

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**  
**Faculté des Sciences de l'Ingénieur**  
**Département de Chimie Industrielle**

**THESE DE DOCTORAT D'ETAT**

Spécialité: Génie des procédés

**SYNTHESE DE NOUVEAUX MATERIAUX FILMOGENES A**  
**BASE DE CHAINES POLYDIMETHYLSILOXANES**  
**CARACTERISATIONS DE LEURS PROPRIETES DE**  
**PERMEATION POUR LA SEPARATION DE COMPOSES**  
**ORGANIQUES A PARTIR DE MELANGES LIQUIDES OU**  
**GAZEUX**

Par

**Mohamed KREA**

Devant le jury composé de

H. KHALAF	Professeur, Université de Blida	Président
F. BENTAHAR	Professeur, U.S.T.H.B., Alger :	Examineurs
S. MOULAY	Professeur, Université de Blida	Examineurs
D. HADJ BOUSSAAD	Professeur, Université de Blida	Examineurs
B. HAMMADA	Professeur, Université de Boumerdes	Membre Invité
N. MOULAI-MOSTEFA	Professeur, Centre Universitaire de Médéa	Rapporteur
D. ROIZARD,	Chargé de recherche, habilité de l'INPL-ENSIC France	Rapporteur

Blida 2005

## **DEDICACES**

**A MES CHERS PARENTS**

**A MA FEMME**

**A MES FUTURS ENFANTS**

## RESUME

Trois séries de copolymères segmentés de structure évolutive, des copolysiloxane-imide (PSI), ont été synthétisés. L'architecture de ces matériaux a été modulée grâce au contrôle des proportions des segments souples siloxane et durs imides, et des conditions de polymérisation des monomères correspondants ; faisant varier le taux massique de siloxane de 46 à 94%, des matériaux de propriétés vitreuses ou élastomères ont été synthétisés.

Les PSI obtenus ont fait l'objet de plusieurs caractérisations (DSC, ATD, AMD et ATG) pour déterminer leurs propriétés thermomécaniques qui se sont révélées nettement supérieures à celles des PDMS réticulés en raison de la séparation des phases imide et siloxane montrée par les analyses ATD. Le caractère hydrophobe de ces matériaux a été mis en évidence par la mesure des angles de contact et le calcul des énergies de surface des PSI.

Ces matériaux ont montré de grandes perméabilités aux gaz permanents ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ) ou condensables ( $CO_2$ , propane) et une sélectivité inverse élevée aux hydrocarbures. Les isothermes de sorption des COV (toluène, dichlorométhane et éthanol) et de l'eau ont montré une grande affinité PSI-COV, surtout avec les PSI fluorés ayant de grands taux de PDMS. Les PSI ont été aussi utilisés avec succès dans la séparation de l'éthanol et du phénol par le procédé de pervaporation. Des flux de pervaporation importants et des sélectivités phénol/eau de 20 ont été obtenus.

## ملخص

تم تحضير ثلاثة أنواع مواد متعدد الأجزاء (PSI) polysiloxaneimide. البنية التطورية وهندسة هذه المواد تم التحكم فيهما بإختيار محكم لمقادير الأجزاء المكونة لها وظروف التفاعل. تغيير نسبة السيلوكسان من 46-94% مكنت من تحضير مواد زجاجية أو مطاطية. خضعت ال(PSI) لعدة تحاليل منها (DSC, ATD, AMD, ATG) قصد تحديد خصائصها الميكانيكية والحرارية والتي ظهرت أنها أحسن من نظيرتها ال(PDMS) نظرا لانفصال الأطوار المكونة لها. تمتاز ال(PSI) بخاصية عدم ألفتها للماء التي تم التأكد منها بقياس زاوية لمس الماء لل(PSI) وحساب طاقتها السطحية.

تمتلك هذه المواد نفوذية عالية للغازات وخاصية إنتقائية مميزة ل"البروبان" على حساب الهيدروجين وامتصاص كبير للمواد العضوية المتطايرة نظرا لألفتها بها. الأمر الذي أهلها لأن تستغل بنجاح في عملية فصل الكحول والفينول من الماء في عملية ال(pervaporation). أظهرت ال(PSI) تدفق  $2,7\text{kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$  وقيمة انتقاء الفينول/ماء تضاهي ال20.

## Abstract

Three sets of segmented polysiloxane-imide (PSI) copolymers were synthesized. Their structures and architectures were controlled by the amount of soft siloxane and hard imide segments, and by the copolymerization conditions. The amount of siloxane blocks was varied from 46 to 85 weight%, leading to either glassy or rubbery structures.

The PSI polymers were characterized by DSC, DTA, DMA and ATG to evaluate their thermo-mechanical properties which were found to be better than those of PDMS. This is due to the separation of imide and siloxane phases which were revealed by TGA analysis.

PSI materials showed high permeability coefficients for gases ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ) and a suitable reverse selectivity for hydrocarbons (propane). The sorption isotherms of VOC (toluene, dichloromethane and ethanol) and water in PSI showed a high affinity towards these substances. This affinity is enhanced in the case of fluorinated PSI and when the PSI has a higher PDMS block content. Hence, PSI was successfully used in the separation of alcohol and phenol from aqueous solution by pervaporation giving high pervaporation flux and a selectivity of 20 for the mixture of phenol/water.

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur Denis Roizard au sein du groupe Matériaux Polymères–Equipe membranes dans le Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire dirigé par Madame Edith Dellacherie, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine.

Je tiens à remercier tout particulièrement, Messieurs Denis Roizard, Directeur de recherche à l'ENSIC et Nadji Moulai-Mostefa, Professeur au Centre Universitaire de Médéa, pour m'avoir permis de mener à bien ce travail grâce à leurs conseils avisés, leur disponibilité et pour les conseils et les encouragements qu'ils m'ont prodigués durant ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Hussein K'alaf, Professeur à l'université de Blida pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de juger et de présider le jury.

Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait Madame Fatiha Bentahar, Professeur à l'USTHB et Messieurs Saad Moulay et Djamel Hadj Boussaad, Professeurs à l'Université de Blida, pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant d'être examinateurs de ce travail. Je remercie également Monsieur Boudjemaa Hammada, Professeur à l'Université de Boumerdes pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Cette thèse a été initiée au sein du département de Chimie Industrielle à l'Université de Blida, par mon ancien directeur de thèse, le Professeur Taieb Aouak, qu'il trouve ici mes vifs remerciements pour m'avoir mis sur la piste de séparation par membranes. Je tiens aussi à remercier le staff administratif de cet institut.

Je n'aurai pu effectué tout ce travail sans l'aide d'un certain nombre de personnes. En premier lieu Henri Lenda pour sa parfaite maîtrise des appareillages de DSC et de pycnométrie. Je tiens aussi à remercier André Vicherat et Olivier Fabre pour toutes les acquisitions RMN réalisées. Je remercie aussi Laurent Perrin et Cecile Valière pour la maîtrise de la microbalance de sorption et l'ATG. Je tiens à remercier aussi l'ensemble de l'atelier du LSGC dirigé par René Lorrain qui nous ont permis d'avoir des appareillages adaptés et réalisés avec soin et compétence. Je n'oublie pas l'aide précieuse que m'ont apportée les Professeurs Daniel Sacco et Eric Favre pendant mon stage au laboratoire LCPM. Je remercie également Guillin Mauviel pour ses compétences et son aide précieuse dans les techniques de perméation gazeuse.

J'exprime ma plus sincère gratitude envers le staff administratif du Centre Universitaire Dr. Yahia Fares de Médéa et en particulier ceux de l'Institut des Sciences de l'Ingénieur pour leur encouragement, leur compréhension et l'aide dans les démarches administratives durant mon stage à Nancy.

## TABLE DES MATIERES

<b>DEDICACES</b>	
<b>RESUME</b>	
<b>REMERCIEMENTS</b>	
<b>TABLE DES MATIERES</b>	
<b>LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX</b>	--
<b>INTRODUCTION</b>	16
<b>METHODES DE SYNTHESE ET PROPRIETES DES PSI</b>	21
1.1 Introduction	21
1.2 Historique	22
1.3 Préparation des PSI	23
1.4 Propriétés et caractérisation des copolymères siloxane-imides	49
1.5 Relations microstructures-propriétés des PSI	58
1.6 Utilisations et applications des PSI :	69
1.7 Conclusion	72
<b>PHENOMENE DE TRANSPORT DANS LES FILMS POLYMERES DENSES</b>	74
2.1 Introduction	74
2.2 Historique	76
2.3 Transport des gaz et des vapeurs	78
2.4 Perméation de vapeur	104
2.5 Transport des liquides à travers les film denses : la pervaporation	111
2.6 Relation Structure-perméabilité des polymères	116
2.7 Conclusion	117
<b>MATERIAUX ET METHODES</b>	118
3.1 Solvants et Réactifs	118
3.2 Synthèse des polysiloxane-imides (PSI)	121
3.3 Cyclisation des acides polyamiques (APA) en polyimides (PSI)	125
3.4 Caractérisation des matériaux obtenus	127
3.5 Mesure de Densités	131
3.6 Mesures des températures de transition vitreuse	131
3.7 Mesures dynamométriques	131
3.8 Analyse Thermogravimétrique (ATG)	132
3.9 Mesures de sorption en phase liquide	132
3.10 Isotherme de sorption en phase vapeur	132
3.11 Pervaporation	135
3.12 Perméation de vapeur	137
3.13 Détermination des coefficients de perméabilité, de diffusion et de sorption	138
3.14 Perméation Gazeuse	140
3.15 Mesure des angles de contact	145
3.16 Microscope électronique à balayage	147
<b>SYNTHESE DES PSI RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	148
4.1 Introduction	148
4.2 Stratégie suivie dans la synthèse des PSI	148
4.3 Choix des réactifs	148

4.4	Purification des solvants et des réactifs	149
4.5	Synthèse des PSI	151
4.6	Suivi de la cyclisation de l'APA en imide par DSC et couplage ATG-spectrométrie de masse	153
4.7	Caractérisation des PSI	161
4.8	Solubilité des PSI	165
4.9	Détermination des viscosités des PSI	166
4.10	Détermination de masses moyennes $\overline{M}_n$ et $\overline{M}_w$	169
4.11	Mesure des masses volumiques des PSI	170
4.12	Mesure des températures de transition vitreuse	170
4.13	Analyse thermogravimétrique	172
4.14	Mesure dynamométrique	174
4.15	Mesure des angles de contact et l'énergie de surface des PSI	177
4.16	Propriétés filmogènes des PSI	185
4.17	Conclusion	186
	<b>PERMEATION DES GAZ ET DES COV DANS LES PSI</b>	188
5.1	Etude de perméation des gaz dans les PSI.	188
5.2	Etude de la perméabilités des PSI aux COV	227
5.3	Séparation des composés organiques polaires des solutions aqueuses par pervaporation []	235
	<b>CONCLUSION</b>	244
	<b>APPENDICE A</b>	249
	<b>DEVELOPPEMENT THEORIQUE METHODES DE MESURE DE LA DIFFUSION</b>	249
	<b>APPENDICE B</b>	252
	<b>SPECTRE FTIR DES DIFFERENTS PSI PREPARES.</b>	252
	<b>APPENDICE C</b>	256
	<b>SPECTRES RMN DES PSI</b>	256
	<b>APPENDICE D</b>	266
	<b>LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS</b>	266
	<b>REFERENCES</b>	267

## LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 Hétérocycle imide, jonction répétitive.	21
Figure 1.2 Hydrolyse et condensation du diméthylchlorosilane [48]	24
Figure 1.3 Synthèse du 1,3-bis(3-aminopropyl)tétraméthylsiloxane[58]	27
Figure 1.4 Synthèse des polydiméthylorganosiloxanes[59]	29
Figure 1.5 Mécanisme d'ouverture de la liaison Si-O en présence de bases [60].	29
Figure 1.6 Schéma général de la synthèse en deux étapes des polyimides.	30
Figure 1.7 Mécanisme de substitution nucléophile conduisant à la formation d'acide polyamique [62].	31
Figure 1.8 Dianhydrides et diamines couramment utilisées dans la préparation des polyimides et des PSI	32
Figure 1.9 Stabilisation de l'acide polyamique par formation de complexes avec un solvant aprotique[67]	36
Figure 1.10 Synthèse des polyimides par cyclo-déshydratation en solution[84]	40
Figure 1.11 Mécanisme de formation du cycle imide en solution[ 85]	41
Figure 1.12 Mécanisme de conversion chimique de l'APA en polyimide[ ].	42
Figure 1.13 Synthèse des diester-diacides, leur abondance et leur réactivité [99].	44
Figure 1.14 Synthèse des copolymères segmentés parfaitement alternés PSI thermoplastiques[104]	45
Figure 1.15 Synthèse des copolymères segmentés parfaitement alternés PSI thermoplastiques[104]	46
Figure 1.16 Synthèse de PSI segmentés parfaitement alternés[107]	47
Figure 1.17 Mécanisme réactionnel de la synthèse des polyimides par « transimidisation » []	47
Figure 1.18 Mécanisme proposé pour la formation de polyimide à partir de diisocyanates et de dianhydrides [110 ]	48
Figure 1.19 Synthèse de PSI par hydrosilylation [116]	49
Figure 1.20 Thermogramme DSC modèle d'un polymère	54
Figure 1.21 Evolution du module en fonction de la température. a) copolymères miscibles, b) copolymères à séparation de phases.	55
Figure 1.22 Image TEM d'un échantillon de PDMS. Les domaines sombres correspondent aux segments siloxanes et la phase claire continue correspond au polyimide, PSI contenant 37% mass. PDMS [135].	59
Figure 1.23 Images TEM d'un matériau PSI. Effet du taux de PDMS et de la longueur du chaînon siloxane. 20%(1K)PSX : PSI contenant 20% massique d'un siloxane ayant une masse macromoléculaire de 1000g/mol dans un polyimide à base de ODPa-Bis P[137].	60
Figure 1.24 Morphologie classique de séparation de phase d'un matériau constitué de deux blocs incompatibles [22].	61
Figure 1.25 Thermogrammes des PSI à base de BTDA-DDS. a) 0% ; b)10% ; c)20%, d)40% et e)60% siloxane de Mn= 950g/mol[83]	65
Figure 1.26 Effet de la masse moléculaire du chaînon siloxane sur la stabilité thermique d'une série de PSI à base de BTDA-DDS avec 10% siloxane. a)0 ; b) 10000g/mol ; c) 950g/mol. [83]	65

Figure 1.27 Thermogrammes des échantillons PSI dans l'azote et dans l'air ; vitesse de chauffage 10°C/mn ; PI : polyimide à base de BTDA-ODA; PSI-276(20) : copolymère segmenté polysiloxaneimide préparé à partir du polyimide précédent auquel est incorporé un oligomère aminodiméthylsiloxane de masse moléculaire de 276 g/mol et contenant un taux de PDMS de 20% [36].	66
Figure 1.28 Relation contrainte-allongement des PSI en fonction du taux de siloxane [83].	67
Figure 1.29 Propriétés mécaniques des PSI en fonction du taux de PDMS [131]; a) évolution du module, b)évolution de l'allongement	68
Figure 1.30 Monomères fluorés utilisés dans la synthèse des polyimides linéaires amorphes.	69
Figure 2.1 Issues critiques contrôlant le succès d'un procédé de séparation à membrane	74
Figure 2.2 Principe de procédés de séparation par membrane dense et état des phases.	76
Figure 2.3 Etapes importantes du développement de la séparation par membranes denses polymériques [].	78
Figure 2.4 Mécanismes de perméation des gaz à travers les membranes séparatrices poreuses et denses.	79
Figure 2.5 Relation entre le mode de transport dans une membrane poreuse et $r/\lambda_p$ [159].	79
Figure 2.6 Modèle de solution-diffusion	82
Figure 2.7 Les différents isothermes de sorption des gaz dans les polymères	85
Figure 2.8 Modèles moléculaires de diffusion des gaz dans les élastomères.	88
Figure 2.9 Courbes types de dépendance de la perméabilité en fonction de la pression du gaz appliquée en amont d'un matériau polymère.	97
Figure 2.10 Allure type de l'évolution de la pression en aval de la membrane pour un échelon de pression en son amont.	100
Figure 2.11 Représentation schématique du transfert de matière à travers une membrane dense en perméation de vapeur.	104
Figure 2.12 Evolution des coefficients de diffusion et de sorption d'un polymère vitreux et d'un élastomère en fonction du volume molaire du gaz pénétrant [210].	106
Figure 2.13 Evolution de la perméabilité d'un polymère vitreux et d'un élastomère en fonction du volume molaire du gaz pénétrant [210].	106
Figure 2.14 Isotherme de sorption en fonction de l'activité de la vapeur pénétrante pour différentes valeurs de coefficient d'interaction.	109
Figure 2.15 Sorption de type ENSIC.	110
Figure 2.16 Etapes importantes du développement de la séparation par membranes denses polymères [].	113
Figure 3.1 Schéma de synthèse des PSI à deux blocs ODMS-PMDA ou ODMS-6FDA	123
Figure 3.2 Schéma de synthèse des PSI en deux étapes et cyclo-déshydratation par voie thermique sèche	124
Figure 3.3 Schéma de synthèse des polysiloxane-imides à 3 blocs	126
Figure 3.4 forme et dimensions des éprouvettes de PSI utilisées dans les tests mécaniques.	132
Figure 3.5 schéma simplifié du montage expérimental de la microbalance de sorption	135
Figure 3.6 Schéma du montage de pervaporation	136
Figure 3.7 Montage de perméation de vapeur de solvant	138
Figure 3.8 Montage utilisé dans la détermination du temps de retard pour l'étude de la perméation de vapeur	139
Figure 3.9 Schéma de l'installation de la perméation des gaz purs	141
Figure 3.10 Schéma représentatif de la cellule de perméation des gaz	141

Figure 3.11 Schéma de l'installation de perméation des mélanges gazeux	143
Figure 3.12 Schéma descriptif du montage de mesure des angles de contact	146
Figure 3.13 Fixation des frontières et des tangentes lors de la mesure de l'angle de contact entre une goutte liquide déposé sur un support solide.	146
Figure 4.1 Identification des différents protons dans un spectre RMN de proton de l'ODMS A15.	150
Figure 4.2 Spectre FTIR des réactifs PMDA et l'ODMS A11 de l'APA formé	152
Figure 4.3 Evolution de la viscosité spécifique des PSI en fonction du temps de formation de l'APA du PSI à base de PMDA et ODMS A11 à température ambiante.	153
Figure 4.4 Détection de la température de la réaction de cylo-déshydratation de l'APA.	154
Figure 4.5 Evolution de la perte de masse (départ d'eau) en fonction de la température et du temps de l'APA à base de PMDA et ODMS A11.	155
Figure 4.6 Evolution du signal du départ d'eau en fonction du temps détecté par le spectrophotomètre de masse à différentes température de cylo-déshydratation	155
Figure 4.7 Schéma expliquant la nucléophilie relative des amines aliphatiques et des amines aromatiques.	157
Figure 4.8 Spectre FTIR de l'échantillon P900 illustrant les différences entre la forme amique et imide. a) spectre avant la cylo-déshydratation ; b) après sa transformation en Polyimide par cylo-déshydratation thermique.	162
Figure 4.9 Suivi de la cylo-déshydratation de l'APA par FTIR. Le changement dramatique des bandes d'absorption situé entre 1650-1550cm <sup>-1</sup> en fonction du temps de traitement thermique est utilisé pour caractériser la formation de l'imide; (1) : 30mn à 150°C, (2) : 60mn à 150°C, et (3) : 60 mn à 150° + 30mn à 200°C.	163
Figure 4.10 Spectre RMN du proton de l'APA de l'échantillon T1. solvant: DMSO d <sub>6</sub> .	164
Figure 4.11 Spectre RMN du proton de l'APA de l'échantillon T1. Solvant: Acétone d <sub>6</sub> .	164
Figure 4.12 Spectre RMN du proton de la forme PSI de l'échantillon T1. Solvant: chloroforme.	165
Figure 4.13 Courbes $\eta_{red} : f(c)$ de quelques échantillons PSI	167
Figure 4.14 Evolution de la viscosité intrinsèque en fonction du taux de PDMS dans la série P des PSI	168
Figure 4.15 Chromatogrammes SEC des PSI de la série T	169
Figure 4.16 Comportement thermique dynamique des échantillons T1 et T3. evolution en fonction de la température de : a) module de stockage, b) module de perte et c) $\tan \delta$ .	172
Figure 4.17 Stabilité thermique des PSI, effet du taux du taux de siloxane sur la température de dégradation des PSI.	173
Figure 4.18 Evolution des températures de décomposition des PSI en fonction du taux de PDMS. Les tests concernent les PSI de la série triblocs réalisés en atmosphère inerte.	174
Figure 4.19 Relation contrainte/allongement des PSI. Comparaison entre les PSI et le PDMS(silex).	175
Figure 4.20 Relation contrainte allongement du PSI PD5000 en fonction des proportions de l'allongeur de chaîne MDMS.	176
Figure 4.21 Propriétés mécaniques des films PSI de la série T.	177
Figure 4.22 Angle de contact $\theta$ formé par une goutte de liquide déposée sur une surface solide.	179
Figures 4.23 Images des gouttelettes de $\alpha$ -bromonaphtalène et eau déposées sur la surface des PSI.	182
Figure 4.24 Evolution de l'énergie de surface des PSI en fonction du taux de PDMS.	184

Figure 4.25 Réarrangement du copolymère PSI à la surface en fonction de la longueur du chaînon de l'ODMS.	185
Figure 4.26 Images MEB de l'interface PSI support poreux; les PSI couvrent le support sans y pénétrer.	186
Figure 5.1 Effet de la pression appliquée en amont de la membrane sur la perméabilité des PSI à l'azote : T3 (Mn ODMS = 3000) ; T : 25°C	190
Figure 5.2 Effet de la température de fonctionnement et de la pression appliquée en amont de la membrane sur la perméabilité des PSI à l'azote : T3; T : 25 et 40°C	191
Figure 5.3 Effet de la pression appliquée en amont de la membrane sur la perméabilité du CO <sub>2</sub> . PSI : FD5000; T= 25°C.	191
Figure 5.4 Evolution de la perméabilité en fonction de la pression appliquée en amont d'un film polyimide vitreux [273].	192
Figure 5.5 Evolution du coefficient de perméabilité des PSI de la série T en fonction du diamètre cinétique des gaz perméant. T= 25°C.	194
Figure 5.6 Evolution du coefficient de perméabilité des PSI de la série P et F en fonction du diamètre cinétique des gaz perméant. T= 25°C.	195
Figure 5.7 Evolution de la perméabilité des PSI de la série T aux différents gaz. T=25°C.	195
Figure 5.8 Evolution de la perméabilité des PSI de la série P et F aux différents gaz. T=25°C.	196
Figure 5.9 Evolution de la mobilité des gaz dans les PSI de la série T en fonction de leur diamètre cinétique.	198
Figure 5.10 Evolution de la mobilité des gaz dans les PSI des P et F en fonction de leur diamètre cinétique.	198
Figure 5.11 Evolution de la mobilité des gaz dans les PSI de la série tribloc T en fonction du taux de siloxane.	200
Figure 5.12 Evolution de la mobilité des gaz dans les PSI des séries dibloc P et F en fonction du taux de siloxane.	200
Figure 5.13 Evolution de la mobilité des gaz dans les PSI en fonction du taux de siloxane.	200
Figure 5.14 Relation $D_{eff}$ nature du chaînon siloxane dans les PSI	201
Figure 5.15 Evolution de la solubilité dans PSI des gaz en fonction de leur taille.	203
Figure 5.16 Solubilité des gaz en fonction de Tc dans les PSI à 25°C.	204
Figure 5.17 Evolution de la solubilité des gaz dans les PSI en fonction du taux de siloxane. A: gaz condensables; B: gaz permanents; T:25°C.	205
Figure 5.18 Evolution de la perméabilité des PSI de la série T aux différents gaz à différentes températures.	206
Figure 5.19 Evolution de la perméabilité des PSI des séries P et F aux différents gaz à différentes températures.	207
Figure 5.20 Evolution des coefficients de Perméabilité, de diffusion et de solubilité du propane en fonction de la température. Copolymère PSI tribloc T3	209
Figure 5.21 Relation d'Arrhénius pour la Perméabilité des PSI de la série T.	211
Figure 5.22 : Relation d'Arrhénius pour la Diffusivité des PSI de la série T.	211
Figure 5.23 Relation d'Arrhénius pour la Solubilité des PSI de la série T.	213
Figure 5.24 Relation d'Arrhénius pour la Perméabilité et la Diffusion des gaz permanents, séries P et F.	214
Figure 5.25 Relation d'Arrhénius pour la Perméabilité et la Diffusion des gaz condensables, séries P et F.	215
Figure 5.26 Evolution de $E_p$ des gaz dans les PSI en fonction du diamètre cinétique.	218

Figure 5.27 Relation entre l'énergie d'activation de diffusion et le carré du diamètre du gaz	218
Figure 5.28 Relation entre l'enthalpie de dissolution du gaz et sa température critique dans les PSI	219
Figure 5.29 Evolution de $E_p$ , $E_D$ et $\Delta H_s$ en fonction du taux de PDMS dans les PSI.	220
Figure 5.30 Sélectivités idéales gaz/azotes des PSI série T	222
Figure 5.31 Sélectivités idéales gaz/azotes des PSI, séries P et F	222
Figure 5.32 Variation des sélectivités idéales Propane/Hydrogène en fonction du taux de PDMS	224
Figure 5.33 Sélectivités idéale et réelle Propane/H <sub>2</sub> des PSI en fonction du taux de PDMS.	226
Figure 5.34 Modélisation des isothermes de sorption du toluène dans les PSI.	228
Figure 5.35 Perméabilité des PSI au vapeur de toluène.	229
Figure 5.36 Perméabilité des PSI de la série T au dichlorométhane, Température: 40°C.	230
Figure 5.37 Comparaison entre la perméabilité du BPDMS [291] et celle du P900 au dichlorométhane T=40°C	231
Figure 5.38 Dépendance perméabilité- activité du dichlorométhane du PSI T1.	231
Figure 5.39 Relation perméabilité des PSI au dichlorométhane taux de PDMS.	232
Figure 5.40 Dépendance perméabilité- activité du dichlorométhane par la technique du time-lag à 40°C.	233
Figure 5.41 Coefficient de diffusion du dichlorométhane dans les PSI à 40°C	234
Figure 5.42 Sorption du dichlorométhane dans les PSI à 40°C.	235
Figure 5.43 Modélisation des isothermes de sorption d'éthanol à 30°C dans les PSI.	237
Figure 5.44 Modélisation des isothermes de sorption d'eau à 30°C dans les PSI.	237
Figure 5.45 Flux normalisé de pervaporation total et de l'éthanol à travers les PSI, T=25°C	239
Figure 5.46 Sélectivité de pervaporation EtOH/H <sub>2</sub> O des PSI en fonction de l'activité de l'éthanol.	240
Figure 5.47 Evolution des flux de pervaporation en fonction de la température.	241
Figure 5.48 Performance de pervaporation des PSI fluorés au phénol en fonction du taux de PDMS incorporés. J : flux de pervaporation normés à 10 $\mu$ m ; $\alpha$ : sélectivité phénol/eau.	242
Tableau 1.1 Importantes fonctions terminales utilisées dans la préparation des siloxanes $\alpha,\omega$ -organofonctionnels	26
Tableau 1.2 Réactivité de quelques anhydrides utilisés dans la synthèse des polyimides. (Affinité électronique AE et Constante de vitesse de réaction avec l'ODA). [66 ]	33
Tableau 1.3 Basicité des amines et leur réactivité vis-à-vis de l'anhydride PMDA	34
Tableau 1.4 Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des imides, de leur intermédiaire APA et de leurs comonomères.	50
Tableau 1.5 Comparaison des bandes d'absorption infrarouge des imides et de leur APA correspondant [120].	51
Tableau 1.6: Stabilité thermique des PSI. T <sub>0</sub> , T <sub>5%</sub> , T <sub>10%</sub> : températures du début de dégradation, de dégradation de 5% et de 10% du PSI ; IIA, IIB : PSI préparé à partir de PMDA et une aminosiloxane comportant 1 et 29 motifs siloxane ; IIC,IID : PSI préparés à partir de BTDA et une aminosiloxane comportant 1 et 29 motifs siloxane [116]	56
Tableau 1.7: Propriétés thermiques des PSI. PI : polyimide préparé à partir de BTDA+ODA ; PSI-276(20) : copolymère segmenté polysiloxaneimide préparé à partir du polyimide précédent auquel est incorporé un oligomère	

aminodiméthylsiloxane de masse molaire de 276 g/mol et contenant un taux de PDMS de 20%[36].	57
Tableau 1.8 Analyse photoélectrique à RX (XPS) des échantillons de PSI de structure désordonnée à base de BTDA-DDSA [83].	61
Tableau 1.9 Températures supérieures de transition vitreuse de PSI à base de BTDA-DDS. Effet de la longueur de chaîne et de la technique de cyclodéshydratation de l'APA[83].	62
Tableau 1.10 Effet de la nature de l'anhydride ou de l'amine organiques sur la température de transition vitreuse des PSI [83].	63
Tableau 1.11 Températures de transition vitreuse des PSI fonction de la longueur du chaînon siloxane [131].	63
Tableau 1.12 Températures de transition vitreuse des PSI parfaitement alternés[107].	64
Tableau 1.13 Stabilité thermique des PSI de structure parfaitement alternée [107].	66
Tableau 1.14 Propriétés requises des polymères pour leur utilisation dans la microélectronique	70
Tableau 1.15 Influence de la structure des homopolyimides et des PSI sur le comportement diélectrique [83]	71
Tableau 2.1 Procédés de séparation par membranes denses	76
Tableau 2.2 Comportement général du transport des petites molécules dans les polymères	97
Tableau 2.3 Avantages et inconvénients relatifs des deux techniques expérimentales de mesure des paramètres de perméation des gaz dans les polymères	101
Tableau 3.1 Caractéristiques des différents solvants utilisés dans la préparation des PSI.	119
Tableau 3.2 Caractéristiques des différents monomères oligo-diméthylsiloxanes utilisés dans la préparation des PSI.	119
Tableau 3.3 Formules développées et caractéristiques des diamines utilisées dans la synthèse des PSI.	120
Tableau 3.4 Formules développées et caractéristiques des anhydrides utilisés dans la synthèse des PSI.	120
Tableau 3.5 Principales caractéristiques de la microbalance Sartorius 4201.	133
Tableau 3.6 Coefficients d'Antoine des solvants utilisés dans les tests de sorption et de perméation des PSI []	134
Tableau 3.7 Caractéristiques des liquides utilisés dans la détermination des angles de contact.	147
Tableau 4.1 Résumé de détermination des masses molaires des différents ODMS utilisés dans la synthèse des PSI.	151
Table 4.2 Comparaison des PSI obtenus par cyclo-déshydratation de l' APA par traitement thermique en solution (NMP + toluène) et par traitement thermique sous forme solide.	158
Tableau 4.3 Noms et caractéristiques des PSI préparés à partir du dianhydride PMDA et $\alpha,\omega$ bis(3-aminopropyl)-oligosiloxanes (séries P et PD).	160
Tableau 4.4 Noms et caractéristiques des PSI préparés à partir du dianhydride 6FDA et $\alpha,\omega$ bis(3-aminopropyl)-oligosiloxanes (séries F et FD).	160
Tableau 4.5 Nom des PSI tri-blocs fluorés.	161
Tableau 4.6 Bandes caractéristiques FTIR de l'APA d'un PSI	162
Tableau 4.7 Résultats des tests de solubilité des PSI dans différents solvants	166
Tableau 4.8 Viscosités intrinsèques des PSI synthétisés	168
Tableau 4.9 Analyse SEC des PSI.	169
Tableau 4.10 Résultats de mesure de densité des PSI préparés	170
Tableau 4.11 Températures de transition vitreuse des PSI	171

Tableau 4.12	Température de décomposition de 5 et 10% de la masse initiale des PSI, Atmosphère azote, vitesse 10°/mn	173
Tableau 4.13	Propriétés mécaniques des PSI P9000 et F900; comparaison de leurs paramètres mécaniques avec ceux du PDMS (Silex).	175
Tableau 4.14	Paramètres mécaniques de la série T des PSI; comparaison avec les polyimides et le PDMS et d'autres résultats publié sur les PSI.	177
Tableau 4.15	Angles de contacts formés entre les PSI, l'eau et le $\alpha$ -bromonaphtalène.	183
Tableau 4.16	Energie de surface des PSI de la série T, comparaison avec les échantillons de CHANG et al.[ 271].	184
Tableau 5.1	Caractéristiques des PSI sujets aux tests de perméation gazeuse .	189
Tableau 5.2	Paramètres de perméation des PSI à l'azote.	192
Tableau 5.3	Données relatives aux gaz utilisés dans les tests de perméation [274]	193
Tableau 5.4	Paramètres de la régression linéaire $y=Ax+B$ reliant la perméabilité des PSI série T avec le taux de PDMS	196
Tableau 5.5	Paramètres de la relation exponentielle ( $D_{\text{eff}} = y_0 + A_0 * \exp(-\sigma / B)$ ) reliant la mobilité au diamètre cinétique du gaz perméant.	199
Tableau 5.6	Paramètre de la régression linéaire reliant $D_{\text{eff}}$ des gaz et le taux de PDMS dans les PSI	200
Tableau 5.7	Dépendance température de transition vitreuse-nature du PDMS dans les PSI	201
Tableau 5.8	Coefficients de solubilité des gaz dans les polymères []	202
Tableau 5.9	Paramètres de l'équation de solubilité des gaz dans les PSI ( $S=S_0 \exp(Kc.TC)$ ) en fonction de $T^{\circ}\text{C}$ critique. (valeurs à $T:25^{\circ}\text{C}$ )	204
Tableau 5.10	Energie d'activation de perméabilité et de diffusivité des gaz dans les PSI	216
Tableau 5.11	Enthalpie de dissolution des gaz dans les PSI	216
Tableau 5.12	Sélectivité idéale gaz/ $N_2$ des PSI à différentes températures.	221
Tableau 5.13	Sélectivités réelles et idéales ( $C_3H_8/H_2$ ) pour les PSI de la série T	225
Tableau 5.14	Perméabilité (Barrer) des PDMS.	226
Tableau 5.15	Paramètres de la modélisation de sorption du toluène dans les PSI à $30^{\circ}\text{C}$ .	229
Tableau 5.16	Paramètres des modèles de sorption de l'éthanol dans les PSI, $T=30^{\circ}\text{C}$	238
Tableau 5.17	Sorption à l'équilibre de l'éthanol et de l'eau dans les PSI.	238
Tableau 5.18	Performance de pervaporation de l'éthanol des PSI séries P et F.	240
Tableau 5.19	Energies d'activation de pervaporation de l'éthanol et de l'eau purs dans les PSI.	241
Tableau 5.20	Performances de pervaporation du phénol avec les PSI séries P et F. $T=60^{\circ}\text{C}$	242
Tableau 5.21	Comparaison des performances de séparation de mélanges phénol-eau par les PSI avec d'autres systèmes polymères.	243

## INTRODUCTION

L'activité industrielle liée au développement de nos sociétés pose des problèmes de traitement d'effluents qui conduisent de plus en plus souvent à une pollution aigue : incinération de déchets, combustion d'énergies fossiles, rejets de composés organiques volatils (COV) dilués difficiles à traiter qui contribuent notamment à la production de gaz à effet de serre. Par voie de conséquence, la protection de l'environnement est devenue un objectif prioritaire à l'échelon national ou mondial, comme l'illustre la sévérité croissante des normes en vigueur concernant le traitement des rejets. Ces préoccupations légitimes sont l'un des éléments moteurs dans la recherche et l'émergence de procédés propres comme les méthodes membranaires.

En effet, le développement et l'utilisation de membranes ont connu un essor important et leur champ d'applications n'a fait qu'augmenter à travers des procédés tels que la microfiltration, l'ultrafiltration, la dialyse, l'osmose inverse, la pervaporation et la perméation gazeuse. Ces procédés offrent un moyen de séparation non-polluant de façon complémentaire ou supplétive aux procédés discontinus classiques comme l'adsorption ou l'absorption et aux procédés continus, comme l'incinération et le traitement biologique.

Les technologies membranaires sont très prometteuses car elles présentent un certain nombre d'avantages : opérant en continu, ces méthodes font appel à une technologie compacte, facile à automatiser, moins complexe [1] et de coût de fonctionnement relativement bas. Elles peuvent être plus efficaces dans le domaine des faibles concentrations et offrent des alternatives aux procédés conventionnels. Elles permettent notamment la récupération sélective de COV dilués dans des milieux aqueux ou d'effluents gazeux afin de les recycler ou de les éliminer. La valorisation des ressources et la protection de l'environnement par de nouveaux procédés nécessitent une faible énergie et respectueux de l'environnement constituent un contexte sociétal favorable pour le développement de recherche sur les technologies membranaires notamment sur les trois volets matériau, application et procédé.

Le volet matériau constitue un élément clé dans le procédé de séparation par membrane. Bien que ces dernières décennies – en raison du besoin accru de matériaux avancés pour une gamme d'applications très variées comprenant l'industrie aérospatiale,

l'industrie automobile -aient connu une activité importante dans la synthèse et le développement des polymères de hautes performances, cet engouement pour de nouveaux systèmes polymères reste toujours un sujet d'actualité qui contribue au développement de membranes basées sur les matériaux organiques comme le confirme la littérature abondante dans ce domaine [2,1,3,4].

