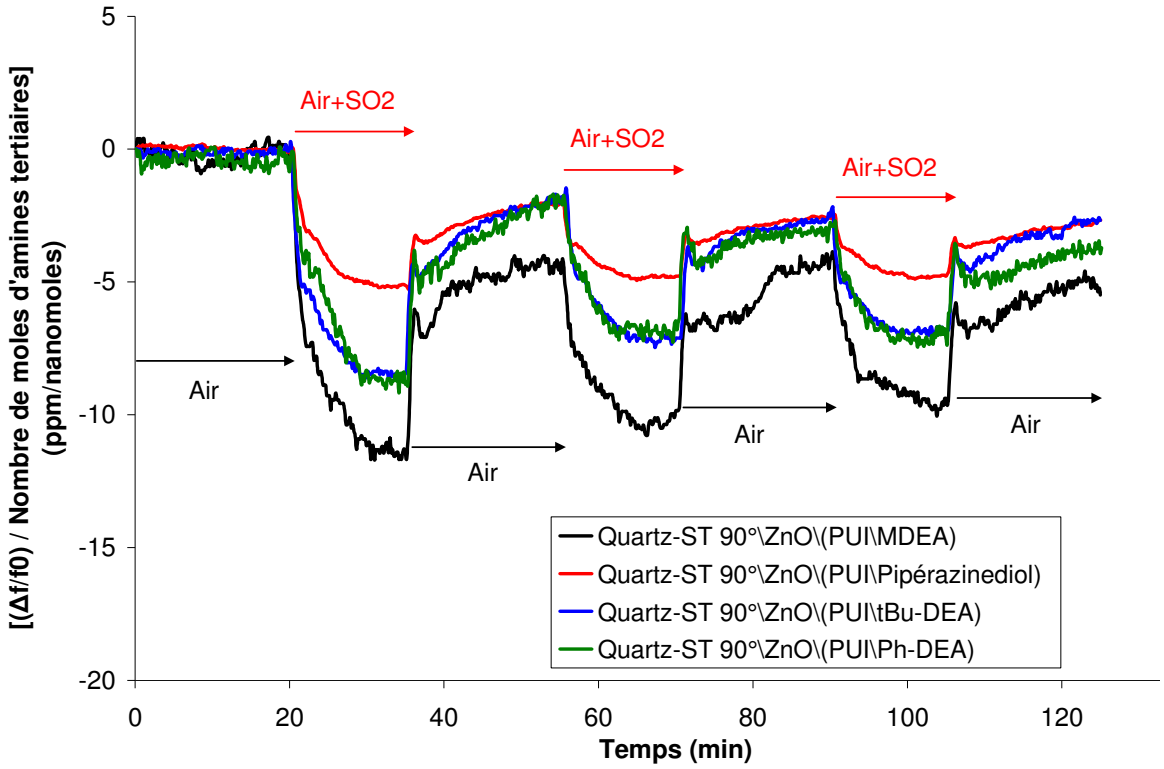


Figure III-35 : Profils de variation de $\Delta f/f_0$ par nanomole de sites amines tertiaires contenus dans chaque couche sensible en fonction du temps

Les profils obtenus montrent que la couche sensible à base de PUI\MDEA présente la meilleure sensibilité vis-à-vis du SO_2. De plus, l'ordre de sensibilité vis-à-vis du SO_2 observé sur les profils de la Figure III-35 ne correspond toujours pas à l'échelle de basicité donnée précédemment. La différence la plus importante est observée pour le PUI\Pipérazine-diol qui présente seulement environ la moitié de la sensibilité des autres polymères pour la détection du SO_2, malgré sa forte basicité et un nombre quasi-double de sites amines tertiaires.
L'ensemble de ces résultats confirment l'hypothèse qu'un autre paramètre que la basicité des sites amines tertiaires gouverne principalement la variation d'affinité vis-à-vis du SO_2, ce paramètre semble être le degré d'encombrement de ces sites. En effet, plus le site amine tertiaire est encombré, plus la détection du SO_2 apparaît difficile. Selon les structures chimiques des allongeurs de chaînes, c'est le MDEA qui présente le site basique le moins encombré. De manière générale, dans la structure macromoléculaire complexe, le degré d'encombrement augmente encore, ce qui pénalise davantage les interactions avec le SO_2. Le cas extrême du PUI\Piperazine-diol correspond à une limitation forte de ces interactions, en raison de l'encombrement de ces sites ou de liaisons H intermoléculaires qui limitent les interactions possibles avec le SO_2 à un site amine tertiaire sur deux en moyenne.

Enfin, une comparaison des résultats obtenus pour le PUI\MDEA et le PUI\Met-Pent-diol, qui est le polymère modèle de même structure où les azotes tertiaires ont simplement été remplacés par des atomes de carbone, permet de mettre clairement en évidence le rôle joué par les sites amines tertiaires pour la détection du SO_2. La Figure III-36 montre le profil de sensibilité par unité de volume correspondant aux

sites amines tertiaires seulement, obtenu par soustraction entre les réponses fréquentielles par unité de volume des couches sensibles de PUI\MDEA et du polymère modèle.

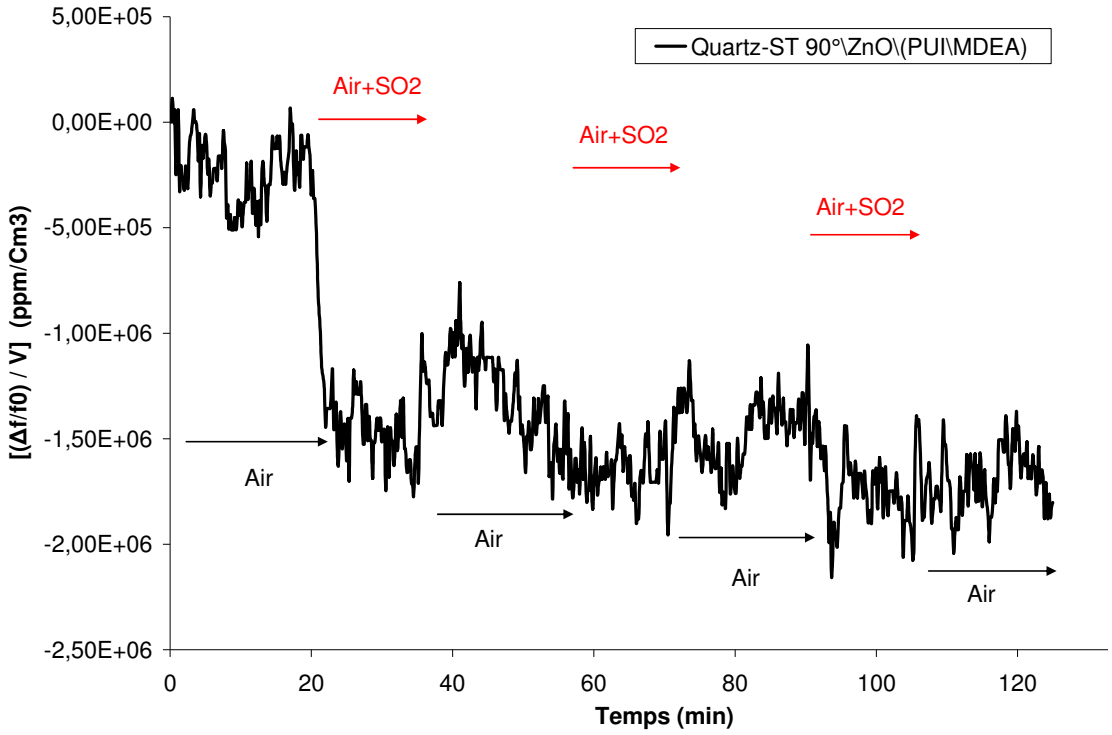


Figure III-36 : Contribution des sites amines tertiaires à la variation de la fréquence de résonance par unité de volume du PUI\MDEA pour la détection du SO_2 en fonction du temps – Courbe obtenue par soustraction entre les réponses fréquentielles par unité de volume des couches sensibles du PUI\MDEA et du polymère modèle PUI\Met-Pent-diol.

La Figure III-36 nous informe que la première injection de dioxyde de soufre s'accompagne très rapidement d'une forte variation de la fréquence de résonance alors que les suivantes n'ont qu'un effet mineur sur ce paramètre. Il apparaît ainsi clairement que les sites amines tertiaires du PUI\MDEA interagissent très fortement avec le dioxyde de soufre et sont quasiment saturés dès la première injection.

IX- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé deux grands thèmes de notre sujet de thèse, le développement de nouveaux types de microcapteurs de gaz acide à partir d'une famille originale de polyuréthaneimides (PUIs) contenant des sites amines tertiaires et le test de la sensibilité de ces systèmes vis-à-vis d'un exemple de gaz acide : le SO_2.

Nous avons, tout d'abord, présenté les capteurs de gaz à travers un bref historique sur les systèmes utilisés jusqu'à nos jours qui ont été répertoriés selon leur principe de fonctionnement et leur sensibilité au gaz. Nous avons choisi comme dispositifs les capteurs à onde acoustique de surface (SAW) dans nos travaux car ils sont les mieux adaptés à l'application visée avec une très grande sensibilité pouvant permettre la détection de traces (partie par billion). Par la suite, nous nous sommes

focalisés sur les capteurs à onde acoustique de surface dont nous avons détaillé les principales caractéristiques, les différents constituants et le principe de fonctionnement basé sur l'effet piézoélectrique. D'autre part, nous avons montré l'importance cruciale de bien choisir les différents paramètres de ces dispositifs pour la qualité de l'onde générée comme les propriétés du substrat piézoélectrique, l'orientation des IDTs, les propriétés de la couche sensible. De manière générale, un choix optimal correspond à une onde générée très sensible à l'effet de dépôt de masse et stable vis-à-vis de la température (TCF proche de zéro).

Selon la polarisation de l'onde acoustique de surface, nous avons présenté les caractéristiques des deux classes d'ondes utilisées dans ces capteurs de gaz. Les ondes à polarisation transverse horizontale sont les plus utilisées dans cette application car elles se propagent facilement dans tous les milieux, cela explique notre choix de ce type d'onde et en particulier de l'onde de Love pour nos dispositifs. La quatrième partie de ce chapitre a été consacrée au principe de détection des capteurs à onde de Love qui est basé sur la variation de la propagation de l'onde suite à une modification de la couche sensible en présence du gaz analysé. Cette modification est la conséquence d'un effet de dépôt de masse par adsorption et/ou ou absorption de molécules de gaz par la couche sensible.

Nous avons finalement élaboré un premier type de dispositif dont les caractéristiques ont été choisies pour respecter les conditions de génération de l'onde de Love. Ce dispositif est constitué d'une structure bicouche à base de Quartz-ST 90° de longueur d'onde 100 µm sur laquelle est déposée une couche de l'un des PUIs qui représente à la fois la couche guidante et la couche sensible. Nous avons pu confirmer que le polymère déposé joue bien le rôle de couche guidante dans ce dispositif. Par ailleurs, une analyse par spectroscopie Micro-Brillouin a permis de déterminer les propriétés élastiques de ces nouveaux matériaux grâce à une collaboration avec le Dr Rafael J. Jiménez Riobóo du Laboratoire de Spectroscopie Brillouin et Micro-Brillouin de l'Institut de Sciences des Matériaux de Madrid (ICMM). Grâce à ces résultats, nous avons réussi à modéliser la propagation de l'onde de Love dans cette structure bicouche ainsi que sa sensibilité à l'effet de dépôt de masse, ce qui nous a permis de simuler l'influence de l'épaisseur de la couche guidante sur la propagation de l'onde. Finalement, le premier type de microcapteur Quartz-ST 90°\PUI permet bien de générer une onde de Love mais celle-ci présente une très grande sensibilité à la température (TCF= −193 ppm/°C) qui est incompatible avec l'application visée.

Pour pallier cet inconvénient, un deuxième type de dispositif a été élaboré, avec une structure tricouche Quartz-ST 90°\ZnO\PUI. Dans ce nouveau dispositif, l'oxyde métallique joue le rôle de couche guidante et le PUI celui de couche sensible au gaz. Une nouvelle modélisation de la propagation de l'onde de Love, et de sa sensibilité à l'effet de masse et à la température, a permis de déterminer l'épaisseur optimale de la couche guidante (1,7 µm) qui correspond à la plus faible sensibilité à la variation de température. Le dispositif final élaboré a une longueur d'onde de 23 µm, une couche guidante de ZnO d'épaisseur 1,7 µm et une couche sensible polymère d'épaisseur 140 ± 25 nm. La caractérisation fréquentielle a montré le bon fonctionnement du dispositif tricouche car il génère une onde de Love stable vis-à-vis de la température (TCF proche de zéro) avec une fréquence de résonance de 180,5

MHz. Ces bonnes caractéristiques offrent finalement la possibilité d'utiliser ce nouveau type de microcapteur pour la détection de gaz.
Les tests de détection du dioxyde de soufre avec les microcapteurs de structure tricouche ont été effectués avec un même dispositif de base et des couches sensibles différentes. Les PUIs composant les couches sensibles contiennent des sites amines tertiaires de structures différentes (chapitre II) et donc des basicités et affinités différentes vis-à-vis du SO_2. Le principe de détection est basé sur l'étude de la variation de la fréquence de résonance du dispositif en présence de l'air sec+28 ppm de SO_2. Les résultats de détection nous ont montré l'impact positif de chaque couche sensible polymère sur la sensibilité des microcapteurs vis-à-vis du SO_2. En particulier, le polymère modèle ne comportant pas de sites amines tertiaires présente déjà une bonne affinité pour le SO_2 grâce à son bloc souple polyéther. De plus, la présence de sites amines tertiaires conduit à une amélioration importante de la sensibilité qui n'est pas seulement gouvernée par la basicité de ces sites comme on aurait pu initialement le supposer. L'ensemble des résultats obtenus montre en effet que l'encombrement de ces sites joue un rôle déterminant dans la sensibilité de ces microcapteurs vis-à-vis du gaz acide. Ainsi, c'est finalement la couche sensible PUI\MDEA, dont les sites amines tertiaires sont les moins basiques et les moins encombrés, qui conduit à la meilleure sensibilité.

Références bibliographiques

[1] K.A. Ngo, P. Lauque, and K. Aguir, Qualitative and quantitative analysis of toxic gases using a metal oxide sensor array, *Proceedings of IEEE Sensors*, (2006) 960-963.

[2] G. Asch, Les capteurs en instrumentation industrielle., *Dunod*, (1999).

[3] Göpel. W, Hesse. J, and Z.J. N, Sensors a comprehensive survey. Chemical and biochemical sensors part I Vol. 2, Verlagsgesellschaft (VCH), Wenheim, 1991, 716.

[4] R. Bouchet, S. Rosini, G. Vitter, and E. Siebert, Solid-state hydrogen sensor based on acid-doped polybenzimidazole, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 76 (2001) 610-616.

[5] J. Gebicki and B. Chachulski, Metrological parameters of sulphur dioxide amperometric sensor containing addition of aprotic solvents, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 141 (2009) 249-255.

[6] S. Das, S. Chakraborty, O. Parkash, D. Kumar, S. Bandyopadhyay, S.K. Samudrala, A. Sen, and H.S. Maiti, Vanadium doped tin dioxide as a novel sulfur dioxide sensor, *Talanta*, 75 (2008) 385-389.

[7] K.A. Ngo, P. Lauque, and K. Aguir, Identification of toxic gases using steady-state and transient responses of gas sensor array, *Sensors and Materials*, 18 (2006) 251-260.

[8] K. Zakrzewska, Gas sensing mechanism of TiO_2-based thin films, *Vacuum*, 74 (2004) 335-338.

[9] S. Bose, S. Chakraborty, B.K. Ghosh, D. Das, A. Sen, and H.S. Maiti, Methane sensitivity of Fe-doped SnO2 thick films, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 105 (2005) 346-350.

[10] A.S. Ryzhikov, A.N. Shatokhin, F.N. Putilin, M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, and M. Labeau, Hydrogen sensitivity of SnO2 thin films doped with Pt by laser ablation, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 107 (2005) 387-391.

[11] J.P. Viricelle, A. Pauly, L. Mazet, J. Brunet, M. Bouvet, C. Varenne, and C. Pijolat, Selectivity improvement of semi-conducting gas sensors by selective filter for atmospheric pollutants detection, *Materials Science and Engineering C*, 26 (2006) 186-195.

[12] M. Burgmair, M. Zimmer, and I. Eisele, Humidity and temperature compensation in work function gas sensor FETs, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 93 (2003) 271-275.

[13] K. Mitsubayashi, T. Minamide, K. Otsuka, H. Kudo, and H. Saito, Optical bio-sniffer for methyl mercaptan in halitosis, *Analytica Chimica Acta*, 573-574 (2006) 75-80.

[14] S. Tao, L. Xu, and J.C. Fanguy, Optical fiber ammonia sensing probes using reagent immobilized porous silica coating as transducers, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 115 (2006) 158-163.

[15] G. Sauerbrey, The use of quartz oscillators for weighing thin layers and for microweighing, *Z. Phys.,*, 155 (1959) 206-222.