La conception de matériaux commercialement viables destinés aux procédés de séparation par membrane doit systématiquement passer par l'étude des relations structure du polymère/perméabilité/sélectivité pour satisfaire les principaux critères exigés pour une membrane semi-perméable [5,6]. Ces critères sont :

- 1- Sélectivité élevée
- 2- Grande perméabilité
- 3- Stabilité mécanique
- 4- Stabilité thermique
- 5- Résistance chimique
- 6- Facilité de la préparation de la membrane et de sa mise en forme

Notre travail s'inscrit dans ce contexte sociétal très actuel correspondant à la lutte contre la pollution et la valorisation de rejets organiques ; c'est une contribution originale concernant les possibilités d'application des procédés membranaires dans le domaine des procédés propres qui est étudié dans les laboratoires du groupe ENSIC de Nancy et soutenu par la Région Lorraine\*.

Pour mener à bien ces travaux à caractère tant fondamental qu'appliqué, deux axes de recherche complémentaires ont été suivis :

- 1) le premier consiste au développement de nouveaux polymères modulables destinés à la séparation de petites molécules à partir d'effluents gazeux ou liquides ; il correspond à la synthèse contrôlée des structures macromoléculaires pouvant évoluer d'une manière progressive en fournissant des interactions physico-chimiques qui permettent la séparation privilégiée des composés organiques.
- 2) le deuxième est consacré à l'étude des mécanismes gouvernant les processus élémentaires du transport sélectif dans des films denses, préparés à partir de ces nouveaux matériaux, pour mieux comprendre et élucider les relations étroites entre

---

\* Contrat Plan-Etat-Région 2000-2006 : Procédés Propres et Effluents Industriels

la microstructure du polymère et ses performances perméabilité/sélectivité pour une séparation donnée. Il inclut l'analyse des propriétés de transport par des études de sorption, de pervaporation et de perméations de vapeur et de gaz.

Dans une certaine continuité des travaux effectués à l'université de Blida sur la modification des polydiméthylsiloxane (PDMS) [7] et de ceux précédemment réalisés à l'ENSIC dans ce domaine [8], travaux qui avaient souligné les propriétés organophiles et hydrophobes du PDMS et son intérêt à l'échelle industrielle, nous avons choisi de synthétiser de nouvelles structures basées sur des chaînons oligosiloxanes.

Plusieurs recherches ont déjà contribué à l'élaboration d'élastomères à base de polydiméthylsiloxane de bonnes propriétés filmogènes [9,10,11,12]. En effet, les PDMS possèdent des qualités mécaniques médiocres qui rendent les films fragiles surtout quand l'épaisseur est de l'ordre de quelques micromètres, ce qui est souvent le cas en la pervaporation et en perméation gazeuse. Par conséquent, la préparation de films minces nécessite des modifications par rapport à la procédure classique de formation des PDMS par hydrosilylation d'oligomères vinylsiloxanes. Généralement, les trois principaux types de modifications employées sont :

- 1) l'utilisation de supports microporeux compatibles avec la réticulation chimique d'oligomères silicones,
- 2) la formation de films minces supportés par technique plasma [13],
- 3) l'incorporation de charges inorganiques comme la silice permettant la réticulation chimique et physique des films PDMS.

La stratégie de synthèse utilisée dans ce travail correspond à une quatrième méthode d'élaboration encore assez peu développée pour les matériaux silicones. Il s'agit de la synthèse de copolymères à blocs utilisant des oligomères diméthylsiloxanes (ODMS) fonctionnels [14]. Selon cette méthode, les propriétés filmogènes recherchées peuvent avoir deux origines distinctes: la réticulation chimique si l'un des ODMS utilisé possède plus de deux fonctions réactives, ou la réticulation physique des chaînes polymères induites par les autres types de blocs du copolymère.

En effet, la synthèse de ce type de structure permet d'associer des blocs de nature et de structure très différentes par l'intermédiaire de liaisons chimiques le plus souvent polaires et de ce fait, d'introduire des blocs rigides et les jonctions polaires associées. Cette structure de la chaîne permet d'assurer des interactions intermoléculaires suffisantes pour

produire un matériau filmogène de propriétés mécaniques satisfaisantes. Bien entendu, les deux voies de réticulation chimique et physique peuvent aussi être combinées.

Enfin, cette méthode de combinaison de jonctions dures polaires et jonctions souples apolaires offre des possibilités réelles « d'inventer » de nouvelles structures macromoléculaires, le principe de polymérisation par étapes (polycondensation) permet de modifier facilement l'architecture des chaînes formées en jouant sur la stoechiométrie, la nature et la fonctionnalité des oligomères ou des blocs de départ.

Le choix de la jonction dure organique est lié aux remarquables propriétés connues des polyimides qui présentent une grande stabilité thermique, une inertie chimique totale et de très bonnes propriétés mécaniques.

Il faut noter dans la littérature l'existence de copolymères polyimides-siloxanes contenant des proportions faibles ou modérées (<40%) de chaînons siloxane : pour ces polyimides, le but était l'amélioration de leurs propriétés de solubilité [15,16,17].

Dans notre travail, à la lumière des résultats obtenus par les différents chercheurs, nous avons d'une part augmenté le taux de PDMS à des valeurs aussi élevées que possible et d'autre part, sélectionné les jonctions imides pour leur stabilité et les résultats intéressants obtenus en séparation gazeuse [18,19,20,21] ; au final l'objectif était d'avoir une nouvelle classe de matériaux de type Polysiloxane-imide (PSI) ayant des propriétés hydrophobes analogues aux PDMS tout en intégrant les caractéristiques de stabilité des polyimides.

Cette thèse rapporte les travaux effectués et les résultats obtenus de la synthèse, la caractérisation et de l'utilisation potentielle des PSI. Selon leurs caractéristiques structurales, les propriétés de sorption et de perméation de ces matériaux ont été étudiées pour des composés et des mélanges de nature très différente :

- des gaz purs :  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_8$
- des vapeurs pures, dichlorométhane, toluène
- et des mélanges hydro-organiques, contenant un composé organique polaire en faible concentration (éthanol, phénol).

Cette thèse comporte cinq chapitres :

- Le premier propose un état de l'art concernant la synthèse et les propriétés des polydiméthylsiloxane-imides. Il contient, outre les conditions à réunir pour réussir la

synthèse, les éléments de base pour comprendre les relations structure-propriété thermo-mécaniques et leur évolution en fonction de la nature des jonctions imides ou de la longueur des chaînons siloxanes incorporés dans le copolymère. Cette revue permet de mettre en lumière les combinaisons possibles pour la synthèse des nouveaux matériaux.

- le deuxième chapitre fait le point des connaissances concernant le transfert de matière dans les films polymères denses. Le mécanisme, les lois et les théories sur le transport des petites molécules de gaz ou des composés organiques très volatils sous forme de vapeur ou liquide à travers un polymère ainsi que les principaux facteurs influençant sa perméabilité sont exposés. L'action de la microstructure du matériau polymère sur la relation perméabilité- sélectivité est mise en lumière dans ce chapitre pour mieux comprendre la relation étroite entre les objectifs de la synthèse et les contraintes de l'utilisation des matériaux polymères denses dans les procédés de séparation membranaire.

- Les différentes méthodes et dispositifs expérimentaux, employés aussi bien pour la synthèse des matériaux que pour l'étude des propriétés de transport sont explicités dans le troisième chapitre.

- Le quatrième chapitre présente la synthèse des nouveaux matériaux. Cette partie est le centre du travail effectué pour obtenir des matériaux capables de former des films de bonnes propriétés mécaniques et dotés de bonnes sélectivités en perméation des gaz et pour la séparation des composés organiques par pervaporation ou perméation de vapeurs.

- Le cinquième chapitre correspond à l'étude de la perméation de différents gaz permanents pour évaluer la sélectivité des matériaux synthétisés en relation avec leur microstructure. Il rapporte aussi l'évolution de leurs perméabilités à l'égard de quelques composés organiques volatils en fonction de leur activité et, enfin, la séparation des composés organiques polaires d'une phase aqueuse par le procédé de pervaporation. Dans ce chapitre sont présentés les modèles et l'analyse de nos résultats expérimentaux obtenus. Les propriétés de transport des films sont étudiées d'abord du point de vue du phénomène de sorption à différentes activités du pénétrant puis du phénomène de diffusion selon le type de séparation.

- Enfin, une conclusion et les perspectives découlant de ce travail.

## CHAPITRE 1

### METHODES DE SYNTHESE ET PROPRIETES DES PSI

#### 1.1 Introduction

Les copolymères polysiloxaneimides (PSI) sont des polymères obtenus par polymérisation par étapes i.e. polycondensation d'un mélange stœchiométrique de dianhydrides et de diamines aromatiques, aliphatiques et de dérivés siloxanes. Ces polymères contiennent comme unité répétitive hétérocycle imide représenté dans la Figure 1.1 .

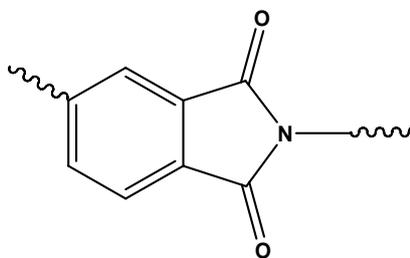


Figure 1.1 Hétérocycle imide, jonction répétitive.

Les polyimides organiques classiques, possédant souvent un squelette aromatique rigide, constituent une classe de polymères possédant des propriétés physiques uniques leur conférant un intérêt industriel très important. Ces importantes propriétés incluent une grande stabilité thermique, des bonnes propriétés mécaniques, un faible coefficient de dilatation thermique, une faible constante diélectrique et un caractère de matériaux sélectifs pour la séparation des gaz. L'incorporation de structures siloxanes dans les polyimides permet d'apporter des propriétés supplémentaires telles que la solubilité, la facilité de mise en œuvre et la modularité. Cette dernière caractéristique offre un cadre scientifique intéressant pour étudier systématiquement les relations étroites qui existent entre l'architecture moléculaire et un ensemble de propriétés physiques.

Les propriétés des PSI peuvent être énormément modifiées par une variation mineure de leur structure. Les variations subtiles dans les structures des dianhydrides ou des diamines ont un grand effet sur les propriétés des matériaux résultants.

Cette revue bibliographique couvre seulement les principes fondamentaux concernant la synthèse des PSI qui peuvent être considérés comme un polyimide où le radical de l'amine ou de l'anhydride organique contient un chaînon siloxane. Elle concerne

d'une part les polyimides aromatiques qui constituent la catégorie majeure de ces matériaux et d'autre part, elle examine les comportements résultant des différentes combinaisons possibles des comonomères mis en jeu dans la synthèse de ce type de matériaux. La compréhension de ces phénomènes est importante pour établir les relations structure-propriété, en particulier, les effets liés au remplacement des diamines aromatiques par des diamines siloxanes, la modélisation de la flexibilité totale de la chaîne et les propriétés mécaniques.

## 1.2 Historique

Dans les années 60, la synthèse des copolymères à bloc fut rapidement développée par la polymérisation anionique dans la préparation des élasto-plastiques. Dans cette période, la polycondensation ou la polymérisation par étape fut utilisée dans la production des thermoplastiques tels que les polyuréthanes, les fibres urée-uréthane ou les copolymères polyester-polyéther semi cristallins [22].

Le développement des systèmes de copolymères à blocs à base de polyimide associant des chaînons siloxane (PDMS) a été plus lent. Les premières publications dans ce domaine apparurent vers la fin des années 60, avec notamment les travaux de KUCKERTZ [23], GREBER et al.[24] suivis par les brevets de General Electric [25,26] présentés par Holub et Hobach. Malgré l'introduction des chaînons PDMS comme blocs souples dans les systèmes de copolymères à base de bicarbonates ou dans les polyéthers sulfones, leur introduction dans les polyimides ne fut pas immédiate. C'est uniquement vers le début des années 80 que les systèmes copolymères à blocs polyimides-PDMS ont connu un développement considérable suite aux travaux publiés par la NASA [27,28] et ceux de Mc GRATH à l'université de Virginie [29,30,31] qui publia vers 1988 la première revue bibliographique sur les systèmes de copolymères à blocs polyimides PDMS[32].

Vu les propriétés intéressantes de ces copolymères et leurs usages dans des domaines très divers, les travaux de recherche concernant leur préparation [33,34,35], leur caractérisation [16,36,37], ou même l'amélioration de certaines de leurs propriétés n'ont fait que croître jusqu'à ce jour en fonction des nombreuses combinaisons possibles pour leur synthèse. Ces combinaisons conduisent à des matériaux ayant une architecture modulable permettant de nouvelles applications dans divers domaines [38,39,40].

### 1.3 Préparation des PSI

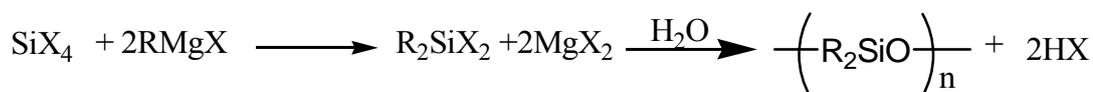
Un copolymère à blocs polydiméthylsiloxane-imide est préparé par réaction d'un oligomère fonctionnel diméthylsiloxane (ODMS) en milieu homogène avec les comonomères organiques nécessaire pour former la jonction imide.

Le succès de l'incorporation du PDMS dans les polyimides réside dans la mise au point d'oligomères siloxanes capables de réagir avec l'un des comonomères organiques. Cette réactivité découle d'une modification importante des polysiloxanes. Elle consiste à introduire des groupements fonctionnels au bout des chaînes siloxanes qui donne des réactifs intermédiaires prêts à être incorporés par un large éventail de réactions chimiques : ce sont généralement des chaînons siloxanes dont les extrémités sont des fonctions amines, anhydrides ou autres. Leurs méthodes de synthèse sont brièvement examinées dans la partie suivante.

#### 1.3.1 Préparation des oligomères siloxanes organofonctionnels

##### 1.3.1.1 Préparation des monomères siloxanes

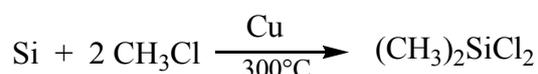
Depuis leur introduction sur le marché dans les années 40, les polyorganosiloxanes connus sous le nom « silicones » ou « élastomères silicones », sont reconnus comme étant une importante classe de polymères à squelette inorganique [32,41]. Bien que les premiers travaux de synthèse des silicones remontent à 1863[42,43,44], la première méthode industrielle de leur préparation a été mise au point par KIPPING[45] à l'université de Nottingham. Il a non seulement préparé les organohalogenosilanes, mais a aussi rendu compte que l'hydrolyse de ces composés conduisait à des composés polymères silicone de nature huileuse que sont les polydialkylsiloxanes. Le schéma de synthèse est décrit par la réaction suivante :



R= radical organique :  $-\text{CH}_3$  ou  $-\text{C}_2\text{H}_5$

X= Cl, Br.

Cependant, la synthèse des organosiloxanes a été accélérée par la découverte de la synthèse directe par ROCHOW et MULLER [46,47] vers la fin des années 40. Celle-ci, actuellement utilisée industriellement à l'échelle mondiale, consiste en la préparation du diméthylchlorosilane par réaction exothermique du dichlorométhane organique avec du silicium en présence de cuivre comme catalyseur selon :



Le diméthylchlorosilane n'est pas le seul produit de cette réaction. Il est séparé de ses sous-produits, constitués essentiellement de silanes substitués, par distillation fractionnée avec un rendement supérieur à 80%.

### 1.3.1.2 Préparation des polydiméthylsiloxanes

Les organochlorosilanes subissent une réaction d'hydrolyse suivie par une réaction d'autocondensation pour produire un mélange de diols linéaires et cycliques de différentes tailles [48]. Le schéma réactionnel est décrit dans la Figure 1.2. Le rapport des produits cycliques aux linéaires peut être contrôlé par les conditions de la réaction [49]. Si l'hydrolyse est menée en présence de solvants apolaires non miscibles avec l'eau, des rendements de 90% en produit cyclique sont obtenus. De tels solvants solubilisent mieux les organohalosilanes et les polyorganosilanes. Ceci diminue leur concentration dans la phase aqueuse et favorise ainsi les réactions intramoléculaires au détriment des réactions intermoléculaires et par conséquent, la formation préférentielle des produits cycliques.

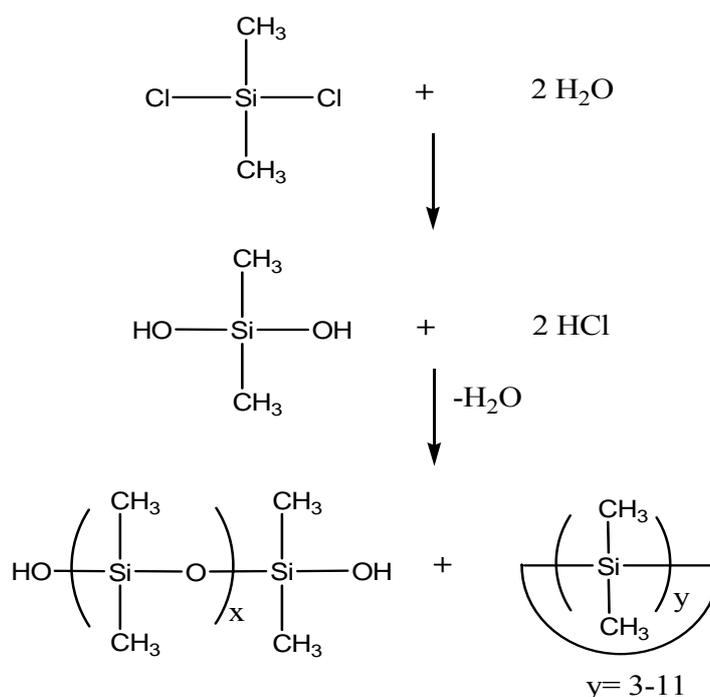


Figure 1.2 Hydrolyse et condensation du diméthylchlorosilane [48]

Parmi tous les polyorganosiloxanes, les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ont fait l'objet de la plus grande considération. Ils sont dotés de propriétés particulières telles que :

- une température de transition vitreuse très basse (-123°C),
- une faible énergie de surface (20-21 dynes/cm),
- une bonne stabilité thermique et oxydative,
- une perméabilité élevée aux gaz,

- une excellente résistance à l'oxygène,
- une bonne biocompatibilité,
- une faible constante diélectrique,
- un paramètre de solubilité faible comparable à l'hexane,
- et un net caractère hydrophobe.

Mais, les PDMS même avec des masses moléculaires extrêmement élevées ne possèdent pas de bonnes propriétés mécaniques. Généralement, les PDMS subissent une réticulation chimique et un renforcement par des silicates de grande surface finement divisés afin de donner des matériaux possédant un module d'élasticité et une contrainte de traction acceptables. Ces dernières caractéristiques constituent une limitation dans la mise en œuvre de ces élastomères [50,51].

Une technique alternative améliorant les propriétés mécaniques de ces élastomères consiste à synthétiser des copolymères à blocs [AB ou BA] ou segmentés [(AB)<sub>n</sub>] contenant un segment souple (PDMS) et un autre segment dur vitreux ou cristallin. Ce système présente souvent une morphologie constituée de deux phases où le segment rigide assure la réticulation physique ou la charge de renforcement de la partie souple. Un tel système n'a vu le jour qu'après la mise au point des oligomères siloxane à terminaison réactive.

#### 1.3.1.3 Fonctionnalisation des polyorganosiloxanes

En fonction de leur structure et de leur réactivité, les oligomères fonctionnalisés sont divisés en deux classes. La première comprend les oligomères ayant la structure (Si-Y) où le groupe réactif est lié directement à l'atome silicium, l'autre la structure (Si-R-Y) où le groupe réactif est lié à un radical alkyl ou aromatique qui est à son tour lié à l'atome silicium.

Dans la première classe, premier exemple de fonctionnalisation, les siloxanes possèdent une plus grande réactivité pour les agents nucléophiles que les composés analogues de structure (C-Y) suite à la différence d'électronégativité entre les atomes de silicium (1,8) et le carbone (2,5)[ 52]. Ces oligomères ont été largement utilisés dans les caoutchoucs silicones réticulant à température ambiante (RTV) et dans la formulation des adhésifs [32,53]. Les matériaux ayant cette structure ont la liaison Si-O-C toujours réactive à l'égard des nucléophiles et par conséquent, ils sont sujets à l'hydrolyse en présence d'humidité ou d'eau.

Bien que les polymères soient moins sensibles à l'hydrolyse que les molécules de petites tailles, cela reste un inconvénient qui limite l'utilisation du matériau. Il est donc nécessaire de remplacer cette liaison par une autre pour obtenir des structures plus stables.

Les siloxanes réactifs avec Si-R-Y comme groupement final ou les siloxanes  $\alpha,\omega$ -organodifonctionnels ne présentent pas l'inconvénient précédent et conduisent à des copolymères de grande durée de vie. En plus, par un choix approprié du radical R, on peut assurer une certaine miscibilité entre le siloxane et les monomères ce qui rend la polymérisation aisée. Le radical R peut aussi influencer la morphologie ou les propriétés du copolymère résultant en fonction de la nature et de la longueur du segment rigide mis en jeu dans la copolymérisation [54]. Le Tableau 1.1 rassemble les fonctionnalisations -R-Y les plus importantes utilisées dans la préparation des siloxanes  $\alpha,\omega$ -organofonctionnels.

Tableau 1.1 Importantes fonctions terminales utilisées dans la préparation des siloxanes  $\alpha,\omega$ -organofonctionnels

$\text{X}-\text{R}-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_n-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{R}-\text{X} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
<b>X—R—</b>	Références
$\text{H}_2\text{N}-\left(\text{CH}_2\right)_3-$	[55]
$\text{HO}-\left(\text{CH}_2\right)_4-$	[55]
$\text{HOOC}-\left(\text{CH}_2\right)_3-$	[50]
$\text{Cl}-\left(\text{CH}_2\right)_3-$	[56]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\left(\text{CH}_2\right)_3- \end{array}$	[57]

La synthèse des siloxanes  $\alpha,\omega$ -organofonctionnels linéaires est réalisée en deux étapes. La première consiste en la synthèse, d'un disiloxane  $\alpha,\omega$ -organofonctionnel considéré comme le réactif clé, et appelé souvent bloqueur d'extrémité. Il sera utilisé dans la seconde étape qui consiste en une réaction de redistribution où l'oligomère siloxane fonctionnel de masse moléculaire contrôlée est formé.

Les oligomères siloxanes  $\alpha,\omega$ -organofonctionnels (Si-R-Y) où Y est une amine primaire, ont été utilisés dans cette étude pour la préparation des copolymères segmentés PSI.

#### 1.3.1.3.1 Synthèse du 1,3-bis(3-aminopropyl)diméthylsiloxane (MDMS)

L'hydrosilylation est pratiquement le processus le plus utilisé dans la préparation des disiloxanes organofonctionnels [58]. Elle consiste en la réaction d'addition de l'hydrure de silicium sur les liaisons doubles des oléfines (C=C) contenant un groupe amine primaire en présence d'un catalyseur comme il est décrit dans la Figure 1.3.

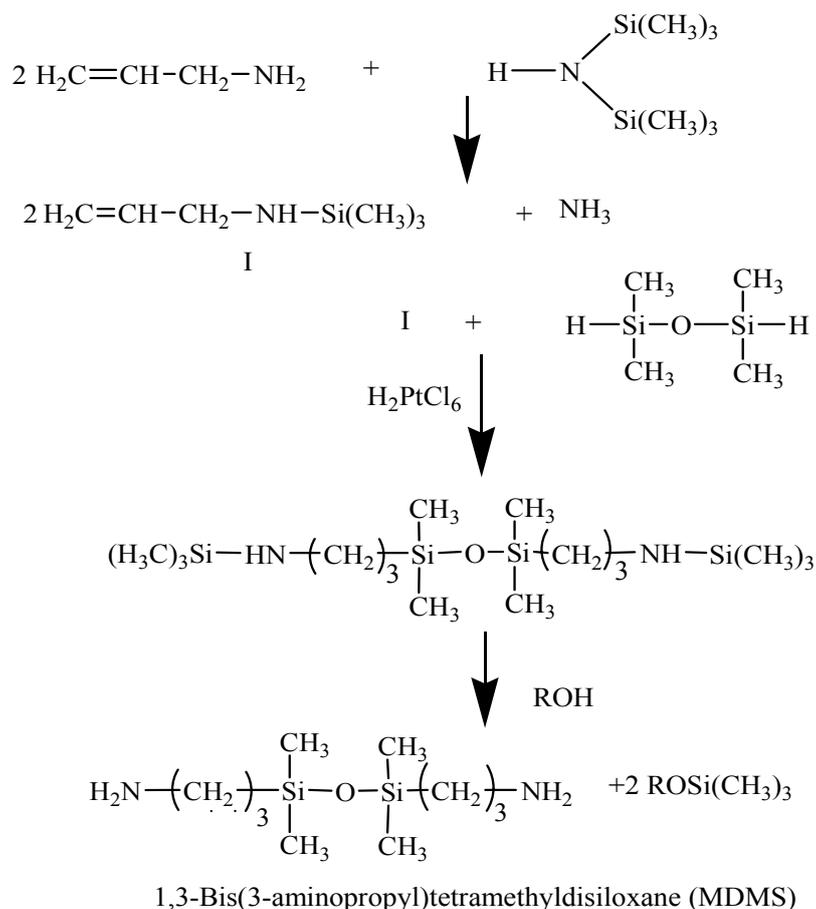


Figure 1.3 Synthèse du 1,3-bis(3-aminopropyl)tétraméthylsiloxane[58]

L'acide chloroplatinique ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$ ) est un catalyseur largement utilisé dans cette réaction. Il est solubilisé dans un mélange d'alcool isopropylique et d'un solvant polaire comme le tétrahydrofurane (THF). Le groupe amine primaire de l'oléfine doit être protégé contre l'attaque de l'hydrure ou du catalyseur sous forme de dérivés silylés et régénéré après l'étape d'hydrosilylation.

### 1.3.1.3.2 Préparation des oligomères siloxanes organofonctionnels

Partant du MDMS et des oligomères siloxanes cycliques, des oligomères linéaires diméthylsiloxanes organofonctionnels à terminaison amine sont synthétisés par réaction de redistribution [59] (Figure 1.4). Cette réaction de polymérisation anionique ou basique des siloxanes cycliques où la liaison Si-O dans le mélange (siloxanes linéaire et cycliques) est continuellement brisée et reformée jusqu'à ce que le système atteigne son équilibre thermodynamique (15% de cycliques). Plusieurs bases notamment les hydroxydes de métaux alcalin ou leur siloxanoalates ont été utilisées avec succès [48,50]. Cependant, l'élimination de ce type de catalyseur est difficile et nécessite soit une neutralisation ou une désactivation pour ne pas favoriser la réaction inverse de dépolymérisation.

Les bases telles que les hydroxydes d'ammonium quaternaires ( $R_4NOH$ ) et de phosphonium ( $R_4POH$ ) sont largement utilisées dans des proportions massiques comprises entre 10<sup>-2</sup> et 10<sup>-4</sup> %. En plus de leurs activités élevées, elles sont facilement éliminées - par décomposition thermique à des températures de 110-150°C - sous forme de composés volatils pour produire des oligomères siloxanes organofonctionnels neutres et stables [14].

Le MDMS joue un rôle très important dans cette réaction. Il permet de contrôler la masse moléculaire en nombre ( $\overline{Mn}$ ) de l'oligomère siloxane organofonctionnel. Cela est réalisé en jouant sur le rapport initial siloxanes cycliques/MDMS. Il joue le rôle de bloqueur de la chaîne siloxane. En effet, la liaison silicium-carbone ne participe pas à la réaction tandis que la liaison silicium-oxygène, partiellement ionique, participe effectivement à la réaction de distribution.

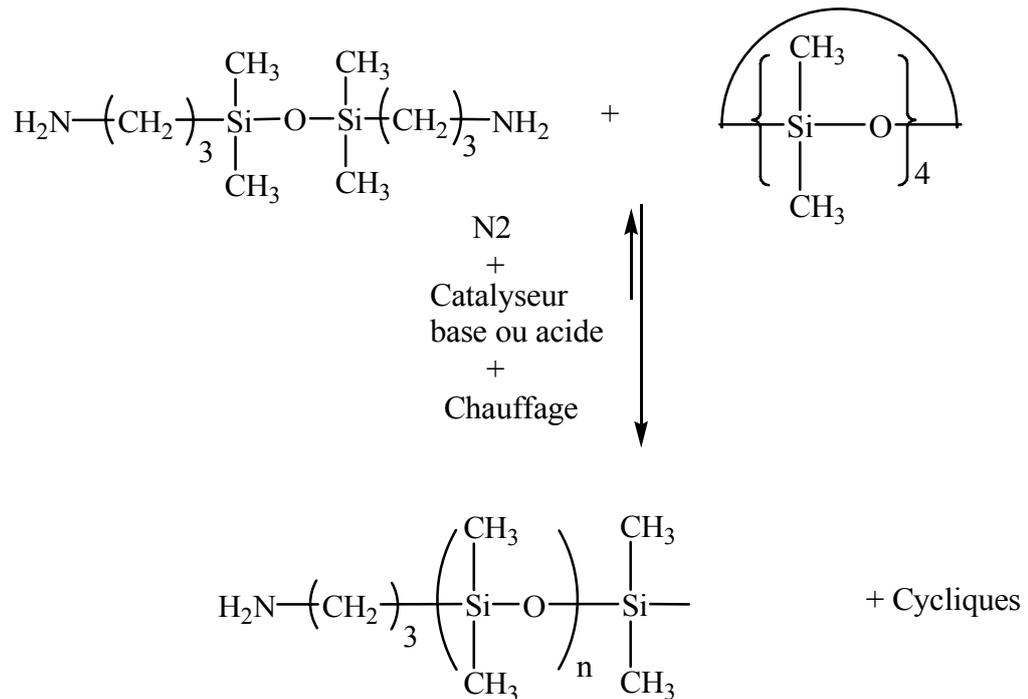


Figure 1.4 Synthèse des polydiméthylorganosiloxanes[59]

Le mécanisme d'ouverture des cycles par les bases est décrit dans la Figure 1.5. L'oxygène ou l'azote de la base qui joue le rôle d'un donneur d'électron attaque l'atome de silicium partiellement chargé positivement et déplace la liaison silanoxyle [60,61].

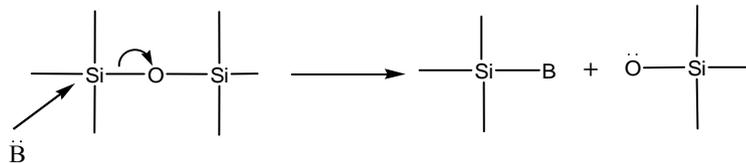
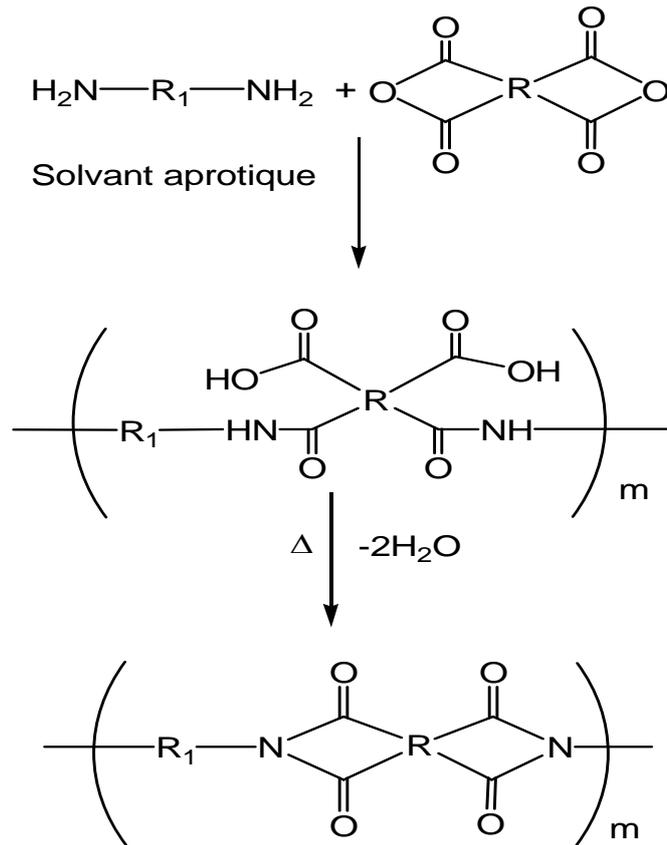


Figure 1.5 Mécanisme d'ouverture de la liaison Si-O en présence de bases [60].

### 1.3.2 Synthèse des PDMS-PI

#### 1.3.2.1 Méthode de synthèse en deux étapes

C'est la procédure la plus utilisée dans la synthèse des polyimides. Elle consiste à faire réagir un dianhydride sur une diamine à température ambiante dans un solvant dipolaire aprotique pour former un précurseur macromoléculaire soluble qui est l'acide polyamique (APA), celui-ci est ensuite transformé en polyimide par traitement thermique dans une deuxième étape, comme illustré dans la Figure 1.6.



R, R<sub>1</sub>: radical aromatique ou aliphatique

Figure 1.6 Schéma général de la synthèse en deux étapes des polyimides.

#### 1.3.2.1.1 Etape de formation de l'acide polyamique (APA)

L'APA est formé par attaque nucléophile du groupement amine sur le carbone du groupe carbonyle de l'anhydride [62] comme le montre la Figure 1.7. Cette réaction réversible conduit à l'ouverture du cycle [63] et la formation de l'acide polyamique; la constante de vitesse de la réaction directe est nettement supérieure à la réaction inverse [64].

Pour obtenir un polyimide de hautes masses molaires, il faut réunir des conditions qui favorisent la réaction directe et évite la réaction inverse initiée par la protonation du groupe amide par le proton du groupe carboxyle adjacent [65].

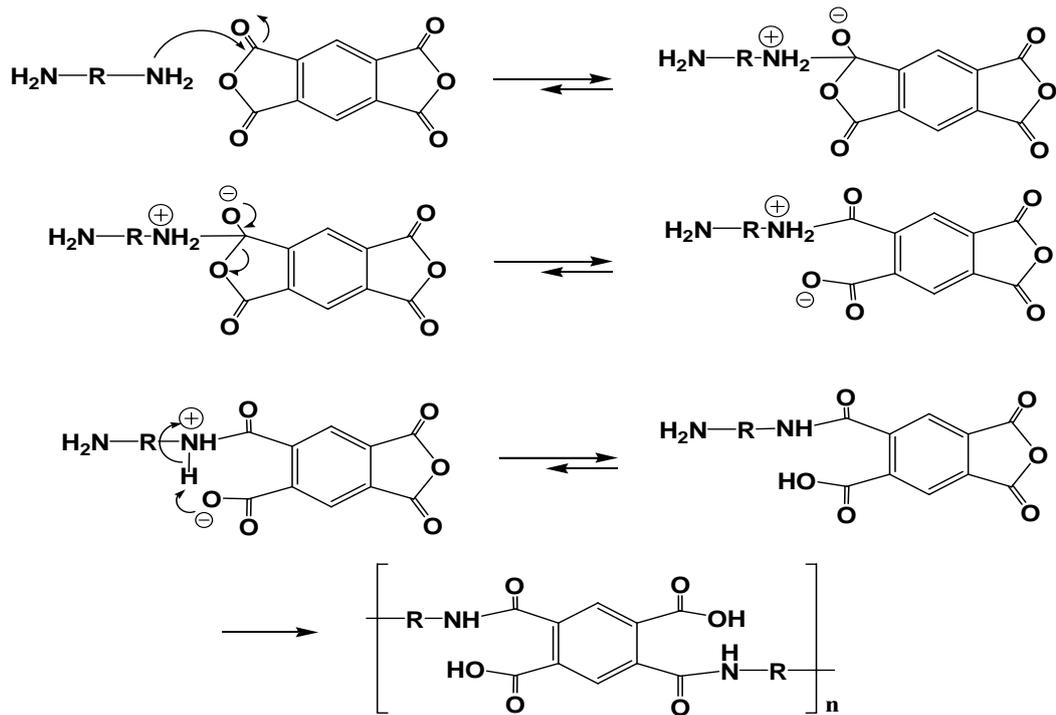


Figure 1.7 Mécanisme de substitution nucléophile conduisant à la formation d'acide polyamique [62].

#### 1.3.2.1.2 Facteurs influençant la formation de l'APA

##### a) Effet de la réactivité des monomères

Les dianhydrides et les diamines couramment utilisés dans la synthèse des polyimides ainsi que leurs abréviations sont regroupés dans la Figure 1.8.

Le mécanisme de formation de l'acide polyamique est une substitution nucléophile sur le carbone électrophile du groupe carbonyle par le groupe amine; par conséquent la réaction est fonction de l'électrophilie de l'atome carbone du groupe carbonyle et de la nucléophilie de l'atome azote de la fonction amine. L'électrophilie d'un dianhydride est mesurée généralement par l'affinité électronique (AE) et elle est déterminée par polarographie.

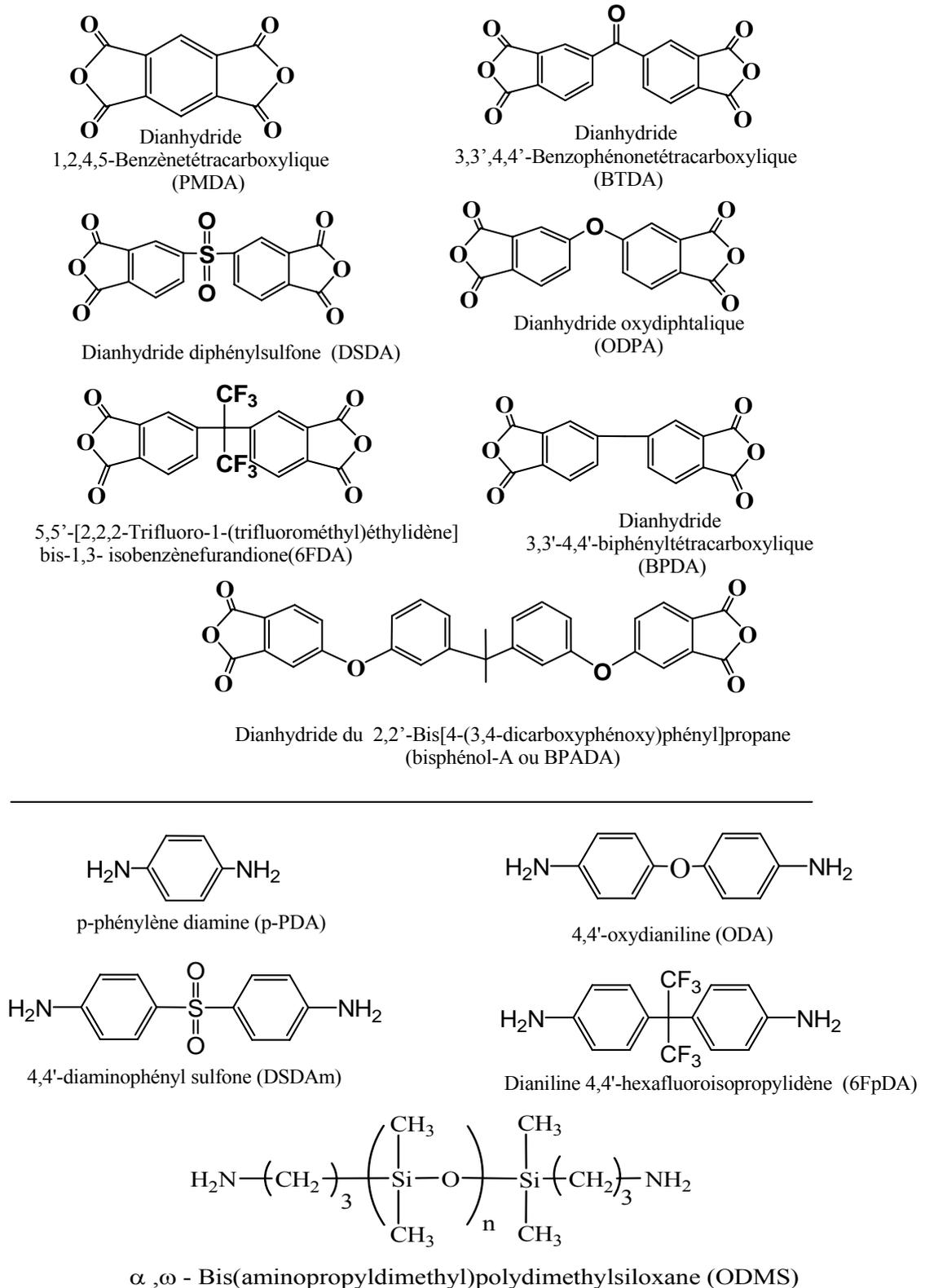
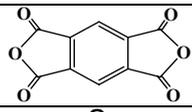
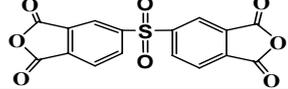
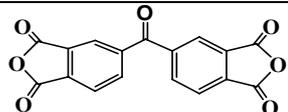
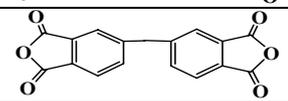
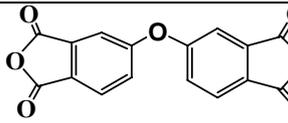
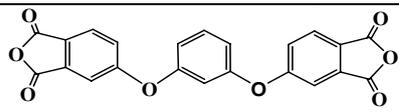
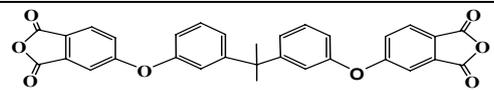


Figure 1.8 Dianhydrides et diamines couramment utilisées dans la préparation des polyimides et des PSI

KOTON et al [66] ont établi cette relation en suivant la réaction d'une série d'anhydrides aromatiques avec la diamine ODA. Les résultats de cette étude sont résumés

dans le Tableau 1.2. L'anhydride pyromellitique (PMDA) possède la plus grande valeur de AE et montre une réactivité élevée par rapport aux autres.

Tableau 1.2 Réactivité de quelques anhydrides utilisés dans la synthèse des polyimides. (Affinité électronique AE et Constante de vitesse de réaction avec l'ODA). [66 ]

Structure de l'anhydride	Nom	k* (dm <sup>3</sup> /s)	AE (eV)
	PMDA	9,0	1,90
	DSDA	11,1	1,57
	BTDA	4,6	1,55
	BPDA	1,34	1,38
	ODPA	0,88	1,30
	HQDA	0,48	1,19
	BPADA	-	1,12

k: constante de vitesse de la réaction.

La réactivité ou l'affinité électronique des anhydrides est fonction de l'environnement électronique du groupement carbonyle. Comme le montre les valeurs du tableau I.2 pour une série de dianhydrides diphtaliques, plus les groupes attachés sont attracteurs d'électrons appauvrissant la densité électronique du carbone du groupe carbonyle, plus le dianhydride est réactif. Ceci est bien visible pour le PMDA et le BTDA qui sont très réactifs et rapidement détruits par l'humidité. Par contre, plus les groupes sont donneurs d'électrons augmentant la densité électronique du carbone dans le groupe carbonyle, moins l'anhydride est réactif. Ainsi, les dianhydrides contenant des éthers dans leurs structures sont peu sensibles à l'humidité.

La corrélation de la réactivité des amines avec leur nucléophilie n'a pas connu de succès. Cependant, leur vitesse de réaction augmente en fonction de leur pouvoir d'ionisation [65]. Ainsi, la réaction entre un anhydride et une diamine est considérée

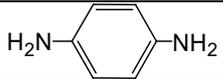
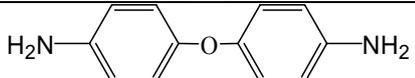
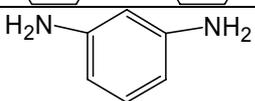
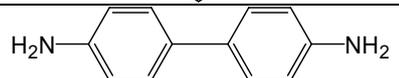
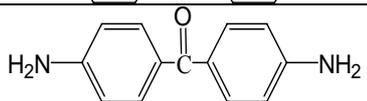
comme une réaction acido basique dont la vitesse de la réaction globale est fonction de la force de l'acide et de la base mis en contact. Dans ce système acido-basique, l'amine représente la base de Lewis tandis que l'anhydride joue le rôle de l'acide de Lewis. L'application de ce principe permet de corrélérer la réactivité de l'amine avec sa basicité ou son pKa [65].

Le Tableau 1.3 met en évidence la corrélation entre les valeurs de pKa et la réactivité de quelques amines déterminées lors de leurs réactions avec le BTDA. On observe que plus l'amine est basique, plus elle est réactive.

Les groupements attachés au cycle benzénique jouent un rôle important dans la force de la base. Les groupements donneurs d'électrons augmentent la disponibilité du doublet électronique de l'atome d'azote par contre, les groupements attracteurs diminuent cette disponibilité et par conséquent le caractère basique de l'amine diminue comme c'est le cas de la diamino benzophénone.

Les Tableau 1.2 et Tableau 1.3 permettent en effet de rationaliser la réactivité des dianhydrides et des diamines aromatiques en se basant sur le caractère donneur ou attracteur des groupes par effets inductif ou mésomères; en général, ces effets sont plus importants sur la position para, que la position ortho.

Tableau 1.3 Basicité des amines et leur réactivité vis-à-vis de l'anhydride PMDA

Structure de l'amine	Log(k) (dm <sup>3</sup> /s)	pKa
	2,12	6,80
	0,78	5,20
	0	4,80
	0,37	4,60
	-2,15	3,10

### b) Effet du solvant

Les solvants utilisés dans la synthèse des polyimides jouent un rôle très important dans l'obtention des polymères de haute molécularité. Généralement, on fait appel à des solvants polaires aprotiques tels que N-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP), N,N-diméthylacétamide (DMAc), tétrahydrofurane (THF) ou à un mélange de ces types de solvants pour assurer la solubilité des monomères ainsi que celle du produit de synthèse qui est l'acide polyamique. L'emploi de solvant aprotique polaire permet non seulement d'assurer un milieu homogène à la réaction mais en plus que ces solvants interagissent avec les réactifs et le produit de la réaction, pour favoriser la réaction directe.

Les solvants polaires aprotiques sont considérés comme des bases de Lewis. Leur interaction avec l'acide polyamique est exothermique, ce qui constitue une force motrice importante pour la réaction globale. De plus, ils stabilisent l'acide polyamique par formation de liaisons hydrogène avec les groupes acides libres et amides en empêchant ainsi la réaction inverse.

Les solvants aprotiques polaires forment selon BREKNER [67] un complexe, décrit dans la Figure 1.9, donnant lieu à une augmentation considérable de la constante de vitesse de la réaction directe, comparativement à l'emploi de solvants hydrocarbures apolaires et de l'éther[68]. Ce complexe permet d'augmenter la réactivité de l'anhydride en affaiblissant la densité électronique du groupe carbonyle de l'anhydride qui n'a pas réagi. KOTON et al. [69] ont également évoqué la formation de ce complexe et ils ont montré que simultanément à l'avancement de la réaction de polymérisation les macroamines formées deviennent moins réactives; sans la présence de ce complexe, cela donnerait un impact négatif sur la masse moléculaire finale.

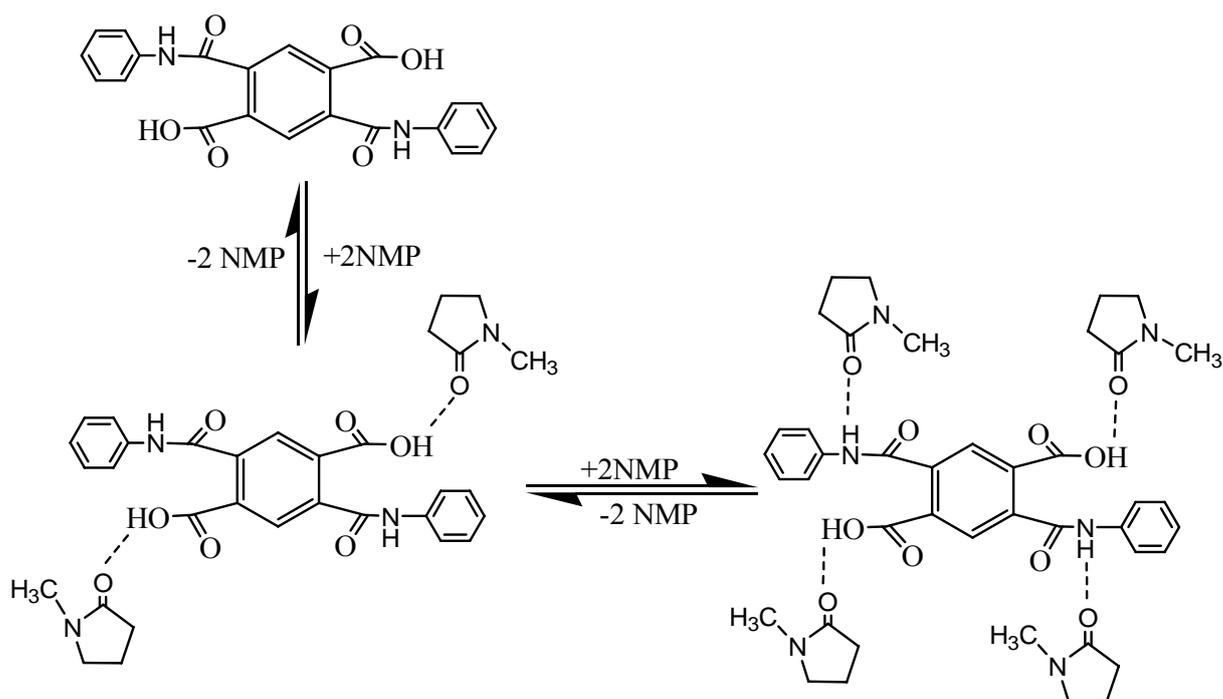


Figure 1.9 Stabilisation de l'acide polyamique par formation de complexes avec un solvant aprotique[67]

Il a été aussi observé que plus le caractère basique du solvant est fort (NMP > DMAc > THF) plus la masse moléculaire de l'acide polyamique est élevée suite à son interaction favorable avec l'acide polyamique [70]. Mais cette règle n'est pas respectée dans tous les cas; la réaction de l'amine 4,4'-diaminodiphénylsulfone avec l'anhydride BTDA est lente dans le DMAc. Alors que des masses moléculaires élevées sont obtenues rapidement dans le THF. Deux explications ont été avancées : la première est que le THF est insuffisamment basique pour arracher des protons de l'acide polyamique et que cela limite la formation des carboxylates favorables pour la réaction inverse. La deuxième est l'existence d'interactions spécifiques THF-amine rehaussant son caractère basique.

### c) Effet des réactions secondaires

La réaction de formation de l'APA est accompagnée de plusieurs réactions secondaires qui donnent des sous produits indésirables et ont en plus des effets négatifs sur la masse moléculaire et la polydispersité du produit final. La première réaction secondaire n'est autre que la réaction inverse citée précédemment, qui ne peut pas être complètement éliminée. C'est une acidolyse intramoléculaire. En pratique, des  $\overline{M}_n$  de l'ordre de 10000 à

100000 sont obtenues [71] correspondant à des valeurs de degrés de polymérisation  $X_n$  ( $X_n = K_{eq}^{1/2}$ ) comprises entre 25 et 275; par contre, si cette réaction est la seule réaction secondaire, des  $X_n$  de 300 sont possibles [72].

Une seconde réaction parasite limitant la masse moléculaire est celle de l'eau sur les anhydrides qui donne un diacide et altère la stœchiométrie de la réaction. Si au départ, l'amine est plus réactive que l'eau, l'hydrolyse devient très compétitive au moment de la propagation ou pendant l'étape sensible de formation de grandes masses moléculaires où la réaction se fait entre les macromolécules. Le caractère nucléophile de l'eau est accentué en présence de solvants aprotiques polaires formant avec l'anhydride une extrémité diacide stable limitant ainsi la réaction de propagation et diminuant considérablement. Certains auteurs [73] prétendent que ces traces d'eau peuvent provenir aussi de la réaction de transformation de l'acide polyamique en imide qui n'est pas négligeable à des températures ambiantes, surtout quand le dianhydride est très réactif comme c'est le cas du PMDA qui va jouer le rôle d'un déshydratant chimique.

L'eau n'est pas la seule impureté nuisible, d'autres impuretés apportées par les réactifs ou les solvants amides tels que les monoamines entrent en compétition avec les monomères diamines produisant des extrémités non réactives qui altèrent la stœchiométrie. Une autre réaction secondaire est la cyclisation de l'ortho carboxycarboxamide en un isoimide.

#### d) Effet des conditions de la réaction

Un autre facteur important dans la réaction de formation de l'acide polyamique est la concentration des réactifs. Du fait que la réaction directe de formation de l'acide polyamique est bimoléculaire et la réaction inverse est monomoléculaire, toute augmentation de la concentration des monomères déplace l'équilibre vers la droite et donne un acide polyamique de masse moléculaire élevée [71]. Cependant, l'augmentation de la viscosité avec l'avancement de la réaction impose d'une part une limite à l'augmentation de la concentration des monomères et, d'autre part, donne un polymère de  $\overline{M}_n$  à dispersité élevée.

#### e) Ordre d'ajout des réactifs

Une pratique est devenue courante dans la synthèse des polyimides quand l'objectif est d'atteindre des masses moléculaires élevées. Elle consiste à ajouter l'amine en premier lieu dans le solvant puis l'anhydride. L'anhydride ajouté réagit plus rapidement avec

l'amine qu'avec les traces d'eau présentent. Parfois, un faible excès d'anhydride est nécessaire pour atteindre des masses moléculaires élevées.

### 1.3.2.1.3 Conversion de l'APA en Polyimide

#### a) Conversion thermique de l'APA solide

L'intermédiaire APA solide est converti en polyimide par traitement thermique des films formés par coulage sur des substrats (verre ou inox) ; cette conversion se produit à des températures allant jusqu'à 350°C pour les homopolyimides et, 250-300°C pour les copolymères PSI. Il y a eu un grand débat dans la littérature non seulement sur la température qu'il faut atteindre dans le traitement thermique, mais surtout sur le cycle à suivre pour atteindre des conversions proches de 100%. Plusieurs cycles sont possibles pour obtenir un film sans bulle d'air. Ils sont essentiellement groupés en deux types :

- 1- chauffage graduel des films de l'APA jusqu'à 250-350°C [65,74],
- 2- chauffage des films APA à des paliers de 100, 200, 300 et 350°C pendant une heure consécutivement à chaque température suivie d'un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante [75, 76, 77]. Ce cycle est généralement le plus suivi dans le cas des PSI [39, **Erreur ! Signet non défini.**, 17].

Les caractéristiques de la réaction de cyclisation, qui paraît simple, de l'APA en polyimide restent incomplètement comprises à l'état solide, que ce soient la mobilité des chaînes macromolécules, le rôle des traces de solvant résiduel [78] ou même le mécanisme de la réaction de cyclodéshydratation thermique. Bien qu'il soit mal compris, le mécanisme de cyclodéshydratation, bien connu en solution, découlerait de la substitution nucléophile faisant intervenir les groupements amide, et l'acide carboxylique en position *ortho* et produisant de l'eau éliminée ensuite par chauffage.

Ce mécanisme est le siège de plusieurs réactions élémentaires conduisant à un changement dynamique des propriétés physiques telles que le coefficient de diffusion, la mobilité des chaînes, la solvation et l'acidité. La cinétique de cette réaction varie en fonction de l'avancement de la réaction. Elle est rapide dans ses premiers stades quand les chaînes sont courtes, souples et que la quantité de solvant résiduel est suffisante; par contre, dans ses derniers stades, elle est lente suite à la perte de solvant par le chauffage prolongé et l'augmentation de la rigidité du polyimide

Le taux de conversion de l'APA en polyimide lors de la réaction de cyclodéshydratation dépend énormément de la mobilité de la chaîne macromoléculaire qui est

elle-même fonction de la nature des amines et des anhydrides formant l'APA et du solvant résiduel [79]. En effet, au fur et à mesure que la réaction de cylo-déshydratation avance, la  $T_v$ , et par conséquent la rigidité de la chaîne macromoléculaire, augmente et peut dépasser la température de la réaction de cylo-déshydratation [80,81]. Ceci intervient surtout dans le cas des amines et des anhydrides aromatiques dépourvus de fonctions éthers. Ce phénomène constitue un vrai obstacle qui, d'une part, gêne la diffusion des composés volatils (eau, solvant) et, d'autre part, empêche la conformation des groupes réactifs favorisant la réaction.

La rigidité des PSI est fonction du taux de PDMS et de la longueur du chaînon siloxane incorporé. L'introduction des PDMS dans les polyimides ne fait que favoriser la mobilité des chaînes en abaissant la  $T_v$  de ce type de copolymères parfois à des températures inférieures à 100°C. Cependant, dans la majorité des travaux publiés, le cycle de traitement thermique reste le même que celui des polyimides vitreux même à des taux de PDMS avoisinant les 60% [82, 83].

La présence de solvant résiduel peut favoriser la réaction de cylo-déshydratation en jouant le rôle de plastifiant favorisant ainsi la mobilité des chaînes. Elle peut être aussi néfaste dans le cas des solvants amides souvent utilisés dans l'étape de synthèse de l'APA. Ces derniers empêchent la conformation adéquate des chaînes macromoléculaires au cours de la réaction de cyclodéshydratation tout en formant des liaisons hydrogène avec les groupes réactifs de l'APA. Ainsi, la présence de solvant résiduel est aussi synonyme de présence de groupements amides non cyclisés sensibles aux réactions d'hydrolyse et sources de dégradation des polyimides.

Un autre inconvénient est la libération des composés volatils en particulier de l'eau qui peut provoquer des défauts dans le film et des dégradations chimiques dans les chaînes imides.

Ces deux inconvénients participent à la réduction du taux de conversion de l'APA en polyimide. C'est pour cette raison que la détermination de ce taux constitue une mesure de qualité du matériau formé. Peu de techniques sont disponibles pour sa mesure suite au caractère peu soluble des polyimides. La technique la plus utilisée pour déceler les traces des groupements amides reste l'absorption IR. Elle consiste à comparer l'intensité d'absorption de la bande imide d'un échantillon en cours de cyclisation à celle d'un film totalement transformé en polyimide. Malgré ces inconvénients, cette technique est très utilisée industriellement dans la préparation des polyimides rigides non solubles comme dans le cas du matériau Kapton de Dupont.

### b) Conversion en solution

Les polyimides totalement solubles dans les solvants peuvent être obtenus par conversion en solution de l'APA correspondant. La solution de l'APA à laquelle est ajoutée un solvant permettant d'éliminer par distillation azéotrope l'eau provenant de la réaction de déshydratation, est chauffée à des températures de 180°C pour les homopolyimides aromatiques et 160°C pour les PSI. Une combinaison de solvant et un profil de températures type de cette méthode sont représentés dans la Figure 1.10[84]. Les solvants les plus utilisés sont : l'o-dichlorobenzène, le toluène, le xylène et le cyclohexylpyrrolidone(CHP).

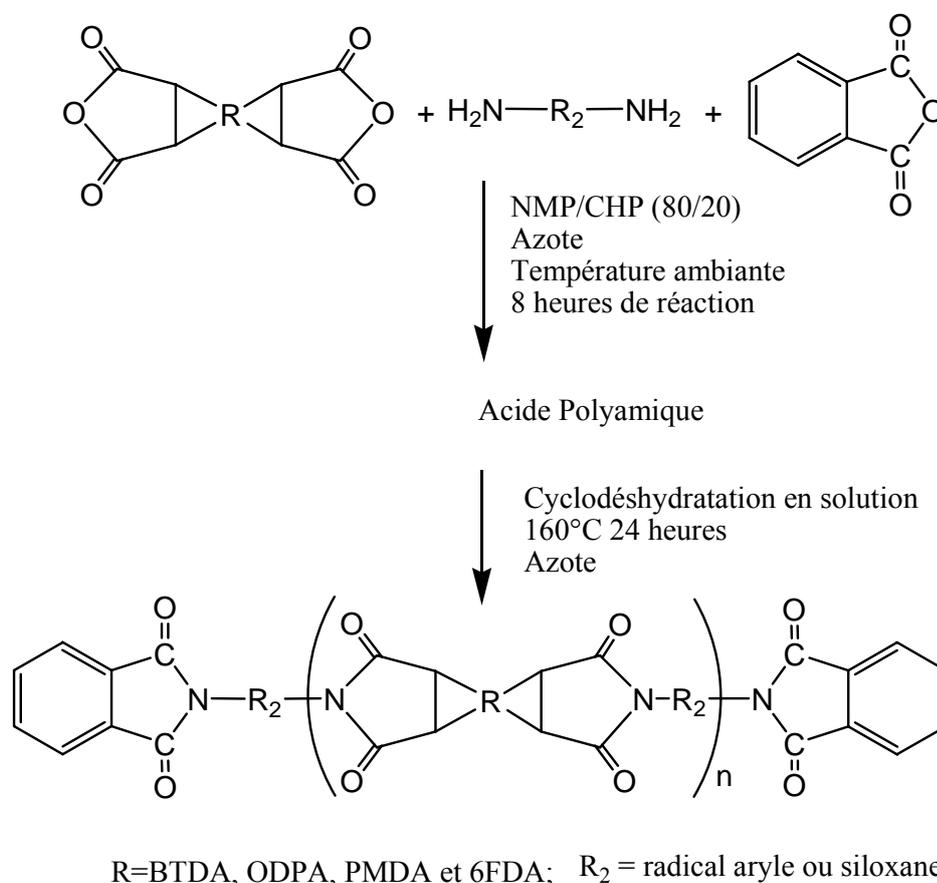


Figure 1.10 Synthèse des polyimides par cyclo-déshydratation en solution[84]

Le suivi du taux de conversion de l'APA montre que pour atteindre une conversion totale de l'APA en polyimide, une période de 12 heures ou plus, à 180°C, est nécessaire. Pour des températures inférieures à 150°C, même après une durée de 24 heures de réaction, la conversion reste incomplète, ce qui affecte l'utilisation finale du polyimide.

KIM et al.[85] ont suivi par titration, en milieu organique, la conversion homogène de l'APA en solution en fonction de la température. Ils ont proposé un mécanisme

réactionnel décrit dans la Figure 1.11 tout en déterminant la cinétique de cette réaction. Cette dernière a été confirmée par FURAKWA[86]. Elle est du second ordre par rapport à l'APA et est catalysée par les acides.

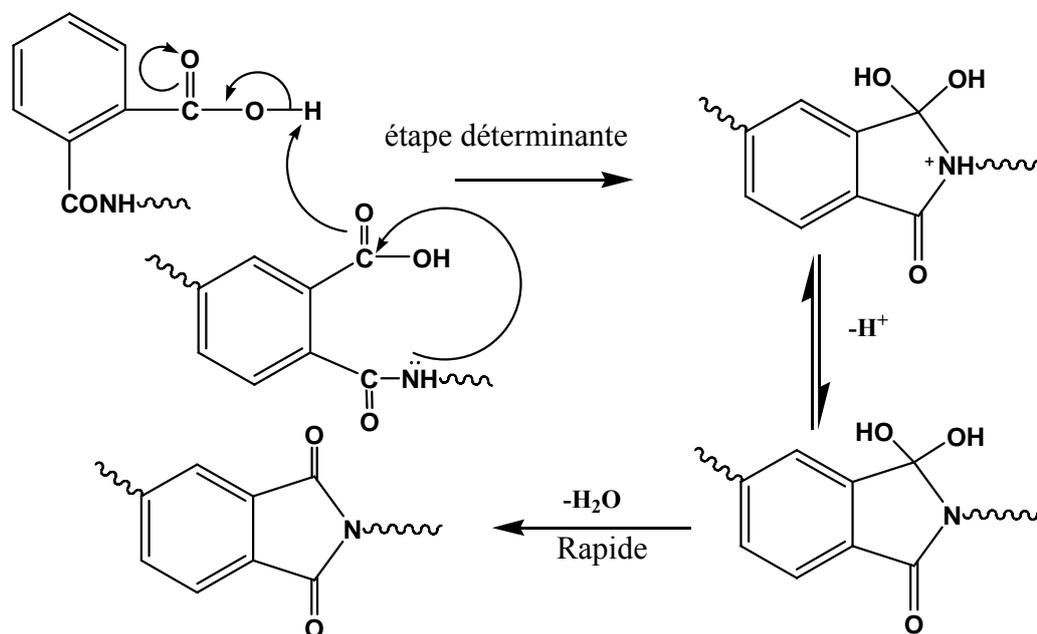


Figure 1.11 Mécanisme de formation du cycle imide en solution[ 85]

Au cours de la conversion en solution, la viscosité élevée de la solution subit une importante diminution au départ du chauffage avant de remonter de nouveau [74,87]. Ceci est dû à la rupture, au début du chauffage, des liaisons amides pour former des amines et des anhydrides libres avant leurs recombinaisons de nouveau à hautes températures.

### c ) Conversion chimique

La conversion de l'APA en polyimide par voie chimique est très utile dans la préparation des polyimides en poudre destinés aux procédés de fabrication par moulage [88]. Cette technique consiste à traiter l'APA par un mélange constitué d'anhydride aliphatique et une amine tertiaire à température ambiante [89,90]. Bien que ce procédé, comparé aux précédents consomme peu d'énergie, il est rarement utilisé à d'autres fins à cause de l'aspect dangereux des réactifs intervenant dans la conversion. Souvent, on utilise l'anhydride acétique et la pyridine ou la triéthylamine [91]. L'anhydride acétique joue le rôle d'un agent déshydratant tandis que l'amine joue le rôle d'un catalyseur de la réaction de déshydratation.

Le mécanisme de la réaction de conversion chimique (Figure 1.12) implique la formation d'un intermédiaire anhydride (Figure 1.12.II) suivie de la formation

d'iminolactone (Figure 1.12 II-a) et en fin d'imide. L'intermédiaire anhydride peut aussi sous certaines conditions [92] former l'isoimide (Figure 1.12 III-b) qui à son tour se transforme en imide par traitement thermique[93]. Si la triéthylamine donne exclusivement l'imide, la pyridine favorise la formation de l'isoimide.

Le polyimide formé est insoluble dans le mélange réactionnel et précipite sous forme de poudre, ce qui laisse penser qu'il est possible qu'une partie de l'APA précipite sans être totalement transformée en polyimide. Ainsi, le taux de conversion dépend de la solubilité du polyimide dans le mélange réactionnel et les polyimides les plus solubles possèdent le taux de conversion d'APA le plus élevé[94]. Souvent, un traitement thermique supplémentaire à 300°C est nécessaire pour convertir le reste de l'APA et l'isoimide formé en polyimide[91].

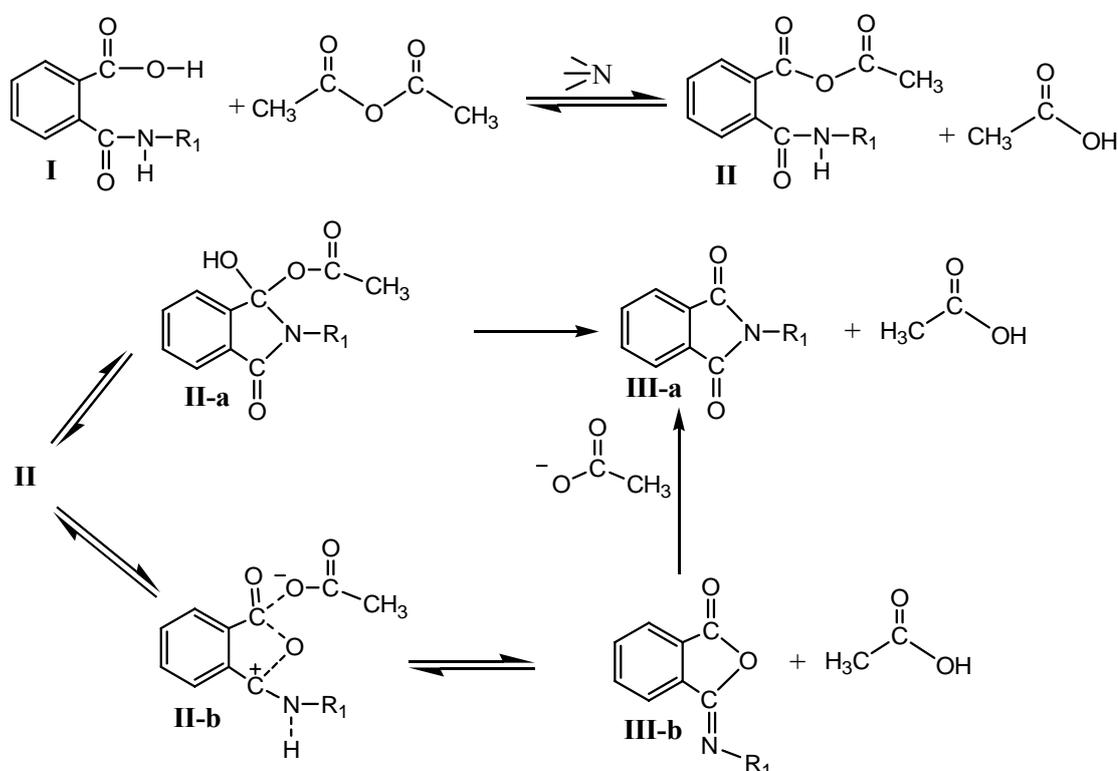


Figure 1.12 Mécanisme de conversion chimique de l'APA en polyimide[ 95].

### 1.3.2.2 Méthode de synthèse en solution en une seule étape

#### 1.3.2.2.1 Principe de la méthode

Cette méthode qui découle de la conversion de l'APA en solution, est très utilisée dans la synthèse des polyimides solubles à la température de la réaction et notamment dans le cas où les monomères dianhydrides et les diamines sont peu réactifs. Elle consiste à chauffer le mélange réactionnel, composé d'un mélange stoechiométrique de monomères

et d'un solvant ayant un point d'ébullition élevé, à des températures de 180-220°C[65,96]. Les solvants les plus utilisés sont le nitrobenzène, le *m*-crésol et la NMP.

La formation du polyimide s'effectue rapidement à cette température et l'eau produite est continuellement éliminée du mélange réactionnel par distillation azeotropique. Bien sûr la formation du polyimide dans ces conditions passe par la formation du précurseur APA, cependant sa concentration dans le mélange est très faible. Une fois qu'il est formé, il est rapidement converti en polyimide ou en monomères dianhydride et amine.

Cette méthode est souvent menée en présence de catalyseurs comme les quinolines, les amines tertiaires et les sels des acides carboxyliques [89,97]. Elle donne des polyimides aromatiques de grande cristallinité.

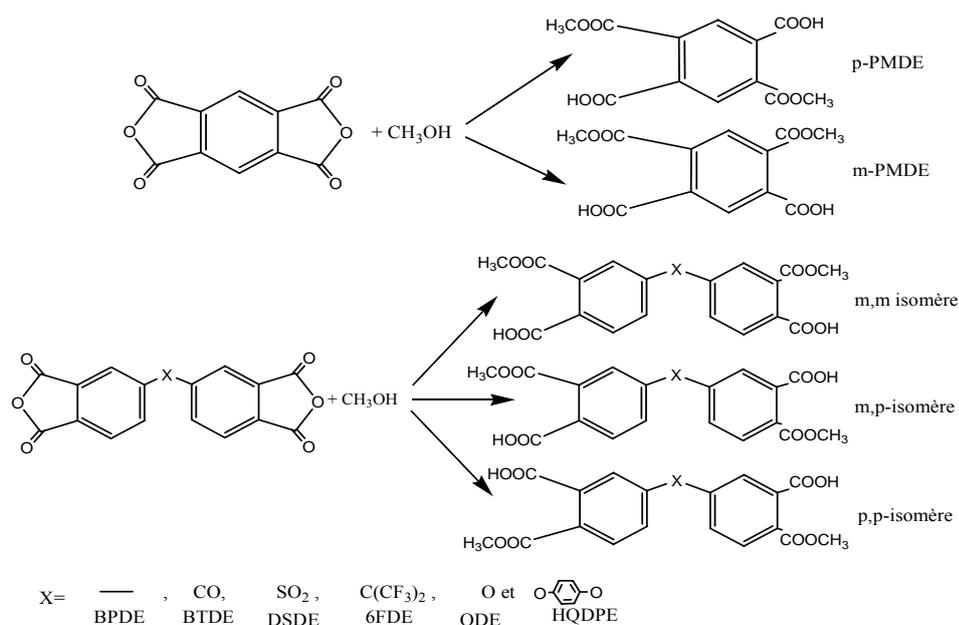
Le premier matériau commercialisé en utilisant cette voie est la résine thermodurcissable PMR-15 à base de BTDA, MDA et un agent de réticulation : l'anhydride nadique [98]

#### 1.3.2.2.2 Synthèse en solution par la voie ester-acide

Une autre variante de cette technique dite "en un seul pot" est devenue très intéressante après la mise au point par la NASA[98] de la modification de la réactivité des dianhydrides en les transformant en dérivés diester-diacide. La modification réalisée en présence d'amines tertiaires comme catalyseur donne plusieurs isomères[99] comme il est décrit dans la Figure 1.13.

En effet, cette modification élimine les inconvénients de la méthode de synthèse classique en deux étapes notamment le risque de l'hydrolyse du dianhydride et la nécessité de sa purification avant réaction. En plus, ces dérivés diester-diacides sont plus solubles et moins toxiques que les dianhydrides et ne réagissent pas avec les diamines à température ambiante. Ceci permet la préparation en une seule étape d'un mélange de monomères stable de longue durée de vie qui sera par la suite converti en polyimide en solution à haute température.

Cette procédure a été utilisée avec succès par le laboratoire IBM dans la synthèse des copolymères PSI. Récemment, cette procédure a été reprise et modifiée par HEDRICK et al.[ 100] pour donner plus de réactivité aux diester-acide en les transformant en chlorure d'acide. FURUKAWA[33] a utilisé cette voie dans la synthèse des nouveaux copolymères PSI thermodurcissables avec des siloxanes contenant des fonctions vinyl pour une réticulation partielle par hydrosilylation afin obtenir des matériaux de bonnes propriétés mécaniques.



Diester-diacide	Energie d'activation (eV)	Abondance relative	
		Para	Méta
DSDE	1,57	0,62	0,38
BTDE	1,55	0,57	0,43
6FDE	-	0,52	0,48
BPDE	1,38	0,43	0,57
ODPDE	1,30	0,34	0,66
HQDPE	1,19	0,26	0,74

Figure 1.13 Synthèse des diester-diacides, leur abondance et leur réactivité [99].