[16] W.H. King Jr, Piezoelectric sorption detector, *Analytical Chemistry*, 36 (1964) 1735-1739.

[17] R.L. Bunde, E.J. Jarvi, and J.J. Rosentreter, Piezoelectric quartz crystal biosensors, *Talanta*, 46 (1998) 1223-1236.

[18] M. Link, Etude et réalisation de résonateurs à ondes acoustiques de volume (FBAR) montés sur miroir acoustique et exploitant le mode de cisaillement dans les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) à axe c incliné : application aux capteurs gravimétriques en milieux liquides. *. 2006, Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré (UHP-Nancy 1)*.

[19] M. Jenik, A. Seifner, P. Lieberzeit, and F.L. Dickert, Pollen-imprinted polyurethanes for QCM allergen sensors, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394 (2009) 523-528.
[20] M. Matsuguchi, K. Tamai, and Y. Sakai, SO2 gas sensors using polymers with different amino groups, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 77 (2001) 363-367.
[21] H. Wohltjen and R. Dessy, Surface acoustic wave probes for chemical analysis. II. Gas chromatography detector, *Analytical Chemistry*, 51 (1979) 1465-1470.
[22] D.S. Ballantine and H. Wohltjen, Surface acoustic wave devices for chemical analysis, *Analytical Chemistry*, 61 (1989) 704A-715A.
[23] J.D.N. Cheeke and Z. Wang, Acoustic wave gas sensors, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 59 (1999) 146-153.
[24] F. Moreira, Réalisation et caractérisation d'un capteur de gaz à ondes de Love à base de la structure Polyaniline/ZnO/Quartz*. 2007, Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré (UHP-Nancy 1)*.
[25] B.A. Auld, Acoustic field and waves in solids, *Publishing Compagny*, (1990).
[26] E. Gizeli, A.C. Stevenson, N.J. Goddard, and C.R. Lowe, A novel love-plate acoustic sensor utilizing polymer overlayers, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 39 (1992) 657-659.
[27] B. Adhikari and S. Majumdar, Polymers in sensor applications, *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 29 (2004) 699-766.
[28] A. Ahuja, D.L. James, and R. Narayan, Dynamic behavior of ultra-thin polymer films deposited on surface acoustical wave devices, *Sensors and Actuators, A: Physical*, 72 (1999) 234-241.
[29] K. Korsah, C.L. Ma, and B. Dress, Harmonic frequency analysis of SAW resonator chemical sensors: Application to the detection of carbon dioxide and humidity, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 50 (1998) 110-116.
[30] S. Nakata and N. Ojima, Detection of a sample gas in the presence of an interferant gas based on a nonlinear dynamic response, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 56 (1999) 79-84.
[31] S. Qin, Z. Wu, Z. Tang, Y. Song, F. Zeng, and D. Zhao, Sensitivity to SO2 of the SAW gas sensor with triethanolamine modified with boric acid, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 66 (2000) 240-242.
[32] M. Matsuguchi, K. Sakurada, and Y. Sakai, Effect of crosslinked structure on SO2 gas sorption properties in amino-functional copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 88 (2003) 2982-2987.
[33] J.J. Campbell and W.R. Jones, A method for estimating optimal crystal cuts and propagation directions for excitation of piezoelectric surface waves, *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*, 15 (1968) 209–217.
[34] M. El Hakiki, Etude théorique et expérimentale de dispositifs à ondes élastiques de surface (O.E.S) à base des structures multicouches : ZnO/Quartz, AlN/Diamant et ZnO/AlN/Diamant*. 2005, Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré (UHP-Nancy 1)*.
[35] Talbi.A, Sensibilité des dispositifs à ondes élastiques de surface aux déformations mécaniques : application au capteur de pression*. 2003, Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré (UHP-Nancy 1)*.
[36] Royer.D and D. E, Ondes élastiques dans les solides, *Tome 1. Masson*, (1999).
[37] R.M. White and F.W. Voltmer, Direct piezoelectric coupling to surface elastic waves, *Applied Physics Letters*, 7 (1965) 314-316.
[38] J. Kondoh, Y. Matsui, and S. Shiokawa, Identification of electrolyte solutions using a shear horizontal surface acoustic wave sensor with a liquid-flow system, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 91 (2003) 309-315.
[39] B.D. Zaitsev, I.E. Kuznetsova, S.G. Joshi, and I.A. Borodina, Acoustic waves in piezoelectric plates bordered with viscous and conductive liquid, *Ultrasonics*, 39 (2001) 45-50.

[40] F. Bender, R.W. Cernosek, and F. Josse, Love-wave biosensors using cross-linked polymer waveguides on LiTaO3 substrates, *Electronics Letters*, 36 (2000) 1672-1673.
[41] D.W. Branch and S.M. Brozik, Low-level detection of a Bacillus anthracis simulant using Love-wave biosensors on 36° YX LiTaO3, *Biosensors and Bioelectronics*, 19 (2004) 849-859.
[42] F. Josse, F. Bender, and R.W. Cernosek, Guided shear horizontal surface acoustic wave sensors for chemical and biochemical detection in liquids, *Analytical Chemistry*, 73 (2001) 5937-5944.
[43] B. Jakoby, G.M. Ismail, M.P. Byfield, and M.J. Vellekoop, Novel molecularly imprinted thin film applied to a Love wave gas sensor, *Sensors and Actuators, A: Physical*, 76 (1999) 93-97.
[44] C. Zimmermann, D. Rebiere, C. Dejous, J. Pistre, E. Chastaing, and R. Planade, A love-wave gas sensor coated with functionalized polysiloxane for sensing organophosphorus compounds, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 76 (2001) 86-94.
[45] K.K. Zadeh, A. Trinchi, W. Wlodarski, and A. Holland, A novel love-mode device based on a ZnO/ST-cut quartz crystal structure for sensing applications, *Sensors and Actuators, A: Physical*, 100 (2002) 135-143.
[46] V.M. Yantchev, V.L. Strashilov, M. Rapp, U. Stahl, and I.D. Avramov, Theoretical and experimental mass-sensitivity analysis of polymer-coated SAW and STW resonators for gas sensing applications, *IEEE Sensors Journal*, 2 (2002) 307-312.
[47] S.J. Ippolito, Investigation of multilayered surface acoustic wave devices for gas sensing applications *2006, PhD thesis University Melbourne Australia*
[48] W. Wen and H. Shitang, Passive and remote polymer-coated love wave chemical sensor, *Proceedings - IEEE Ultrasonics Symposium*, (2008) 1854-1857.
[49] J. Du, G.L. Harding, J.A. Ogilvy, P.R. Dencher, and M. Lake, A study of Love-wave acoustic sensors, *Sensors and Actuators, A: Physical*, 56 (1996) 211-219.
[50] G. McHale, M.I. Newton, and F. Martin, Theoretical mass sensitivity of Love wave and layer guided acoustic plate mode sensors, *Journal of Applied Physics*, 91 (2002) 9701-9710.
[51] C. Zimmermann, Conception, réalisation et etude de micro-capteurs à onde de Love pour applications en milieu gazeux. Cas de la détection de composes organophosphores. *2002, Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux (Bordeaux 1)*.
[52] M.H. Abraham, Scales of solute hydrogen-bonding: Their construction and application to physicochemical and biochemical processes, *Chemical Society Reviews*, 22 (1993) 73-83.
[53] M. Van Dam, Absorption sélective du dioxyde de soufre par des solvants organique : étude des paramètres d'interaction, de solubilité et de cinétique. *1998, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL)*.
[54] F. Moreira, F. Sarry, D. Nicolas-Debarnot, O. Elmazria, and F. Poncin-Epaillard, PANI/ZnO/Quartz structure for Love wave gas sensor, *EPJ Applied Physics*, 47 (2009) 12702 p1-12702 p5.
[55] A. Talbi, F. Sarry, F. Moreira, M. Elhakiki, O. Elmazria, L. Le Brizoual, and P. Alnot, Zero TCF ZnO/Quartz SAW structure for gas sensing applications, *Proceedings of the IEEE International Frequency Control Symposium and Exposition*, (2005) 542-545.
[56] J.K. Krüger, A. Marx, L. Peetz, R. Roberts, and H.G. Unruh, Simultaneous determination of elastic and optical properties of polymers by high performance Brillouin spectroscopy using different scattering geometries, *Colloid & Polymer Science*, 264 (1986) 403-414.
[57] R.J. Jiménez Riobóo, A. De Andrés, A. Kubacka, M. Fernández-García, M.L. Cerrada, and C. Serrano, Influence of nanoparticles on elastic and optical properties of a polymeric matrix: Hypersonic studies on ethylene-vinyl alcohol copolymer-titania nanocomposites, *European Polymer Journal*, 46 (2010) 397-403.

[58] J.A. Forrest, A.C. Rowat, K. Dalnoki-Veress, J.R. Stevens, and J.R. Dutcher, Brillouin light scattering studies of the mechanical properties of polystyrene/polyisoprene multilayered thin films, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 34 (1996) 3009-3016.
[59] N. Gomopoulos, G. Saini, M. Efremov, P.F. Nealey, K. Nelson, and G. Fytas, Nondestructive probing of mechanical anisotropy in polyimide films on nanoscale, *Macromolecules*, 43 (2010) 1551-1555.
[60] J.A. Ogilvy, The mass-loading sensitivity of acoustic Love wave biosensors in air, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 30 (1997) 2497-2501.
[61] D.S. Ballantine Jr, R.M. White, S.J. Martin, A.J. Ricco, E.T. Zellers, G.C. Frye, and H. Wohltjen, Acoustic wave sensors - Theory, design and physico-chemical applications, *Academic Press,*, (1997).
[62] M. Awkal, A. Jonquières, R. Claiment, and P. Lochon, Poly(urethaneimides) (PUIs) containing tertiary amine groups as precursors for original PUI cationomers, *European Polymer Journal*, 42 (2006) 1313-1324.
[63] F. Moreira, M. El Hakiki, O. Elmazria, F. Sarry, L. Le Brizoual, and P. Alnot, Theoretical and experimental identification of love wave frequency peaks in layered structure ZnO/Quartz SAW device, *IEEE Sensors Journal*, 8 (2008) 1399-1403.
[64] M.H.H. Van Dam, A.S. Lamine, D. Roizard, P. Lochon, and C. Roizard, Selective Sulfur Dioxide Removal Using Organic Solvents, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) 4628-4637.

Chapitre IV Partie expérimentale

I- Introduction

Ce chapitre est consacré aux techniques et méthodes expérimentales utilisées dans nos travaux.

Dans un premier temps, nous détaillerons les techniques de caractérisations qualitatives et quantitative et les méthodes d'études des propriétés des polyuréthaneimides obtenus dans le cadre de cette thèse. L'ensemble des réactifs et solvants utilisés ainsi que le mode opératoire de synthèse des polyuréthaneimides seront également présentés.

Ensuite, nous nous concentrerons sur les étapes expérimentales suivies pour l'élaboration des microcapteurs de gaz à onde acoustique de surface. Dans cette partie, nous détaillerons les techniques, les appareillages, les méthodes de caractérisation ainsi que les conditions opératoires adoptées pour développer nos dispositifs.

II- Techniques de caractérisations qualitatives et quantitatives des PUI synthétisés

Pour caractériser les polyuréthaneimides obtenus, nous avons utilisé des techniques de caractérisation qualitative : la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), et quantitatives, la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la chromatographie par exclusion stérique (SEC). Dans ce qui suit, nous détaillons ces techniques ainsi que les conditions opératoires utilisées.

II-1- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infrarouge est une technique de caractérisation rapide et non destructive, nous l'avons utilisée, d'une part, pour contrôler la fin de chaque étape au cours de la synthèse des polymères, et d'autre part, pour déterminer qualitativement la présence des fonctions uréthanes et imides qui caractérisent les polymères finaux.

Les échantillons analysés sont sous forme de film obtenu après l'étalement d'une goutte de solution de polymère sur un disque de bromure de potassium (KBr). Ce dernier ainsi enduit est séché durant 5 minutes sous vide à 50°C. L'analyse de ces échantillons est faite avec un spectromètre FTIR Brüker Tensor 27, et les spectres sont enregistrés en mode transmission dans l'intervalle du nombre d'ondes 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}. Le traitement de ces spectres obtenus est effectué avec le logiciel OPUS 4.0. (OPtics User Software) de Brüker.

II-2- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La technique RMN est utilisée pour la caractérisation quantitative des polyuréthaneimides. Grâce à sa forte sensibilité et à ces trois méthodes

complémentaires RMN-^{1}H, RMN-^{13}C et la RMN-2D couplée ^{1}H\$^{13}$C HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence), nous avons pu déterminer la structure exacte et quantifier la proportion de chaque monomère incorporé dans le squelette des PUI obtenus.

Les spectres RMN sont réalisés à partir de solutions de PUIs homogènes, la plupart sont préparées dans le chloroforme deutérié ($CDCl_3$ de pureté ≥99,5% de chez Euriso Top). D'autres solutions sont préparées dans le dimétyl sulfoxyde deutérié (DMSO-d_6 de pureté ≥99,5% de chez Euriso Top), c'est un solvant polaire qui peut rompre les liaisons hydrogène. Ce dernier solvant a été utilisé pour faciliter l'attribution des différents pics grâce à leur meilleure séparation sur les spectres obtenus. Il a également permis de mettre en évidence des interactions par liaison hydrogène impliquant les groupes uréthanes par comparaison avec les spectres obtenus dans le chloroforme deutérié (*cf* chapitre II).

Pour le cas du proton RMN-^{1}H, les solutions de polymère contiennent 30 mg de produit dans 0,6 mL de solvant. Dans le cas du carbone RMN-^{13}C, la solution à analyser contient 60 mg de polymère dans 0,6 mL de solvant.

Les analyses RMN ^{1}H et ^{13}C sont effectuées avec un spectromètre Brüker Avance 300 à 300,13 MHz pour les spectres du proton et à 75,47 MHz pour les spectres du carbone. Le traitement des spectres est réalisé par le logiciel WIN-NMR 6.1 de Brüker. Les déplacements chimiques, indiqués en ppm, sont mesurés par référence au tetraméthylesilane (TMS) à partir des pics des impuretés isotopiques résiduelles du solvant deutérié.

II-3- Chromatographie par exclusion stérique (SEC)

La chromatographie par exclusion stérique (SEC) nous a permis de déterminer les masses molaires moyennes en nombre et en masse des polyuréthaneimides synthétisés.

La plateforme de mesure est constituée successivement d'un injecteur de capacité de 100 µl, d'une pompe Merck L 6200 A, d'une précolonne PL gel 5 µm Guard 50 × 7,5 mm et de deux colonnes identiques PL gel 5 µm Mixed-D 300 × 7,5 mm. Les colonnes sont contenues dans un four thermostaté à 70°C représentant ainsi la température de la manipulation.

La phase mobile est la N,N-diméthyl formamide (DMF, Aldrich, HPLC grade) contenant 2% m/v de Chlorure de Lithium (LiCl) de chez Merck. Le sel de lithium est utilisé pour éviter les phénomènes d'agrégation survenant en son absence. Le débit de la phase mobile est de 0,7 mL /min sous une pression de 125 bars (1 bar ≈ 760 mmHg). Avant son injection dans l'appareil, la phase mobile est préalablement filtrée sur une membrane en PTFE, de porosité 0,2 µm, fournie par Alltech.

La détermination des masses molaires des échantillons injectés est effectuée grâce à deux détecteurs placés en série :

- Le premier est un réfractomètre différentiel dynamique (DR : Differential Refractometry) de Waters 410 et thermostaté à 40°C. Il permet de donner des

résultats proportionnels à la concentration de polymère dans la solution s'écoulant à travers la cellule de mesure à chaque instant,

- Le deuxième détecteur en ligne est un détecteur par diffusion de lumière (MALLS : Multi-Angle Laser Light Scattering) de Wyatt Technology appelé miniDawn. Couplé à la chaîne de chromatographie par exclusion stérique, il donne un signal proportionnel à la masse molaire « absolue » du polymère s'écoulant à travers la cellule de mesure à chaque instant si l'incrément d'indice de réfraction dn/dC du polymère est connu. *Le terme absolu a été mis entre guillemets car il néglige le fait que la valeur de l'indice dn/dC dépend de la composition des chaînes.*

Les polymères étudiés par SEC sont dissous dans des solutions identiques à la phase mobile, il s'agit de dissoudre 75 mg de polymère dans 5 mL de solution DMF+2% m/v de LiCl, soit une solution de polymère de concentration 15 mg/ mL. Ces solutions sont également filtrées sur membrane en PTFE de porosité 0,2 µm, de chez Alltech.

La détermination de la constante dn/dC est effectuée pour chaque polymère analysé avec le réfractomètre différentiel dynamique à la longueur d'onde de 690 nm. Le résultat de détection est donné sous forme d'un pic, dont l'aire est proportionnelle à la concentration du polymère dans le solvant (C). L'incrément d'indice de réfraction (dn/dC en mL/g) du polymère dans le solvant est également calculé par l'appareil avec le logiciel Astra pour Windows version 4.90.07. Toutes les valeurs d'incréments d'indice de réfraction sont regroupées dans le Tableau IV-1.