#### 1.3.2.2.3 Mécanisme de la voie ester-acide

Des études récentes par FTIR ont montré l'absence de formation du précurseur APA comme intermédiaire en solution à des températures supérieures à 140-150°C [101,102]. Les travaux de MOY et al.[103] ont montré par FTIR que l'attaque nucléophile des diamines sur les ester-acides n'a pas lieu dans ces conditions et que c'est la reformation des dianhydrides à partir des diester-diacides qui est à la base de la réaction de formation du polyimide. Ainsi, il a proposé une régénération *in situ* du dianhydride qui devient l'agent *d'acétylation* des diamines pour donner le précurseur APA, de courte durée de vie non détectable par FTIR dans ces conditions de réaction et qui est aussitôt transformé en polyimide.

### 1.3.2.2.4 Synthèse en solution par la voie siloxane à terminaison anhydride

Vers le début des années 90, une autre approche alternative de la synthèse des oligomères organofonctionnels siloxanes a fait son apparition[104]. Des oligomères siloxanes à terminaison anhydride ont été préparés en présence de catalyseurs acides suivant le schéma réactionnel décrit dans la Figure 1.14. Ce type d'oligomère a été utilisé dans la synthèse des PSI par la voie homogène à haute température en une seule étape par KEHOAN [105]. SMITH [104] a aussi préparé par cette voie des copolymères à blocs PSI parfaitement alternés avec d'autres blocs polyimides ou thermoplastiques à terminaison amine (Figure 1.15).

L'inconvénient de cette variante de synthèse réside dans l'instabilité des terminaisons anhydride des siloxanes qui risquent l'hydrolyse et le caractère toxique et dangereux du catalyseur (l'acide sulfurique concentré ou l'oléum) utilisé dans leur préparation.

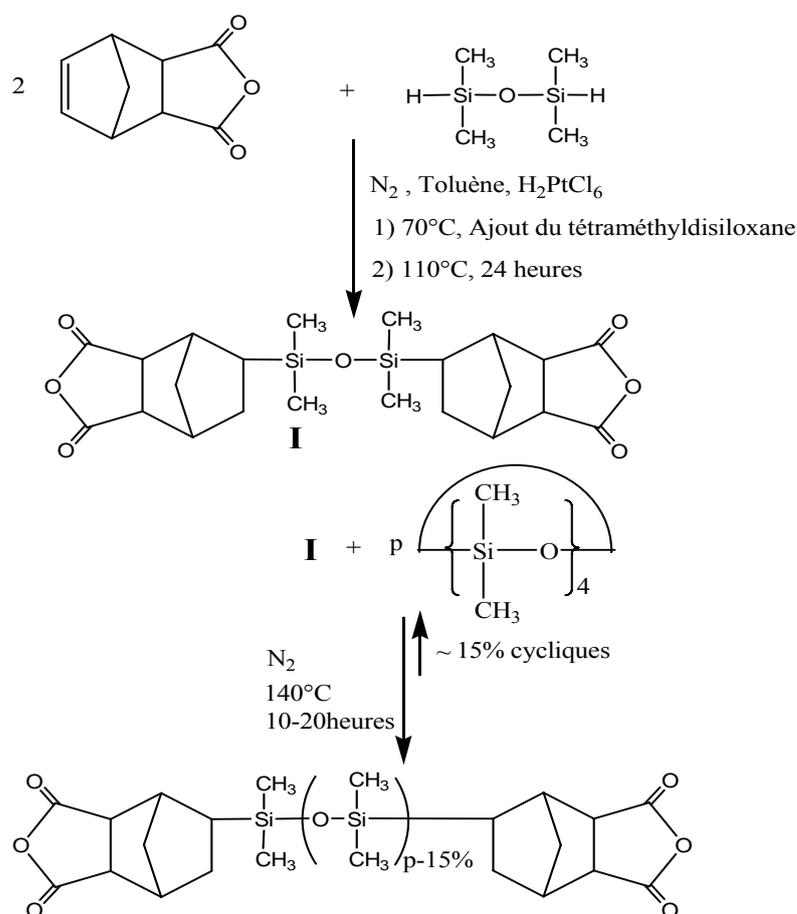


Figure 1.14 Synthèse des copolymères segmentés parfaitement alternés PSI thermoplastiques[104]

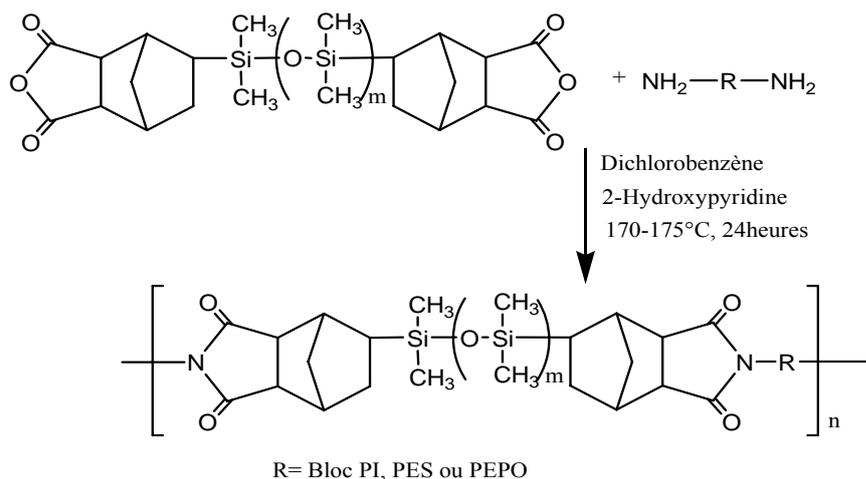


Figure 1.15 Synthèse des copolymères segmentés parfaitement alternés PSI thermoplastiques[104]

### 1.3.2.3 Autres méthodes de synthèse des PSI.

#### 1.3.2.3.1 PSI préparés par « transimidisation »

Une autre méthode utilisée pour la préparation des homo ou copolyimides segmentés parfaitement alternés est la *transimidisation* [106]. Elle est reprise par Rogers [107] dans la synthèse des PSI parfaitement alternés comme il est décrit dans la Figure 1.16. Cette technique basée sur l'échange imide-amine, produit en une seule étape des polyimides solubles de  $\overline{M}_n$  élevée. La polymérisation est réalisée en solution ou par fusion.

A température élevée, les monomères N, N'-bisimides (souvent le N-(2-pyrimidyl)phthalimide) substitués subissent une attaque nucléophile au niveau du carbonyle de l'imide comme le montre la Figure 1.17. Ceci génère un intermédiaire amide-amine qui va se cycliser pour former l'imide. La libération de la monoamine, éliminée du milieu réactionnel par distillation, permet l'accroissement de la chaîne macromoléculaire.

L'absence de la libération de l'eau dans cette méthode pendant la cyclisation constitue un avantage qui a permis à ROGERS et al.[107] de préparer des PSI de masses moléculaires élevées à des températures relativement basses.

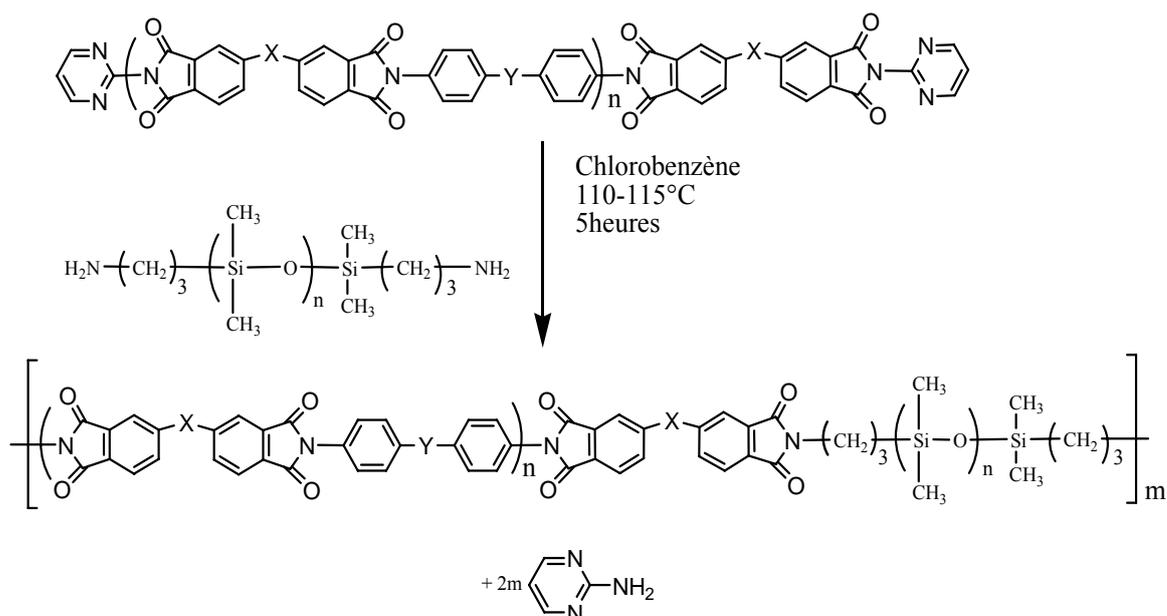


Figure 1.16 Synthèse de PSI segmentés parfaitement alternés[107]

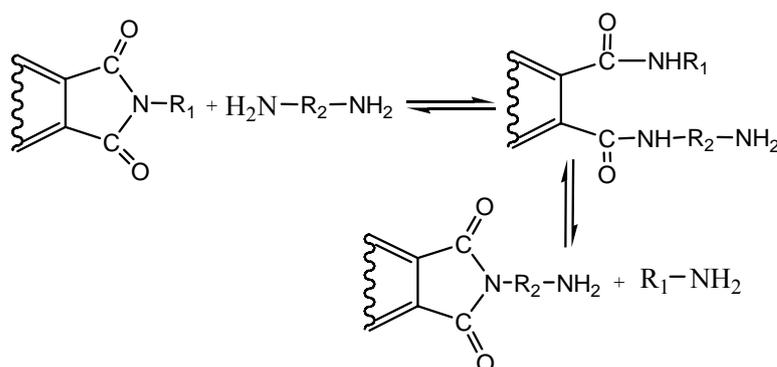


Figure 1.17 Mécanisme réactionnel de la synthèse des polyimides par « transimidisation » [108]

#### 1.3.2.3.2 PSI à partir de dianhydrides et diisocyanates

La réaction des diisocyanates avec les dianhydrides a été utilisée dans la synthèse des polyimides[109]. Cette chimie, développée vers la fin des années 1960, a été utilisée pour élucider le mécanisme de la réaction et les effets des conditions sur le rendement du produit final. Mais il n'y a pas eu de consensus sur la stoechiométrie exacte, le mécanisme, et les conditions de réaction requises pour obtenir des polyimides de grandes masses molaires comparables à ceux de la méthode classique à deux étapes.

La réaction des diisocyanates avec les dianhydrides est observée à des températures relativement modérées en présence d'alcools, d'eau ou d'amines tertiaires. Le mécanisme proposé (Figure 1.18) stipule que la formation de l'imide passe par un cycle imide-

anhydride à sept chaînes [81,110,111] qui par chauffage produit l'imide et libère le sous produit CO<sub>2</sub>.

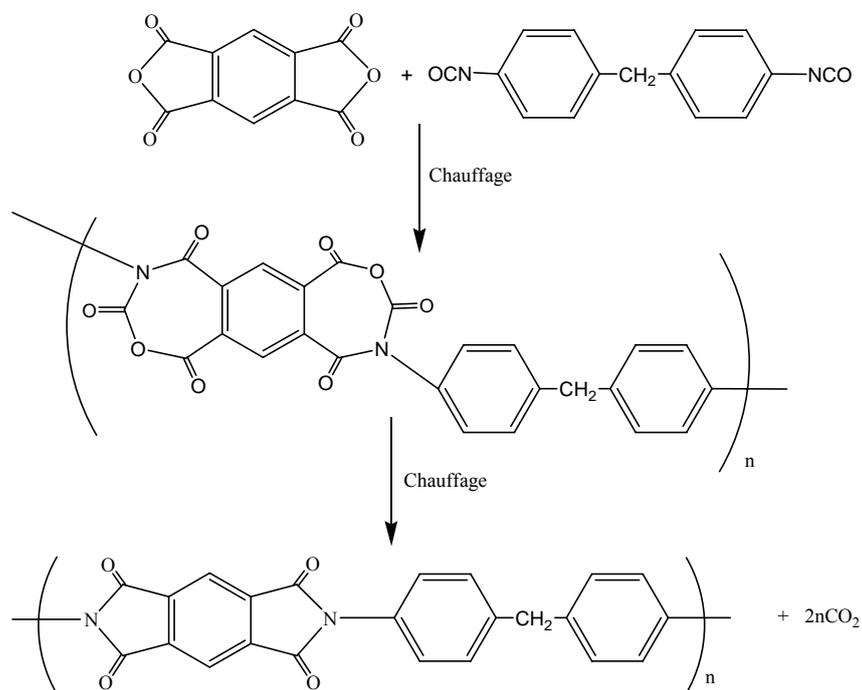


Figure 1.18 Mécanisme proposé pour la formation de polyimide à partir de diisocyanates et de dianhydrides [110 ]

Les polyimides préparés par cette méthode ont des masses moléculaires faibles et sont insolubles. Récemment, des masses moléculaires élevées ont été obtenues en utilisant comme catalyseurs des phénolates et des alcoolates de métaux alcalins dans des solvants polaires aprotiques[112,113].

STAPP [114] a utilisé cette voie pour synthétiser des prépolymères segmentés qui peuvent être utilisés dans la synthèse des PSI. Il a utilisé comme monomères des isocyanates bloqués et des siloxanes organofonctionnels à terminaison anhydride (figure I.18).

Le risque des réactions secondaires reste l'inconvénient majeur de cette méthode de synthèse des polyimides. En effet, les diisocyanates forment des dimères, des trimères cycliques ou même des polymères comme le nylon [115].

#### 1.3.2.3.3 Préparation des PSI par hydrosilylation

GHADIR et al.[ 116] ont publié une nouvelle voie de synthèse pour les copolymères PSI. Elle est réalisée en deux étapes. La première, semblable à celle utilisée

dans la synthèse du N-allylphtalimide[117], consiste à préparer un diimide à terminaison allyle par réaction de l'amine allylique avec un dianhydride. La deuxième, consiste en l'addition des oligomères siloxanes à terminaison silane sur les doubles liaisons des groupes allyliques du diimide précédemment formé en présence d'acide chloroplatinique comme catalyseur (Figure 1.19).

Ces PSI ont été utilisés comme additifs dans les caoutchoucs silicones pour obtenir des matériaux ayant des températures de vulcanisation élevées.

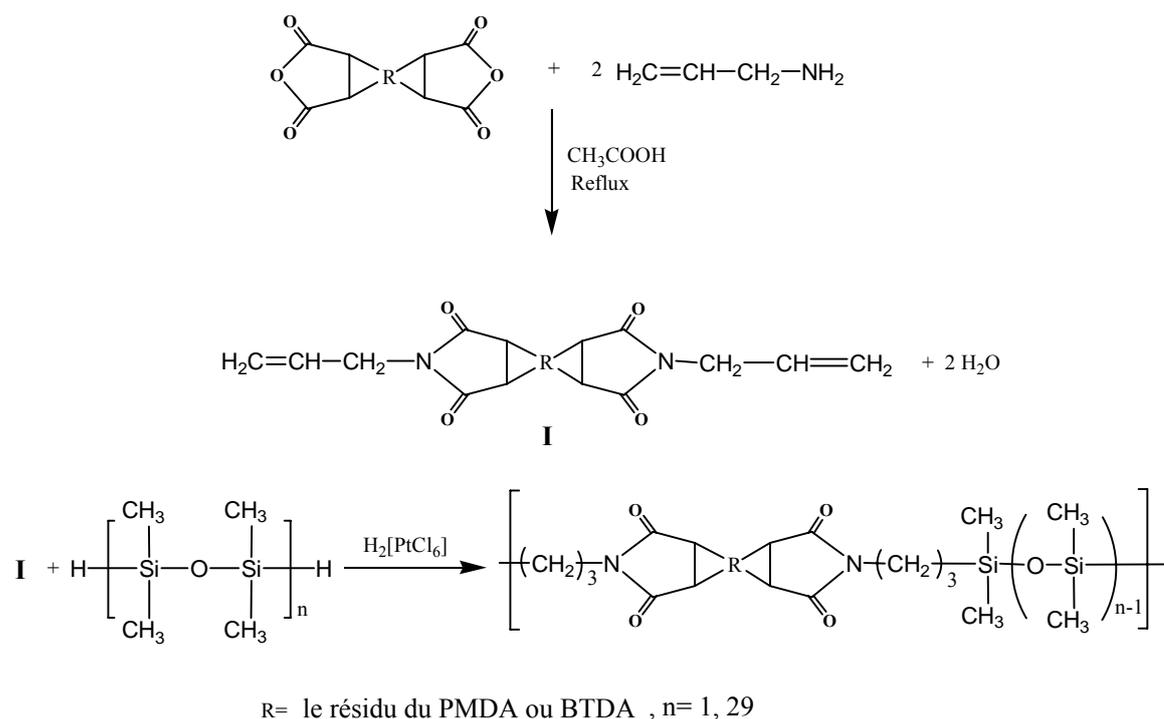


Figure 1.19 Synthèse de PSI par hydrosilylation [116]

#### 1.4 Propriétés et caractérisation des copolymères siloxane-imides

Comme il a été mentionné précédemment dans la partie synthèse des polyimides, la conversion totale de l'APA est la clé de la réussite dans la préparation d'un matériau PSI stable et de longue durée de vie. Durant cette étape de conversion, on assiste à un changement structural très important. Le suivi de ce changement et la détermination du taux de conversion, de la masse moléculaire et de sa distribution, de la température de vitrification ( $T_v$ ), de la densité et de la stabilité thermique ainsi que les propriétés mécaniques constituent les points les plus importants de l'étape de caractérisation d'un matériau copolymère PSI.

### 1.4.1 Caractérisation structurale

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), les spectroscopies RMN du proton,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ , et  $^{29}\text{Si}$  ont été utilisées dans le suivi et la compréhension des transformations chimiques lors de la formation de l'APA et de sa cyclo-déshydratation. Les groupements fonctionnels sont caractérisés conventionnellement par FTIR. Les principales bandes caractéristiques des monomères, du APA et du PSI sont regroupées dans le Tableau 1.4 [65,118,119]. Le Tableau 1.5 représente une comparaison des bandes caractéristiques de l'APA et du PSI correspondant [120].

Tableau 1.4 Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des imides, de leur intermédiaire APA et de leurs comonomères.

	<b>Bandes d'absorption (cm-1)</b>	<b>Intensité</b>	<b>Origine</b>
<b>Amines aromatiques et siloxanes</b>	3200 Deux bandes	faible	NH2 Structure symétrique. NH2 Structure asymétrique.
	1020 et 1100	Fortes	Si-O-Si [121]
	800	Forte	Si-C [122]
<b>Anhydrides</b>	1820	moyenne	C=O
	1780	forte	C=O
	720	forte	C=O
<b>Acides amiques</b>	2900-3200	moyenne	COOH et NH2
	1710	forte	C=O (COOH)
	1660 amide I	forte	C=O (CONH)
	1550 amide II	moyenne	C-NH
<b>Isoimides</b>	1795-1820	forte	Iminolactone
	1700	moyenne	Iminolactone
	921-934	Très forte	Iminolactone
<b>imides Aromatiques</b>	1780	forte	C=O allongement asym.
	1720	Très forte	C=O allongement sym.
	1380	forte	C-N allongement
	725		C=O torsion

Tableau 1.5 Comparaison des bandes d'absorption infrarouge des imides et de leur APA correspondant [120].

Structure	Bande d'absorption (cm-1)	Avant la cyclo-déshydratation	Après la cyclo-deshydratation
<b>Imide</b>			
C=O	1780	Non	Oui
C=O	1720	Non	Oui
C-N	1370	Forte	Oui
C=O	720	Non	Oui
<b>Acide polyamique</b>			
O-H (COOH)	2400-3200	Forte	Très faible
N-H (CONH)	3200-3400	Forte	Très faible
C=O (COOH)	1669	Forte	Très faible
C=O (CONH)	1640	Forte	Très faible
C-NH	1540	Forte	Très faible

L'IR n'est utilisée que semi-quantitativement dans la détermination du taux de conversion du APA à cause de sa faible sensibilité et de la convolution des pics imide et carbonyle.

La conversion de l'APA peut être aussi suivie par spectroscopie RMN du proton. En effet le pic correspondant à COOH diminue jusqu'à sa disparition en fonction de l'avancement de la cyclodéshydratation[123]. Cette diminution peut être même suivie par spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$ [124].

#### 1.4.2 Mesure des masses moléculaires, de la distribution des masses moléculaires et des groupements fonctionnels

Le contrôle des masses moléculaires, des distributions des masses moléculaires et des groupements réactifs en bouts de chaînes constituent un but très important pour la maîtrise de la polymérisation par étape. Ces paramètres affectent significativement les propriétés des polymères. En effet, deux polymères de même motif répétitif et de même masse moléculaire peuvent avoir des polydispersités différentes, ce qui peut influencer énormément leurs propriétés thermiques et mécaniques. De plus, les groupements réactifs résiduels peuvent influencer la cristallisation et participer à des réactions indésirables de réticulation ou de dégradation des polymères en présence d'humidité par exemple. Ainsi, il est nécessaire de disposer de techniques sûres pour la mesure de ces paramètres.

En principe, les masses moléculaires et leur distribution peuvent être déterminées pour des PSI solubles par plusieurs techniques notamment la viscosimétrie, l'osmométrie, la chromatographie d'exclusion stérique [116] et la diffraction de la lumière.

La mesure de viscosité des PSI est la technique la plus simple pour la mesure des masses moléculaires surtout si les constantes de la relation empirique de Mark-Houwink sont déterminées. La mesure de la viscosité intrinsèque, qui constitue une méthode empirique pour estimer les masses moléculaires, nécessite que le PSI soit soluble. Si le PSI est insoluble, on utilise son précurseur l'APA pour effectuer les mesures de viscosité. Dans ce cas il est nécessaire d'une part, d'utiliser des solvants anhydres afin d'éviter l'hydrolyse de l'APA et d'autre part d'ajouter dans les solvants des additifs tel que le sel LiBr pour empêcher la formation de polyélectrolytes. Cependant la viscosimétrie ne permet pas la détermination de la distribution des masses moléculaires et par conséquent il est nécessaire d'utiliser d'autres techniques pour mieux définir le système.

La technique la plus utilisée dans la détermination des masses moléculaires est la chromatographie d'exclusion stérique (CES). Si elle est bien calibrée, elle permet de déterminer la masse moléculaire en nombre, la masse moléculaire viscosimétrique et la masse moléculaire moyenne en masse  $\overline{M_p}$ . En plus, elle permet de déterminer le couple de constantes K et a de la relation de Mark-Houwink.

SZESZTAY et GHADIR [125] ont utilisé cette procédure pour la détermination des masses moléculaires des PSI. Cependant, les masses moléculaires déterminées par la CES conventionnelle sont différentes des masses réelles du polymère. Pour remédier à cela ARNOLD et al. [83,126] ont eu recours aux relations entre la viscosité intrinsèque et le volume de l'élution du pic sans passer par la technique de calibration standard.

KONAS et al. [122,127] ont déterminé les meilleures phases mobiles ( chloroforme, THF, NMP+0,06M LiBr, ou NMP traité sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ) pour les polyimides tout en utilisant la Calibration Universelle ( produit de la viscosité intrinsèque et la masse moléculaire) par couplage de CES avec un détecteur viscosimétrique. Cette approche donne des masses moléculaires absolues et semble être utilisable pour l'approximation des masses moléculaires des PSI.

Plus récemment, une nouvelle technique a été mise au point. Elle est basée sur la diffraction de la lumière ou diffraction de la lumière laser aux petits angles (LALLS) [128,129]. Les variantes les plus usitées actuellement font appel à la CES munie de deux

ou trois détecteurs, mesurant l'indice de réfraction (mesure de la concentration), l'angle de diffraction de la lumière laser (mesure de  $\overline{M_p}$ ) et un viscosimètre (mesure de  $[\eta]$ ).

Cette technique très intéressante nécessite seulement la connaissance du terme  $dn/dc$  (variation de l'indice de réfraction avec la concentration en polymère (mL/g)) pour la détermination du  $\overline{M_p}$  sans passer par l'étape de calibration avec les standards de polystyrène.

Malgré son utilisation dans la détermination des masses moléculaires des protéines et d'autres polymères, son utilisation pour les PSI est totalement absente dans les travaux publiés.

L'analyse des groupements fonctionnels aux bouts des chaînes par dosage expérimental ou par RMN constitue une méthode supplémentaire dans l'estimation des PSI et en particulier les oligomères siloxanes. Ceci permet de corréler les résultats obtenus des masses moléculaires par titration des groupes réactifs résiduels terminaux et les méthodes spectroscopiques avec ceux obtenus par les techniques chromatographiques.

### 1.4.3 Détermination de la composition des PSI

Le taux de PDMS incorporé dans les PSI est souvent déterminé par spectroscopie RMN. Pour les PSI solubles, on fait appel à la RMN du proton comme il est démontré dans les travaux de SUMMERS [130], ARNOLD [83] et ROGERS [107]. Ainsi, les expériences de la détermination de la composition des PSI par cette technique sont devenues une tâche de routine dans les travaux de synthèse de ces systèmes de matériaux. Parfois, ces mesures sont accompagnées d'une l'analyse élémentaire du silicium comme un appui supplémentaire dans la validité de ces mesures. Dans le cas contraire, pour les PSI réticulés insolubles on utilise la RMN du solide pour estimer leur composition.

### 1.4.4 Propriétés thermo-mécaniques des copolymères PSI

#### 1.4.4.1 Température de transition vitreuse des PSI et stabilité thermique

La température de transition vitreuse est le point de séparation entre les deux comportements vitreux rigide et élastique souple d'un matériau donné. Au-delà de cette température, les chaînes au sein du squelette du polymère acquièrent une certaine liberté dans leur mouvement. Plusieurs paramètres et en particulier les interactions intra et intermoléculaires affectent la  $T_v$ . On peut notamment citer les interactions électrostatiques et ioniques, les liaisons hydrogènes, le compactage des chaînes moléculaires au sein du

polymère et la souplesse de la chaîne macromoléculaire qui est considérée comme le paramètre le plus important influençant  $T_v$ .

Les  $T_v$  sont déterminées par l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) ou par l'analyse mécanique différentielle (DMA).

L'analyse calorimétrique différentielle, basée sur l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température, est utilisée habituellement dans la mesure des  $T_v$ . Les exothermes correspondent à des  $T_v$  et les endothermes correspondent à des températures de fusion (voir Figure 1.20).

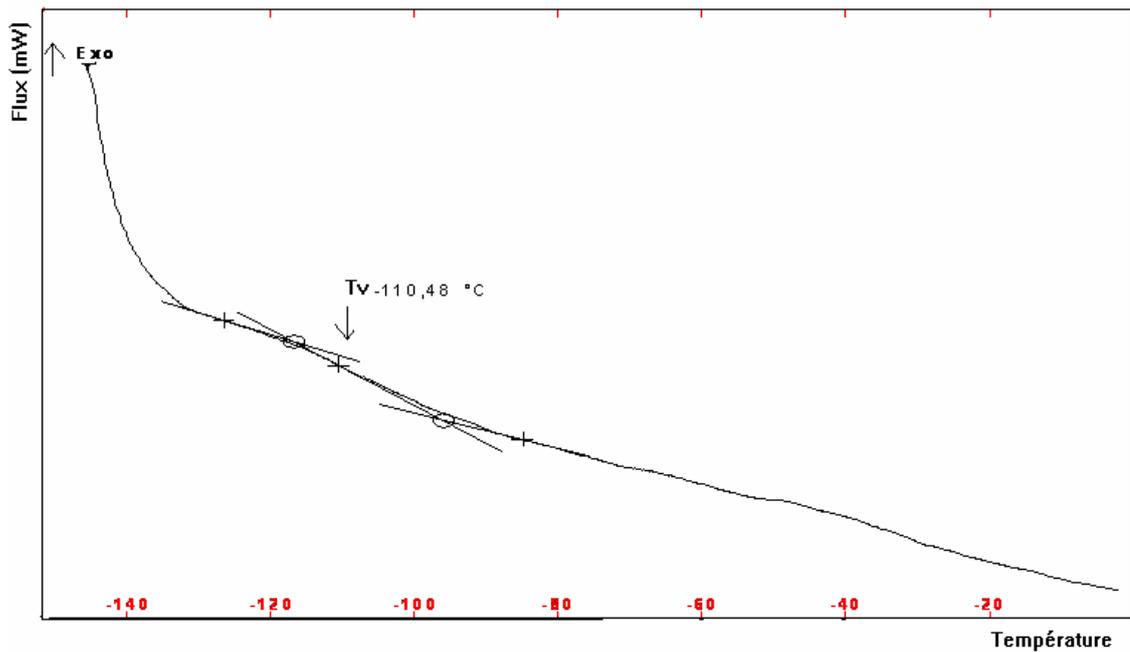


Figure 1.20 Thermogramme DSC modèle d'un polymère

Lorsque cette méthode n'est pas assez sensible, l'analyse mécanique différentielle (DMA) est utilisée. Cette dernière technique est basée sur l'évolution du module d'élasticité en fonction de la température. La température correspond à la chute brusque du module est la  $T_v$ . Elle est utilisée pour déterminer non seulement la  $T_v$ , mais aussi pour déterminer la compatibilité des blocs dans les copolymères, et pour savoir s'ils sont miscibles entre eux ou forment des phases séparées. La Figure 1.21 illustre la différence entre les deux cas.

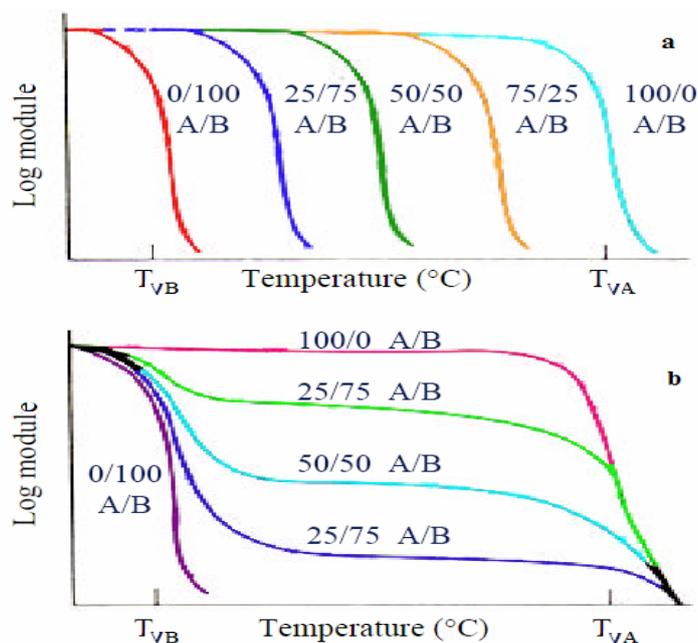


Figure 1.21 Evolution du module en fonction de la température. a) copolymères miscibles, b) copolymères à séparation de phases.

Au-delà d'une longueur minimale du bloc siloxane dans le polyimide nécessaire pour produire la séparation des phases, deux  $T_v$  (dites inférieure  $T_{vi}$  et supérieure  $T_{vs}$ ) sont observées.  $T_{vi}$ , correspondant au bloc siloxane est inférieure à  $-100^\circ\text{C}$ . Elle est souvent localisée à  $-120^\circ\text{C}$  et demeure inchangée en fonction du taux de siloxane incorporé dans le polyimide [107,131]. Tandis que  $T_{vs}$ , correspondant au bloc polyimide, connaît une diminution très importante comparée à celle de l'homopolyimide correspondant [33]. Elle peut même descendre en dessous de  $200^\circ\text{C}$  ou disparaître complètement pour des taux de siloxane supérieur à 50% [107]. Des détails supplémentaires sur cet aspect seront donnés ultérieurement dans la partie relation propriétés-structures des PSI.

#### 1.4.4.2 Stabilité thermique des copolymères PSI

La stabilité thermique des polymères est généralement étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte (azote ou argon) ou sous atmosphère oxydante (air). Cette technique permet le suivi de la perte de masse en fonction de la température sous conditions isothermes ou dynamiques.

Sous conditions dynamiques (généralement une rampe de  $10^\circ\text{C}/\text{minute}$ ), la perte de 5% de la masse totale n'est souvent observée que pour des températures supérieures à  $500^\circ\text{C}$  pour les homopolyimides entièrement aromatiques. Les groupements hydroxyles,

les protons aliphatiques ou aromatiques et d'autres fonctions thermiquement moins stables diminuent la stabilité thermique des polyimides.

Comparés aux polyimides, les PSI présentent une moindre stabilité thermique. Une perte de 5% massique est souvent constatée à des températures supérieures à 400°C, cela en fonction du taux de PDMS, de la nature des anhydrides et des amines organiques et de la masse moléculaire de l'oligomère siloxane constituant le PSI préparé.

Selon ARNOLD [83], la dégradation thermique des PSI commence au niveau des groupements N-propyl des aminodiméthylsiloxanes reliant la partie siloxane à la jonction imide. Il a mis en évidence dans ses travaux l'effet du taux de PDMS sur la stabilité thermique des PSI. De plus, il a constaté que plus le nombre de N-propyl est réduit plus la stabilité thermique des PSI est bonne. Ainsi, les oligomères siloxanes de masses moléculaires élevées donnent des PSI de stabilité thermique dans l'air meilleure que celles des oligomères de faibles masses moléculaires.

Cela a été aussi confirmé par les travaux de GHADIR [116] qui a étudié la dégradation des PSI dans l'argon et dans l'air en utilisant des chaînes siloxanes constitués d'un seul motif et de 29 motifs avec deux types d'anhydride (PMDA et BTDA) comme le montrent les résultats présentés dans le Tableau 1.6.

Tableau 1.6: Stabilité thermique des PSI. T0, T5%, T10%: températures du début de dégradation, de dégradation de 5% et de 10% du PSI ; IIA, IIB : PSI préparé à partir de PMDA et une aminosiloxane comportant 1 et 29 motifs siloxane ; IIC, IID : PSI préparés à partir de BTDA et une aminosiloxane comportant 1 et 29 motifs siloxane [116]

Echantillon	Stabilité thermique dans l'argon			Stabilité thermique dans l'air		
	T0(°C)	T5%(°C)	T10%(°C)	T0 (°C)	T5%(°C)	T10%(°C)
IIA	210	240	265	190	215	235
IIB	255	313	338	235	290	300
IIC	375	410	440	300	365	390
IID	400	445	470	328	395	425

Cependant, CHANG [36] a montré dans ses travaux sur la dégradation des PSI que ce comportement n'est visible que dans l'air ; dans l'azote, la variation de la masse moléculaire des oligomères siloxanes n'a que peu ou pas d'effet sur la stabilité thermique (cf. Tableau 1.7).

Tableau 1.7: Propriétés thermiques des PSI. PI : polyimide préparé à partir de BTDA+ODA ; PSI-276(20) : copolymère segmenté polysiloxaneimide préparé à partir du polyimide précédent auquel est incorporé un oligomère aminodiméthylsiloxane de masse molaire de 276 g/mol et contenant un taux de PDMS de 20%[36].

Polymère	N2			Air		
	T5%	Tmax	Yc	T5%	Tmax	Yc
PI	547	645	58	483	592	0
PSI-276(20)	458	550	43	422	606	5
PSI -1300( 10)	434	626	54	414	604	3
PSI-1300(20)	435	620	53	404	610	7
PSI-1300(30)	434	626	51	394	620	11
PSI-4440(20)	434	615	46	397	598	8

T5% : Température de perte de 5% de la masse initiale de l'échantillon observé en ATG.

Tmax :Température de la dégradation maximale du polymère

Yc :Taux (% massique) de cendre obtenu à 800°C

Tout en gardant la masse moléculaire de l'oligomère siloxane constante (1300g/mol), YAMADA[**Erreur ! Signet non défini.**] a étudié l'effet du taux de PDMS et de la nature de l'amine organique sur la stabilité thermique des PSI. Il a confirmé l'effet de la dégradation de la stabilité thermique en fonction du taux de PDMS. Il a aussi observé que pour des taux inférieurs à 30% en PDMS, les PSI contenant des groupements isopropyle dans l'amine organique sont moins stables que ceux contenant des groupements sulfones ou hexafluoropropyles.

#### 1.4.4.3 Propriétés mécaniques des copolymères PSI

Les propriétés mécaniques des polymères en général varient en fonction de la température, de la masse molaire et du taux de cristallinité. Les PSI sont connus pour leur structure amorphe contrairement aux homopolyimides à squelette aromatique rigide. Selon les proportions du siloxane incorporé, les PSI peuvent avoir un comportement thermoplastique ou même semblable à celui d'un élastomère pour des taux de siloxane élevés.