Polymère en solution	dn/dC (mL/g)
PUI/ sans allongeur de chaînes	0,077
PUI/ Met-pent-diol	0,087
PUI/ MDEA	0,087
PUI/ tBu-DEA	0,087
PUI/ Ph-DEA	0,089
PUI/ Pipérazine-diol	0,079

Tableau IV-1 : Incrément d'indice de réfraction dn/dC pour chaque PUI Solvant : DMF+2% m/v de LiCl – Température : 40 °C

III- Méthodes d'étude des propriétés des PUI

Dans cette partie, nous présentons les méthodes et les appareillages utilisés pour étudier quelques propriétés des PUIs en solution (solubilité et viscosité) et à l'état solide telles que leur densité, leur caractère filmogène et enfin la vitesse de propagation de l'onde acoustique dans ces matériaux.

III-1- Détermination de la solubilité

L'étude de la solubilité des PUIs est effectuée en dissolvant 0,1 g de polymère dans 5 mL de solvant. Ces tests sont effectués pour des solvants de propriétés différentes (voir chapitre II partie IV-1-1) à température ambiante et à des températures plus élevées, de 50°C à 80°C selon le type de solvant.

III-2- Viscosimétrie en solution

Nous avons déterminé la viscosité réduite des PUIs par viscosimétrie capillaire. Le principe de cette technique est basé sur l'étude des temps d'écoulement du solvant pur et de la solution diluée du polymère de concentration connue dans un capillaire.

Dans le but d'obtenir des valeurs de viscosité réduite ($\eta_{réd}$) très proches de celle de la viscosité intrinsèque de nos PUIs, nous avons travaillé sur des solutions de concentration très faible, 0,1% m/v, soit 15 mg de polymère dans 15 mL de chloroforme ($CHCl_3$, pureté 99 %, Carlo Erba). Les solutions de polymère sont par la suite filtrées sur membrane polyamide (Nalgène) de porosité 0,22 µm.

Les viscosités sont mesurées à 25 °C en utilisant un viscosimètre à capillaire (diamètre 0,46 mm) semi-automatique Schott Geräte CT 050. La valeur de la viscosité réduite est calculée d'après les temps d'écoulement du solvant pur (t_0) et de la solution de polymère (t) de concentration (C) selon l'Equation IV-1.

$$\eta_{réd} = \frac{(t - t_0)}{t_0 \cdot C} \qquad \textit{Equation IV-1}$$

-$\eta_{réd}$: viscosité réduite exprimée en dL/g
-t : temps d'écoulement de la solution du polymère en seconde (s)
-t_0 : temps d'écoulement du solvant pur ($CHCl_3$) en seconde (s)
-C : concentration de la solution du polymère en gramme par décilitre (g/dL)

III-3- Détermination du caractère filmogène

Le caractère filmogène très marquant de notre famille de PUIs est confirmé par l'élaboration des films par la méthode d'évaporation du solvant. Cinq films polymère ont été élaborés selon la méthode suivante : on dissout 0,5 g de polymère dans 20 mL de chloroforme (soit une solution de 2,5% de polymère) à température ambiante, ensuite la solution est filtrée sur laine de verre et étalée dans une moule de Téflon. La majorité du solvant s'évapore à température ambiante et à pression atmosphérique. Ensuite, l'évaporation des traces de $CHCl_3$ est effectuée dans une étuve à 40°C et sous pression réduite (≈ 1 mm Hg).

Cette méthode simple nous a permis d'obtenir des films de PUIs homogènes et souples d'épaisseur d'environ 30 µm, qui ont été utilisés par la suite pour la mesure des densités des polymères.

III-4- Mesure de densité par pycnométrie

L'étude de densité est effectuée sur des portions de films de PUI d'épaisseur d'environ 30 µm et dont la masse totale est de 300 mg environ. L'appareil utilisé est un pycnomètre à gaz hélium AccuPyc 1330 de Micromeritics. Un étalonnage de l'appareil est nécessaire avant chaque série de mesures de densités. Cet étalonnage est réalisé à l'aide d'une bille de métal de tungstène de densité et de volume connus. Dix mesures sont effectuées pour chaque échantillon analysé. La précision des mesures réalisées par cette technique est très élevée car elle porte sur la troisième décimale.

III-5- Spectroscopie Brillouin pour la mesure des vitesses de l'onde acoustique

Dans le chapitre III (partie V-3-2), nous avons présenté le principe de la technique de spectroscopie Brillouin ainsi que les résultats obtenus pour les différents PUIs. Nous rappelons que ces analyses ont été effectuées au sein du Laboratoire de Spectroscopie Brillouin et MicroBrillouin de l'Institut des Sciences des Matériaux de Madrid (ICMM) en collaboration avec Rafael J. Jiménez Riobóo.

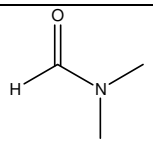
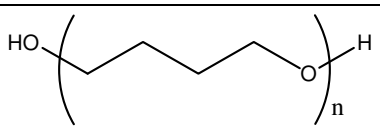
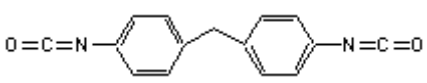
Le dispositif expérimental est constitué d'un interféromètre Sandercock de type 3+3 en tandem de Fabry-Pérot, comportant comme source de lumière monochromatique un laser de type Spectra Beamlok Physics ion Ar^+ 2060 de longueur d'onde λ_0= 514.5nm.

L'échantillon analysé est sous forme de film de PUI d'épaisseur environ 1 µm déposé par spin-coating (voir chapitre IV partie III-1-2) sur un substrat de silicium de 1cm × 1cm. Avant le dépôt du polymère, le substrat est nettoyé une fois avec de l'acétone sous ultrason pour se débarrasser de toute sorte de graisse et des micropoussières. Ensuite, un deuxième nettoyage est effectué avec de l'isopropanol sous ultrason pour enlever les traces d'acétone. Enfin, le substrat est lavé avec de l'eau déionisée et séché à l'azote comprimé.

IV- Synthèse des polyuréthaneimides

IV-1- Réactifs et solvants utilisés

Le solvant et les réactifs utilisés pour la synthèse des polyuréthaneimides sont regroupés dans le Tableau IV-2. Les allongeurs de chaînes contenant ou non des sites amines tertiaires sont décrits dans le Tableau IV-3.

Nom / Pureté	**Abréviation Formule**	**Masse molaire (g/mol)**	**Structure chimique**	**Fournisseur**
N,N-diméthyl formamide * 99,8 %	DMF C_3H_7NO	73,09		Aldrich
Polytétra--méthylène glycol 1000 **	PTMG 1000 $C_{4n}H_{8n+2}O_{n+1}$	975 - 1025		Merck
4,4'-méthylène-bis-(phenyliso--cyanate) *** 98 %	MDI $C_{15}H_{10}N_2O_2$	250,25		Aldrich

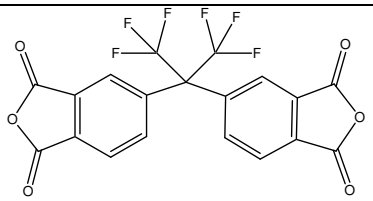
Anhydride 4,4'-(hexafluoro-iso-propylidène) diphtalique *** 99 %	6FDA $C_{19}H_6F_6O_6$	444,24		Lancaster

*Tableau IV-2 : Solvant et réactifs utilisés pour la synthèse des PUIs (*Liquide ; **Pâteux blanc; ***Solide)*

A l'exception du polyéther (PTMG 1000 Tableau IV-2) et du pipérazine-diol (Tableau IV-3), tous les autres réactifs et le solvant ont été purifiés. Cette étape est extrêmement importante pour la synthèse des PUIs qui nécessite une stœchiométrie bien déterminée entre les fonctions réactives des monomères. Les méthodes de purification (Tableau IV-4) ont permis l'élimination des impuretés et surtout des traces d'eau pouvant engendrer des réactions parasites induisant la réticulation des polymères et/ou un défaut de stœchiométrie responsable de la chute des masses molaires.

Après purification, tous les réactifs et le solvant sont conservés dans des flacons sous argon anhydre et hermétiquement fermés pour empêcher leur contamination par l'humidité atmosphérique. De plus, les réactifs liquides et le solvant sont stockés sur tamis moléculaire 4Å.

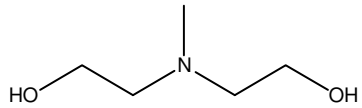
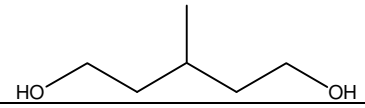
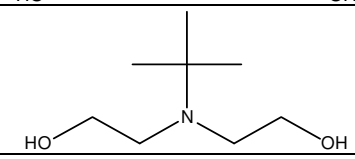
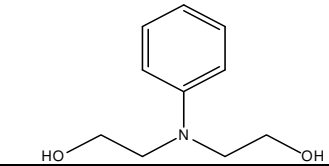
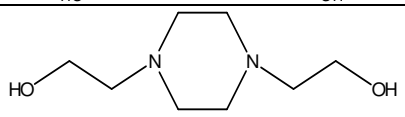
Nom / Pureté	**Abréviation Formule**	**Masse molaire (g/mol)**	**Structure chimique**	**Fournisseur**
N-méthyl diéthanol--amine* 99 %	MDEA $C_5H_{13}NO_2$	119,16		Aldrich
3-méthyl-pentane-1,5--diol* 98 %	Met-Pent-diol $C_6H_{14}O_2$	118,18		Fluka
N-tert-butyl diéthanol--amine* 97 %	tBu-DEA $C_8H_{19}NO_2$	164,24		Aldrich
N-phényl diéthanol--amine** 97 %	Ph-DEA $C_{10}H_{15}NO_2$	181,24		Aldrich
1,4-pipérazine diéthanol** 99 %	Pipérazine-diol $C_8H_{18}N_2O_2$	174,24		Aldrich

*Tableau IV-3 : Allongeurs de chaînes utilisés pour la synthèse des PUIs (*Liquide visqueux ; **Solide en poudre blanc)*

Solvant et réactif	Purification			T (°C) de stockage
	Méthode	Pression (mmHg)	T (°C)	
DMF	Distillation fractionnée sur CaH_2	Réduite ≈ 5	40	Ambiante
MDI	Distillation	Réduite ≈ 1	165	-20
6FDA	Bisublimation	Réduite ≈ 1	220	Ambiante
MDEA	Distillation	Réduite ≈ 1	120	Ambiante
Met-Pent-diol	Distillation	Réduite ≈ 1	120	Ambiante
tBu-DEA	Distillation	Réduite ≈ 1	130	Ambiante
Ph-DEA	Distillation	Réduite ≈ 1	175	Ambiante

Tableau IV-4 : Méthodes de purification et de stockage du solvant et des réactifs utilisés pour la synthèse des PUIs

Le contrôle de la pureté des réactifs est effectué par analyse RMN-^{1}H et pour faciliter l'analyse ultérieure des polymères. Nous avons utilisé le solvant DMSO-d_6 pour préparer les solutions pour l'analyse RMN sauf pour le MDI où nous avons utilisé le chloroforme deutérié $CDCl_3$, solvant non hygroscopique, pour éviter la réaction des fonctions isocyanates avec les traces d'eau toujours présentes dans le DMSO quelles que soient les précautions prises.

IV-2- Mode opératoire de synthèse

Nous avons synthétisé une famille de polyuréthaneimides contenant ou non des sites amines tertiaires de structures différentes, qui proviennent des monomères diols allongeurs de chaînes. Tous les polymères contiennent le même système de monomères, et seul l'allongeur de chaînes change à chaque fois. Les fractions de chaque monomère incorporé sont également équivalentes pour tous les PUIs selon la forme suivante : (PTMG1000 (0,5 équiv.) + Allongeur de chaînes (0,5 équiv.)) \ MDI (2 équiv.) \ 6FDA (1 équiv.). Le nombre de moles de chaque réactif est calculé à partir d'un nombre de moles totales des diols (PTMG1000 (0,5 équiv.)+ Allongeur de chaînes (0,5 équiv.) égales à 2,5 mmol (1 équiv.) [1].

La synthèse se fait en solution dans un réacteur fermé inerté à l'argon anhydre en deux étapes.

La première étape est similaire à la synthèse classique en une seule étape des polyuréthanes. Pendant cette étape, 2,5 mmol (1 équiv.) du mélange des diols PTMG1000 (0,5 équiv.) + Allongeur de chaînes (0,5 équiv.) sont dissoutes sous agitation constante dans 5 mL de DMF anhydre à 20°C sous argon anhydre. 3 µL d'acide trifluoroacétique (TFA 99,5 %, Fluka) sont ajoutés à cette solution. Le début de la réaction est marqué après l'ajout de 5 mmol (2 équiv.) de MDI. Après 30 minutes de réaction, le mélange est dilué avec 15 mL de DMF anhydre et fortement agité pendant une autre période de 30 min à 20°C. À ce stade, une analyse IR est effectuée montrant la disparition de la bande correspondant aux groupes OH des diols à environ 3500 cm^{-1}, ce qui confirme la fin de la première étape de synthèse (*Cf.* Chapitre II partie III-1) correspondant à l'obtention d'un mélange de macrodiisocyanates. Quel que soit le type de diols allongeurs de chaîne utilisé, la

solution finale est transparente, visqueuse et le temps de cette réaction n'excède pas une heure.

Durant la deuxième étape, on ajoute 2,5 mmol de 6FDA (1 équiv.) à la solution des macrodiisocyanates obtenus en fin de première étape. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 6 heures. Le mélange réactionnel est ensuite porté à 80°C pendant une durée de 12 heures qui a été choisie selon une expérience antérieure du laboratoire sur la synthèse de polymères apparentés [1]. Pendant cette étape, un dégagement de CO_2 est observé. Ce dégagement correspond à la formation des cycles imides par élimination du CO_2 du cycle intermédiaire à sept atomes obtenu durant la réaction des groupes isocyanates avec les dianhydrides aromatiques [2, 3]. La fin de cette étape est également contrôlée par une analyse IR qui confirme la fin de la polycondensation par la disparition de la bande à 2250 cm^{-1} très caractéristique des isocyanates (*Cf.* Chapitre II partie III-1) [4].

A la fin de cette deuxième étape, le polymère ainsi préparé est précipité dans environ un litre d'eau, lavé deux fois dans l'eau froide et séché sous vide à 70°C pendant 8 heures sur une plaque en PTFE. Il est finalement traité thermiquement sous vide pendant 15 heures sur le même support. Ce traitement permet la cyclisation complète des cycles imides qui pourraient avoir été ouverts pendant la précipitation. La température de ce traitement est 130 °C [1]. L'analyse RMN effectuée sur les polymères finaux nous confirme la cyclisation totale des cycles imides par l'absence des pics parasites dans la zone des cycles aromatiques du 6FDA entre 7,5 et 8,7 ppm en RMN-^{1}H et dans la zone des carbonyles entre 145 et 175 ppm en RMN-^{13}C [5, 6].

Le procédé décrit précédemment correspond à la synthèse d'environ 3 grammes de polymères que nous avons caractérisés par la suite pour confirmer l'exactitude de leur structure ainsi que le taux d'incorporation de chaque monomère. En doublant la proportion des réactifs, nous avons pu également extrapoler ce procédé de synthèse et obtenir des lots de 6 grammes de chaque polymère avec des résultats de caractérisation identiques à celle des petits lots. Les polymères sont obtenus avec des rendements ≥ 97% et sous forme de solides légèrement jaunes.

V- Elaboration des microcapteurs à onde acoustique de surface (SAW)

L'élaboration des microcapteurs de gaz à onde acoustique de surface fait appel à diverses techniques de réalisation. Dans cette partie, nous détaillons les étapes ainsi que les principes des méthodes et les appareillages utilisés.

V-1- Techniques de dépôt des couches minces adoptées

Deux techniques de dépôt de couches minces ont été adoptées pour élaborer les microcapteurs. Il s'agit de la pulvérisation cathodique magnétron utilisée pour déposer les films minces d'aluminium et de dioxyde de zinc ainsi que la technique de dépôt par tournette, connue aussi sous le nom anglophone spin-coating, utilisée pour déposer les films de polyuréthaneimides. D'abord, nous présentons la technique de pulvérisation ainsi que les appareils et les conditions opératoires appliquées dans nos travaux. Ensuite, nous abordons les détails techniques de dépôt par tournette

(spin-coating) avec également un récapitulatif sur l'appareil et les conditions de dépôt.

V-1-1-Pulvérisation cathodique magnétron

V-1-1-1- Généralités sur la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une méthode de dépôt de couches minces par condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide « la cible » sur un substrat. Cette technique est basée sur un processus physique sous forme de bombardement d'ions de gaz vecteurs de haute énergie sur un matériau cible conduisant à l'arrachage d'atomes de cette cible et permettant leur condensation à la surface d'un substrat formant ainsi un film mince.