Les propriétés mécaniques des PSI sont déterminées soit par des essais statiques ou dynamiques. Dans le premier cas, il s'agit de la réponse en tension à température ambiante

du polymère. ARNOLD et al. [83] ont étudié le comportement mécanique des copolymères PSI à base de BTDA et DDSA. Ils ont observé une chute du module d'élasticité et une augmentation de l'allongement en fonction du taux de PDMS incorporé dans le polyimide. Le suivi du comportement viscoélastique par analyse mécanique dynamique donne souvent des résultats analogues en exploitant la variation du module et du coefficient d'amortissement en fonction de la température des PSI [107]. Ce comportement sera examiné en détail en fonction de la microstructure des PSI et du taux de siloxane incorporé dans le copolymère.

### 1.5 Relations microstructures-propriétés des PSI

Les relations structures-propriétés sont à la base du développement de matériaux performants. Trois caractéristiques fondamentales gouvernent les propriétés d'un polymère : la structure chimique, la masse moléculaire moyenne et la distribution des masses moléculaires.

La structure chimique prend en considération la composition chimique des unités de répétitions (monomères ou comonomères), la nature et la composition des groupements fonctionnels aux bouts des chaînes ou dans les branches et la présence de réticulations et de défauts de séquences dans l'architecture du polymère. La masse moléculaire moyenne décrit la longueur moyenne des chaînes constituant le polymère, tandis que la distribution des masses moléculaires du polymère décrit le degré de régularité de la taille des molécules le constituant.

Les altérations dans la structure et la taille des polyimides ou des PSI et les effets résultant sur les propriétés physiques et mécaniques ont fait l'objet d'une vaste bibliographie. Dans la section suivante, la revue bibliographique décrit les relations structures propriétés filmogènes des PSI et, en particulier, les propriétés thermomécaniques.

#### 1.5.1 Morphologie des copolymères PSI

Les propriétés thermomécaniques découlent en grande partie de la manière dont les chaînes macromoléculaires s'organisent dans la masse du copolymère. Cette organisation, nommée souvent comportement morphologique ou morphologie, dépend de la compatibilité des blocs ou des segments constituant le copolymère et, en particulier, des interactions qui existent au sein de ces segments.

A cause de la dissimilitude des propriétés thermodynamique et mécanique des deux blocs, segments imides et siloxanes, les PSI subissent souvent une séparation de phase durant l'étape de mise en œuvre ou d'application. Ce phénomène se produit en particulier dans le cas où le segment siloxane est de masse moléculaire élevée, ce qui constitue une force motrice au phénomène de séparation de phase produisant ainsi une structure constituée d'un réseau de microdomaines bien établis.

Les travaux publiés sur l'étude de la microstructure des copolymères PSI réalisés par analyse des surfaces par microscope électronique à transmission (MET) [132,133] ou par diffraction aux petits angles des rayons X (SAXS) [83] ou des neutrons (SANS) [134] révèlent tous la présence des microstructures biphasiques. Ce comportement est observé non seulement pour les films formés par évaporation de solvants où l'interaction solvant-bloc polymère joue un rôle important, mais aussi dans ceux formés à température élevée par le processus de fusion/compression dans les moules.

SPONTAK [135] a étudié par MET et SANS la périodicité de ces microstructures pour des films de PSI par évaporation de solvant. Il a déterminé la périodicité des microphases qu'il a trouvée dépendante de l'architecture du PSI et du solvant utilisé dans la préparation du film. Les dimensions de ces microphases sont comprises entre 5 et 35 nm avec une périodicité souvent de 10 et 20 nm. Ces mêmes matériaux donnent aussi des microphases équivalentes quand ils sont formés par le processus de fusion. La structure de tels échantillons, observés par MET, représentée dans la Figure 1.22, montre, suite aux différences de densité électronique entre les blocs imides et siloxane, la présence de la structure biphasique.

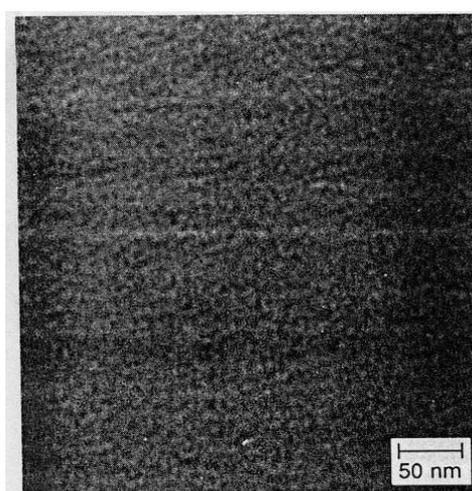


Figure 1.22 Image TEM d'un échantillon de PDMS. Les domaines sombres correspondent aux segments siloxanes et la phase claire continue correspond au polyimide, PSI contenant 37% mass. PDMS [135].

SAMSETH et al. [136] montrent que des films formés par coulée d'une solution de copolymère PSI contenant 40% de siloxane présentent une phase siloxane continue. La morphologie des échantillons de PSI de structure parfaitement alternée, préparés par Rogers rapportés par Mc GRATH [137] a été examinée par TEM en tirant profit de la différence de densité électronique entre les phases polyimides et PDMS. L'image représentée dans la Figure 1.23 montre l'effet du taux de siloxane sur la morphologie du copolymère. La présence de structure microphase fine est bien visible à 20% de siloxane de masse moléculaire de 1000g/mole. A 50% de siloxane une phase continue de siloxane est observée. Par ailleurs, YORK [138] en travaillant sur des copolymères PSI à 15% massique de siloxane a observé une morphologie de barres de siloxane dans la phase continue du polyimide quand le matériau est formé par le procédé de moulage. Par contre, s'il est formé par coulée dans du NMP, il présente une morphologie de sphères de siloxane dans la phase continue polyimide (Figure 1.24).

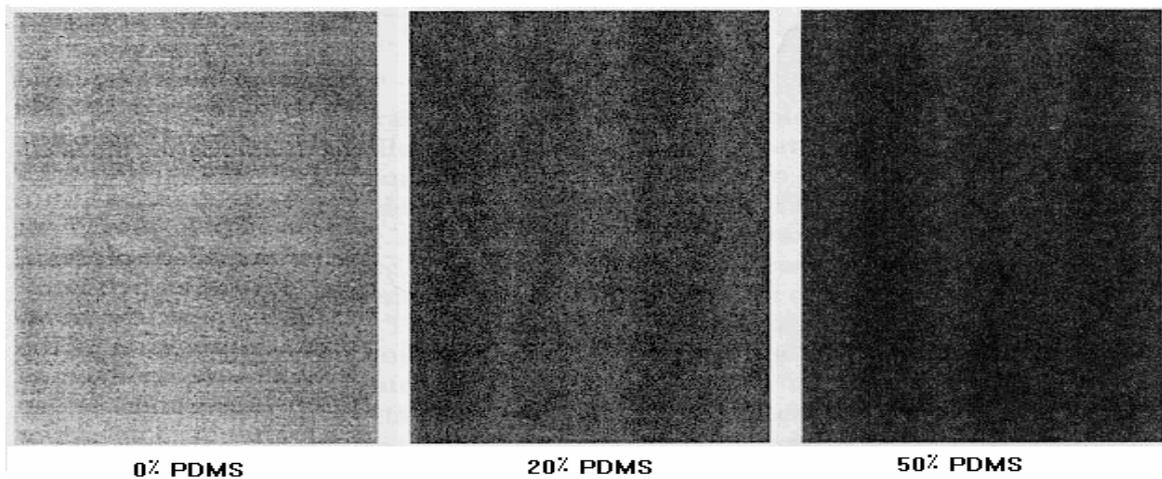


Figure 1.23 Images TEM d'un matériau PSI. Effet du taux de PDMS et de la longueur du chaînon siloxane. 20%(1K)PSX : PSI contenant 20% massique d'un siloxane ayant une masse macromoléculaire de 1000g/mol dans un polyimide à base de ODPA-Bis P[137].

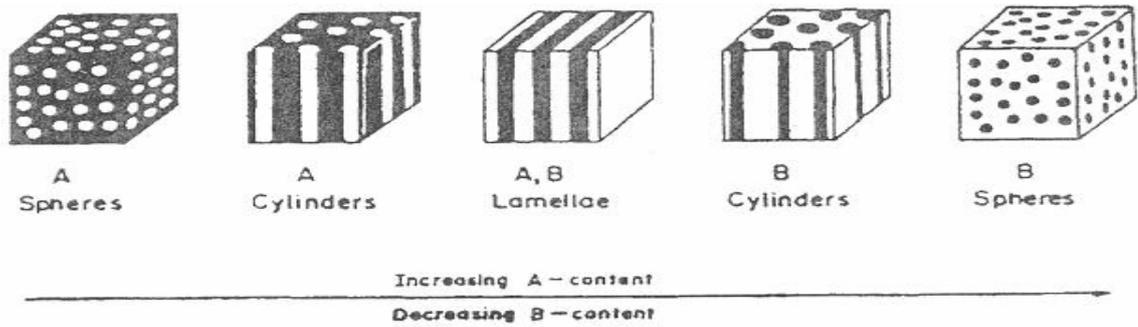


Figure 1.24 Morphologie classique de séparation de phase d'un matériau constitué de deux blocs incompatibles [22].

SARAF et al. [139] ont utilisé la diffraction aux petits angles des rayons X (SAXS) dans l'étude des échantillons de PSI commercialisés. Ils ont proposé la structure de trois phases au lieu de deux phases en introduisant une troisième phase constituée d'un mélange homogène entre les deux phases distinctes polyimide et polysiloxane.

Cette dernière technique a été aussi utilisée par ARNOLD [83] pour analyser la surface des échantillons de PSI à base de BTDA-DDS. Les résultats de cette analyse (

Tableau 1.8) montrent clairement l'effet de la faible énergie de surface des siloxanes. Le siloxane migre vers la surface en contact avec l'air ou le vide formant ainsi une surface riche en siloxane souvent voisine de 90% même à des faibles taux de siloxane de 5 à 10% dans le squelette du copolymère. Ceci est en parfait accord avec les travaux de DWIGHT [140] qui a développé l'idée que dans les matériaux à séparation de phases le segment ou le bloc possédant une faible énergie de surface migre à la surface en contact avec l'air ou le vide.

Tableau 1.8 Analyse photoélectrique à RX (XPS) des échantillons de PSI de structure désordonnée à base de BTDA-DDSA [83].

PDMS (%masse)	$\overline{Mn}$ du ODMS	Angle de prise de la mesure (°)	(%masse)PSI à la surface
5	950	15	85
5	950	90	34
10	950	15	77
10	950	90	35
10	10 000	15	87
10	10 000	90	39
20	950	15	87
20	950	90	53
40	950	15	86
40	950	90	63

Par conséquent, les copolymères PSI auront des surfaces ayant les caractéristiques d'un PDMS et les autres propriétés découlent de l'architecture et de la composition de la masse (squelette) du copolymère. Ces copolymères PSI présentent une résistance à l'oxydation par formation d'une couche de céramique à la surface lors des traitements thermiques à hautes températures. Cette résistance supplémentaire à l'oxydation par l'oxygène atomique en fait de bons retardateurs de flamme. Cette propriété de surface est mise à profit dans plusieurs usages qui seront évoqués ultérieurement.

### 1.5.2 Relations structures-propriétés thermiques des copolymères PSI

Comme il a été décrit dans les paragraphes I.4.1 et I.4.2, les propriétés thermiques essentielles des PSI, la  $T_v$  et la stabilité thermique dépendent de la nature des monomères et de l'architecture finale du copolymère préparé. ARNOLD et al. [83], en déterminant les  $T_v$  de ses échantillons PSI de structure irrégulière, trouvent des  $T_v$ s indépendantes de la méthode de synthèse. Seul le taux de PDMS possède un effet remarquable sur la chute de  $T_v$ s en fonction du pourcentage massique du siloxane comme le montre les résultats du Tableau 1.9.

Tableau 1.9 Températures supérieures de transition vitreuse de PSI à base de BTDA-DDS. Effet de la longueur de chaîne et de la technique de cyclodéshydratation de l'APA[83].

PDMS (%masse)	$\overline{Mn}$ du ODMS	Méthode de cyclodéshydratation	$[\eta]$ (dL/g)	$T_{vs}$ (°C) (par DSC)
-	-	Solide		272
-	-	Solution	1,36	265
10	900	Solide	0,62	256
10	900	Solution	0,63	251
10	2100	Solide	0,78	261
10	2100	Solution	0,73	260
10	5000	Solide	0,71	264
10	10000	Solide	0,73	266
20	900	Solide	0,78	246
20	900	Solution	0,67	240
20	5000	Solide	0,51	262
40	900	Solide	0,55	225
40	900	Solution	0,58	218

Par contre la nature de l'anhydride et de l'amine organique entraîne un effet non négligeable. Les résultats mentionnés dans le Tableau 1.10 montrent cet effet pour un

chaînon siloxane de 800g/mol. Plus l'anhydride/amine est souple plus  $T_{vs}$  est basse, ainsi on passe de 270°C pour 6FDA-DDS à 231 pour 6FDA-BisP-10% PSX.

FURUKAWA[131] observe aussi le même comportement dans ces échantillons PSI de structure désordonnée quel que soit la nature de l'amine organique (voir Tableau 1.11). Il constate aussi que les  $T_{vs}$  augmentent en fonction de la longueur du chaînon siloxane suite au phénomène de séparation de phase.

Tableau 1.10 Effet de la nature de l'anhydride ou de l'amine organiques sur la température de transition vitreuse des PSI [83].

Structure du polyimide	Méthode de cyclodéshydratation	$[\eta]$ (dL/g)	$T_v$ (°C) (DSC)
BTDA-DDS	Solution	1,36	265
BTDA-DDS-10% ODMS 800	Solution	1,88	251
BTDA-Bis P	Solution	0,72	264
BTDA-Bis P-10% ODMS 800	solide	0,60	241
6FDA-DDS	Solution	0,60	270
6FDA-Bis P	Solution	0,50	267
6FDA-Bis P-10% ODMS 800	Solution	0,79	232

Tableau 1.11 Températures de transition vitreuse des PSI fonction de la longueur du chaînon siloxane [131].

Longueur du chaînon siloxane	Températures de transition vitreuse (°C)	
	$T_{vi}$	$T_{vs}$
-	Non déterminée	242
MDMS(n= 1)	Non déterminée	191
ODMS-750(n=8)	-118	216
ODMS -944(n=11)	-122	220
ODMS -1300 (n=15)	-123	231
ODMS -2560 (n=32)	-124	237
ODMS -4000 (n=45)	-125	240

Rogers et al. [107] trouvent ce comportement dans leurs échantillons PSI parfaitement alternés. En effet, en fonction de la longueur du chaînon siloxane incorporé dans le polyimide, pour la même longueur du segment polyimide  $T_{vs}$  augmente. Il

explique cela par la morphologie des copolymères PSI. Il présume que plus le chaînon siloxane est grand, plus la séparation de phase est accentuée, ce qui fait que  $T_{vs}$  augmente comme l'illustrent les résultats du Tableau 1.12. Cela confirme les résultats trouvés par Arnold pour des PSI de structure irrégulière dans le Tableau 1.9.

Tableau 1.12 Températures de transition vitreuse des PSI parfaitement alternés[107].

Polymère	ODMS $\overline{Mn}$ (kg/mol)	(%mass) PDMS (par 'H-RMN)	$T_{vs}$ par DSC (°C)	$T_{vs}$ par DMA (°C)	$T_{vi}$ par DMA (°C)
ODPA-Bis P-2APm 4,1		0	216	-	-
ODPA-Bis P 4,1	1,09	21	190	203	-123
ODPA-Bis P 4,1	2,55	37	203	212	-127
ODPA-Bis P 4,1	4,5	52	-	195	-122
ODPA-Bis P-2APm 11,0	-	0	241	-	-
ODPA-Bis P 11,0	1,09	9	233	248	-109
ODPA-Bis P 11,0	2,55	18	238	249	-131
ODPA-Bis P 11,0	4,5	28	242	253	-126
ODPA-Bis P-PA 40,0	-	-	267	-	-

La stabilité thermique des copolymères PSI varie aussi en fonction du taux de PDMS, de la longueur du chaînon siloxane et de la nature du bloc polyimide. Comme il est mentionné dans I.4.4.2, Arnold a déterminé l'effet du taux de siloxane sur la stabilité thermique de ses échantillons PSI. La Figure 1.25 met clairement en évidence cet effet pour un oligomère siloxane de  $M_n$  égal à 950g/mol. Plus le taux de PDMS est élevé moins la stabilité thermique du PSI est bonne. La Figure 1.26 montre l'effet de la longueur du chaînon siloxane sur la stabilité thermique des PSI. En effet, comme il est mentionné auparavant, plus le nombre de groupement alkyle dans l'amine siloxane est réduit plus la stabilité du PSI est bonne.

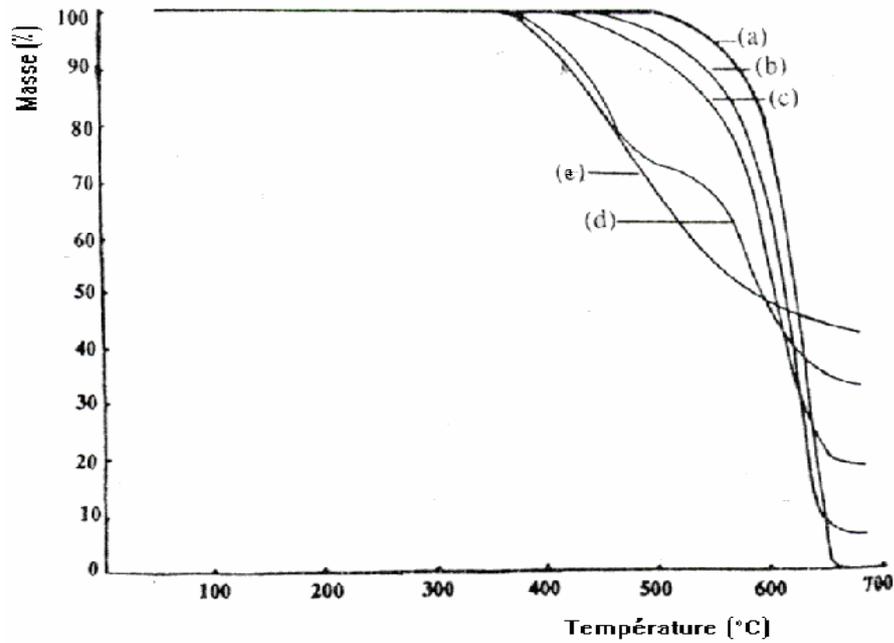


Figure 1.25 Thermogrammes des PSI à base de BTDA-DDS. a) 0% ; b)10% ; c)20%, d)40% et e)60% siloxane de Mn= 950g/mol[83]

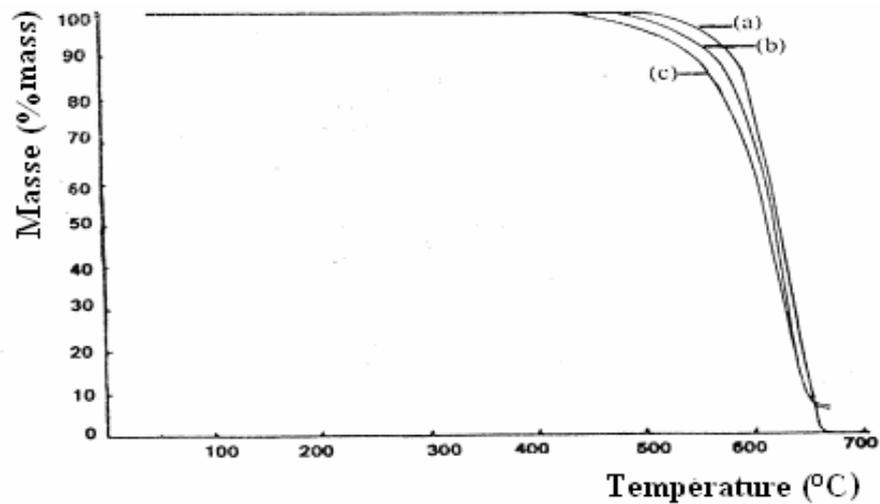


Figure 1.26 Effet de la masse moléculaire du chaînon siloxane sur la stabilité thermique d'une série de PSI à base de BTDA-DDS avec 10% siloxane. a)0 ; b) 10000g/mol ; c) 950g/mol. [83]

ROGERS [107] trouve un effet similaire du taux de siloxane sur la stabilité thermique de ses échantillons PSI de structure parfaitement alternée (Tableau 1.13). Les résultats mentionnés dans ce tableau montre aussi l'effet de la taille du bloc polyimide sur la stabilité thermique. En effet, plus le bloc polyimide est grand meilleure est la stabilité thermique. Ceci est en accord avec les résultats de la stabilité thermique d'échantillons de

copolymères PSI de structure désordonnée étudiés précédemment par CHANG et al. [36] dans le Tableau 1.7 et représentés dans la Figure 1.27.

Tableau 1.13 Stabilité thermique des PSI de structure parfaitement alternée [107].

PSI et leur $\overline{Mn}$ (kg/mol)]	$\overline{Mn}$ du ODMS (kg/mol)	PDMS (%masse)	T5% (°C)	Taux de cendre à 700°C (%masse)
ODPA-Bis P-PA 40000	-	-	550	9
ODPA-Bis P 4,1	1,09	21	461	16
ODPA-Bis P 4,1	2,55	37	467	37
ODPA-Bis P 4,1	4,5	52	428	11
ODPA-Bis P 11,0	1,09	9	499	11
ODPA-Bis P 11,0	2,55	18	491	20
ODPA-Bis P 11,0	4,5	28	441	20

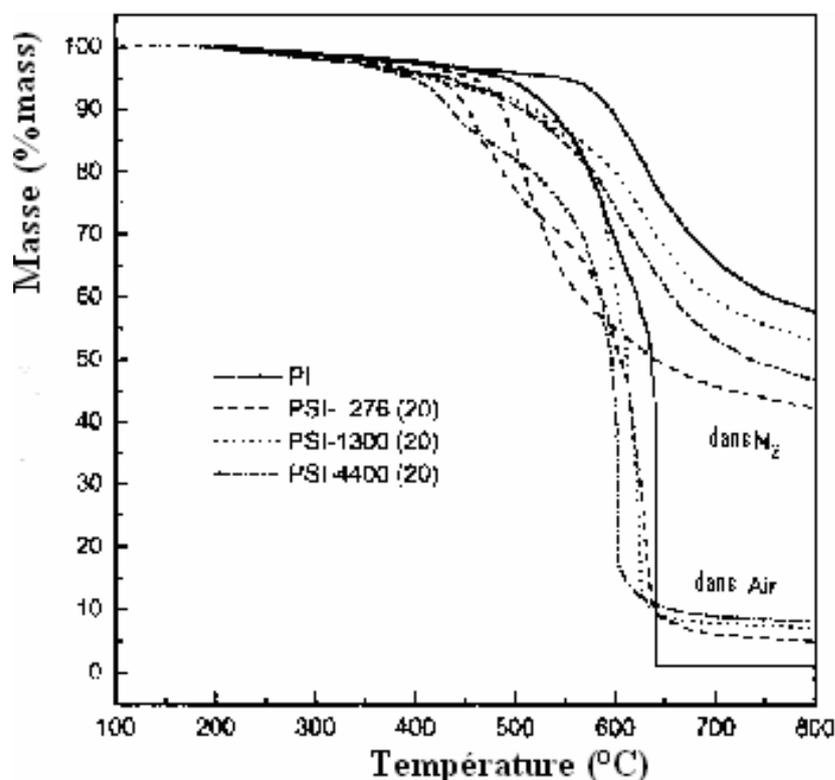


Figure 1.27 Thermogrammes des échantillons PSI dans l'azote et dans l'air ; vitesse de chauffage 10°C/mn ; PI : polyimide à base de BTDA-ODA ; PSI-276(20) : copolymère segmenté polysiloxaneimide préparé à partir du polyimide précédent auquel est incorporé un oligomère aminodiméthylsiloxane de masse moléculaire de 276 g/mol et contenant un taux de PDMS de 20% [36].

### 1.5.3 Relations structures-propriétés mécaniques des copolymères PSI

Les propriétés mécaniques des PSI –comme les propriétés thermiques- sont fonction du taux de siloxane incorporé dans le polyimide, de la masse moléculaire du bloc siloxane et de l'architecture chimique induite par la présence simultanée des segments siloxane et imide. Arnold et al.[83] ont étudié la relation structure-propriétés mécaniques d'une série de copolymère à bloc PSI de structure désordonnée - préparée à partir d'un oligomère siloxane de masse moléculaire de 950g/mole incorporé dans un polyimide à base de BTDA-DDS- en suivant le comportement *contrainte-allongement* illustré dans la Figure 1.28. Ainsi, ils ont constaté qu'à des taux de siloxane inférieurs à 20% en masse le module d'Young demeure constant et est comparable à celui d'un homopolyimide ; par contre la contrainte à la rupture diminue en fonction du taux de siloxane et atteint la moitié de celle de l'homopolyimide. Pour des taux de siloxane supérieur à 50% en masse, ces PSI se comportent comme des thermoplastiques, puis comme des élastomères siloxanes. Au delà de 70% les changements de comportement sont interprétés en se basant sur le changement de la morphologie des PSI en fonction du taux de siloxane où la phase continue détermine le comportement du PSI. Ainsi, pour des taux de siloxane inférieur à 20% le polyimide constitue la phase continue alors que pour des taux élevés de siloxane c'est le polydimethylsiloxane qui constitue la phase continue.

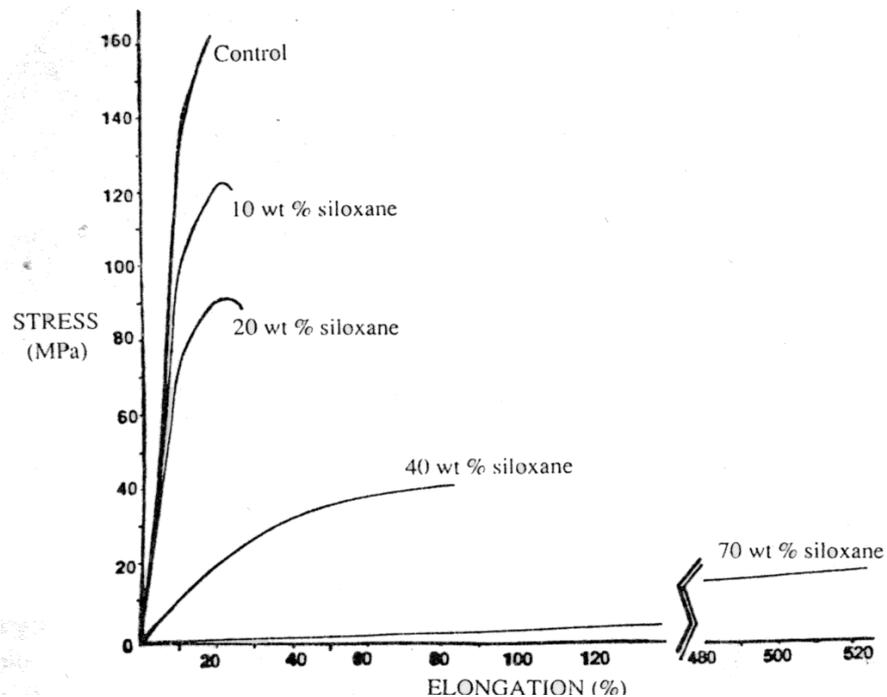


Figure 1.28 Relation contrainte-allongement des PSI en fonction du taux de siloxane [83].

FURUKAWA et al. [131], ont aussi étudié les relations structure-propriétés mécaniques en déterminant l'évolution du module d'Young et de l'allongement à la rupture pour des taux de siloxane inférieurs à 40% de trois types de copolymère à blocs. Leurs matériaux de structure irrégulière à base de BTDA, de diamino-siloxane de masse moléculaire de 1300g/mol et de trois types d'amine organique souple contenant des liaisons éther (BAPP, BAPS et BAPF). Ces trois types de matériaux montrent une diminution linéaire du module en fonction du taux de siloxane pour les ( Figure 1.29 a). Cependant, la relation allongement-taux de siloxane n'est pas linéaire (Figure 1.29 b). Ces résultats confirment ceux trouvés par ROGERS et al. [107] sur des copolymères à bloc PSI de structure ordonnée (blocs polyimide et siloxane parfaitement alternés).

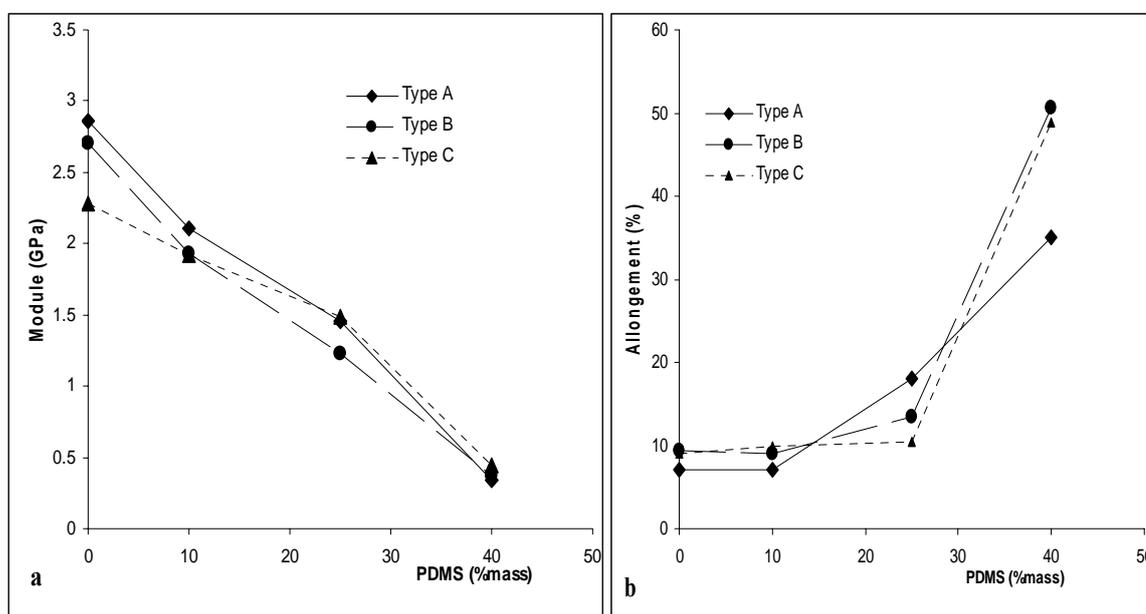


Figure 1.29 Propriétés mécaniques des PSI en fonction du taux de PDMS [131]; a) évolution du module, b) évolution de l'allongement

#### 1.5.4 Caractéristiques remarquables des copolyimides fluorés

La Figure 1.30 représente les principaux monomères fluorés utilisés dans la synthèse des polyimides linéaires amorphes. Le 6FDA est disponible commercialement et utilisé à grande échelle dans la synthèse des polyimides amorphes [141].

En général, les polyimides contenant le 6FDA montrent un caractère amorphe avec une excellente solubilité dans les solvants polaires et des T<sub>v</sub>s relativement basses comparées à celles des polyimides rigides ou des copolyimides rigides à deux phases [142].

Ceci a été attribué aux groupes hexafluoropropylidène (6F) qui assurent la flexibilité et empêchent le compactage des chaînes polyimide [143]. Les travaux menés par MATSUURA et al. [144] ont permis de mettre en évidence les avantages qu'apporte la substitution du PMDA par le 6FDA dans les systèmes polyimides i.e : une solubilité, une constante diélectrique, un indice de réfraction et une absorption d'eau. HOUGHAM et al. [145] ont mené des travaux sur une série d'homopolyimides à base de 6FDA des amines fluorées et non fluorées. Ils ont observé une tendance à la diminution du constante diélectrique en fonction du taux de fluor dans le polymère. Ils ont attribué cela à une plus faible absorption d'eau découlant du caractère hydrophobe apporté par le fluor. Les propriétés de perméation gazeuse des polyimides contenant le 6FDA seront détaillées plus loin. Les caractéristiques prometteuses de ces composés, nous permettent d'envisager leurs combinaisons avec les siloxanes dans de nouveaux systèmes PSI. Cette voie est l'un des objectifs de ce travail.

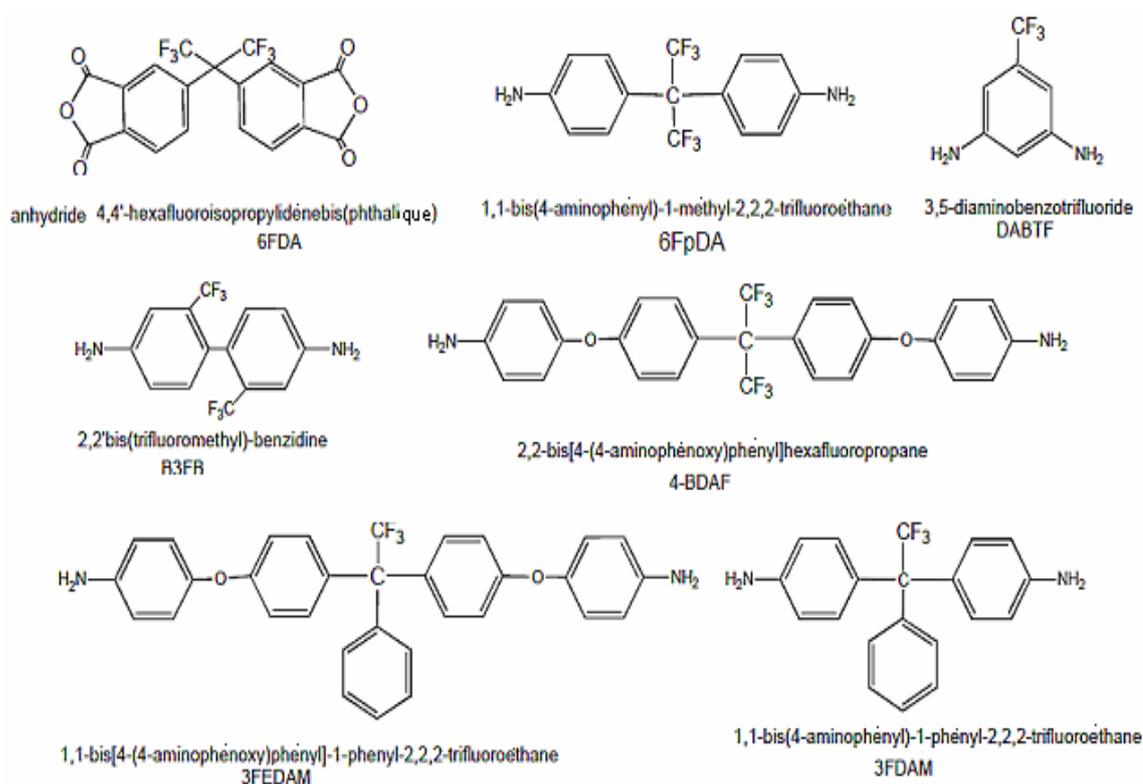


Figure 1.30 Monomères fluorés utilisés dans la synthèse des polyimides linéaires amorphes.

### 1.6 Utilisations et applications des PSI :

Les polyimides commercialisés depuis plus de 25 ans, apparaissent souvent comme des nouveaux matériaux à cause de leur performance et leur utilisation dans des technologies de pointe qui leur assure une part très importante dans le domaine de la

recherche et du développement. En effet, ces matériaux forment un groupe très intéressant de polymères incroyablement résistants mécaniquement, chimiquement et également thermiquement. Leur résistance est si grande que ces matériaux remplacent souvent le verre et des métaux comme l'acier dans des applications industrielles très exigeantes.

L'étendue de la disponibilité de ces matériaux sous diverses formes permet leur utilisation sous forme de fibres, de films, de poudres pour moulage, de colles et d'adhésifs, de revêtement et enduits et de composites dans une gamme d'applications allant de l'aérospatiale aux petits composants dans la microélectronique.

- Electronique

Du fait de la miniaturisation des pièces dans le domaine de l'électronique la demande de composants, notamment les films diélectriques et les couches de passivation s'accroissent. Les polymères sont devenus les premiers candidats pour remplir cette tâche d'isolation et d'assemblage des puces électroniques. En effet, ces matériaux offrent des avantages, tels que la faible interférence dans la transmission des signaux et la possibilité d'avoir de hautes densités de câblage dans les connections des puces.

Les polyimides sont devenus les leaders de la classe des polymères utilisés dans les applications électroniques. Les polyimides aromatiques rigides et semi-rigides ont prouvé qu'ils sont les plus adaptés pour telles applications en remplissant la majorité des exigences requises mentionnées dans le Tableau 1.14.