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques. Ces dernières sont généralement des ions d'argon (Ar^+) du plasma, accélérés dans le champ électrique de la cible, portée à une tension négative par rapport à celle du plasma. Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur un support appelé substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elles forment une couche mince. Le plasma, appelé aussi décharge luminescente, est la base de la pulvérisation cathodique. La Figure IV-1 présente le principe de base de la pulvérisation cathodique.

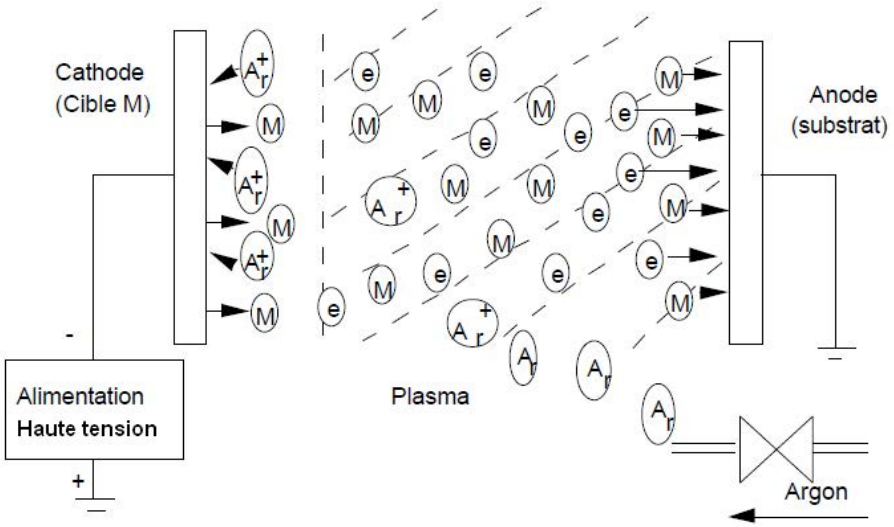


Figure IV-1 : Schéma simplifié du principe de la pulvérisation cathodique simple utilisant l'argon (Ar) comme gaz générateur de plasma

De façon générale, il existe deux principes de pulvérisation cathodique, la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple, les couches minces sont obtenues par un dépôt physique du matériau cible en phase vapeur sur le substrat ; dans ce cas, l'atmosphère de la décharge (plasma) est chimiquement neutre et à base de gaz rare uniquement (comme l'argon ou le krypton). Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive, l'atmosphère du plasma (ex. Ar^+) est chimiquement réactivée par l'introduction de quelques

pourcentages de gaz réactif comme l'oxygène (O_2) ou l'azote (N_2) ; dans ce cas, le film déposé est le résultat des réactions chimiques entre les espèces réactives du plasma et de la vapeur du matériau cible. Il est possible, au cours d'une manipulation de pulvérisation cathodique, d'appliquer à la fois les deux principes de dépôt de couches minces, cela a pour but d'optimiser la qualité de dépôt ou de générer des films minces de propriétés physiques et chimiques différentes selon l'application visée.

Comme nous venons de le souligner, le principe de la pulvérisation cathodique est basé sur la transformation d'un matériau de l'état solide à l'état vapeur, ce qui nécessite l'utilisation d'un appareillage permettant de générer un vide contrôlé. L'appareil de pulvérisation est muni d'une chambre à vide dans laquelle sont placées la cible (cathode) et le substrat (anode). Avant l'injection du gaz vecteur, un système de pompage fait le vide pour atteindre des pressions réduites de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-7} mbar. Cette étape est très importante avant l'injection du gaz vecteur responsable du plasma car elle évite le plus possible la présence de gaz résiduels engendrant la pollution du dépôt. Une fois que le vide est considéré atteint, la voie de pompage est arrêtée et par la suite, le gaz de pulvérisation (gaz vecteur) est introduit dans l'enceinte avec un débit contrôlé. Cette étape fait ainsi augmenter la pression de la chambre jusqu'à atteindre la valeur de la pression de travail. A ce stade, la génération du plasma luminescent est enfin effectuée par l'application d'une tension électrique (de quelques centaines à quelques milliers de volts), déclenchant ainsi le début de la pulvérisation cathodique.

La Figure IV-2 présente les constituants d'un bâti de pulvérisation cathodique magnétron AC 450 que le département P2M-IJL possède en salle blanche. Dans nos travaux, ce système est utilisé pour déposer les couches minces d'aluminium pendant l'élaboration des dispositifs SAW que nous détaillons dans la partie suivante.

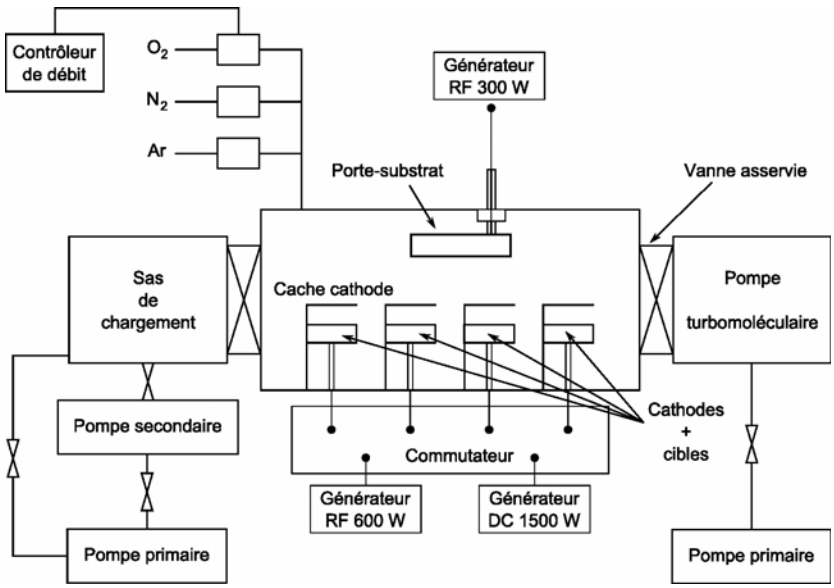


Figure IV-2 : Schéma des constituants d'un appareil de pulvérisation cathodique magnétron AC 450 situé en salle blanche de IJL-P2M [7]

V-1-1-2- Paramètres caractéristiques de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est caractérisée par des paramètres qui influencent les propriétés de la couche mince déposée. Parmi ces paramètres, nous avons déjà cité, dans le paragraphe précédent, le choix du type de gaz vecteur responsable du plasma (décharge). D'autres paramètres comme la distance entre les deux électrodes (anode et cathode), le type d'alimentation électrique, le type de cathode utilisé. En se basant sur ces paramètres, on peut dénombrer différentes catégories de pulvérisations cathodiques, on trouve notamment la pulvérisation diode à courant continu, la pulvérisation haute fréquence ou radio fréquence à décharge RF, la pulvérisation à cathode magnétron. Le Tableau IV-5 regroupe les principales classes de pulvérisations cathodiques ainsi que leurs caractéristiques, leurs avantages et leurs inconvénients.

Pulvérisation cathodique	**Alimentation électrique**	**Matériau pulvérisé (cible)**	**Avantages**	**Inconvénients**
Diode à courant continu	Tension continue (DC) : champ électrique continu	Tous les métaux sauf les isolants	- Appareillage assez simple.	-Vitesse de dépôt relativement lente. -Pression de travail élevée entre 50 à 100 mtorr. _ Accumulation de décharge sur la cible. -Performance de pulvérisation faible.
Haute fréquence à décharge RF	Tension alternative de haute fréquence (13,56 MHz) : champ électrique alternatif	Matériaux conducteurs et isolants	-Dépôt à la fois des couches conductrices et isolantes. -Pas d'accumulation de décharge sur la cible. - Vitesse de dépôt bien meilleure (par rapport au procédé DC).	-Appareillage plus compliqué : générateur haute fréquence, dispositif d'adaptation d'impédance de cible.
Magnétron	Tension continue et /ou alternative	Matériaux conducteurs et isolants	-Vitesse de dépôt importante. -Faible échauffement du substrat. -Une grande surface de dépôt. •Possibilité de déposer des matériaux magnétiques et non magnétiques	-Usure de la cible très localisée nécessite son remplacement complet, ce qui peut présenter un coût non négligeable.

Tableau IV-5 : Classes des pulvérisations cathodiques [7]

D'après le Tableau IV-5, nous pouvons constater que la pulvérisation cathodique magnétron est la technique la plus avantageuse. Elle assure une meilleure

pulvérisation de tout type de matériaux de la cible grâce au bon confinement d'électrons par l'ajout d'un champ magnétique à la surface de la cible. L'efficacité du dépôt de couche mince est également assurée car la vitesse (V) et le rendement (S) de pulvérisation sont importants. Cela est expliqué par l'effet du champ magnétique qui augmente le nombre de collisions ionisantes entre les électrons fortement énergétiques et le gaz de pulvérisation. Ces avantages expliquent le choix de cette technique par le laboratoire P2M-IJL pour élaborer des couches minces avec des propriétés spécifiques selon l'application visée.

V-1-1-3- Appareillages et conditions expérimentales utilisées

Au cours de l'élaboration des microcapteurs à onde acoustique de surface, nous avons déposé deux types de couches minces par pulvérisation cathodique magnétron sur un substrat de quartz : une couche mince à base d'aluminum (Al) pour élaborer les électrodes interdigitées (IDTs), et l'autre, à base d'oxyde de zinc (ZnO), la couche guidante de l'onde de Love. Pour effectuer ces dépôts, nous avons profité de l'expérience acquise au sein du laboratoire P2M-IJL dans ce domaine.

Le dépôt d'aluminium est effectué dans un bâti de pulvérisation cathodique magnétron AC 450, réalisé par la société Alliance Concept. Il comporte quatre cibles (ZnO, 2Al, Si), pouvant être alimentées, soit en DC (50W à 1500W), soit en RF (10 W à 600 W). Trois types de gaz sont disponibles pour la pulvérisation : l'argon, pour les dépôts neutres ; l'oxygène et l'azote, pour les dépôts réactifs. Le substrat peut être chauffé jusqu'à 800°C, la Figure IV-3 présente une photo de l'appareil.



Figure IV-3 : Photo du bâti de pulvérisation cathodique magnétron AC 450

En ce qui concerne les conditions de dépôt, nous avons conservé les conditions optimales appliquées au laboratoire pour le cas de l'aluminium qui offre des couches minces pures, homogènes et avec le meilleur rendement et la meilleure vitesse de dépôt. Ces conditions sont regroupées dans le Tableau IV-6, l'épaisseur des couches d'aluminium déposées est de l'ordre de 150 nm, ce qui correspond à l'épaisseur des électrodes interdigitées (IDTS).

Débit d'argon (sccm*)	**Pression (mbar)**	**Puissance (W)**	**Temps de dépôt (secondes)**	**Vitesse de dépôt (nm/secondes)**
16	3.10^{-3}	110	95	1,58

Tableau IV-6 : conditions de dépôt des couches minces d'aluminium (sccm : débit d'argon en cm^3/min)*

Concernant le dépôt des couches minces de ZnO, nous avons utilisé la même technique mais avec un autre appareil, la machine DP 650 (Figure IV-4), qui a les mêmes caractéristiques et les mêmes principes que l'AC 450. Elle possède, en outre, quelques options supplémentaires comme six cibles (2 cible d'Aluminium, un cible d'oxyde de zinc, un cible de tungstène, un cible de niobiate de lithium et un cible libre), un ordinateur intégré permettant le pilotage des dépôts longs et variés sans intervention du manipulateur.



Figure IV-4 : Photo du bâti de pulvérisation cathodique magnétron DP 650 utilisé pour le dépôt des couches minces de ZnO.

Nous rappelons que le dépôt de couche de ZnO, d'épaisseur 1,7 µm, est effectué sur le dispositif de Quartz-ST 90°\IDT. Pour déterminer les conditions et les paramètres opératoires de dépôt, nous nous sommes inspirés des travaux antérieurs effectués au laboratoire portant sur l'optimisation de dépôt de couches minces de ZnO [7]. Les paramètres sont regroupés dans le Tableau IV-7.

Vide limite	≤ 10^{-7} mbar
Cible	99,99% ZnO – diamètre 4 pouces
Puissance RF	100 W
Débit argon	12 sccm
Débit oxygène	13 sccm
Pression enceinte	2.10^{-3} mbar
Température substrat	250 °C
Balayage	60
Vitesse de balayage	10 °/seconde
Distance cible-substrat	80 nm
Vitesse de dépôt	0,25 nm/seconde

Tableau IV-7 : Récapitulatif des paramètres opératoires adoptés pour le dépôt des couches minces de ZnO d'épaisseur 1,7 µm.

V-1-2- Dépôt de couches minces par tournette : Spin-coating

La technique de dépôt de couche mince par tournette, connue aussi sous le nom anglophone « Spin-coating », est utilisée exclusivement pour déposer des films polymère à partir d'une solution préalablement préparée dans des solvants

classiquement volatils à température ambiante. C'est une méthode largement utilisée dans le dépôt des films de polyimides pour l'encapsulation des composants électroniques. Si on la compare à d'autres techniques de dépôt de même catégorie, comme le dépôt par pulvérisation (spray-coating) et par trempage (dip-coating), le spin-coating est une technique simple, peu onéreuse et offrant plus de facilité pour contrôler l'épaisseur du film avec une meilleure homogénéité de la surface.

L'obtention de films sur tournette se fait en trois étapes, d'abord, le dépôt de quelques gouttes de solution de polymère sur le substrat, ensuite, l'étalement se fait par la force centrifuge générée par la rotation au cours de laquelle la majorité du solvant est évaporée, enfin, une étape de recuit pour sécher les traces de solvant (Figure IV-5). Les propriétés du film final, telles que l'épaisseur et l'homogénéité de la surface sont influencées, d'une part, par les paramètres de dépôt : la vitesse, l'accélération de rotation et le temps, d'autre part, par la viscosité et la concentration de la solution de polymère ; l'optimisation de ces paramètres est une étape primordiale afin d'obtenir des films avec des propriétés satisfaisantes.

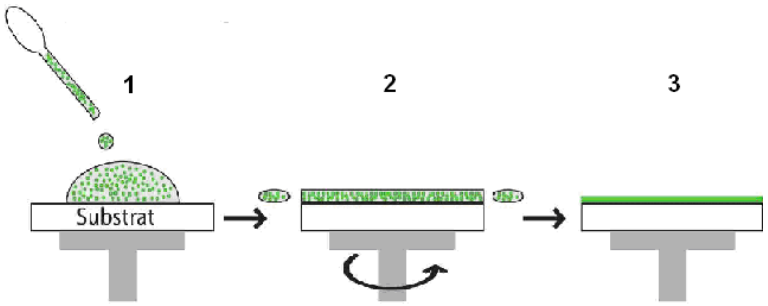


Figure IV-5 : Elaboration du film polymère sur tournette : (1) dépôt de gouttes de solution de polymère ; (2) Etalement des gouttes et évaporation du solvant par la rotation ; (3) évaporation du reste du solvant par recuit.

Dans nos travaux, nous avons utilisé cette technique pour déposer des films de polyuréthaneimides pendant l'élaboration des microcapteurs de gaz, et des films de résines photosensibles pour élaborer les électrodes interdigitées par lithographie.

Dans le cas des polyuréthaneimides, nous avons, d'abord, fixé les paramètres optimaux de dépôt (Tableau IV-8) après une étude préliminaire. Les solutions de polymère sont préparées dans le chloroforme (Aldrich, HPLC grade) avec des concentrations selon l'épaisseur qu'on veut obtenir (*cf* Courbe de calibration du Chapitre III. Les solutions sont, par la suite, filtrées (filtre jetable Nylon, de porosité 0,2 µm de chez Alltech).

Vitesse de rotation (tour/min)	Accélération (Tour/min/s)	Temps de rotation (s)	Température de recuit (°C)	Temps de recuit (min)
4000	3000	60	50	5

Tableau IV-8 : Paramètres opératoires d'élaboration de films de polyuréthaneimides par spin-coating

La tournette utilisée est de marque DELTA 6 RC AK 256474 fabriquée par SÜSS-MICROTEC. Elle peut atteindre une vitesse de rotation de 6000 tours/min. Le dépôt de polymère est effectué sur une partie bien localisée du dispositif SAW. Pour réussir cette tâche, nous avons conçu un système au laboratoire adapté à la tournette qui sert, à la fois, à fixer le substrat et à cacher les zones de dispositif que nous ne souhaitons pas couvrir par le polymère (Figure IV-6).