Tableau 1.14 Propriétés requises des polymères pour leur utilisation dans la microélectronique

Propriétés du Polymère	
T5% élevées (>350°C)	Constante diélectrique faible (<3)
	Mise en œuvre facile à partir des solutions
Bonnes propriétés mécaniques, grand module D'Young et faible élongation (10%)	Bonne adhésion aux substrats
Faible constante de dilatation thermique ( $5-9 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ )	Faible absorption d'eau

Les polyimides fluorés sont les plus utilisés en raison de leurs faibles constantes diélectriques, de leur mise en œuvre facile et de leur faible caractère hygroscopique. Cependant, ces matériaux possèdent des coefficients de dilatation thermique (CET) (CET :  $25-40 \cdot 10^{-6} \text{ m}/^{\circ}\text{C}$ ) nettement supérieurs aux métaux (CET :  $6-25 \cdot 10^{-6} \text{ m}/^{\circ}\text{C}$ ) et aux céramiques (CET :  $2-3 \cdot 10^{-6} \text{ m}/^{\circ}\text{C}$ ) utilisés dans la fabrication des puces. Cette différence

du CET provoque une contrainte résiduelle entre les différentes couches des puces et donne naissance au phénomène de décollement des couches et de rupture des films diélectriques lors des traitements thermiques. Les travaux menés à IBM par HEDRICK et al. [100] ont permis d'éliminer complètement cet inconvénient par l'utilisation des matériaux à séparation de phases en incorporant le siloxane dans les polyimides. L'utilisation de siloxane de  $\overline{Mn}$  égale à 500g/mol à des taux de 20% dans un système PSI à base de PMDA-ODA élimine totalement la contrainte résiduelle après un traitement thermique à 350°C. ARNOLD [83] dans ses travaux, a mis en évidence l'effet bénéfique sur la constante diélectrique de la présence des groupements fluorés et du siloxane dans les systèmes polyimides comme l'illustre les résultats présentés dans le tableau I.15.

Tableau 1.15 Influence de la structure des homopolyimides et des PSI sur le comportement diélectrique [83]

Système Polyimide	Constante diélectrique <sup>b</sup>
PMDA-ODA <sup>a</sup> (Kapton,T ambiante)	3,32
PMDA-ODA <sup>a</sup> (sec)	3,24
PMDA-Bis P <sup>a</sup>	2,70
PMDA(50 mol%)/6FDA(50 mol%)-Bis P <sup>a</sup>	2,62
BTDA-DDSa	3,17
BTDA-DDS-10% PSX 800	3,09
BTDA-Bis P <sup>a</sup>	2,77
BTDA-Bis A	3,10
6FDA-DDS <sup>a</sup>	2,87
6FDA-Bis P	2,62
6FDA-Bis P-10% PSX 800	2,61
6FDA-Bis P-10% PSX 800 <sup>a</sup>	2,54

a) cyclodéshydratation thermique sous forme solide

b) constant diélectrique à 15 Ghz

Les polyimides totalement cyclisés et possédant une mise en œuvre facile (solubles dans les solvants usuels) sont utilisés comme guides dans l'optoélectronique. La transmission des ondes optiques dans ce type de matériaux PSI thermiquement très stables se fait avec une perte négligeable des ondes optiques.

- Aérospatial

L'industrie aérospatiale constitue un domaine où la demande de nouveaux matériaux est toujours croissante. Cette demande a été satisfaite en partie par les matériaux polyimides modifiés de telle façon à faciliter leur mise en œuvre tout en gardant la majorité de leurs caractéristiques essentielles connues.

Une vingtaine de brevets ont été déposés entre 1973 et 1993 concernant l'utilisation des systèmes PSI dans le domaine électronique-aérospatial [137].

- Membrane dans la séparation des gaz

Les homopolyimides, les copolyimides et les siloxanes sont actuellement largement utilisés dans la séparation des gaz, mais il n'y a pas d'application à l'échelle industrielle des PSI. Cependant des études ont été faites dans ce sens par plusieurs auteurs ; ces résultats sont rapportés dans le chapitre IV.

- Autres domaines d'application

Les PSI sont aussi utilisés dans quelques applications de la vie courante. Ils sont utilisés pour les renforts et les châssis dans certaines voitures, ainsi que pour certaines parties situées sous le capot car ils supportent la chaleur intense, les lubrifiants corrosifs, les carburants et les liquides de refroidissement que nécessite le bon fonctionnement d'une voiture. Ils sont aussi utilisés dans la construction de nombreux appareils électroménagers, ainsi que pour les plats de cuisson pour micro-onde et pour les emballages de nourriture à cause de leur stabilité thermique, leur résistance aux huiles, aux graisses, aux corps gras et leur transparence aux radiations micro-onde. Ils peuvent aussi être utilisés pour les fibres de vêtement de protection, les composites et les colles.

## 1.7 Conclusion

Cette revue bibliographique a permis de faire le point sur les difficultés et les paramètres qu'il faut prendre en considération, en particulier les conditions de la réaction de formation de l'APA, pour réussir la synthèse d'un PSI de grande masse molaire destiné à produire un matériau filmogène. Elle montre aussi le rôle important du choix du solvant qui n'est pas seulement un moyen de mettre en contact les réactifs mais aussi un agent tenant une part importante dans la formation et la stabilité de l'APA. Le rôle de la réactivité des anhydrides et des amines dépendant de  $E_a$  et  $pK_a$  a aussi été souligné.

Par ailleurs, les nombreuses combinaisons de monomères non encore étudiées peuvent constituer une possibilité réelle de préparer de nouveaux matériaux avec de nouvelles propriétés. L'accès aux relations structure-propriétés des nouvelles familles de polymères constitue un fort potentiel d'application dans les domaines des technologies de pointe. Ceci est à la base de la stimulation continue des recherches fondamentales et finalisées dans ce domaine.

## CHAPITRE 2

### PHENOMENE DE TRANSPORT DANS LES FILMS POLYMERES DENSES

#### 2.1 Introduction

Le transport des petites molécules est assuré par une force motrice correspondant à un gradient de potentiel entre les deux phases amont et aval séparées par la membrane. Ce processus tend à égaliser la différence de potentiel chimique entre les deux phases.

Dans l'industrie, la séparation fait face à des flux d'alimentation de nature, de composition et de pressions diverses. Cette diversité impose d'agir sur les trois domaines mentionnés dans la Figure 2.1 qui doivent être bien intégrés entre eux pour produire un procédé commercialement viable.

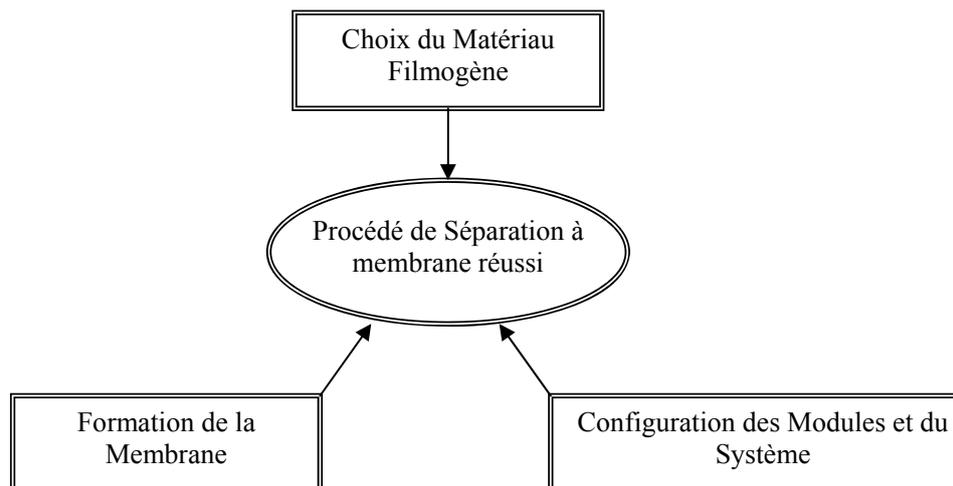


Figure 2.1 Issues critiques contrôlant le succès d'un procédé de séparation à membrane

Avant son utilisation dans la séparation des gaz, la technologie des membranes a été utilisée avec succès dans la séparation liquide-solide (filtration, microfiltration) puis, liquide-liquide (osmose inverse) durant plusieurs années. Les connaissances gagnées durant cette période ont été par la suite transmises graduellement dans les systèmes de séparation des gaz par membranes. Le succès du transfert est venu aussi du développement réalisé dans la synthèse des matériaux polymères ayant un large choix de propriétés thermomécaniques et de capacité de séparation. Cette disponibilité de matériaux polymères

et la simplicité du procédé ont entraîné une évolution rapide des recherches à l'échelle du laboratoire aux applications industrielles.

Durant les trois dernières décennies, les membranes sont entrées dans des domaines qui étaient précédemment dominés par les méthodes de séparation traditionnelles telles que la distillation cryogénique, l'absorption et l'adsorption. Dans plusieurs cas où les procédés de séparation par membrane n'ont pas pris le dessus sur ces trois technologies de séparation, des procédés hybrides basés sur un procédé de séparation à membrane combiné avec un ou plusieurs procédés conventionnels commencent à être acceptés comme une alternative attractive [146,147]. L'étude et la compréhension des limites entre les méthodes traditionnelles et les procédés à membranes assurent le développement continu de ces derniers procédés. Ce développement, après avoir bien établi la perméation gazeuse comme une nouvelle opération unitaire dans les procédés chimiques, continue pour les introduire dans des domaines d'activité entièrement nouveaux tels que les piles à combustibles ou la dépollution.

Cette évolution suppose la poursuite de l'amélioration des propriétés de séparation des matériaux et de méthodes de préparation des membranes. Ce thème interdisciplinaire par nature comprend :

- l'application de la chimie dans le contrôle de la relation structure-propriété pour produire de nouveaux matériaux filmogènes faciles de mise en œuvre et dotés de bonnes propriétés de perméation,
- l'utilisation de la thermodynamique, de la cinétique du transfert de matière, et de la physico-chimie des surfaces afin de contrôler la morphologie et la formation de membranes asymétriques ou composites,
- la maîtrise et le transfert au niveau industriel des méthodes de production des membranes.

L'objectif de cette revue bibliographique est de présenter le phénomène de transport dans les membranes polymères denses basées sur une différence de force motrice (Tableau 2.1) correspondant aux trois types de séparation illustrés dans la Figure 2.2. Les travaux les plus significatifs réalisés sur la compréhension des relations structure-propriétés des systèmes PSI pour la séparation de mélanges par perméation de gaz, des vapeurs, et des liquides sont présentés.

Tableau 2.1 Procédés de séparation par membranes denses

Nom du procédé	Force motrice appliquée	Etat de la charge	Etat du perméat	Application du procédé
Pervaporation	Graduant de potentiel chimique	liquide	Vapeur	Séparation des mélanges liquides
Perméation de vapeur		Mélange vapeur+gaz		
Perméation Gazeuse		Gaz	Gaz	Séparation des mélanges gazeux

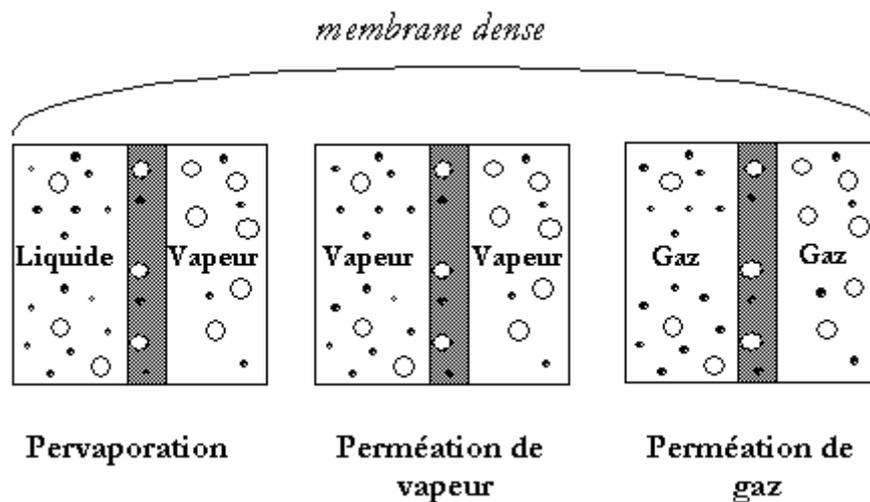


Figure 2.2 Principe de procédés de séparation par membrane dense et état des phases.

## 2.2 Historique

Un mélange donné peut être séparé en ses composants par perméation sélective à travers des membranes ou des films de composition et de structures diverses. GRAHAM [148,149] fut le premier qui a démontré la possibilité de réaliser cette tâche par des membranes microporeuses ou denses en 1850. Depuis cette période jusqu' au début des années 1940, aucune utilisation commerciale de la séparation des gaz n'a vu le jour. Il a fallu attendre le début des années 1940 pour exploiter la loi de diffusion de Graham dans la séparation des isotopes d'uranium par diffusion gazeuse à travers des membranes métalliques dans le projet de Manhattan. Cette utilisation unique et tenue secrète ne donna naissance à aucune autre application de ce type de procédé.

Entre 1940 et 1950, BARRER [150], VAN AMERONGEN [151] et STERN [152] ont développé les éléments de la science moderne des membranes notamment la théorie de la séparation des gaz : le modèle solution-diffusion et les techniques de mesure des paramètres de perméation gazeuse. Malgré le développement important des connaissances sur les relations structure-propriétés en perméation gazeuse, les membranes restaient chères et peu fiables. La découverte essentielle qui a permis la séparation membranaire de devenir un procédé industriel est la mise au point de la méthode de fabrication des membranes asymétriques à grand flux par LOEB-SOURIRAJAN[153,154]. Ainsi, il a fallu attendre la fin des années 1970 pour que les procédés membranaires deviennent industriellement compétitifs comparativement aux procédés conventionnels. La première utilisation industrielle de la séparation des gaz par membrane est apparu en 1977. MONSANTO Co.[155] installa la première unité à base de membranes polymères pour la séparation de l'hydrogène à partir des gaz industriels. Durant les années 1980, la science et la technologie des membranes connurent un développement important sur tous ses aspects : raffinement des techniques de synthèse et de formation des membranes polymères, configuration et application. Ainsi, des modules plus performants plans, tubulaires et spiralés ont été utilisés dans le traitement des eaux et le fractionnement des liquides. Des modules en fibres creuses, développés par des société telles que GKSS, MTR, DOW, Ube et autres ont été utilisés à grande échelle dans la perméation de vapeur pour la récupération des composés organiques volatils et dans la séparation gazeuse notamment dans la production du:

- N<sub>2</sub> enrichi à partir de l'air,
- O<sub>2</sub> à faible taux d'enrichissement à partir de l'air,
- H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> à partir des hydrocarbures,
- He,
- gaz naturel et de l'air déshydraté.

La Figure 2.3 résume les étapes importantes dans le développement des procédés de séparation à base de membranes denses.

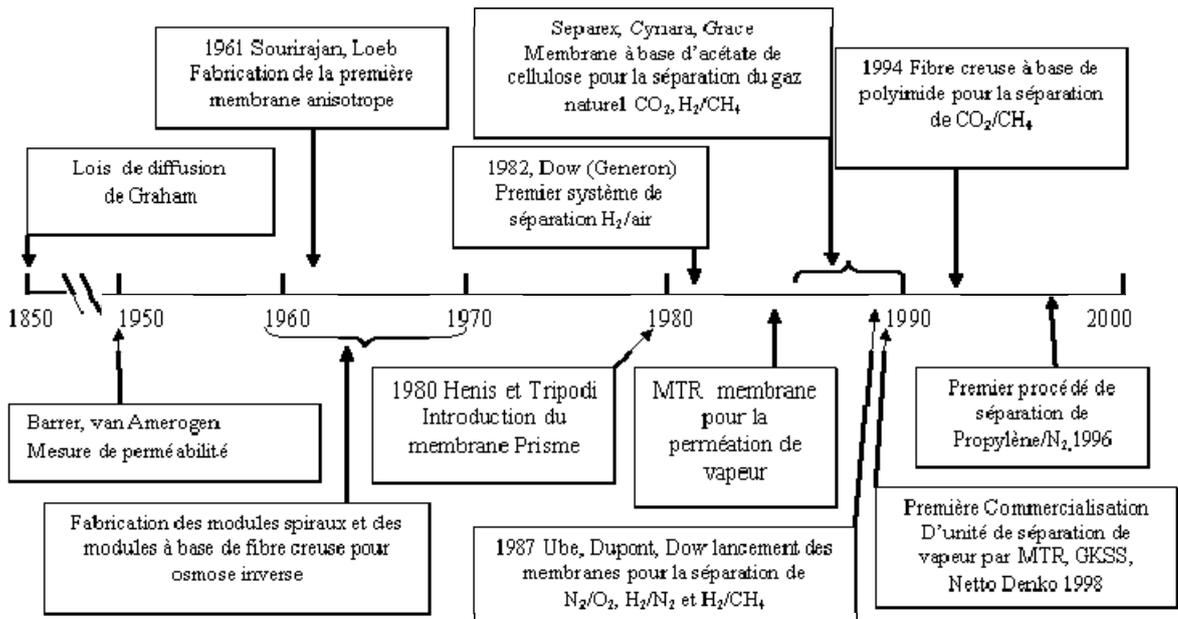


Figure 2.3 Etapes importantes du développement de la séparation par membranes denses polymériques [156].

### 2.3 Transport des gaz et des vapeurs

Les membranes poreuses et denses peuvent être utilisées comme barrières perméatives dans la séparation des mélanges gazeux ou liquide. La Figure 2.4 illustre les différents types de mécanismes de transport des gaz dans ces barrières.

Dans les pores relativement larges de l'ordre de 0,1 à 10 $\mu$ m, la perméation des gaz se fait par un flux convectif et par conséquent, la séparation des mélanges gazeux devient impossible dans ce cas. Pour des pores inférieurs à 0,1 $\mu$ m où le diamètre des pores est de l'ordre ou inférieur au libre parcours moyen des molécules gazeuses, le transport se fait par diffusion de Knudsen et le flux du gaz est régi par la loi de diffusion de Graham. Si les pores sont très petits de l'ordre de 5 à 20nm, le mélange gazeux est séparé par tamis moléculaire. Ce dernier type de membranes n'a été utilisé dans aucune application industrielle malgré les sélectivités importantes des unités préparées aux laboratoires.

Bien que les membranes microporeuses en particulier celles opérant comme tamis moléculaires continue d'être le centre d'intérêt de nombreuses recherches[157,158], aucune application industrielle de ce type de membrane n'a eu lieu en raison de leur fragilité. Seules les membranes denses sont utilisées dans les unités industrielles commercialisées pour la séparation des mélanges gazeux. Ainsi, la section suivante contient une brève description de la diffusion gazeuse dans les films poreux suivie par une autre détaillée pour les films denses au-dessus et au-dessous de leur  $T_v$  et enfin une revue sur la contribution et l'utilisation probables des PSI dans ce domaine.

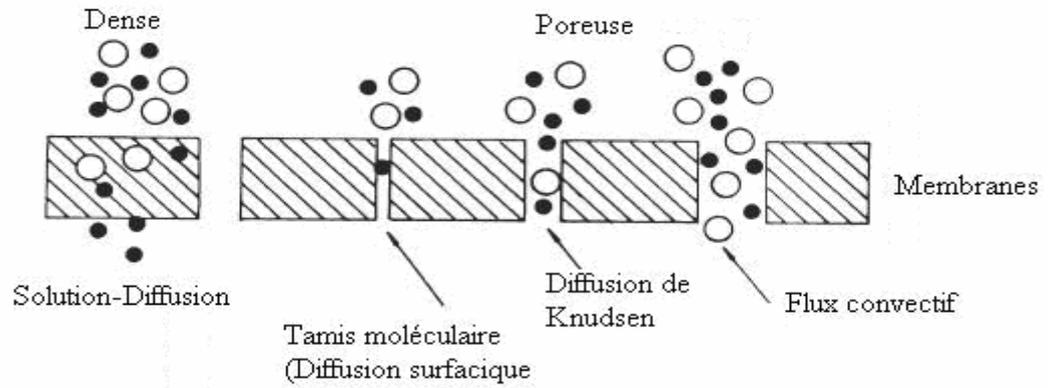


Figure 2.4 Mécanismes de perméation des gaz à travers les membranes séparatrices poreuses et denses.

### 2.3.1 Transport des gaz dans les membranes poreuses :

En fonction du rapport du rayon des pores ( $r$ ) et le libre parcours moyen ( $\lambda_p$ ) du gaz pénétrant, le transport des gaz dans les milieux poreux est considéré comme une compétition entre le flux de Knudsen et le flux de Poiseuille ( cf. Figure 2.5). Le flux de Poiseuille est dominant quand le rapport  $r/\lambda_p$  est supérieur à 5 [159]. Dans ce cas, il y a plus d'interaction des molécules des gaz entre elles qu'avec les parois des pores. C'est le cas des solutions concentrées où les flux de deux ou plusieurs gaz sont couplées entres eux.

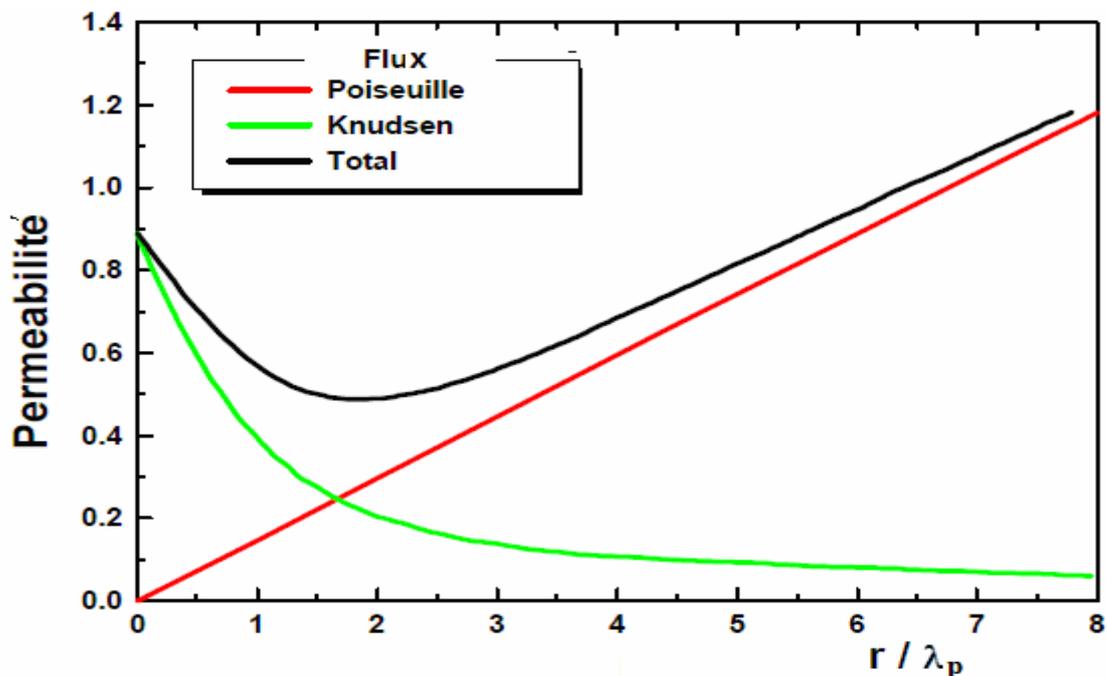


Figure 2.5 Relation entre le mode de transport dans une membrane poreuse et  $r/\lambda_p$  [159].

L'expression du flux de Poiseuille est donnée par l'expression :

$$J_p = \frac{r^2(P_0 - P_1)}{8\eta lRT} (P_0 + P_1) = \frac{r^2(P_0^2 - P_1^2)}{8\eta lRT} \quad (21)$$

où  $\eta$  représente la viscosité dynamique du gaz,  $l$  la longueur du pore,  $P_0$  et  $P_1$  sont les pressions en amont et en aval et  $R$  la constante des gaz parfait. Le terme  $(P_0 + P_1)$  est ajouté ici à la relation traditionnelle de Poiseuille pour tenir compte de l'expansion du gaz.

Partant du fait que la sélectivité des gaz est définie comme étant le rapport des flux [160], l'expression de la sélectivité est donnée par l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{J_{p,1}}{J_{p,2}} = 1 \quad (II.2)$$

Donc, dans ce régime il n'y a aucune séparation effective entre les différents gaz traversant ce milieu.

Pour qu'une membrane poreuse ait une séparation effective, elle devrait fonctionner en régime du flux de Knudsen. Dans ce mode de transport où  $r/\lambda_p$  est inférieur à 1, les molécules du gaz sont momentanément adsorbées et réfléchies dans des directions aléatoires avec peu de contacts entre elles. Par conséquent, le libre parcours moyen est important dans ces solutions diluées.  $\lambda_p$  est défini par l'expression suivante:

$$\lambda_p = \frac{3\eta}{2P} \left( \frac{\pi RT}{2M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (II.3)$$

où  $P$  est la pression et  $M$  représente la masse molaire du gaz.

Dans le cas d'un gaz trop dilué, où les molécules circulent d'une manière indépendante dans le milieu poreux, Les molécules des gaz, en traversant le milieu, acquièrent une vitesse moléculaire moyenne  $\bar{u}$  défini par :

$$\bar{u} = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (II.4)$$

Cette expression de la vitesse inversement proportionnelle à la masse molaire du gaz est à la base de la séparation. En substituant l'équation (II.4) dans(II.3), le libre parcours moyen devient en fonction de  $\bar{u}$  :

$$\lambda_p = \frac{3\eta}{2P} \left( \frac{\pi RT}{2M} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{3\pi\eta}{4\sqrt{2}P} \left( \frac{8\pi RT}{2M} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{3\pi\eta}{4\sqrt{2}P} \bar{u} \quad (II.5)$$

En utilisant le modèle tube de Knudsen [159], le flux du gaz à travers la membrane poreuse régi par la diffusion de Knudsen est donné par l'équation :

$$J_K = \frac{4}{3} \left( \frac{r}{l} \right) \left( \frac{2RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{P_0 - P_1}{RT} \right) \quad (\text{II.6})$$

La sélectivité du gaz pour la diffusion Knudsen est :

$$\alpha = \frac{J_{K,1}}{J_{K,2}} = \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.7})$$

Dans la réalité, le facteur de séparation est souvent inférieur à cette sélectivité idéale à cause du gradient de concentration à l'entrée des pores, la diffusion surfacique et les défauts de la membrane.

Comme il est montré dans la figure II.4, pour des  $r/\lambda_p > 5$  le mode de transport dominant est celui de Poiseuille et  $\lambda_p$  est compris entre 100 et 200 nm [159]. Pour des  $r$  inférieurs à 50 nm, la diffusion de Knudsen domine et la séparation entre deux gaz est possible. Cependant la séparation basée seulement sur la différence des masses molaires est peu sélective et nécessite le traitement du mélange gazeux en plusieurs étages successifs. Cette démarche n'est pas économique et c'est la raison pour laquelle on fait appel aux membranes denses qui tirent profit de la différence de tailles des molécules des gaz et de leurs affinités vis-à-vis de l'un des gaz pénétrant. Cette différence d'affinité se traduit par des différences de solubilité du gaz dans le matériau polymère utilisé. La section qui va suivre est consacrée aux bases fondamentales de la perméabilité des membranes denses à base de polymères et expliciter la contribution de solubilité dans la séparation des gaz.

### 2.3.2 Transport dans les films polymères denses

Les membranes polymères utilisées industriellement sont denses, dénuées de pores. Les flux importants sont obtenus en réduisant l'épaisseur du polymère utilisé comme couche dense active de l'ordre du micron [161]. Par conséquent, ces couches actives ne peuvent pas résister aux pressions des mélanges à séparer et doivent être supportées mécaniquement par des structures poreuses. Ces structures rigides sont fabriquées à partir d'un plastomère peu onéreux. La séparation des mélanges est assurée seulement par la couche active, le support poreux ne contribuant pas effectivement à la séparation comme il est expliqué précédemment dans II.2. Dans ce qui suit seul le phénomène de transport au sein des couches actives denses sera détaillé.

*Modèle solution-diffusion*

Le transport à travers un film dense est tout à fait différent de celui d'un film mince poreux. Le mécanisme est régi par le modèle de solution-diffusion[161,162] qui est largement le plus accepté comme modèle principal pour la dialyse, l'osmose inverse, la pervaporation, la perméation gazeuse et de vapeur décrivant le phénomène de transport en terme de gradient de potentiel chimique[149,162,163]. Les différents modes de diffusion peuvent être exprimés selon plusieurs formes pratiques en remplaçant le gradient potentiel chimique par des forces mesurables. Ceci est accompli par l'utilisation des principes fondamentaux thermodynamiques reliant le potentiel chimique à la pression, à la température, à la concentration et aux forces électromotrices. La description qui suit décrit en détail le cas des gaz.

Le mécanisme solution-diffusion ou solubilité-mobilité des gaz dans les membranes denses introduit qualitativement par GRAHAM[162] comprend trois étapes successives ( cf. Figure 2.6) :

- la sorption des gaz ou vapeur dans le film polymère,
- leur diffusion de la face amont vers la face aval du film polymère,
- leur désorption en face aval du film polymère.

La séparation des gaz ne nécessite que quelques relations mathématiques simples pour décrire leur transport à travers la membrane. Ainsi, la première quantification par des expressions mathématiques de ce mécanisme, comme elle a été rapporté par KOROS[2], a été faite par Von Wroblewski.

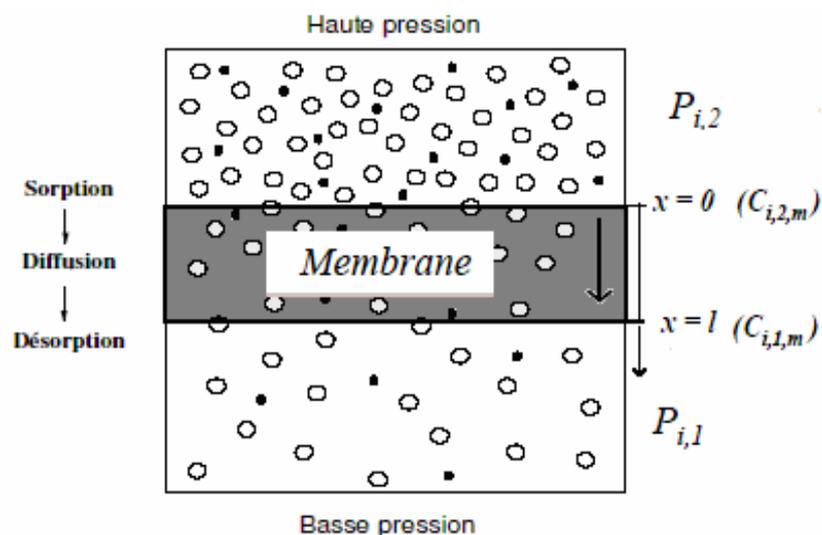


Figure 2.6 Modèle de solution-diffusion

Le coefficient de perméabilité ( $\rho_i$ ) d'une membrane pour un gaz  $i$  est égale au flux normalisé à l'épaisseur ( $l$ ) et à la différence de pression ( $\Delta P_i$ ) appliquée entre les

deux faces de cette membrane ; ce coefficient  $\wp_i$ , donnée par l'équation (II.8), représente la facilité avec laquelle se fait le transport d'un gaz à travers un film et constitue une caractéristique fondamentale du matériau polymère.

$$\wp_i = \frac{(\text{flux de } i)(l)}{(\Delta P_i)} \quad (\text{II.8})$$

Néanmoins, sous cette forme, la perméabilité ne permet pas de décrire en détail le processus de transport par le modèle de solution-diffusion. Pour atteindre cela, la perméabilité est souvent écrite comme le produit d'un paramètre thermodynamique  $S_i$  nommé coefficient de solubilité et un paramètre cinétique  $D_i$ , nommé coefficient de diffusion :

$$\wp_i = S_i \cdot D_i \quad (\text{II.9})$$

Ces paramètres sont des fonctions complexes de la nature et de la quantité sorbées des constituants, de la température de fonctionnement [164] et même parfois de l'historique thermique du polymère.

Dans le cas d'un gaz, le gradient du potentiel chimique est relié au gradient de la concentration du gaz dans la membrane. Le modèle de solution-diffusion considère que la pression est uniforme à l'intérieur de la membrane et que le gradient du potentiel chimique à travers la membrane est exprimé seulement en fonction de la concentration [149,162, 165].

Le flux est défini comme étant la quantité de matière qui traverse perpendiculairement la surface du film dans un temps déterminé [152,159,166]. Quand la première loi de Fick et le potentiel chimique sont utilisés pour décrire la perméation gazeuse, la description est simplifiée à une seule dimension à cause du fait de la faible épaisseur du film. Cela permet de supposer que le gradient de concentration et la diffusion sont négligeables dans les autres directions ; de même, la concentration des espèces est supposée uniforme à la surface du film. Selon ces hypothèses, le flux  $J_i$  du gaz  $i$  est décrit par l'équation (II.10) [149] :

$$J_i = -L_i \nabla \mu_i \cong -L_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (\text{II.10})$$

où  $\frac{\partial \mu_i}{\partial x}$  est le gradient du potentiel chimique et  $L_i$  un coefficient de proportionnalité caractérisant la mobilité du pénétrant [149,167].

Le remplacement dans l'équation (II.10) de  $L_i$  par le coefficient de diffusion  $D_i$  du pénétrant dans le polymère et le gradient du potentiel chimique par le gradient de concentration  $\frac{\partial C_i}{\partial x}$  donne l'équation familière la première loi de Fick :

$$J_i = -L_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (\text{II.11})$$

La dérivation de cette équation est bien détaillé dans plusieurs travaux [149,152].

En régime transitoire l'équation de Fick devient :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (\text{II.12})$$

Cette loi de flux dans le film n'est utilisable que si l'on sait calculer les concentrations  $C_i$  aux interfaces amont et aval. Il est donc nécessaire de connaître la relation entre ces concentrations et les pressions partielles des composés gazeux régnant en amont et en aval du film polymère. Du fait que le système est supposé en équilibre, le potentiel chimique est uniforme dans tout le système. Par conséquent, le phénomène de perméation peut être décrit entre les interfaces du film et les phases gazeuses en amont et en aval. Cette égalité est représentée par l'équation (II.13); où le  $\mu_i^v$  représente le potentiel chimique dans le volume des phases gazeuses et  $\mu_i^{\text{interface}}$  représente celui aux interfaces de la membrane.

$$\mu_i^v = \mu_i^{\text{interface}} \quad (\text{II.13})$$

Cette relation entre les concentrations est régie par l'équilibre thermodynamique de sorption qui est très variable selon le couple pénétrant-polymère. En réalité, le terme 'sorption' inclut différents phénomènes : l'absorption dans la phase polymère, mais aussi l'adsorption dans des cavités ou en encore la formation d'amas de molécules de pénétrants ('clustering'). Les isothermes de sorption observées peuvent d'ailleurs être très différentes. Les cinq cas les plus courants sont représentés sur la Figure 2.7.

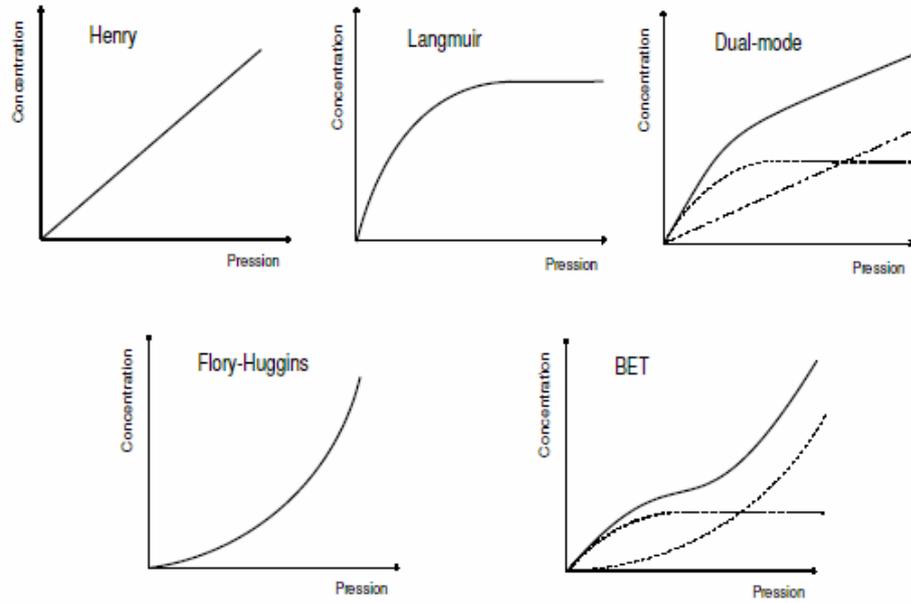


Figure 2.7 Les différents isothermes de sorption des gaz dans les polymères

Selon SMOLDERS [165], le coefficient de solubilité  $S_i$  basé sur la partie amont de la membrane (figure II.5) est donné par l'équation (II.14); dans cette équation,  $\gamma_{i,2,y}$  et  $\gamma_{i,2,m}$  représentent les coefficients d'activité du composé  $i$  dans le volume amont du gaz et dans le polymère tandis que  $P_{i,sat}$  représente sa pression de saturation à l'interface amont de la membrane

$$S_i = \frac{\gamma_{i,2,y}}{P_{i,sat} \gamma_{i,2,m}} \quad (\text{II.14})$$

Cette équation montre que la solubilité augmente en fonction de l'activité du gaz en amont de la membrane suite à une augmentation de la pression. Une équation analogue est obtenue pour le côté aval du film.