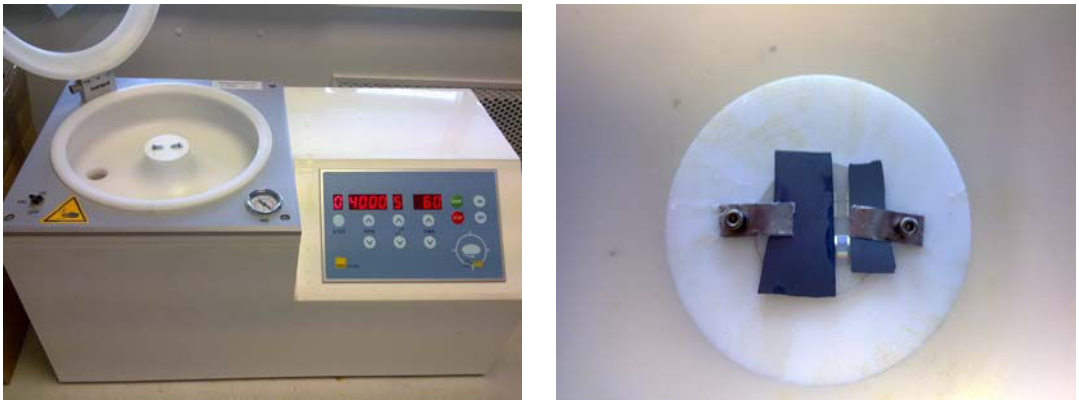


Figure IV-6 : Photos de la tournette (gauche) et du système de fixation du dispositif SAW (droite) pour un dépôt localisé de polyuréthaneimide

Dans le cas du dépôt de résine photosensible, le substrat est plaqué par le vide sur le porte-substrat de la tournette de manière classique pour le dépôt par spin-coating. Cette manipulation correspond à la deuxième étape d'élaboration des électrodes interdigitées (IDTs), nous consacrons, dans la suite de ce chapitre, une partie complète (partie III-3) pour expliquer les étapes, les conditions opératoires ainsi que les appareillages utilisés dans le développement des IDTs.

La résine utilisée est de marque Shipley, connue sous le code SU8. Elle est commercialisée, déjà en solution, contenant 70% de résine photosensible et 30% de solvant volatil. Les paramètres de dépôt ainsi que le recuit effectué après, sont regroupés dans le Tableau IV-9.

Vitesse de rotation (tour/min)	Accélération (Tour/min/s)	Temps de rotation (s)	Température de recuit (°C)	Temps de recuit (s)
3000	5000	60	115	30

Tableau IV-9 : Paramètres opératoires de dépôt de résine sur tournette

V-2- Mesure de l'épaisseur de couches minces par profilométrie

La mesure de l'épaisseur des différentes couches minces déposées est effectuée par profilométrie. Nous avons utilisé un profilomètre mécanique de type Dektak ST (Figure IV-7) disponible en salle blanche. L'appareil est équipé d'une pointe en diamant placée sur un capteur piézoélectrique, le déplacement de la pointe permet d'analyser de façon mécanique la surface de l'échantillon. Cette technique permet, non seulement la mesure de l'épaisseur du film, mais aussi de nous renseigner sur la

rugosité de la surface par l'enregistrement de la variation des hauteurs grâce à un logiciel de pilotage et d'analyse.

Cette technique est simple et adaptée aux différents films analysés qui ont des épaisseurs de l'ordre de quelques centaines de nanomètre à quelques micromètres. La pointe utilisée de diamètre 12,5 µm présente une résolution verticale de l'ordre de 1 à 2 nm. L'amplitude du scan, quant à elle, est comprise entre 50 µm et 50 mm. Sur le plan horizontal, la pointe peut parcourir une distance d'analyse de 300 µm.



Figure IV-7 : Photo du profilomètre mécanique utilisé pour mesurer l'épaisseur des couches minces

L'étude de l'épaisseur de la couche nécessite la création «d'une marche », c'est-à-dire une zone d'échantillon non recouverte par le dépôt (substrat vierge), juxtaposée à la zone de dépôt. Dans le cas des couches à base de PUI, la création de la marche est effectuée mécaniquement après le dépôt en « grattant » une zone de dépôt. En ce qui concerne les couches de ZnO, la marche est créée au cours du dépôt grâce à un masque métallique qui cache une zone du substrat.

V-3- Elaboration des électrodes interdigitées (IDTs) déposées sur le Quartz-ST

Les électrodes interdigitées représentent l'un des constituants du dispositif à onde acoustique de surface, leur élaboration nécessite différentes étapes technologiques réalisées en salle blanche : dépôt du film métallique (dans notre cas, c'est l'aluminium), lithographie optique, gravure humide [8]. Ces procédés sont généralement la base de la technologie de fabrication des microsystèmes.

Dépôt de la couche d'aluminium :

La première étape de l'élaboration des IDTs consiste à déposer une couche mince d'aluminium ou d'or qui représente le matériau des électrodes finales. Le dépôt est effectué sur un substrat piézoélectrique à base de Quartz-ST par pulvérisation cathodique magnétron. Avant son utilisation, le Quartz-ST est préalablement nettoyé à l'acétone, ensuite à l'isopropanol sous ultrason. Enfin un passage à l'eau désionisée et un séchage à la soufflette d'azote sec sont effectués. L'appareillage et les conditions de dépôt utilisés sont présentés dans ce chapitre, partie III-1-1-3. A la fin du dépôt, la surface du substrat est complètement couverte par une couche mince

d'aluminium d'épaisseur 150 nm qui sera l'épaisseur des électrodes finales (Figure IV-8).

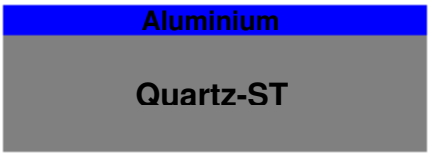


Figure IV-8 : première étape du dépôt d'aluminium sur le Quartz-ST

Lithographie optique ou photolithographie :

Dans le domaine des microtechnologies, le principe général de la lithographie consiste à reproduire une image sur un substrat recouvert d'une couche de résine. On fait subir à cette résine une transformation chimique grâce à un rayonnement ultraviolet (UV), de rayons X, de faisceaux d'ions ou d'électrons. En fonction du type de résine utilisée (positive ou négative) et des zones insolées ou non, on pourra obtenir le motif souhaité après développement. Il existe donc différents types de lithogaphies qui ont tous le même principe, mais se différencient par le type de rayonnement utilisé pour irradier la résine.

Dans notre cas, nous avons utilisé la photolithographie avec un rayonnement ultraviolet. La résine est un polymère sensible aux radiations UV. Pour contrôler la zone insolée, un masque, sous forme de plaque de quartz sur laquelle un dépôt de chrome a été gravé selon les motifs souhaités, est plaqué directement contre le substrat. Cette méthode a l'avantage d'être simple, mais son efficacité dépend du plaquage entre le substrat et le masque. En effet, un mauvais contact peut provoquer des défauts sur le masque ou le substrat. Le processus de photolithographie est composé de quatre étapes :

- **Dépôt de la résine :** Pour assurer un bon plaquage du masque avec la résine, une étape de nettoyage du substrat (Quartz+Al) pour se débarrasser de toute sorte de poussière est primordiale. Le dépôt de la résine photosensible est ensuite effectué par la tournette (spin-coating) selon les conditions opératoires décrites dans ce chapitre (partie III-1-2).

- **Recuit :** Immédiatement après l'étalement de la résine, on place l'échantillon sur une plaque chauffante (115 °C) pour permettre l'évaporation des traces de solvant et la polymérisation de la résine (Figure VI-9). Cette étape dure 30 secondes, ensuite l'échantillon est prêt pour l'insolation.



Figure IV-9 : Structure après dépôt de la couche de résine

- **Insolation :** Après le dépôt de résine, on passe à l'étape d'insolation. L'insolateur est une aligneuse-masqueuse de type MA 750 de la société SüssMicritec qui possède une longueur d'ondes de 400 nm, un flux de 5

mW/cm^2 et une résolution de l'ordre de 1 à 2 µm (figure IV-10). L'échantillon est positionné avec précision par rapport au masque grâce à un microscope. Une fois que le positionnement est correct, l'échantillon est plaqué contre le masque. L'insolation, par la suite, est lancée pendant 2 à 3 secondes, selon l'épaisseur de la résine et l'émissivité du substrat et du motif à réaliser. Nous rappelons que dans nos travaux, nous avons élaboré deux sortes d'IDTs avec deux périodicités différentes (100 µm et 23 µm (*Cf.* chapitre III)). Pour cela, nous avons utilisé deux masques différents comportant les paramètres géométriques appropriés.



Figure IV-10 : Photo de l'insolateur MA 750

- **Développement :** Consiste à développer (solubiliser) la zone de la résine positive insolée par l'utilisation d'un développeur adapté, ici le MF 319. Au cours de cette étape, on agite l'échantillon, pendant une durée de 40 à 60 secondes selon le temps de l'insolation, de manière à obtenir un développement homogène (Figure IV-11). Enfin, un rinçage de l'échantillon à l'eau déionisée et un séchage à l'azote sont nécessaires avant de passer à l'étape de la gravure du métal.

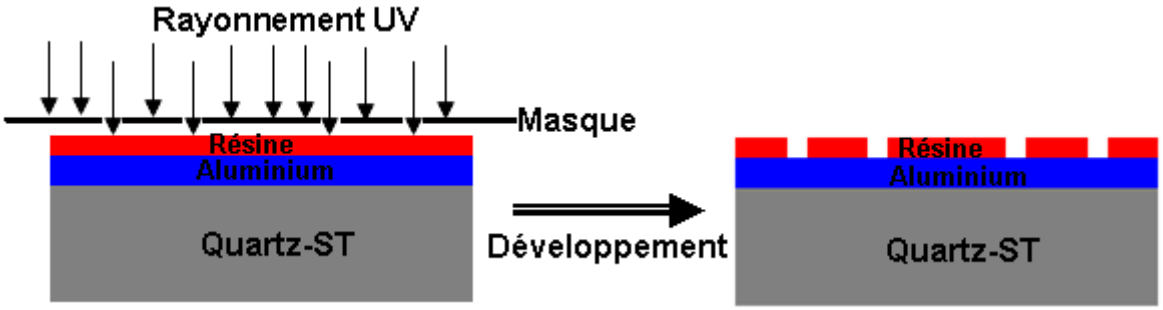


Figure IV-11 : étape de l'insolation de l'échantillon (à gauche) et sa structure après développement (à droite)

Gravure du métal d'aluminium :

La gravure permet d'obtenir des motifs dans un film mince déposé sur un substrat par l'élimination locale de certaines parties du film. Les parties éliminées correspondent aux ouvertures dans un masque déposé sur la surface du matériau à graver. Dans notre cas, le masque est à base de la résine réalisée par photolithographie (Figure IV-11, image de droite). Dans notre cas, pour graver

l'aluminium, nous avons utilisé la technique de gravure humide, elle est simple et c'est la plus couramment utilisée dans le domaine des microtechnologies.

Il s'agit d'un processus de dissolution du matériau par un solvant liquide réactif. En effet, la solution réactive doit posséder une vitesse de gravure rapide pour le matériau à graver par rapport à sa vitesse de gravure, vis-à-vis du substrat et de la résine du masque. Généralement, les solutions de gravure sont, soit des mélanges d'acides forts ou de bases fortes avec des concentrations variables. Ce paramètre peut définir la vitesse de gravure en plus de la température et de l'agitation [9].
Pour nos échantillons, nous avons utilisé une solution, dont les propriétés sont présentées dans le Tableau IV-10, adaptée au film d'aluminium à graver, à son épaisseur, à la résine de masque et au substrat de Quartz-ST. Cette solution nous permet de travailler à température ambiante, d'effectuer une agitation manuelle et un temps et une vitesse de gravure tout à fait raisonnables.

Matériau à graver	Substrat	Solution de gravure	Vitesse de gravure
Aluminium	Quartz	600mL H_3PO_4, 75mL HNO_3, 105mL H_2O	35 à 50 nm/min

Tableau IV-10: caractéristiques de la solution de gravure utilisée

Une fois la gravure d'aluminium terminée, on rince l'échantillon à l'eau déionisée et on le sèche à l'azote sec. Une dernière étape correspond à l'élimination des résidus de masque de résine photosensible par un passage dans l'acétone suivi également par la même méthode de rinçage-séchage. La structure de l'échantillon après ces deux étapes est présentée dans la Figure IV-12.



Figure IV-12 : Gravure humide du film d'aluminium (gauche), structure finale de l'échantillon après élimination du masque de résine (droite)

Avec ce processus que nous venons de détailler, nous avons réussi à élaborer deux types d'électrodes interdigitées (IDTs) présentant deux périodicités différentes 100 et 23 µm, déposées parallèlement sur un substrat de quartz-ST. L'ensemble forme le dispositif à onde acoustique de surface qui est la base des microcapteurs de gaz développés dans le cadre de cette thèse.

V-4- Récapitulatif des dispositifs SAW développés

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre III, nous avons élaboré deux microcapteurs : l'un bicouche et l'autre tri-couche. Ils sont conçus pour générer le même type d'ondes (ondes de Love). Ils sont constitués à partir de mêmes matériaux et ils ont la même orientation des IDTs par rapport au substrat du quartz-ST. Les différences entre les deux dispositifs résident dans la structure multicouche (l'un

bicouche et l'autre tri-couche) et dans les paramètres des électrodes interdigitées (Figure IV-13).

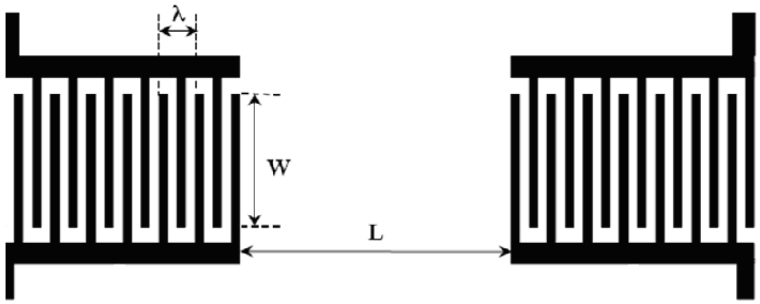


Figure IV-13 : Schéma d'une paire d'électrodes interdigitées et ses paramètres géométriques
-λ : Périodicité des électrodes IDTs (longueur d'onde)
-N : Nombre de paires de doigts
-W : Ouverture de doigts
-L : Longueur du chemin acoustique libre (gap)

Dans le Tableau IV-11, nous récapitulons les caractéristiques des deux microcapteurs selon leur structure finale.

		Structure de microcapteurs	
		Bicouche	**Tri-couche**
Matériaux	**Substrat piézoélectrique**	Quartz-ST	Quartz-ST
	Couche guidante	Polyuréthaneimide	Oxyde de Zinc
	Couche sensible	Polyuréthaneimide	Polyuréthaneimide
	IDTs	Aluminium	Aluminium
Epaisseur des couches	**Couche guidante**	2,4 µm	1,7 µm
	Couche sensible	2,4 µm	140 nm
Paramètres des IDTs	**λ (µm)**	100	23
	N	110	100
	W (µm)	4000	1960
	L (µm)	2000	284

Tableau IV-11 : Récapitulation des propriétés et paramètres caractéristiques des microcapteurs développés

VI- Caractérisation du dispositif SAW

Dans cette partie, nous présentons les méthodes expérimentales de caractérisation des dispositifs SAW. En effet, une fois le dispositif SAW réalisé avec les techniques présentées dans la partie précédente de ce chapitre, nous avons effectué des mesures afin de le caractériser avant d'effectuer les tests sous gaz. Ces mesures nous ont permis de déterminer la vitesse de phase (V), la fréquence de résonance (f_0), le coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température (TCF). Nous décrivons dans ce qui suit les méthodes et les appareils utilisés.

VI-1- Détermination de la réponse fréquentielle et de la vitesse de phase

La mesure de la fréquence de résonance (f_0) des dispositifs SAW élaborés est effectuée par un testeur sous pointes Karl Suss PM5 connecté à un analyseur de réseau de type HP8752A (Figure IV-14).



Figure IV-14: Testeur sous pointes Karl Suss PM5 (à gauche) et un analyseur de réseau HP8752A (à droite)

Le testeur sous pointes est équipé d'un porte-substrat (chuck), de diamètre 3 pouces, sur lequel le dispositif est maintenu par un système de vide. Les contacts électriques entre l'échantillon et l'analyseur se font par deux micropointes RF montées sur un micromanipulateur qui lui assure un déplacement dans les trois directions de l'espace. Les deux micropointes sont placées de part et d'autre sur les électrodes émetteur et récepteur du dispositif. Une tension sinusoïdale appliquée sur l'électrode émetteur est transformée par effet piézoélectrique inverse en une onde acoustique. Cette dernière arrive jusqu'à l'électrode récepteur et, est de nouveau transformée en signal électrique par l'effet piézoélectrique direct. Ce signal enregistré par l'analyseur de réseau est présenté sous forme d'une courbe de variation de la perte d'insertion en fonction de la fréquence. La réception des données informatiques sur PC est effectuée grâce à un câble USB-GPIB reliant l'analyseur de réseau à l'ordinateur. Le traitement des données est effectué via un logiciel sous LabVIEW.