Le modèle de solution-diffusion (équation (II.13)) permet d'établir la relation entre  $S_i$  et les concentrations aux interfaces donnée par l'équation (II.15) [149] où  $P_2$  est la pression totale en amont. Cette équation est réarrangée pour donner les concentrations  $C_{i,2,m}$  et  $C_{i,1,m}$  aux interfaces amont et aval par les équations (II.16) et (II.17).

$$\frac{P_2 y_{i,2,y}}{C_{i,2,m}} \frac{\gamma_{i,2,y}}{P_{i,sat} \gamma_{i,2,m}} = 1 = \frac{P_2 y_{i,2,y}}{C_{i,2,m}} S_i = \frac{P_{i,2}}{C_{i,2,m}} S_i \quad (\text{II.15})$$

$$C_{i,2,m} = S_i P_{i,2} \quad (\text{II.16})$$

$$C_{i,1,m} = S_i P_{i,1} \quad (\text{II.17})$$

En régime permanent, le gradient  $\frac{\partial C_i}{\partial x}$  peut être simplifié à une différence finie :

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{\Delta C_i}{\Delta x} = \frac{C_{i,1,m} - C_{i,2,m}}{l} = S_i \frac{P_{i,1} - P_{i,2}}{l} \quad (\text{II.18})$$

Le flux donné par l'équation (II.11) devient :

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} = -D_i S_i \frac{P_{i,1} - P_{i,2}}{l} = D_i S_i \frac{P_{i,2} - P_{i,1}}{l} \quad (\text{II.19})$$

et comme la perméabilité (donnée par l'équation (II.10)) est le produit de des deux coefficients de solubilité et de diffusion[165] l'expression du flux devient :

$$J_i = D_i S_i \frac{P_{i,2} - P_{i,1}}{l} = \wp_i \frac{\Delta P_i}{l} \quad (\text{II.20})$$

Pour les gaz réels cette expression est corrigée par l'introduction des fugacités à la place des pressions :

$$J_i = \wp_i \frac{\Delta P_i}{l} = \wp_i \frac{\Delta f_i}{l} \quad (\text{II.21})$$

Cette courte dérivation révèle que la perméabilité d'un gaz est le produit de deux paramètres l'un cinétique et l'autre thermodynamique. Elle montre aussi les hypothèses faites pour obtenir ce résultat et ces limites inhérentes, à savoir que le seul gradient dans le film est celui de la différence de concentration et que la pression dans le film est constante. Par conséquent, l'augmentation de la perméabilité résulte soit de l'augmentation de la diffusivité du gaz dans la membrane et/ou de l'augmentation de l'interaction entre les molécules du gaz et le polymère.

Cette description du phénomène de transport est basée sur le point de vue macroscopique de la thermodynamique irréversible. Elle ne tient compte que du mouvement des molécules pénétrantes sous un gradient de force (thermodynamique) contre la résistance de friction (frottement) du milieu de diffusion. Dans ce qui suit, le phénomène de transport sera détaillé selon son aspect microscopique qui dépend de la nature du milieu de diffusion (polymère).

### 2.3.3 Sorption et diffusion dans les films polymères

#### *Cas des élastomères*

Dans le cas du transfert d'un gaz permanent  $i$ , la température  $T_i$  de fonctionnement est supérieure à sa température critique  $T_{i,c}$ , tel que  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ , dans une membrane dense élastomère ( $T_i > T_v$ ), la diffusivité  $D_i$  du gaz est constante à température fixe quelle que soit sa concentration. Etant donné qu'un gaz se solubilise dans un élastomère selon la loi de Henry ( $C_{i,2,m} = k_D P_{i,2}$ ,  $k_D$  : constante de Henry), le coefficient de perméabilité  $\phi_i = D_i S_i$  est constant quelque soient les pressions amont et aval. A température fixe, il suffit donc de connaître le seul coefficient de perméabilité d'un gaz pour calculer son flux transmembranaire à n'importe quelle pression amont ou aval. Cette particularité est mise à profit dans les codes de calcul employés pour le dimensionnement d'unités de séparation membranaire.

Par contre pour une vapeur  $i$  avec ( $T_i < T_{i,c}$ ), tels que le  $CO_2$ , le méthane ou le propane, la même analyse conduit à des coefficients de perméabilité variables avec la pression [168]. Il existe plusieurs raisons à ces variations :

1. De façon rigoureuse, l'équilibre de sorption ne dépend pas de la pression partielle d'un composé, mais de sa fugacité. Or la fugacité d'une vapeur n'est pas égale à sa pression partielle (comme pour les gaz parfaits). Elle dépend de la composition et de la pression totale du milieu.
2. L'isotherme de sorption de la vapeur n'est pas linéaire mais convexe par rapport à l'axe des pressions. Le coefficient de sorption  $S_i$  n'est donc pas invariant comme pour les gaz permanents; il dépend des fugacités amont et aval.
3. La diffusivité d'une vapeur dans un polymère varie avec sa concentration. En effet, la fraction de vapeur dans le polymère n'est pas négligeable comme pour les gaz. Les molécules de pénétrant diffusent donc dans un milieu différent du polymère sec. En général, cela augmente leur mobilité, donc leur diffusivité.

L'isotherme de sorption de la vapeur suit alors souvent un modèle de Flory-Huggins qui traduit que la concentration des vapeurs augmente exponentiellement avec leur pression.

#### 2.3.3.1.1 Modèles théoriques de la diffusion des gaz dans les élastomères

Pour décrire la diffusion de petites molécules dans les élastomères, plusieurs théories ont été développées. Ces théories peuvent être classées en deux catégories : les modèles moléculaires et les modèles du volume libre.

### 1- Modèles moléculaires :

Les modèles moléculaires sont basés sur les paramètres d'interaction et le mouvement spécifiques des molécules pénétrantes et des chaînes du polymère entre elles. Le modèle le plus important est celui proposé par PACE et DATYNER [169] en 1979 (Figure 2.8). Ce modèle, basé sur les deux modèles de DIBENEDETTO [170] et de BRANDT [171], suppose qu'une énergie d'activation  $E_D$  est nécessaire à une molécule pénétrante pour faire un *saut diffusionnel* d'une cage formée par 4 chaînes de polymères à une autre cage adjacente. C'est ce saut qui détermine l'échelle de temps du phénomène de diffusion dans le polymère et définit l'énergie d'activation de diffusion.

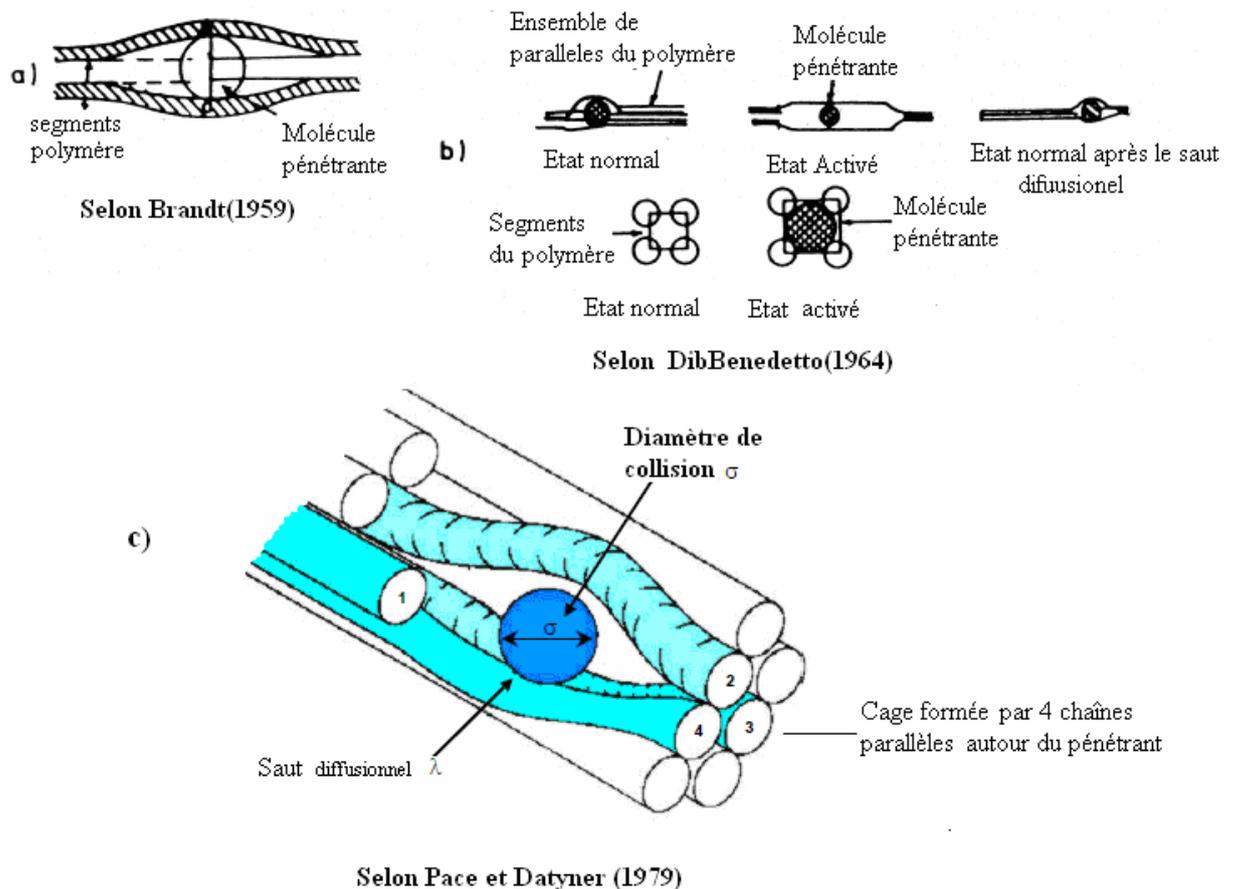


Figure 2.8 Modèles moléculaires de diffusion des gaz dans les élastomères.

$E_D$  est nécessaire pour dilater la cage et laisser échapper la molécule pénétrante dans une nouvelle cage.  $E_D$ , dépendante du diamètre de collision  $\sigma$  du pénétrant et du

saut diffusionnel  $\lambda$ , est proportionnelle à la densité de l'énergie de cohésion (DEC) du polymère. Son expression est donnée par l'équation (II.22) [172] :

$$E_D = \frac{\lambda \pi \sigma^2}{4} (DEC) \quad (\text{II.22})$$

BRANDT [171] relie  $E_D$  à la taille du molécule pénétrante et suppose l'existence d'une distance finie  $d_A$  entre les chaînes du polymère et propose [173] :

$$E_D = c d_A^2 - f \quad (\text{II.23})$$

$d_A$  appelé diamètre cinétique du gaz pénétrant dans le polymère ( $d_A$  par définition caractérise l'ouverture minimale d'une zéolite nécessaire pour le passage du gaz),  $c$  et  $f$  sont caractéristiques du matériau. Les grandes valeurs de  $c$  caractérisent un matériau de grande diffusivité/sélectivité et les grandes valeurs de  $f$  représentent une dégradation des propriétés sélectives du matériau. VAN KREVELEN [174] a résumé les valeurs de  $c$  et  $f$  qui démontrent la tendance donnée par Brandt. Le modèle de Brandt permet aussi l'estimation de la distance entre les chaînes du polymère par l'équation (II.24). cependant les valeurs données par cette équation sont inférieures à celles données par la diffraction des rayons X aux grands angles.

$$d = \sqrt{\frac{f}{c}} \quad (\text{II.24})$$

Cette théorie a été utilisée avec succès dans la prédiction de l'énergie d'activation. Elle a été même extrapolée dans le transport des molécules complexes de solvants et de colorants dans les polymères.

Basé sur ces concepts, durant les 15 dernières années, un développement important de travaux de simulation du phénomène de transport et la microstructure du polymère par ordinateur ont vu le jour, notamment la simulation moléculaire dynamique MD et la théorie de l'état de transition (TET). Bien que la modélisation MD est employée comme un outil rationnel dans la conception et l'optimisation de séparation par membrane, ces théories ne seront pas traités dans cette étude.

## 2- Modèle du volume libre

Ce modèle n'offre pas une description microscopique détaillée du système polymère-pénétrant mais, relie le coefficient de diffusion au volume libre entre les chaînes du polymère. Ce modèle développé par Fujita [175] pour le transport des gaz dans les

élastomères. En se basant sur la théorie de Cohen et Turnbull [176], Fujita suggère que le transport des molécules dans un polymère se fait à cause d'une redistribution du volume libre dans le matériau et non pas à cause d'une activation thermique comme dans le modèle précédent. La dépendance du coefficient de diffusion des paramètres tels que la concentration, la taille et la forme de la molécule pénétrante, la température ainsi que la température de transition vitreuse trouve une explication grâce à ce modèle théorique.

Partant d'une relation analogue à celle de DOOLITTLE [177,178] pour la viscosité, l'expression du coefficient de diffusion thermodynamique  $D_T$  est donnée par l'équation (II.25). Dans cette expression,  $A_d$  représente un paramètre qui tient compte de la forme et de la taille du pénétrant ;  $B_d$  est un paramètre caractérisant le volume libre disponible, et la  $m_d$  mobilité relative du pénétrant au polymère ;  $A, b$  sont des constantes du système considéré,  $v^*$  un volume critique relié à la taille du pénétrant et  $f$  la fraction de vide correspondant au rapport du volume libre  $V_f$  au volume total  $V_{Tot}$  donnée par l'équation (II.26). Dans cette équation,  $f_i$  et  $\phi_i$  sont respectivement la fraction du volume libre et la fraction volumique des constituants du système (pénétrant, polymère) :

$$D_T = RTA_d \exp\left(\frac{-B_d}{f}\right) = RTm_d = A \exp\left(\frac{-bv^*}{f}\right) \quad (\text{II.25})$$

$$f = \phi_i f_i + \phi_p f_p \quad (\text{II.26})$$

Bien que le coefficient de solubilité  $S$  soit intrinsèquement lié aux interactions polymère-pénétrant, il a été prouvé expérimentalement qu'il dépend aussi de  $f$ . Peterlin [179], à partir de l'entropie du mélange et l'équation de Flory-Huggins, relie la solubilité à la fraction du volume libre par l'équation (II.27).

$$S_i = \frac{f}{f_i P_{i,sat}^0 \exp(1 + \chi_{ip})} \quad (\text{II.27})$$

En négligeant la fraction volumique  $\phi$  du pénétrant devant celle du polymère, l'équation précédente devient :

$$S_i = \frac{f_2}{f_i P_{i,sat}^0 \exp(1 + \chi_{ip})} = kf_2 \quad (\text{II.28})$$

où  $k$  est une constante du système considéré.

Dans tous les cas, un élastomère utilisé comme barrière perméable aux gaz fonctionnant sous conditions de Henry reste facile à décrire comparé au transport dans les polymères vitreux. La différence entre les deux cas est détaillée dans la section suivante.

*Sorption et diffusion dans les polymères vitreux*

Un polymère vitreux étant dans un état "hors équilibre", le phénomène de perméation des gaz est compliqué car les propriétés de ce type de matériaux changent en fonction du temps ; cette variation est connue sous le nom de *vieillesse physique*. Un matériau polymère vitreux est considéré comme un système hétérogène comportant des microcavités (vide) formées lors du refroidissement du matériau au-dessous de sa  $T_v$ . Ces défauts de compactage entre les chaînes forment un excès de volume libre  $V_f$  disponible pour la sorption et la diffusion des gaz. Ce volume libre considéré comme la différence entre les volumes spécifiques de l'état vitreux ( $V_g$  pour  $T < T_v$ ) et celui de l'état liquide ou visqueux ( $V_l$  pour  $T > T_v$ ) donné par l'équation (II.29). Cette différence est responsable de la non linéarité des isothermes de sorption et la dépendance des coefficients de sorption de la pression du gaz [180].

$$V_f = V_g - V_l \quad (\text{II.29})$$

D'autre part, les vapeurs condensables gonflent les polymères vitreux et changent leur microstructure [181]. Cela entraîne une diminution de  $T_v$  et une augmentation du  $V_f$ . Dans certains cas l'inverse est observé pour des hautes pressions suite à une compression du polymère.

A l'heure actuelle, il n'existe pas de modèle universel capable d'expliquer complètement le phénomène de transport dans ce type de matériaux. La majorité des modèles proposés dans la littérature sont des modèles phénoménologiques contenant un ou plusieurs paramètres ajustables déterminés expérimentalement et convenable seulement à un nombre réduit de systèmes [152].

Les modèles du volume libre et du double mode de sorption sont les plus utilisés pour expliquer le phénomène de transport des gaz dans les polymères vitreux. Le premier modèle détaillé précédemment est utilisé pour expliquer la dépendance de  $D$  et  $S$  en fonction de la température, tandis que le second modèle explique surtout le phénomène de sorption des gaz dans les polymères vitreux.

### 2.3.3.1.2 Modèle double mode de sorption

L'isotherme de sorption des gaz dans les polymères vitreux est concave pour les faibles pressions avant de devenir linéaire pour les grandes valeurs de pressions[2159]. Pour expliquer cette non linéarité, deux types de sites de sorption sont postulés. Le premier, nommé sites de Henry qui correspond aux parties denses du polymère ; dans ces sites, la sorption suit la loi d'Henry comme dans les élastomères. Le second type, appelé sites de Langmuir et correspond aux microcavités formées dans le polymère où la sorption ne suit pas la loi de Henri. Ces deux types sites de sorption ont été mis en évidence par RMN dans les travaux de Assink [182]. Ainsi la concentration totale  $C$  est la somme de la solubilité de Henry  $C_D$  et la solubilité de Langmuir  $C_H$  :

$$C = C_D + C_H \quad (\text{II.30})$$

Où  $C_D$  est donnée toujours par :

$$C_D = k_D P_{i,2} \quad (\text{II.31})$$

et  $C_H$  est donnée par l'expression :

$$C_H = C'_H \frac{b.P_{i,2}}{1+b.P_{i,2}} = f \rho^* \frac{b.P_{i,2}}{1+b.P_{i,2}} \quad (\text{II.32})$$

$C'_H$  est une constante qui caractérise la capacité de sorption de la microcavité,  $b$  une constante caractérisant la tendance du pénétrant à être sorbé dans les microcavités souvent nommée affinité de Langmuir et  $\rho^*$  la densité molaire du pénétrant à l'état condensé.

La sorption n'est plus constante mais elle varie en fonction de la pression, de la taille du pénétrant et du nombre de sites de Langmuir. Par conséquent, le coefficient de diffusion à son tour varie dans l'épaisseur du film et selon l'historique thermique du matériau.

L'utilisation de l'équation (II.30) dans (II.11) donne la nouvelle expression du flux de Fick monodirectionnel qui tient compte du mode de Langmuir ( $D_H$ ) [183,184] :

$$J = - \left( D_D \frac{dC_D}{dx} + D_H \frac{dC_H}{dx} \right) \quad (\text{II.33})$$

les détails de dérivation de cette équation se trouvent dans les références [162,159].

Partant des conditions d'application de ce modèle qui sont :

1. les deux modes de sorptions fonctionnent simultanément,

2. les molécules du gaz sorbées dans les microcavités sont moins mobiles voire totalement immobilisées. Un équilibre local existe entre les molécules sorbées dans les deux sites,
3. la diffusion des molécules du gaz se produit uniquement sous la forme dissoute,
5. le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration.

Seul le transport des gaz permanents cas où le gaz pénétrant ne gonfle pas le matériau polymère est décrit par ce modèle. Par contre, dans le cas des vapeurs condensables capables de gonfler le film polymère vitreux, les équations (II.25) et (II.28) sont utilisées pour évaluer la diffusion et la sorption[185].

Bien que ce modèle est efficace dans la modélisation et la sorption des gaz dans plusieurs systèmes de polymères, l'immobilisation dans les sites de Langmuir dépend du type de polymère, constitue une limite réelle de ce modèle et son impuissance de prédire les paramètres de transport des gaz. Plusieurs modifications faites à ce modèle apportant des corrections à ses limitations[2,152,162] et ne seront pas évoquées ici.

#### 2.3.4 Paramètres affectant la sorption et la diffusion des gaz

##### Effet de la température

Selon FALCONNACHE [186], Barrer est le premier qui a montré l'activation thermique de la diffusion des petites molécules dans les élastomères. D'après le modèle du volume libre, la solubilité, la diffusivité et par conséquent la perméabilité suit une loi d'Arrhenius fonction de la température. Leurs expressions sont données par les équations (II.34)-(II.36).  $S_o$ ,  $D_o$  et  $\wp_o$  sont des facteurs préexponentiel qui représentent la limite des paramètres de transport pour une agitation infinie ( $T \rightarrow \infty$ ).  $E_D$  et  $E_\wp$  représentent les énergies d'activation apparentes de diffusion et de perméation.  $\Delta H_s$  est l'énergie de dissolution molaire du gaz dans le polymère.

$$S(T) = S_o \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \quad (\text{II.34})$$

$$D(T) = D_o \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (\text{II.35})$$

$$\wp(T) = D(T) \cdot S(T) = D_o S_o \exp\left(-\frac{E_D + \Delta H_s}{RT}\right) = \wp_o \exp\left(\frac{-E_\wp}{RT}\right) \quad (\text{II.36})$$

L'expression de  $\Delta H_s$  donnée dans l'équation (II.34) est une somme de deux l'enthalpies :

- $\Delta H_{Cond}$  est l'enthalpie de condensation toujours négative[176] et de faible valeur pour les gaz
- $\Delta H_{mix}$  est l'enthalpie de mélange qui peut être estimée par l'équation (II.40) à partir de la théorie de l'énergie de cohésion( $\delta = \sqrt{DEC}$ ).

$$\Delta H_S = \Delta H_{Cond} + \Delta H_{mix} \quad (II.37)$$

$$\Delta H_{mix} = \bar{V}_i (\delta_i - \delta_p)^2 \phi_p^2 \quad (II.38)$$

Pour le transport des gaz permanents dans les élastomères,  $\Delta H_{Cond}$  est très petite et par conséquent  $\Delta H_S$  est gouvernée par  $\Delta H_{mix}$ . Etant donné que leur interaction avec les polymères est faible,  $\Delta H_{mix}$  est positive et le coefficient de solubilité augmente avec la température.

Dans le cas des vapeurs condensables,  $\Delta H_{Cond}$  est grand en valeur absolue devant  $\Delta H_{mix}$  ce qui donne des  $\Delta H_S$  négatives entraînant une diminution du coefficient de solubilité en fonction de la température.

$E_D$  est toujours positif et par conséquent, la diffusion est toujours favorisée par l'augmentation de la température (augmentation du volume libre et de la mobilité des chaînes du polymère)

Dans le cas des polymères vitreux, l'effet de la température est modulé par les variables  $S$  (sites d'Henry) et par  $b$  pour les sites de sorption de Langmuir avec les équations (II.39) et (II.40). Les expériences montrent que  $b$  varie plus fortement avec la température que  $S$ .

$$S(T) = S_o \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT}\right) \quad (II.39)$$

$$b(T) = b_o \exp\left(\frac{-\Delta H_H}{RT}\right) \quad (II.40)$$

En exprimant la concentration totale  $C$  en fonction de  $C_D$  :

$$C = C_D \left( 1 + \frac{FK}{(1 + \alpha C_D)^2} \right) \quad (II.41)$$

$$F = \frac{D_H}{D_D} \quad (II.42)$$

$$\alpha = \frac{b}{k_D} \quad (\text{II.43})$$

$$K = C'_H \frac{b}{k_D} \quad (\text{II.44})$$

Partant de l'équation (II.33), PAUL et KOROS[183] ont introduit un coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$  pour dériver une autre équation équivalente pour le flux de Fick :

$$J = -D_{eff} \frac{dC_D}{dx} \quad (\text{II.45})$$

où

$$D_{eff} = 1 + \frac{FK}{(1 + \alpha C_D)^2} \quad (\text{II.46})$$

L'équation de flux (II.45) est appliquée avec succès dans le transport de plusieurs gaz dans les polymères vitreux [184, 187, 188].

#### *Effet de la concentration et de la pression*

Dans le cas des élastomères où la sorption suit la loi d'Henry, la variation de D en fonction de la concentration suit une loi linéaire (équation (II.47)) ou exponentielle (équation (II.48)) si elle est très prononcée.  $\beta$  est une constante à une température donnée[166].

$$D(C) = D(0)(1 + \beta C) \quad (\text{II.47})$$

$$D(C) = D(0)\exp(\beta C) \quad (\text{II.48})$$

La sorption est modulée de la même manière [189] :

$$S(C) = S(0)\exp(\beta C) = \frac{k_D}{1 - \sigma k_D P_{i,2}} \quad (\text{II.49})$$

L'effet de la pression peut être expliqué par la théorie du volume libre [186], l'augmentation de la pression en amont de la membrane engendre deux effets contradictoires :

- l'effet hydrostatique provoquant la compression des chaînes macromoléculaires se traduit par une diminution du volume libre dans le polymère (cas des gaz permanents);

- l'augmentation de la concentration du gaz dans le film polymère provoquant une plastification du film polymère, soit une augmentation du volume libre (cas des vapeurs condensables).

La tendance actuelle, vue que la pression, la concentration et la température sont liées entre elles, est de moduler l'effet de couplage de tous ces paramètres sur  $D$  en une seule relation. Certains travaux effectués à l'Institut Français du Pétrole [190,191] traduisent cette tendance. En effet, une expression type a été proposée (équation(II.50)).  $D_0(T, P)$  représente le coefficient de diffusion en aval de la membrane et  $\Psi(C, T, P)$ , issue du modèle de Cranck, est une fonction de couplage de la concentration avec la pression et la température donnée par l'équation (II.51). Les détails sur la détermination des paramètres de ce modèle sont donnés dans les travaux de BENALI [191,192]

$$D(C, T, P) = D_0(T, P) \Psi(C, T, P) \quad (\text{II.50})$$

$$\Psi(C, T, P) = \exp[\beta(T, P).C] \quad (\text{II.51})$$

$$\beta(T, P) = \beta_1(P) + \frac{\beta_2(P)}{T} \quad (\text{II.52})$$

La Figure 2.9 résume l'évolution du coefficient de perméabilité en fonction de la pression [4]. En A, le cas idéal, la perméabilité est indépendante de la pression c'est le cas de transport des gaz permanents dans les polymères amorphes. La réponse B est caractéristique du transport des gaz qui gonflent le film polymère ; c'est le cas de la perméation des vapeurs organiques dans les élastomères. Le cas C, correspond à la perméation des gaz très solubles dans les polymères vitreux tandis que D est la caractéristique des gaz et des vapeurs organiques qui gonflent la membrane ; C'est la combinaison des deux modes C et B.

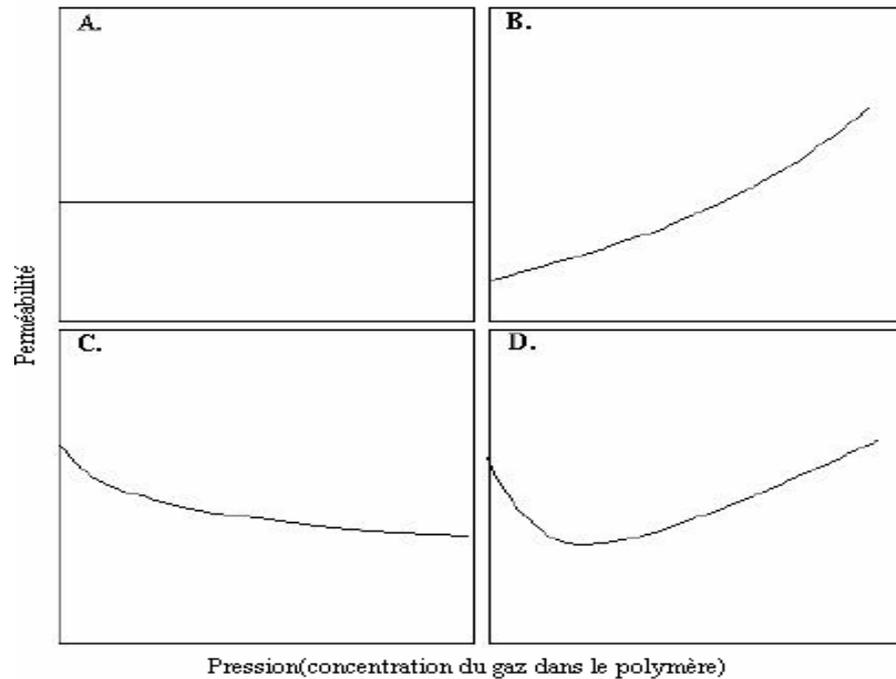


Figure 2.9 Courbes types de dépendance de la perméabilité en fonction de la pression du gaz appliquée en amont d'un matériau polymère.

L'évolution des coefficients de diffusion, de sorption et celle de la perméabilité lors du transport des gaz dans les films élastomères et polymères vitreux est résumée dans le Tableau 2.2

Tableau 2.2 Comportement général du transport des petites molécules dans les polymères

Température de fonctionnement	Gaz permanents $T > T_c$ $H_2, N_2, O_2, He$	Gaz et vapeurs facilement condensables $T < T_c$ $CO_2, SO_2, NH_3, Hydrocarbures$
$T > T_v$ Les élastomères	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Diffusion Fickienne : <math>D</math> et <math>E_D</math> sont constants</li> <li>▪ Mode de sorption de Henry : <math>S</math> constant, augmente légèrement avec <math>T</math>.</li> <li>▪ <math>\phi</math> diminue légèrement en fonction de la pression (effet hydrostatique)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Diffusion Fickienne <math>D</math> fonction de <math>C</math> <math>E_D</math> fonction de <math>C</math> et <math>T</math></li> <li>▪ Mode de sorption simple</li> <li>▪ <math>S</math> diminue avec <math>T</math></li> <li>▪ <math>\phi</math> augmente avec <math>T</math> (effet de gonflement)</li> </ul>
$T < T_v$ Polymères vitreux	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Double mode de sorption <math>S</math> fonction de la pression</li> <li>▪ <math>E_D</math> montre une discontinuité à <math>T_v</math> ou à ses alentours.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Double mode de sorption</li> <li>▪ Diffusion non Fickienne et anormale</li> </ul>

### 2.3.5 Méthodes expérimentales de mesure des paramètres de perméation gazeuse

Les méthodes expérimentales utilisées dans l'étude du transport des gaz dans les polymères peuvent être divisées en trois catégories [193] :

- méthode de perméation intégrale : elle consiste à la mesure de l'accumulation du gaz en aval du film,
- la méthode de perméation différentielle : elle consiste à mesurer directement le flux de gaz traversant la membrane,
- et la méthode de sorption.

La mesure des paramètres de perméation d'un polymère aux gaz peut être conduite en régime permanent. Il suffit, dans la plus part des cas, de mesurer l'augmentation de la pression en aval (initialement nulle) de la membrane dans un volume constant et suffisamment grand de telle façon que la pression en aval reste toujours négligeable devant la pression en amont. Le calcul de  $\varphi_i$  se fait facilement à partir du flux permanent à laide de l'équation (II.53) :

$$\varphi_i = \frac{J_i \Delta P_i}{l} \quad (\text{II.53})$$

Bien que cette méthode soit la plus proche des conditions réelles de fonctionnement et simple pour un gaz pur, elle ne permet pas d'accéder aux coefficients de solubilité et de diffusion des gaz dans les polymères. C'est la raison pour laquelle dans les milieux des membranes deux autres techniques sont largement utilisées : détermination des isothermes de sorption et la technique dite du temps de retard (time-lag) qui s'intéresse plus particulièrement au régime transitoire.

#### 2.3.5.1 Isotherme de sorption

Il s'agit de mesurer la prise de masse d'un échantillon de polymère, mise en présence de gaz ou de vapeur, soit directement par gravimétrie à l'aide d'une microbalance soit indirectement par mesure de la variation de pression ou de volume. Connaissant la masse initiale du polymère  $m_0$  et celle à l'équilibre  $m_\infty$ , le volume du gaz sorbé dans le polymère à l'équilibre en  $\text{cm}^3(\text{TPN})$  est donné par l'équation (II.54).  $M_{\text{gaz}}$  Représente la masse molaire du gaz pénétrant et 22400 le volume molaire en  $\text{cm}^3(\text{TPN})$  du gaz. Le coefficient de sorption en  $[\text{cm}^3(\text{TPN})/\text{cm}^3 \cdot \text{MPa}]$  est donné par l'équation (II.55), où  $P$  est la pression du gaz appliquée et  $V_p$  est le volume de l'échantillon de polymère.

$$V_{\infty} = \frac{m_{\infty} - m_0}{M_{gaz}} 22400 \quad (\text{II.54})$$

$$S = \frac{V_{\infty}}{PV_p} \quad (\text{II.55})$$

Partant de la solution de la deuxième équation de Fick pour un flux monodirectionnel, le coefficient de diffusion apparent est donné par l'équation (II.56)

(II.56)[194] ;  $\left(\frac{t}{l^2}\right)^{\frac{1}{2}}$  représente le temps où la quantité sorbée est la moitié de celle à

l'équilibre :

$$D = \frac{0.04919}{\left(\frac{t}{l^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{II.56})$$

### 2.3.5.2 Méthode du temps de retard (time-lag)

La méthode du temps de retard est la méthode la plus simple, et la plus utilisée dans les travaux de recherche sur la perméation des matériaux, pour mesurer expérimentalement les coefficients de perméabilité et de diffusion. Son succès réside dans sa facilité de mise en œuvre et aux données auxquelles elle permet d'accéder en une seule expérience. Proposée par DAYNE [195] et raffinée par BARRER [150], cette technique continue de stimuler les recherches scientifiques que ce soit dans son formalisme mathématique [196,197] ou dans son application pour les COV [198].

Dans cette technique, le film polymère est initialement dégazé par application du vide sur les deux cotés du film durant plusieurs heures. A  $t=0$  un échelon de pression  $P_2$  est appliqué en amont du film ; à partir de ce moment, l'augmentation de la pression en aval mesurée et tracée en fonction du temps représente l'accumulation du flux gazeux traversant la section effective  $A$  du film polymère, dans le volume aval  $V_{aval}$ . L'allure type de l'évolution de la pression dans le compartiment aval est illustrée dans la Figure 2.10. La remontée de la pression n'est pas immédiate ; elle n'est observée qu'après un certain délai appelé temps retard  $\theta$ , après quoi le flux de gaz traversant la membrane devient constant. Cela se traduit par une pente constante, représentant l'établissement du régime permanent.

La solution de l'équation (II.12), partant de la deuxième loi de Fick et en tenant compte des conditions initiales et aux limites de part et d'autre de la membrane (cf. Annexe A), donne le coefficient de diffusion effectif  $D_{eff}$  en  $cm^2/s$  :

$$D_{eff} = \frac{l^2}{6\theta} \quad (II.57)$$

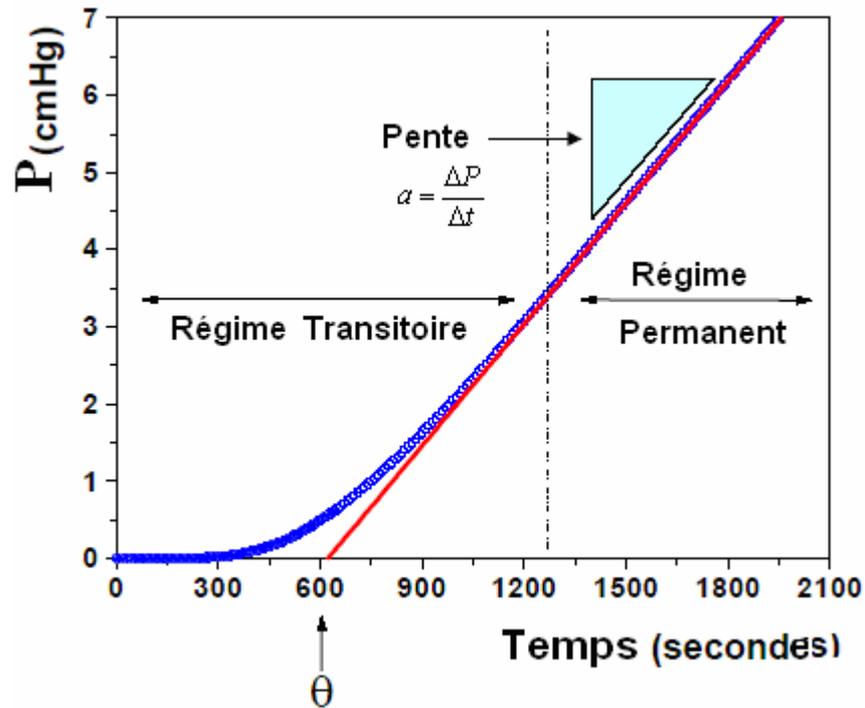


Figure 2.10 Allure type de l'évolution de la pression en aval de la membrane pour un échelon de pression en son amont.

La perméabilité en Barrer (équation (II.58)) est déterminé à partir de la pente  $a$  de l'augmentation de la pression en régime permanent.

$$\wp(\text{Barrer}) = \frac{273}{T(^{\circ}\text{K})} \cdot \frac{V_{aval}(\text{cm}^3)}{P_2(\text{cmHg})} \cdot \frac{l(\text{cm})}{A(\text{cm}^2)} a(\text{cmHg} \cdot \text{s}^{-1}) \cdot \frac{1}{76} \cdot 10^{-10} \quad (II.58)$$

Par conséquent, le coefficient de solubilité se déduit par l'expression :

$$S_{eff} = \frac{\wp}{D_{eff}} \quad (II.59)$$

Cela permet de calculer la sélectivité idéale du film polymère donnée par l'équation :

$$\alpha_{i/j} = \frac{\wp_i}{\wp_j} = \left[ \frac{D_i}{D_j} \right] \left[ \frac{S_i}{S_j} \right] \quad (II.60)$$

Cette équation traduit la capacité du polymère à séparer deux gaz pénétrants  $i$  et  $j$ . Elle est composée de deux termes : le premier traduit la sélectivité de différence de mobilité des gaz, et le second terme représente la sélectivité de différence de solubilité des deux gaz dans le polymère. Donc, la sélectivité idéale totale est un équilibre entre les deux

sélectivités de mobilité et de solubilité. Pour les gaz permanents peu solubles, le premier terme est déterminant et la permselectivité du polymère est fonction de la taille du pénétrant. Par contre pour les gaz solubles et les vapeurs condensables, on parle souvent de sélectivité inverse où la sélectivité augmente en fonction de la taille du pénétrant qui traduit sa condensabilité dans le polymère. Ce phénomène est plus prononcé pour les élastomères que pour les polymères vitreux.