Sur la courbe enregistrée, nous pouvons déterminer directement la fréquence de résonance du dispositif (f_0), qui correspond à la fréquence de l'onde acoustique générée. La vitesse de phase est, par la suite, déduite à partir de la fréquence de résonance par l'application de l'Equation IV-1, où V est la vitesse de propagation de l'onde dans le substrat et λ la longueur d'onde qui est égale à la période géométrique des électrodes IDTs.

$$f_0 = \frac{V}{\lambda} \qquad \text{Equation IV-1}$$

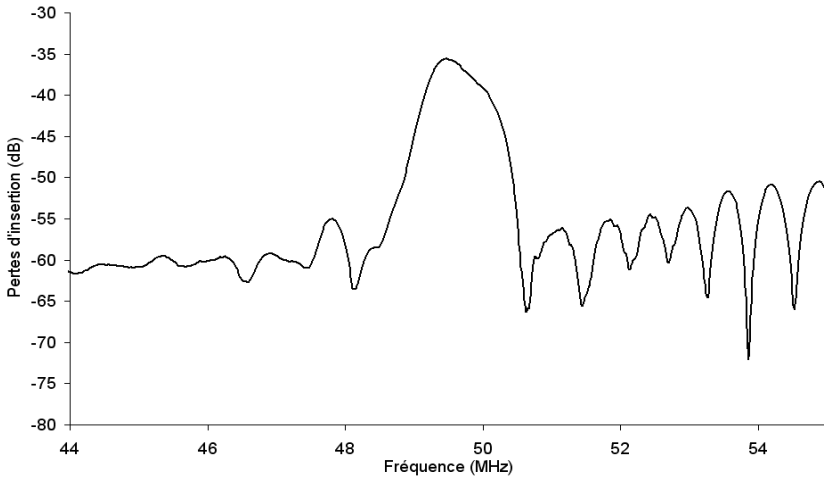


Figure IV-15 : Exemple de réponse fréquentielle d'un dispositif SAW de structure bicouche Quartz-ST 90°\PUI obtenue avec un testeur sous pointes et un analyseur de réseau

La Figure IV-15 présente un exemple de réponse fréquentielle obtenue sur un dispositif comportant un substrat piézoélectrique Quartz-ST avec une direction de propagation de 90° par rapport à l'axe X et une longueur d'onde de 100 µm. Le dispositif possède donc une fréquence de résonance d'environ 49,5 MHz qui correspond à une vitesse de phase égale à 4995 m/s, les pertes d'insertion sont de l'ordre de 35 dB et un taux de rejection de 30 dB.

VI-2- Mesure du coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température (TCF)

La fréquence de résonance d'un dispositif SAW, conçu pour être appliqué en tant que capteur de gaz, doit être sensible aux variations dues au gaz. En revanche, elle doit être la plus stable possible vis-à-vis des paramètres extérieurs, comme la température. Dans ce contexte s'explique l'importance de l'étude de stabilité de la fréquence du dispositif en fonction de la température. En effet, les matériaux constituant le dispositif SAW soumis à une augmentation de température, peuvent subir sous l'effet de la température des dilatations/compressions ce qui perturbe la propagation de l'onde. L'évaluation de la sensibilité des dispositifs SAW élaborés est effectuée par la mesure de la variation de leur fréquence de résonance induite par la variation de la température.

Pour effectuer les mesures de TCF, nous avons utilisé le banc de mesure du laboratoire qui est intégré dans la chaîne de l'appareillage utilisé pour déterminer la fréquence de résonance. La partie thermique est composée d'un support thermo-régulé que représente le porte-substrat du testeur sous pointes, une unité de contrôle qui permet de faire varier la température de 20°C à 100°C, et un échangeur air/eau qui permet de refroidir le support thermo-régulé.

La manipulation consiste à placer le dispositif SAW sur le support thermo-régulé. Sa fixation se fait par aspiration. La connexion électrique à l'analyseur de réseau est assurée par les micropointes, ce qui évite de faire la soudure des fils de connexions. Nous faisons varier, par la suite, la température du porte-substrat de 20 à 80°C, par

pas de 5°C, avec un temps d'attente d'homogénéisation de la température de 5 minutes. A phase constante et pour chaque température, nous relevons la fréquence. Cette mesure à phase fixe est appliquée aussi au cours du test de sensibilité du microcapteur vis-à-vis du gaz.

Théoriquement, la mesure de TCF est basée sur l'expression explicitée dans l'Equation IV-2 qui relie le coefficient TCF au rapport de variation de la fréquence sur la variation de la température.

$$TCF = \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{V(T) - V(T_0)}{(T - T_0) \cdot V(T_0)} - \alpha_{ij} \qquad \text{Equation IV-2}$$

où

- *f : la fréquence*
- *Δf : la variation de fréquence pour une variation de température ΔT donnée*
- *V(T) et $V(T_0)$: respectivement la vitesse de propagation de l'onde à la température T et T_0 (température de référence)*
- *α_{ij} : coefficient d'expansion thermique du matériau suivant la direction de propagation*

Le développement de cette équation donne une équation de second ordre (Equation IV-3). Généralement l'étude du TCF est limitée au premier ordre mais, dans certains cas, il faut remonter au deuxième ordre pour pouvoir expliquer les phénomènes de sensibilité à la température.

$$TCF = TCF_0 + (TCF_1) \cdot T + (TCF_2) \cdot T^2 \qquad \text{Equation IV-3}$$

VI-3-Mise en forme finale du microcapteur SAW

Une fois le bon fonctionnement du dispositif SAW confirmé, après les étapes de caractérisation, il est prêt à être testé sous gaz. Pour pouvoir l'intégrer dans le banc de test sous gaz, une étape d'adaptation à la macro-connexion électrique des appareils est nécessaire. Il s'agit de plaquer le dispositif dans un circuit imprimé classique époxy-cuivre grâce à une plaquette en cuivre vissée dessous. Cette plaquette est percée, laissant apparaitre le dispositif et contient des macro-connecteurs de type SMA (Figure IV-16).

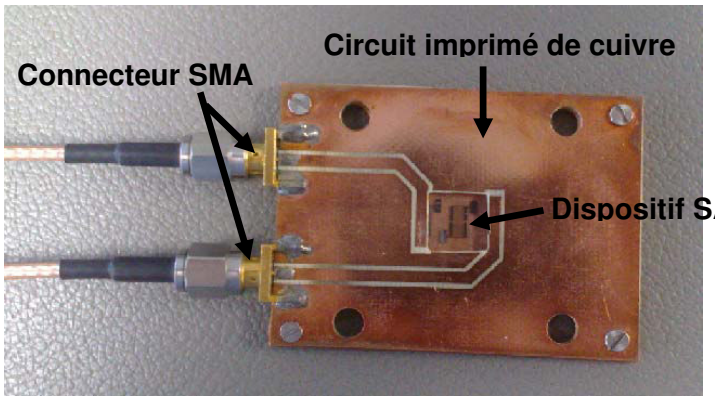


Figure IV-16 : Photo du dispositif SAW intégré dans une plaquette de cuivre

Pour rendre possible la prise de mesure, il suffit de relier le dispositif à la plaquette de cuivre. La connexion se fait par des micro-fils en or (de 25 µm de diamètre) que l'on soude par pression et ultrasons à haute température (50°C), grâce à une machine de bonding (Figure IV-17).



Figure IV-17 : Photo de l'appareil de bonding

VII- Paramètres d'étude de la sensibilité des microcapteurs vis-à-vis du SO_2

Dans le chapitre précédent (Chapitre III), nous avons consacré une partie complète sur la méthode appliquée pour tester la sensibilité des microcapteurs au SO_2. Nous avons détaillé les différents constituants de la plateforme de mesure, les conditions ainsi que les cycles d'injection des gaz et le principe d'évaluation de la sensibilité des capteurs qui est fondé sur la variation de la fréquence de résonance après injection du gaz dans l'atmosphère du capteur.

Dans cette partie, nous nous intéressons aux paramètres appliqués au cours des tests de sensibilité des capteurs au SO_2. De façon générale, dans le cadre de cette étude, nous avons adopté des conditions et des paramètres appliqués de la même manière aux différents microcapteurs testés sous SO_2, afin de pouvoir comparer les résultats de variation entre eux.

Concernant le tube de perméation de SO_2 utilisé dans nos manipulations, il est de chez INNOV ANALYSIS SYSTEMS, les caractéristiques de ce tube sont regroupées dans le Tableau IV-12.

Température de calibration	Taux de perméation	Concentration maximale
50 °C	3450 ng/min	28 ppm

Tableau IV-12 : Paramètres du tube de perméation du SO_2

La plateforme de mesure comporte le générateur des gaz composé d'un perméamètre à deux fours de chez CALIBRAGE, de deux débitmètres de type Tylane FC 2900 et d'un boîtier électronique de contrôle du débit. Puisque nous injectons à partir du perméamètre, soit de l'air sec seul, soit de l'air chargé en SO_2,

nous avons monté les deux débitmètres pour assurer un débit constant des deux conduites de gaz. Pour l'air seul, le débitmètre présente un débit maximal de 100 sccm, et pour celui de l'air+SO_2, son débit maximal est de 200 sccm. Nous avons réglé les paramètres de manière à obtenir à la sortie le même débit de gaz. Le Tableau IV-13 récapitule les paramètres utilisés sur ces appareillages de la plateforme de mesure.

Température du perméamètre	**Débit des gaz à la sortie du perméamètre**	**Débit des gaz à la sortie des deux débitmètres**
50 °C	50,4 sccm*	50 sccm*

Tableau IV-13 : Paramètres du compartiment du générateur de gaz (: cm^3/min)*

Le microcapteur de gaz est fixé sur une enceinte de confinement de gaz. Cette dernière est placée dans une chambre isotherme afin de faire les tests à température constante. La température de manipulation est fixée à 30 °C. Cette température est choisie pour qu'elle soit supérieure à la température ambiante pour limiter au mieux les effets dus à la température ambiante.

Références bibliographiques

[1] M. Awkal, A. Jonquières, R. Claiment, and P. Lochon, Poly(urethaneimides) (PUIs) containing tertiary amine groups as precursors for original PUI cationomers, *European Polymer Journal*, 42 (2006) 1313-1324.

[2] R.A. Meyers, The polymerization of pyromellitic dianhydride with diphenylmethane diisocyanate, *Journal of Polymer Science, Part A-1*, 7 (1969) 2757-2762.

[3] L. Ötvös, J. Marton, and J. Meisel-Agoston, Investigation of the reaction between isocyanates and acid anhydrides with ^{14}C, *Tetrahedron Letters*, 2 (1960) 15-18.

[4] G. Socrates, Infrared characteristic group frequencies, 1st ed, Wiley, Chichester, 1980, 153.

[5] S. Ando, T. Matsuura, and S. Nishi, ^{13}C NMR analysis of fluorinated polyimides and poly (amic acid)s, *Polymer*, 33 (1992) 2934-2939.

[6] J. Zurakowska-Orszagh, T. Chreptowicz, A. Orzeszko, and J. Kaminski, Thermal degradation of polyimides - I. Investigation of the role of isoimide structure on degradation process, *European Polymer Journal*, 15 (1979) 409-413.

[7] F. Moreira, Réalisation et caractérisation d'un capteur de gaz à ondes de Love à base de la structure Polyaniline/ZnO/Quartz*. 2007, Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré (UHP-Nancy 1)*.

[8] A.V. De Labachelerie.M , Basrour.S, Bosseboeuf.A, Buchaillot.L, Collard.D,, D.W. Conédéra.V, Dupeux.M, Fabre.N, Gilles.J.P, Grandchamp.J.P,, and M.O. Jolinat.P, and Robert.L, Techniques de fabrication des microsystèmes, H.S. Publications (Ed.), Vol. 1, Paris-France, 2004.

[9] K.R. Williams, K. Gupta, and M. and Wasilik, Etch rates for micromachining processing-part II, *Journal of Microelectromechanical Systems*, 12 (2003) 761–778.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de la thèse était le développement de nouveaux matériaux polymères fonctionnels capables d'interagir avec les gaz acides et leur application à l'élaboration de microcapteurs à haute sensibilité pour la détection du dioxyde de soufre SO_2. Les polymères fonctionnels étudiés sont des polyuréthaneimides (PUIs) contenant des sites amines tertiaires qui sont des fonctions basiques au sens de Lewis capables d'interagir très fortement avec le SO_2. En nous inspirant des résultats de la littérature pour des procédés d'absorption gaz/liquide, nous avons fait varier la basicité de ces sites amines tertiaires en jouant sur leur structure chimique, de façon à moduler leur affinité pour ce gaz acide.

Après une étude bibliographique sur la synthèse des PUIs contenant des sites amines tertiaires, et des polymères apparentés, qui nous a montré le très faible nombre de publications dans ce domaine, une méthode originale développée ces dernières années au Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire UMR 7568 a permis d'obtenir une famille de 5 PUIs à partir de monomères allongeurs de chaînes fonctionnels. Cette méthode nécessite 2 étapes seulement, comparée à 3 dans l'état de l'art antérieur, et offre la possibilité de contrôler la structure et le nombre de sites amines tertiaires des polymères obtenus. Dans cette famille, un polymère modèle, (PUI/Met-pent-diol) sans azote tertiaire, a également servi de référence pour permettre d'identifier l'influence des sites amines tertiaires sur les propriétés des microcapteurs pour la détection du SO_2.

La caractérisation de ces matériaux par spectroscopie FTIR, RMN 1D et 2D hétéronucléaire a confirmé le bon contrôle de la structure de ces nouveaux polymères, et permis de quantifier les taux d'incorporation des différents monomères ainsi que le nombre de sites amines tertiaires. La présence des sites basiques et la structure à blocs de ces matériaux, associant des blocs souples polyéthers et des blocs rigides en partie fluorés, sont en grande partie responsables de l'originalité de certaines des propriétés de ces matériaux comparés à des polyimides aromatiques classiques.

Parmi les propriétés marquantes, on note une forte augmentation de la solubilité dans les solvants polaires et apolaires et des masses molaires moyennes en masse élevées (≥100 000g/mol) pour des polycondensats, à l'exception du PUI/Pipérazine-diol correspondant à des masses molaires diminuées de moitié probablement en raison de la moins bonne réactivité du monomère allongeur de chaînes et de la plus grande cohésion des blocs rigides associés qui sont les seuls à comporter deux sites amines par motif allongeur de chaînes. Par ailleurs, ces matériaux présentent un excellent caractère filmogène, ce qui représente un atout essentiel pour l'application visée.

L'élaboration des microcapteurs avec des revêtements de PUIs fonctionnels a été ensuite réalisée grâce à la collaboration développée avec Frédéric SARRY et l'équipe d'Omar ELMAZRIA du Département Physique de la Matière et des

Matériaux de l'Institut Jean LAMOUR UMR 7198 à Nancy. Nous avons choisi de travailler avec des microcapteurs à onde acoustique de surface (SAW) car ils peuvent permettre la détection de traces. L'onde acoustique, élément sensible dans ces dispositifs, a été générée par le biais d'un transducteur constitué d'un substrat piézoélectrique sur lequel des électrodes interdigitées (IDTs) ont été déposées. Dans l'objectif d'augmenter la sensibilité du dispositif de base, nous avons utilisé les PUIs fonctionnels en tant que couches sensibles en surface de ces microcapteurs.

Un microcapteur SAW est caractérisé par sa longueur d'onde (λ), et sa fréquence de résonance (f_0). Le choix des propriétés du substrat piézoélectrique (Quartz-ST 90°) et l'orientation des IDTs a été une étape déterminante pour générer l'onde spécifique qui doit être, dans le cas des capteurs de gaz, très sensible à l'effet de dépôt de masse et stable vis-à-vis de la température (TCF proche de zéro). Parmi les ondes acoustiques de surface, nous avons également choisi une onde de Love dont l'énergie est bien confinée dans la surface de propagation, ce qui la rend très sensible à toute modification de surface. Deux structures de microcapteurs ont finalement été élaborées : une structure bicouche (Quartz-ST 90°\PUI) et l'autre tricouche (Quartz-ST 90°\ZnO\PUI) pour lesquelles nous avons dû respecter les conditions de génération de l'onde de Love.

Dans la structure bicouche, de longueur d'onde 100 µm, un PUI a été utilisé à la fois comme couche guidante et couche sensible au gaz. Ce double rôle a pu être confirmé par une analyse spectroscopique Micro-Brillouin réalisée en collaboration avec le Dr Rafael J. Jiménez Riobóo du Laboratoire de Spectroscopie Brillouin et Micro-Brillouin de l'Institut de Sciences des Matériaux de Madrid (ICMM). Cette technique a également fourni les valeurs des constantes élastiques longitudinales et transversales (C_{11} et C_{44}) de chaque PUI étudié. Grâce à ces valeurs, nous avons pu mettre en évidence l'influence des sites amines tertiaires sur la rigidité de ces matériaux. Nous avons également pu modéliser l'influence de l'épaisseur de la couche de PUI sur la propagation de l'onde de Love et sa sensibilité à l'effet de masse. Après caractérisation, il s'est avéré que ce premier type de microcapteur (Quartz-ST 90°\PUI) permet bien la génération de l'onde de Love mais celle-ci est beaucoup trop sensible à la température (TCF= −193 ppm/°C) pour l'application visée.

Pour pallier cet inconvénient, un deuxième type de dispositif a été élaboré, avec une structure tricouche (Quartz-ST 90°\ZnO\PUI) et une longueur d'onde de 23 µm. Dans ce nouveau dispositif, l'oxyde métallique joue le rôle de couche guidante et le PUI, d'épaisseur 140 ±25 nm, celui de couche sensible au gaz. La nouvelle modélisation réalisée sur cette structure a permis de déterminer l'épaisseur optimale de la couche guidante (1,7 µm) qui correspond à la plus faible sensibilité à la variation de température. La caractérisation fréquentielle a confirmé ces résultats théoriques, ainsi le nouveau dispositif génère bien une onde de Love qui est stable vis-à-vis de la température (TCF proche de zéro).

Les tests de détection du SO_2 avec les microcapteurs de structure tricouche ont ensuite été effectués avec le même dispositif de base et des couches sensibles PUIs différentes, en étudiant la variation de la fréquence de résonance du dispositif lors de cycles alternant des balayages à l'air sec et à l'air sec contenant 28 ppm de SO_2. Les résultats obtenus montrent que tous les PUIs conduisent à une amélioration de

la sensibilité comparativement au dispositif sans couche polymère. En particulier, le polymère modèle sans site amine tertiaire présente déjà une bonne affinité pour le SO_2 grâce à son bloc souple polyéther. De plus, la présence des sites amines tertiaires conduit à une amélioration importante de la sensibilité qui n'est pas seulement gouvernée par la basicité de ces sites comme on aurait pu initialement le supposer. Il apparaît en effet que l'encombrement de ces sites joue un rôle déterminant dans la sensibilité de ces microcapteurs vis-à-vis du gaz acide. Ainsi, c'est finalement la couche sensible PUI\MDEA, dont les sites amines tertiaires sont les moins basiques et les moins encombrés, qui conduit à la meilleure sensibilité.

Pour conclure, cette thèse nous a permis de développer un projet vraiment multidisciplinaire associant des compétences dans les domaines de la chimie des polymères et des microtechnologies. Avec une formation initiale de chimiste, nous avons ainsi eu la chance de découvrir les procédés technologiques de fabrication et de caractérisation de microdispositifs à ondes acoustiques de surface, et notamment l'univers particulier d'une salle blanche pour le dépôt de couches minces, la photolithographie et la gravure. Les différentes collaborations développées dans le cadre de notre travail ont conduit à des échanges scientifiques passionnés et fructueux qui ouvrent de réelles perspectives à ce travail.

Ainsi, à l'avenir, des progrès pourraient certainement être réalisés dans le développement de nouveaux polymères fonctionnels pour les microcapteurs de gaz, domaine qui reste encore relativement peu exploré à l'échelle internationale. Afin d'améliorer les propriétés obtenues, une idée prometteuse pourrait être la synthèse de PUIs, ou de polymères apparentés, avec des sites amines tertiaires plus nombreux et plus accessibles. On pourrait ainsi envisager d'incorporer des sites basiques pendants à la chaîne macromoléculaire en utilisant un bras espaceur dont la longueur pourrait être modulée. Dans le même esprit, des matériaux polymères hyperbranchés pourraient être développés avec des fonctions amines tertiaires terminales, ce qui permettrait une augmentation considérable du nombre de ces sites basiques.

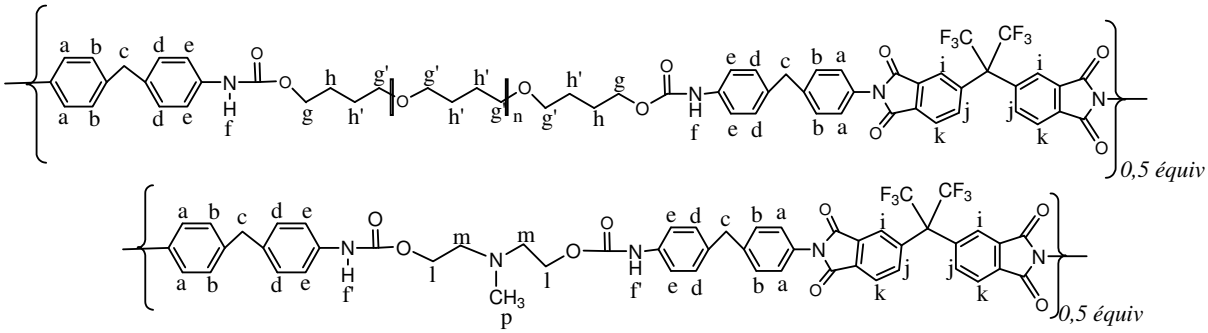
Concernant l'application des PUIs dans le domaine des microcapteurs, le temps nous a manqué pour réaliser l'ensemble des essais que nous aurions souhaités pour cette étude. Dans le futur, il serait donc très intéressant d'évaluer le seuil de détection de chaque couche sensible, qui est un autre paramètre important pour juger de l'efficacité de ces microcapteurs vis-à-vis du SO_2. Ce paramètre peut être simplement déterminé en faisant varier la concentration de gaz à chaque cycle d'injection. Une autre perspective concerne la caractérisation des modifications subies par la couche sensible après absorption du SO_2, qui pourrait être réalisée par différentes techniques, notamment par spectroscopie Micro-Brillouin.

Enfin, et dans un cadre qui dépasse largement les objectifs scientifiques initiaux, les PUIs obtenus dans cette thèse pourraient également être étudiés pour d'autres domaines d'applications à forts enjeux environnementaux. On pourrait par exemple penser à leur utilisation en tant que matériaux complexants des métaux pour la dépollution ou en tant que membranes polymères pour des procédés de capture du CO_2 qui est un autre gaz acide impliqué dans l'effet de serre et le réchauffement climatique.

Annexes

Annexe : A1

Spectre 1D RMN ^{1}H du PUI/MDEA



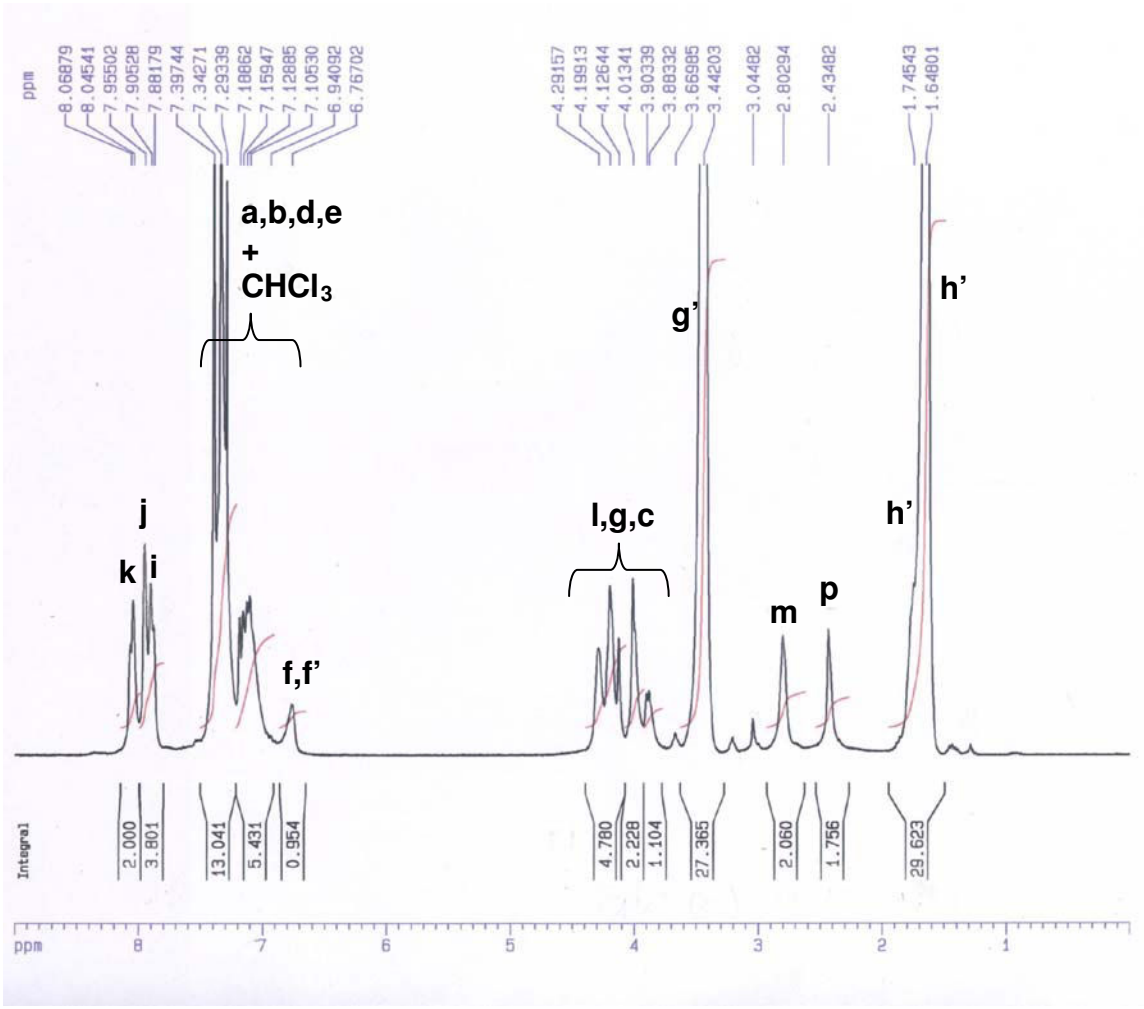
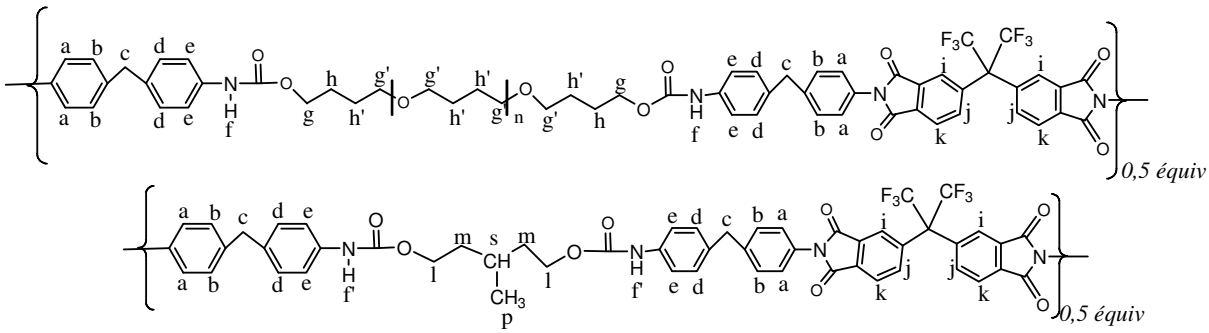


Figure A1-1 : Spectre RMN ^{1}H du PUI / MDEA ($CDCl_3$, 300 MHz) : indexation des protons et attribution des pics.

Spectre 1D RMN ^{1}H du PUI/Met-pent-diol



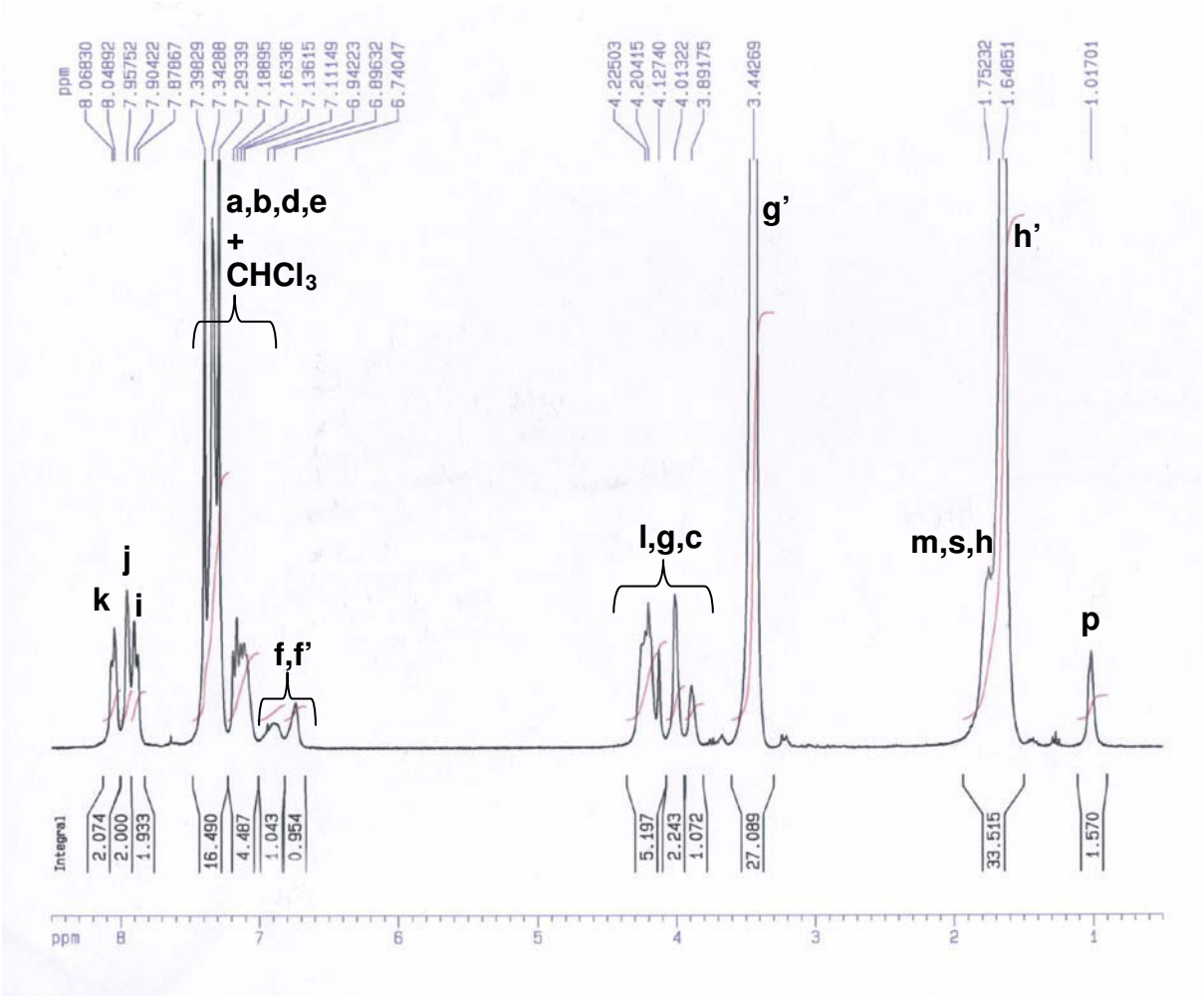
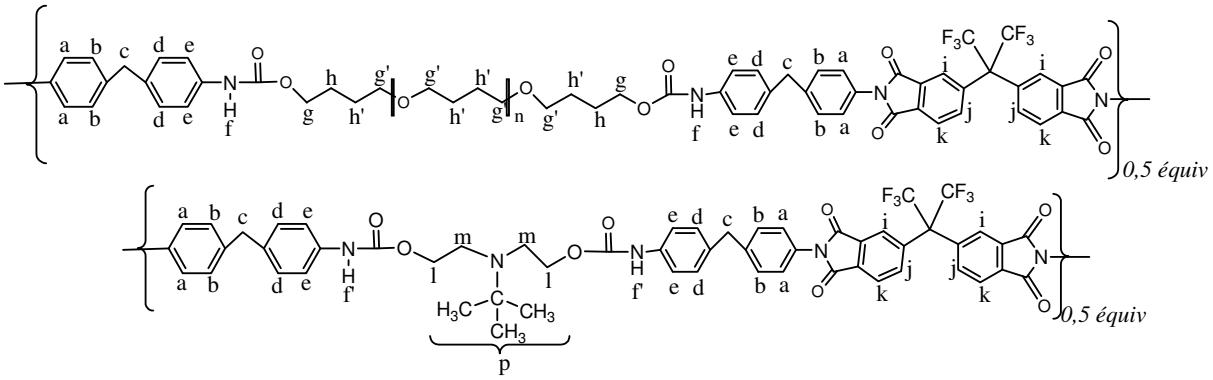


Figure A1-2 : Spectre RMN ^{1}H du PUI / Met-pent-diol ($CDCl_3$, 300 MHz) : indexation des protons et attribution des pics

Spectre 1D RMN ^{1}H du PUI/tBu-DEA



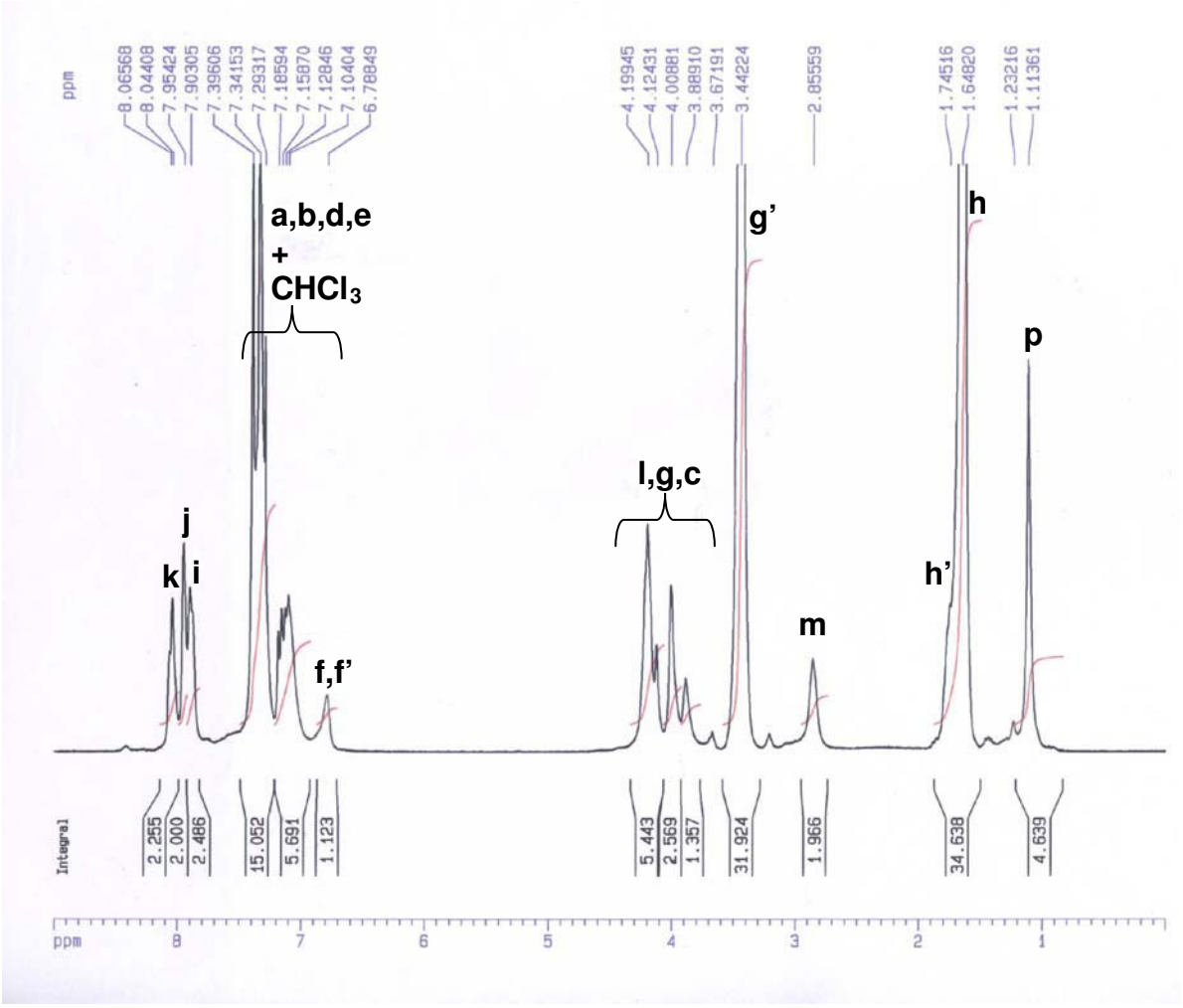


Figure A1-3 : Spectre RMN ^{1}H du PUI / tBu-DEA ($CDCl_3$, 300 MHz) : indexation des protons et attribution des pics

Spectre 1D RMN ^{1}H du PUI/Ph-DEA

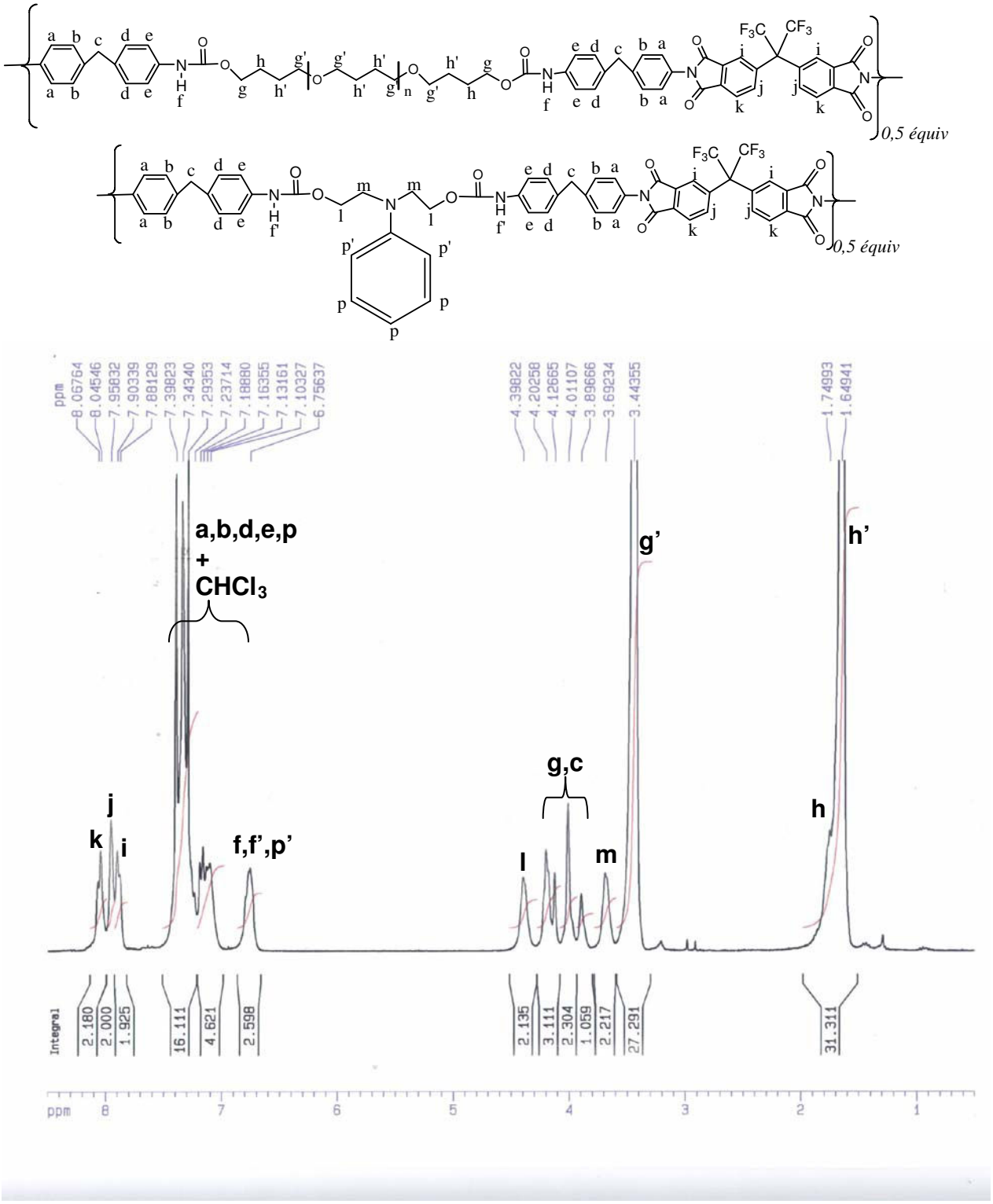


Figure A1-4 : Spectre RMN ^{1}H du PUI / Ph-DEA ($CDCl_3$, 300 MHz) : indexation des protons et attribution des pics

Annexe : A2

Dans ce qui suit, nous présentons brièvement la démarche pour déterminer l'expression de propagation des ondes acoustiques dans les solides piézoélectriques [1].

Un solide élastique se déforme lorsqu'il est soumis à des forces extérieures et reprend sa forme initiale lorsque ces forces cessent. Dans le cas des petites déformations, le comportement élastique linéaire du solide se traduit par une relation entre le tenseur de contrainte [*T*] et de déformation [*S*] connue sous le nom de loi de Hooke. Le tenseur de contrainte [*T*] de composante T_{ij} traduit les forces internes du solide assurant sa cohésion. Le tenseur de déformation [*S*] de composantes S_{kl}, représente les différentes déformations que subit le solide dans les trois directions de l'espace $(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3)$ d'un repère orthonormé et lié aussi au vecteur déplacement $\vec{u}$. Dans ce cas la loi de Hooke s'écrit :

$$T_{ij} = c_{ijkl} \cdot S_{kl} \qquad \text{Equation A2-1}$$

avec c_{ijkl} représentant les éléments du tenseur des rigidités, qui est d'ordre 4 et qui dépend du matériau et de ses propriétés de symétrie. Grace à la symétrie des tenseurs, on peut simplifier l'écriture du tenseur de déformation S_{kl} qui devient :

$$S_{kl} = \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \qquad \text{Equation A2-2}$$

avec u_l le déplacement des particules suivant l'axe x_l.
L'équation fondamentale de l'élastodynamique des milieux solides est basée sur la relation fondamentale de la dynamique, qui en résulte l'équation de propagation d'une onde plane dans un solide par la relation suivante :

$$\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} + f_i = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \qquad \text{Equation A2-3}$$

avec :

- T_{ij} : les contraintes internes
- u_i : le déplacement des particules suivant l'axe x_i
- f_i : la densité de force extérieure par unité de volume suivant l'axe x_i
- ρ : masse volumique du matériau

Dans le cas d'un solide piézoélectrique, le champ élastique est couplé au champ électro-magnétique (champ électrique $\vec{E}$ et champ magnétique $\vec{B}$). La loi de Hooke est donc modifiée pour tenir compte des grandeurs électriques, l'Equation A2-1 devient:

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl} - e_{kij} E_k \qquad \text{Equation A2-4}$$

où e_{kij} sont les composantes d'un tenseur de rang 3 appelé tenseur piézoélectrique. D'autre part, l'induction électrique *D* s'écrit :

$$D_j = \varepsilon_{jk} E_k + e_{jkl} S_{kl} \qquad \text{Equation A2-5}$$

où ε_{jk} sont les composantes du tenseur de permittivité.

Dans le cadre d'un cristal piézoélectrique, il faut prendre en compte non seulement les grandeurs mécaniques mais aussi les grandeurs électriques. Il y aura donc un couplage entre les ondes mécaniques et électromagnétiques. Etant donné que la vitesse des ondes élastiques est négligeable devant celle des ondes électromagnétiques, on ne considère donc que la propagation du champ électrique qui accompagne les vibrations mécaniques [2]. Nous nous plaçons donc dans l'approximation quasi-statique qui considère que le champ électromagnétique associé au champ élastique est quasi-statique, ce qui permet d'écrire la relation de Maxwell :

$$\overrightarrow{rot}\vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \cong 0 \text{ et } \vec{E} = -\overrightarrow{grad}\Phi \qquad \text{Equation A2-6}$$

avec :

$\vec{E}$ *: Le champ électrique*

$\vec{B}$ *: Le champ magnétique*

Φ *: Le potentiel électrique*

A partir de l'Equation A2-2 de la déformation et celle du champ électrique $E_k = -\frac{\partial \Phi}{\partial x_k}$,

Les équations Equation A2-4 et Equation A2-5 deviennent :

$$T_{ij} = c_{ijkl}\frac{\partial u_l}{\partial x_k} + e_{kij}\frac{\partial \Phi}{\partial x_k} \qquad \text{Equation A2-7}$$

$$D_j = e_{jkl}\frac{\partial u_l}{\partial x_k} - \varepsilon_{jk}\frac{\partial \Phi}{\partial x_k} \qquad \text{Equation A2-8}$$

A partir de l'Equation A2-7*,* l'Equation A2-3 nous donne la relation suivante :

$$\rho\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c_{ijkl}\frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} + e_{kij}\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} \qquad \text{Equation A2-9}$$

De plus dans le cas d'un solide isolant, l'induction électrique satisfait l'équation de Poisson :

$\frac{\partial D_j}{\partial x_j} = 0$, ce qui donne

$$e_{jkl}\frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} - \varepsilon_{jk}\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_k} = 0 \qquad \text{Equation A2-10}$$

On obtient donc, pour finir, le système d'équation décrivant la propagation des ondes dans un matériau piézoélectrique.

$$\begin{cases} \rho \dfrac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c_{ijkl} \dfrac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} + e_{kij} \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} \\ e_{jkl} \dfrac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} - \varepsilon_{jk} \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_k} = 0 \end{cases}$$

Equation A2-11

La résolution de ce système d'équation qui prend en compte des expressions de tenseurs, est effectuée par des programmes de modélisation développés sous Matlab.

Références bibliographiques

[1] F. Moreira, Réalisation et caractérisation d'un capteur de gaz à ondes de Love à base de la structure Polyaniline/ZnO/Quartz. *2007, Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré (UHP-Nancy 1).*

[2] Royer.D and D. E, Ondes élastiques dans les solides, *Tome 1. Masson*, (1999).

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Madame Fabienne PONCIN-EPAILLARD, Directeur de Recherche, Université du Maine, Le Mans

Monsieur Dominique REBIERE, Professeur, IMS Bordeaux, Talence

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BEN YOUSSEF Ismaïl

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Synthèse et caractérisation de nouveaux polymères comportant un nombre contrôlé de sites basiques. Application à la détection du dioxyde de soufre par des microcapteurs à onde acoustique de surface"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Génie des Procédés et des Produits »**

Fait à Vandoeuvre, le 27 septembre 2010
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE – NANCY

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Synthèse et caractérisation de nouveaux polymères comportant un nombre contrôlé de sites basiques - Application à la détection du dioxyde de soufre par des microcapteurs à onde acoustique de surface

Résumé :

Ce travail a pour objectif de développer de nouveaux microcapteurs à onde acoustique de surface (SAW) capables de détecter le dioxyde de souffre (SO_2) à l'échelle de traces par l'intermédiaire d'une couche sensible à base d'un polymère fonctionnel. Une famille originale de cinq polyuréthaneimides (PUIs) à blocs contenant un nombre contrôlé de sites amines tertiaires de structures différentes a été synthétisée et caractérisée. Ces matériaux présentent des propriétés originales, en solution et à l'état solide, qui sont dues essentiellement à la présence des sites basiques et à la structure à blocs associant des blocs souples polyéthers et des blocs rigides en partie fluorés. Leur excellent caractère filmogène a permis leur application en tant que couche sensible au SO_2 sur des microcapteurs SAW. Deux structures de microcapteurs à onde de Love, bicouche et tri-couche, ont été développées en respectant les conditions de génération de l'onde. La structure bicouche comporte le Quartz-ST 90° comme substrat et l'un des PUIs joue le double rôle de couche guidante et sensible. Cette structure génère bien l'onde de Love mais elle présente une forte sensibilité à la température, inconvénient majeur pour les capteurs de gaz. L'ajout d'une couche guidante à base de ZnO, dans une structure tri-couche, a permis de rendre le dispositif peu sensible à la température et donc compatible avec l'application visée. Les résultats des tests de détection du SO_2 montrent que tous les PUIs étudiés contribuent à une amélioration de la sensibilité comparativement au dispositif sans couche polymère. La présence des sites amines tertiaires conduit à une amélioration importante de la sensibilité qui n'est pas seulement gouvernée par leur basicité mais également par leur encombrement stérique dont le rôle apparaît déterminant.

Mots clés : Polymère fonctionnel, amine tertiaire, dioxyde de soufre, capteur de gaz, dispositif SAW, onde de Love, détection de gaz

Synthesis and characterization of new polymers containing a controlled number of basic sites - Application to the detection of sulfur dioxide by surface acoustic wave microsensors

Abstract:

This work aimed at developing new surface acoustic wave (SAW) microsensors capable of detecting traces of sulfur dioxide (SO_2) through a sensitive layer based on a functional polymer. An original family of five polyurethaneimide (PUI) block copolymers containing a controlled number of tertiary amine sites with different chemical structures was synthesized and characterized. These materials exhibited original properties in solution and solid state, which were mainly due to the presence of the basic sites and the block structure combining polyether soft blocks and partially fluorinated hard blocks. Their excellent film-forming character allowed their application as SO_2 sensitive layers on SAW microsensors. Two bi-layer and three-layer structures of Love wave microsensors were developed by respecting the conditions of the Love wave generation. The bi-layer structure included the Quartz ST-90° as the piezoelectric substrate and one of the PUIs acting as both guiding and sensitive layer. This structure generated the Love wave but its high sensitivity to temperature was a major drawback for gas sensors. The addition of a ZnO guiding layer in a three-layer structure led to a microsensor almost insensitive to temperature and thus compatible with the targeted application. The experimental results for SO_2 detection showed that all the PUIs contributed to improve the sensitivity compared to the device without polymer layer. The presence of tertiary amine sites led to a significant improvement in gas sensitivity which was not only governed by their basicity but also by their steric hindrance which played a determining role.

Key words: Functional polymer, tertiary amine, sulfur dioxide, gas sensor, SAW device, Love wave, gas detection