Il est important de noter les conditions d'utilisation des équations (II.58)-(II.60) :

- les concentrations en pénétrant sont nulles à l'instant initial et sur la face aval de la membrane lors de la manipulation,
- la pression amont reste constante,
- et enfin, cette méthode ne s'applique qu'à des polymères solides et manipulables.

Le Tableau 2.3 illustre les différences entre les deux techniques de sorption et du time-lag.

Tableau 2.3 Avantages et inconvénients relatifs des deux techniques expérimentales de mesure des paramètres de perméation des gaz dans les polymères

	Avantages	Inconvénients
Temps de retard	Expérience traditionnelle <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mesure aisée de la pression</li> <li>• Force motrice unique</li> <li>• Paramètres caractéristiques de la phase fluide facilement déterminable</li> <li>• temps de mesure relativement court.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Montage résistant à un vide poussé, utilisation de joints et matériaux parfaitement étanche</li> <li>• Analyses multi-constituants difficiles</li> <li>• Fortes contraintes au niveau du diaphragme dues au gradient de pression</li> <li>• Mauvaise précision sur S déduite des mesures de <math>\rho</math> et D</li> </ul>
Sorption	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Détermination directe de S avec une bonne précision.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temps de mesure assez long</li> <li>• Nécessite un matériel de bonne précision et coûteux</li> </ul>

### 2.3.6 Prédiction de la perméabilité des gaz dans les polymères

Le nombre important de données expérimentales accumulées durant les dernières décennies a stimulé des études sur la possibilité de prédiction des paramètres de perméations des polymères aux gaz. Un effort important a été fait dans la recherche théorique des corrélations entre les propriétés de perméation des gaz et les polymères de différentes structures. Ces prédictions sont soit des corrélations purement empiriques, semi-empiriques ou complètement théoriques qui tiennent compte des propriétés du polymère, des caractéristiques du pénétrant et des paramètres d'interaction pénétrant-polymère.

La première tentative de prédiction des perméabilités était la corrélation perméabilité-théorie du volume libre du polymère. LEE [199] proposa, en se basant sur la théorie du volume libre de Fujita, l'équation (II.61) reliant la perméabilité au volume libre spécifique  $SFV$  d'un système gaz/polymère donné. A et B sont des constantes.

$$\phi = A \exp\left(\frac{-B}{SFV}\right) \quad (\text{II.61})$$

PARK et PAUL [200] ont utilisé le concept de fraction de volume libre  $FFV$ , au lieu de  $SFV$ , dans l'extension de la corrélation précédente aux systèmes polymères plus complexes. Cependant cette corrélation n'est pas utilisable pour tous les systèmes polymères d'une part et d'autre part, elle nécessite la connaissance de la densité de l'énergie de cohésion et la fraction du volume libre. Ces deux paramètres ne sont pas facilement mesurés ou trouvés pour des nouveaux matériaux, par conséquent cet inconvénient constitue une vraie limite de ce modèle de prédiction.

Une deuxième corrélation très intéressante dans la prédiction de la perméabilité des polymères c'est la théorie de contribution des groupes proposée par SALAME [201]. Cette théorie prend en considération la taille du pénétrant, et la structure du polymère. Pour tenir compte de cette dernière, Salame après les observations des perméabilités obtenues pour plusieurs polymères, découpe la structure d'un polymère en petits segments. Il attribue à chaque segment une valeur numérique  $\pi_i$  appelé « *Permachor* » donnée par l'équation (II.62).  $s$  représente un increment;  $\phi$ ,  $\phi_{N_2}$  représentent les perméabilités de l'azote dans le polymère de test et dans le caoutchouc naturel (isoprène), respectivement.

$$\pi = -\frac{2,3}{s} \log\left(\frac{\phi}{\phi_{N_2}}\right) \quad (\text{II.62})$$

le *Permachor* total du polymère est calculé par l'équation (II.63) où  $n$  est le nombre de segments constituant le polymère en question.

$$\pi = \sum_1^n \frac{\pi_i}{n} \quad (\text{II.63})$$

La prédiction de la perméabilité est donnée par l'équation (II.64).  $A$  et  $S_A$  sont des constantes caractéristiques du gaz pénétrant (elle tiennent compte du diamètre cinétique du gaz et du volume requis pour sa diffusion dans le polymère). une liste presque exhaustive des valeurs *Permachor* a été fournie pour des différents polymères et les segments qui les constituent [201, 202].

$$\wp = A \exp(-S_A \pi) \quad (\text{II.64})$$

Bien que Salame a trouvé un bon accord entre les résultats expérimentaux et ceux prédits par l'équation (II.64) pour  $O_2$ ,  $N_2$  et  $CO_2$ , TEPLYAKOV et MEARES [203] ont démontré que cette corrélation n'est valable que pour les homopolymères où les valeurs des *Permachor* des groupements ne sont pas similaires. Ils ont proposé de corréliser séparément les coefficients de diffusion et de sorption, au lieu de la perméabilité, par les équations suivantes :

$$\log D = K_1 - K_2 d_{eff}^2 \quad (\text{II.65})$$

$$\log S = K_3 + K_4 \left( \frac{\epsilon}{K} \right) \quad (\text{II.66})$$

Les  $K_i$  sont des constantes qui dépendent de la nature du polymère,  $d_{eff}$  est le diamètre effectif du pénétrant et  $\frac{\epsilon}{K}$  est le paramètre d'énergie de Lennard-Jones du gaz pénétrant.

ROBESON et al. [204] ont proposé une autre corrélation pour la prédiction de la perméabilité des polymères aromatiques (polysulfones, polycarbonates, polyarylates etc.) donnée par l'équation (II.67) où  $\phi_i$  et  $\wp_i$  représentent la fraction volumique d'une unité structurale  $i$  et sa perméabilité. L'utilisation de cette équation et les données disponibles permettent, par lissage au critère des moindres à carrés, de déterminer la solution pour un système particulier gaz/polymère. Un bon accord entre les résultats expérimentaux et ceux prédits a été rapporté[205].

$$\ln \wp = \sum_1^n (\Phi_i \wp_i) \quad (\text{II.67})$$

YAMPOLSKII [206] proposa une corrélation analogue à la précédente tout en utilisant la théorie de contribution des groupes dans la prédiction des perméabilités des

polyimides aromatiques. D'autres auteurs [207] ont même corrélé la perméabilité avec la constante diélectrique des matériaux, qui est liée directement au volume libre et à la microstructure, du polymère.

## 2.4 Perméation de vapeur

### 2.4.1 Principe

Depuis une dizaine d'années, la perméation de vapeur a émergé comme une nouvelle technique de récupération de vapeurs organiques volatiles (COV) qui met en œuvre une membrane polymère dense. Elle s'apparente au procédé de perméation des gaz (cf. Figure 2.11). La vapeur condensable contenue dans l'air ou l'azote est mise en contact avec la face amont de la membrane. A cause de la différence de perméabilité des constituants, la vapeur traverse préférentiellement puis se concentre en aval de la membrane.

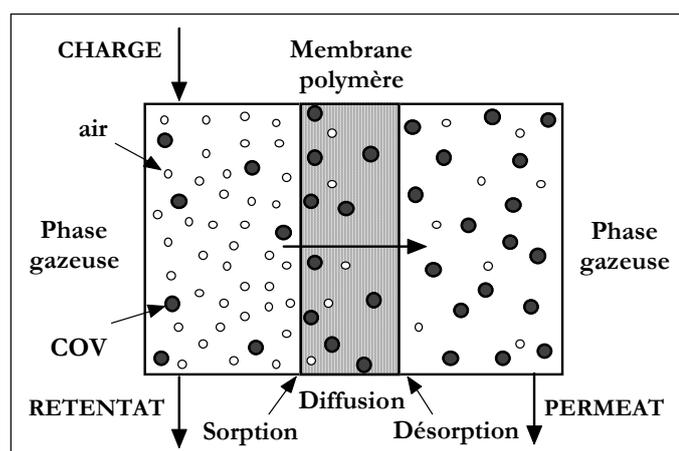


Figure 2.11 Représentation schématique du transfert de matière à travers une membrane dense en perméation de vapeur.

### 2.4.2 Intérêt du procédé

Ce procédé de séparation a vu le jour suite aux réglementations strictes sur les rejets des COV dans l'environnement. Bien qu'il permette d'économiser les ressources et les recycler, son développement a été surtout le fruit de la lutte contre la pollution et non le résultat d'une évaluation technico-économique. Néanmoins, dans le cas où la concentration des COV est dans l'intervalle [1-10%masse] ce procédé est économiquement très compétitif avec les autres procédés de récupération tels que l'adsorption ou destructifs tels que l'incinération[208].

La perméation de vapeur est actuellement un procédé industriel bien établi avec plus d'une centaine d'unités installées dans le monde [156]. Ces installations sont divisées en deux catégories. La première catégorie consiste en de petites et moyennes installations pour la récupération des composés fluorochlorés (CFC) et des composés organiques de grande valeur comme les monomères chlorure de vinyle, éthylène et propylène ; dans ce cas l'enjeu est purement économique. La seconde consiste en des installations de grandes capacités pour la récupération des vapeurs d'hydrocarbures rejetés dans les flux gazeux par les unités de traitement du pétrole. Dans ce type d'installation, bien que la récupération participe positivement au coût global du procédé, l'enjeu est réellement la lutte contre la pollution.

Une bonne évaluation de cette méthode peut être faite par l'étude du transport d'un seul pénétrant en fonction de son activité en amont de la membrane [209]. Bien que la réalisation de l'équilibre amont liquide-vapeur en soit un peu compliquée, le contrôle de la pression se fait avec précision. Cela permet d'obtenir des conclusions directes pour la compréhension et la conception de ce type de procédés à partir des résultats expérimentaux lorsque l'activité du COV est faible.

### 2.4.3 Modèle de transport des COV dans les élastomères

Le modèle mathématique qui gouverne le transport des vapeurs condensables est aussi le modèle de solution-diffusion (équation (II.20) et (II.21)). La sélectivité du film polymère donnée par l'équation (II.60) constitue la clé de choix du matériau polymériques pour la récupération des COV [210]. En effet, les coefficients de diffusion des gaz permanents et des vapeurs condensables sont inversement proportionnels à leur volume molaire (cf. Figure 2.12 A). Cette tendance est plus prononcée pour les polymères vitreux que pour les élastomères. Par contre, cette observation est totalement inversée pour le coefficient de sorption (cf. Figure 2.12 B). En effet, la solubilité augmente avec le volume molaire du gaz pénétrant qui représente la condensabilité [211]. Ainsi, en fonction du volume molaire du pénétrant comme il est illustré dans la Figure 2.13, la perméabilité augmente pour les élastomères où la sorption est déterminante

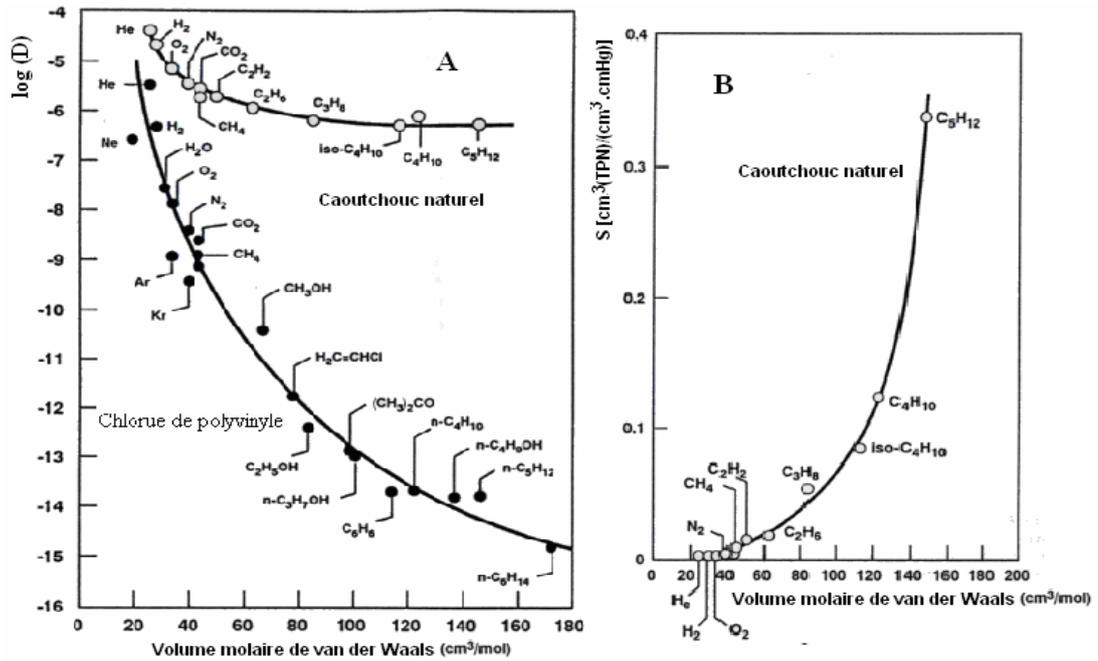


Figure 2.12 Evolution des coefficients de diffusion et de sorption d'un polymère vitreux et d'un élastomère en fonction du volume molaire du gaz pénétrant [210].

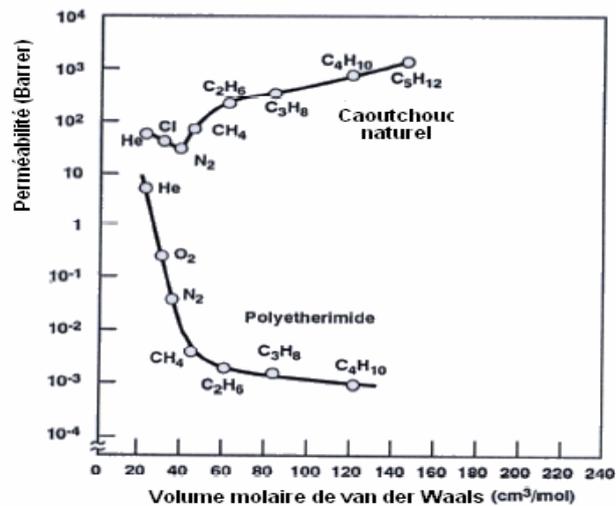


Figure 2.13 Evolution de la perméabilité d'un polymère vitreux et d'un élastomère en fonction du volume molaire du gaz pénétrant [210].

et diminue remarquablement dans le cas des vitreux où la sorption est faible et la diffusion est déterminante. Ceci laisse penser qu'il est possible de faire une séparation des COV d'un flux d'air par un élastomère côté aval ou de faire l'inverse par un polymère vitreux côté amont. Cependant à cause des faibles concentrations des COV dans les flux gazeux, seule la séparation des COV par des élastomères à base de PDMS est exclusivement utilisée industriellement [212]. C'est pour cette raison que la majorité des recherches

traitant ce sujet sont concentrées sur l'aspect de sorption des COV dans les polymères [213] et non sur l'aspect diffusion [198].

A l'inverse des gaz permanents et des espèces peu condensables où les paramètres le coefficient de perméation est indépendant de la pression du gaz, il est essentiel de tenir compte de la pression partielle des COVs ; l'activité de la vapeur d'un COV est déterminée thermodynamiquement à partir d'un état de référence souvent l'équilibre liquide-vapeur pour lequel l'activité vaut 1. Par conséquent, l'activité (équation (II.68)) est calculée comme le rapport de la pression partielle d'une vapeur sur sa pression de vapeur saturante donnée par l'équation d'Antoine (équation (II.69)):

$$a = \frac{P}{P_{sat}} \quad (\text{II.68})$$

$$\text{Log}(P_{sat}) = A - \frac{B}{T + C} \quad (\text{II.69})$$

avec A, B et C les coefficients d'Antoine.

Du fait que  $P_{sat}$  dépend de la température, une vapeur peut avoir différentes activités selon la température de fonctionnement choisie.

Dans la perméation de vapeur, la sorption du COV dans un matériau est souvent caractérisée par la fraction volumique du COV sorbé donnée par l'équation (II.70). Dans cette équation  $m_p$  et  $m_{COV}$  représentent les masses du polymère avant la sorption et celle du COV accumulée dans le polymère à l'équilibre,  $d_p$  les densités du polymère et  $d_{COV}$  celle du COV en phase liquide.

$$\phi_{COV} = \frac{\overline{V}_{COV}}{\overline{V}_{COV} + \overline{V}_p} = \frac{1}{1 + \frac{m_p}{m_{COV}} \cdot \frac{d_{COV}}{d_p}} \quad (\text{II.70})$$

La fraction volumique du COV, qui constitue un paramètre clé de la sorption des COV, est reliée à sa concentration C par le biais du volume molaire du COV à l'état liquide  $\overline{V}_{COV}$  (équation (II.71)).

$$\Phi_{COV} = C_{COV} \cdot \overline{V}_{COV} \quad (\text{II.71})$$

#### 2.4.4 Modélisation de sorption des COV dans les polymères

Plusieurs modèles ont été utilisés pour expliquer le phénomène de sorption des COV dans les polymères. Notamment :

- Les modèles thermodynamiques corrélatifs de Flory-Huggins (FH) et Flory-Rehner ou mécanistique ENSIC[214,215 ].
- les modèles prédictifs basés sur la contribution des groupes tels que UNIQUAC [216,217] et ses dérivés : UNIFAC-FV, UNIFAC-HB [218,219],

Compte tenu des travaux réalisés, seuls les modèles FH et ENSIC sont précisés dans ce qui suit.

#### 2.4.4.1 Modèle de Flory-Huggins

Ce modèle thermodynamique développé par FH est basé sur l'équilibre entre une phase fluide et un polymère dense. Malgré plusieurs modifications, ce modèle présente l'intérêt d'offrir un cadre de calcul rigoureux extensible à des situations plus larges (vapeur d'activité quelconque, mélanges liquides etc.). Un autre avantage de ce modèle est de ne faire appel qu'à un seul paramètre adimensionnel le paramètre d'interaction  $\chi_{i,p}$  pour caractériser l'équilibre d'un système binaire pénétrant/polymère.

Ce modèle relie l'activité  $a_i$  du pénétrant  $i$  dans le polymère aux fractions volumiques  $\Phi$  des différentes espèces.

Pour un unique pénétrant  $i$  dans un polymère  $p$ , cette équation s'écrit :

$$\ln a_i = \ln(\Phi_i) + \left(1 - \frac{\bar{V}_i}{\bar{V}_p}\right) \Phi_p + \chi_{i,p} \Phi_p^2 \quad (\text{II.72})$$

Etant donné que le volume molaire du pénétrant  $\bar{V}_i$  est inférieur à celui du polymère  $\bar{V}_p$ , l'expression précédente devient :

$$\ln a_i = \ln(\Phi_i) + (1 - \Phi_i) + \chi_{i,p} (1 - \Phi_i)^2 \quad (\text{II.73})$$

Il suffit seulement de connaître le coefficient d'interaction pénétrant-polymère  $\chi_{ip}$  pour déterminer l'isotherme de sorption. Ainsi selon la valeur de  $\chi_{i,p}$  on distingue différents isothermes de sorption (Figure 2.14)

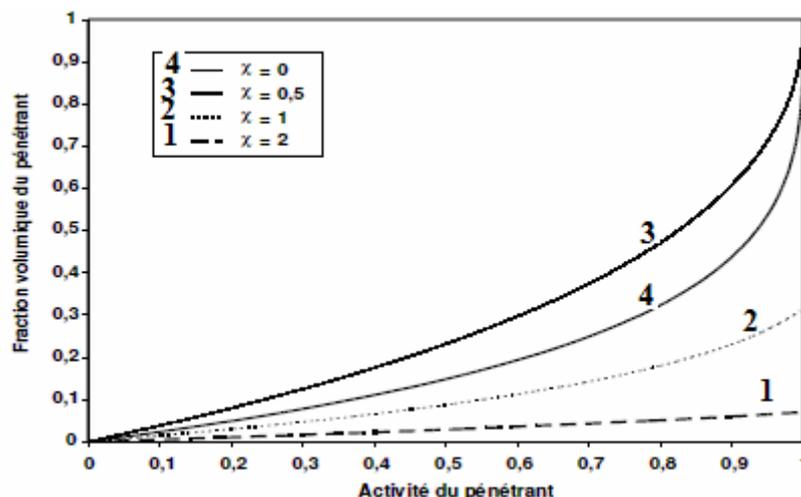


Figure 2.14 Isotherme de sorption en fonction de l'activité de la vapeur pénétrante pour différentes valeurs de coefficient d'interaction.

Pour un polymère non soluble plongé dans un solvant pur à une température donnée, le paramètre d'interaction est donné par l'expression suivante :

$$\chi_{i,p} = -\frac{(1-\phi_{COV} + Ln \phi_{COV})}{(1-\phi_{COV})^2} \quad (II.74)$$

Le calcul de  $\chi_{i,p}$  nécessite la connaissance de la fraction volumique du sorbant dans le polymère et celle du matériau déterminées expérimentalement par les mesures de sorption. La courbure de l'isotherme de sorption va donc varier avec la valeur du paramètre  $\chi_{i,p}$  comme décrit sur la Figure 2.14.

Le modèle de Flory-Huggins offre généralement de bonnes modélisations dans le cas des systèmes idéaux, c'est à dire pour des solvants non polaires qui ne présentent pas de fortes interactions solvant-solvant et solvant-polymère.

#### 2.4.4.2 Modèle ENSIC

Ce modèle issue d'une approche mécanistique du processus de sorption, a été mis au point par FAVRE et coll. [220]. Le modèle ENSIC, l'acronyme de (Engaged Species Induced Clustering), permet de moduler avec succès de nombreuses isothermes de sorption de façon quantitative et avec une grande précision [214,215]. Il considère que le matériau gonflé est représenté par un réseau de deux types de cellules de volume identiques. La première représente le segment de la chaîne macromoléculaire et l'autre une molécule de solvant déjà sorbée. Ainsi, une molécule de solvant peut intervenir soit sur un site "polymère", soit un site "solvant" (cf. Figure 2.15).

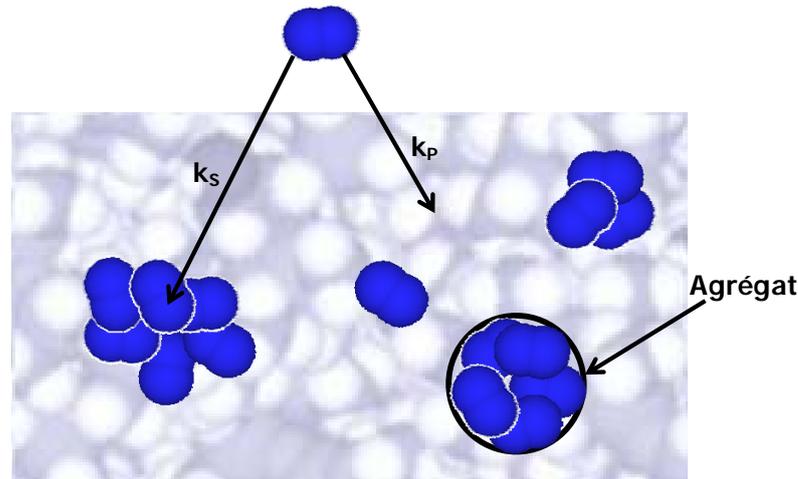


Figure 2.15 Sorption de type ENSIC.

Dans ce modèle, une augmentation infinitésimale de l'activité du surnageant se traduit par la sorption des molécules de solvant sur l'un ou l'autre des deux sites distincts suivant une loi d'Henry. La probabilité d'une molécule de solvant de s'adsorber sur lui-même (formation d'agrégat par affinité solvant-solvant) est représentée par un coefficient  $k_s$  et celle sur un site polymère par  $k_p$ . Le développement mathématique conduit à l'équation [220] :

$$\phi_s = \frac{\exp(k_1 a_{COV}) - 1}{k_2} \quad (\text{II.75})$$

$$k_1 = k_s - k_p \quad (\text{II.76})$$

$$k_2 = \frac{k_s - k_p}{k_p} \quad (\text{II.77})$$

Selon l'affinité du solvant, trois cas sont possibles :

- 1)  $k_s = k_p$  : La molécule de solvant n'a pas de préférence entre les sites "solvant" ou les sites "polymère" du matériau gonflé.
- 2)  $k_s > k_p$  : L'affinité du solvant est plus forte pour une molécule de même nature que pour le polymère. Il y aura formation d'agrégats et auto-association des molécules de solvant.
- 3)  $k_s < k_p$  : Les isothermes obtenues ont une allure convexe rappelant les isothermes décrites classiquement par l'équation de Langmuir correspondant à une saturation progressive des sites de solvation.

A faible activité, le modèle ENSIC est assimilable à un modèle d'Henry où la sorption du solvant ne se fait que sur le polymère. Dans ce cas la fraction volumique du COV s'exprime selon :

$$\Phi_{COV} = k_p a = k_p \frac{P}{P_{sat}} \quad (\text{II.78})$$

Donc à faible activité les isothermes de type ENSIC sont assimilables à des isothermes de type Henry dont le paramètre  $k_D$  est donné par :

$$k_D = \frac{k_p}{V_{COV} P_{sat}} \quad (\text{II.79})$$

Ce modèle s'est révélé performant pour décrire la sorption de solvants de polarité croissante dans des polymères polaires [214,215]. Dans le cas des polymères et des solvants apolaires ce modèle conduit à des écarts importants avec les résultats expérimentaux alors que le modèle de FH convient bien.

## 2.5 Transport des liquides à travers les films denses : la pervaporation

Le procédé de pervaporation (PV), bien que la nature de l'alimentation est différente, présente des points communs avec les deux techniques de perméation précédentes. notamment l'emploi des membranes denses et le type de mécanismes de transport (solution-diffusion). La raison pour laquelle il est évoqué dans cette partie.

### 2.5.1 Principe de la PV

Cette méthode permet de fractionner les mélanges liquides difficiles à traiter par les procédés conventionnels. Elle consiste à faire circuler le mélange liquide à séparer au contact d'un film polymère perméable dense dont la face aval est maintenue sous pression réduite. Les vapeurs perméantes extraites en continu en aval sont condensées dans des pièges froids. C'est le seul procédé de séparation par membrane dense qui fait intervenir un changement de phase de part et d'autre de celle-ci.

Bien que ce procédé n'ait pas vocation à remplacer la distillation classique, il peut se substituer avantageusement à la distillation ternaire pour le fractionnement des

azéotropes [221]. La pervaporation offre aussi un fort intérêt pour les composés thermosensibles [222].

### 2.5.2 Historique et application industrielle

La pervaporation est une méthode de fractionnement relativement récente. Bien que le terme spécifique de "pervaporation" a été proposé en 1917 par KOBER [223], les premières installations à l'échelle industrielle n'ont vu le jour que dans les années 1980 ; exactement comme le cas de la perméation gazeuse. Ceci, à cause du même mode de transport, de la technologie de mise en œuvre des membranes, des modules et du procédé dans son intégralité. L'historique de cette méthode est détaillé dans plusieurs travaux [156,212,224]. La Figure 2.16 illustre les grandes étapes de développement de ce procédé.

Selon la nature des composés qui traverse préférentiellement le film polymère, deux types de pervaporation sont observés.

- la pervaporation hydrophile : le film permselectif est hydrophile et le perméat est aussi un composé hydrophile : l'eau. Elle est, largement utilisée à l'échelle industrielle et employée dans la déshydratation de l'éthanol et des solvants organiques [225];
- la pervaporation organophile: le perméat est un COV et le matériau permselectif est organophile ; elle est utilisé dans le récupération des COV miscibles avec l'eau [226,227]. Mais cette méthode peut aussi être utilisé pour séparer des composés organiques entre eux et plusieurs applications sont connues, comme la séparation alcool éther [228] ou la séparation aromatiques/aliphatiques [229,230,231].

Si le premier type de pervaporation a connu du succès dans l'industrie, le second type continue de stimuler des travaux de recherches que ce soit au niveau du développement des matériaux, de l'application ou de la mise en œuvre du procédé [212].

A cause des raisons de protection de l'environnement, de la demande accrue de l'eau et sa carence qui ne cesse d'être nettement observée dans plusieurs régions du monde , la récupération des contaminants organiques et leur recyclage constitue un challenge où le procédé de pervaporation paraît comme une bonne alternative.

Dans cette étude, vu la nature organophile de nos matériaux PSI seule la récupération des composés organiques à partir des flux gazeux ou liquides a été étudiée par pervaporation.

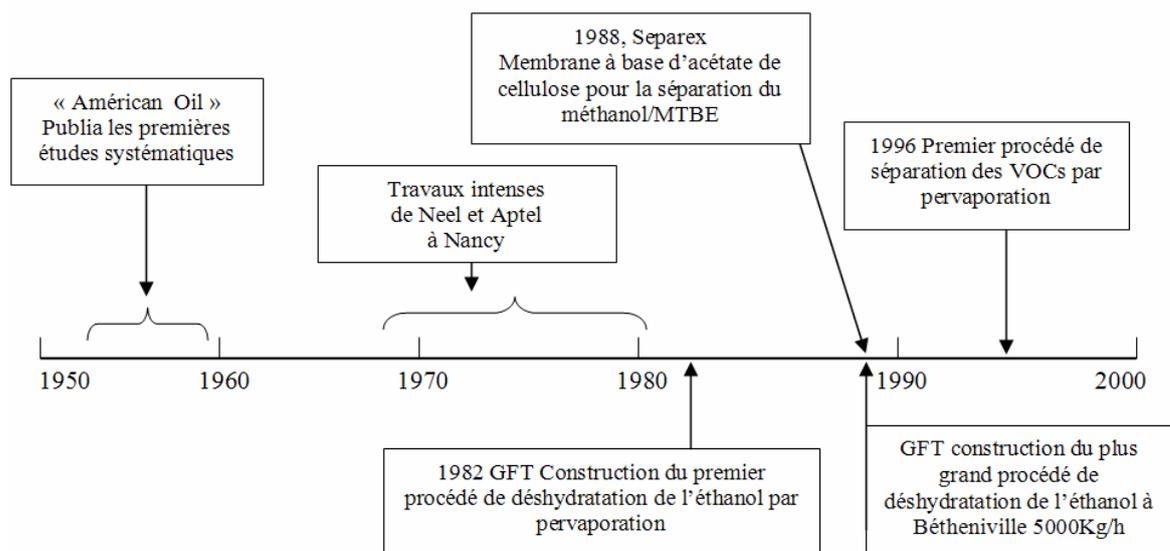


Figure 2.16 Etapes importantes du développement de la séparation par membranes denses polymères [232].

### 2.5.3 Particularités du transport des composés organiques par pervaporation

En pervaporation la pression en amont est faible voire égale à la pression atmosphérique et le gradient de pression de vapeur est imposé grâce à un vide poussé en aval de la membrane. Comparé aux perméations de gaz et de vapeur, les principales différences sont, d'une part, le changement de l'état du perméat, c'est-à-dire sa pvaporisation entre l'amont et l'aval du film polymère qui est un phénomène endothermique; d'autre part, l'activité du perméant dans le mélange amont, souvent assez élevée induit des interactions physico-chimiques fortes avec le polymère. Ce dernier effet peut modifier d'une manière très importante les perméabilités des constituants du mélange et provoque des phénomènes de transport couplé; dans ce cas la permsélectivité ne peut être déduite des propriétés de pervaporation des corps purs.

La permsélectivité d'un matériau, pour un constituant  $i$ , dans le procédé de pervaporation est caractérisé par la sélectivité  $\alpha_{ij}$  et le coefficient d'enrichissement  $\beta_{ij}$ . La sélectivité ou le facteur de séparation pour un binaire est analogue à la volatilité relative de la distillation, donné par l'équation (II.80) où  $C'_i$  et  $C_i$  représente les concentrations (exprimée souvent en fraction massique) du constituant  $i$  dans le perméat et dans l'alimentation successivement.

$$\alpha_{ij} = \frac{C'_i}{1-C'_i} \times \frac{1-C_i}{C_i} \quad (\text{II.80})$$

Mais ce terme ne reflète pas bien la capacité du matériau à séparer des composés entre eux et c'est pourquoi on fait appelle au coefficient d'enrichissement donné par l'équation (II.81).

$$\beta_{ij} = \frac{C_i'}{C_i} = \frac{\alpha_{ij}}{1 + (\alpha_{ij} - 1)C_i} \quad (\text{II.81})$$

Les performances d'une membrane en pervaporation sont aussi caractérisées par la quantité de matière transférée au cours de l'opération soit le flux global (ou partiel)  $J$  (en  $\text{kg/h.m}^2$ ), défini par l'équation (II.82);  $m$  est la masse collectée dans les piège de perméat pendant un temps  $t$  pour une section efficace de la membrane égale à  $A$ .

$$J = \frac{m}{A \times t} \quad (\text{II.82})$$

Le transport des composés par pervaporation est décrit qualitativement par le modèle de solution-diffusion. En pervaporation comme en perméation de vapeur, c'est la sorption qui détermine la sélectivité du polymère.

Du point de vue de la diffusion, les molécules organiques ont des tailles considérables comparée à l'eau ; aussi leurs coefficients de diffusion varient de façon très importante selon la nature élastomère ou vitreux du matériaux constituant la couche active dense. Dans le cas de mélanges eau-organiques, tout se joue au niveau de l'affinité polymère-COV pour compenser leur faible diffusion comparée à celle de l'eau.

A la lumière de ce qui précède, un matériau est d'autant sélectif aux COV que ces derniers s'y solubilisent aisément. Ainsi, un test de sorption (gonflement) du matériau dans l'eau et les COVs permet d'avoir une idée qualitative sur la sélectivité du.

### 2.5.3.1 Détermination des paramètres de transport pervaporatif dans les élastomères

Le transport sélectif des composés à travers le film polymère a lieu en pervaporation sous l'effet du gradient de potentiel chimique. La molécule pénétrante se déplace dans le polymère comme une réponse au gradient du potentiel chimique *local* sans tenir compte de la manière elle a pénétré dans le film ni de de la manière ce gradient a été généré. C'est pour cette raison que le transport est analogue à celui de la perméation de vapeur et est gouverné par les mêmes modèles de transport phénoménologiques ; on peut en déduire aussi que les mêmes matériaux sont utilisés dans ces deux procédés.

En pervaporation, l'activité des composés dans le liquide est très importante du coté amont du film et très faible voire nulle du coté aval (pour des faibles pressions de

l'ordre de quelques millibars). Pour des mélanges de molécules polaires, les solutions dévient fortement de l'idéalité, c'est le cas des systèmes alcool-eau.

Les coefficients de diffusion et de sorption sont plus souvent mesurés en analysant des cinétiques de sorption et de désorption. Les méthodes perméométriques sont rarement utilisés pour l'évaluation des paramètres S et D des liquides.

#### a) Calculs de S et D

Selon BÖDDEKER [233], les élastomères interagissent préférentiellement avec les composés organiques et leur sorption ne suit la loi d'Henry que pour des faibles valeurs d'activités. Sur un large intervalle, l'isotherme de sorption est de type Flory-Huggins. Favre [234], a montré la limite de ce dernier modèle dans l'interprétation de la sorption des composés organiques polaires dans un polymère non polaire. Il a proposé un autre modèle mécanistique ENSIC décrit précédemment.

La détermination des coefficients de sorption des corps purs réalisée en phase vapeur permet de connaître l'influence de l'activité. Les tests de sorption sont réalisés en enregistrant la prise de masse du film polymère mis en contact avec la vapeur du COV à une pression (activité) connue en fonction du temps. Parfois, c'est la cinétique de désorption qui est utilisée où la perte de masse en fonction du temps est enregistrée.

L'interprétation de la courbe de sorption fondée sur l'équation (II.83) établie par Barrer est valable uniquement pour une diffusion Fickienne. Dans cette équation  $m_0$  et  $m$  représentent les masses initiale et à l'instant  $t$  du polymère.

$$q = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{l^2}\right] \quad (\text{II.83})$$

$$q = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (\text{II.84})$$

Souvent seul le premier terme est pris en considération, et l'équation (II.83) se réduit à :

$$q = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left[\frac{-\pi^2 D t}{l^2}\right] \quad (\text{II.85})$$

Elle est réécrite sous la forme :

$$\ln(q_{eq} - q) = \ln(q_{eq}) - \frac{\pi^2 D t}{l^2} \quad (\text{II.86})$$

Ainsi, le tracé de  $\ln(q_{eq} - q)$  en fonction du temps donne une droite dont la pente sera utilisée pour calculé le coefficient de diffusion.

Pour l'eau  $D$  est souvent constant et indépendant de la concentration de l'eau dans un polymère organophile. Dans le cas des COV le coefficient de diffusion apparent  $D_{apparent}$  obtenu est souvent une moyenne sur l'épaisseur du film.

$$D_{apparent} = \int_0^{C_1} D dC \quad (II.87)$$

$C_1$  : représente la concentration du COV dans l'interface amont du polymère gonflé.

En effet, dans les élastomères  $D$  suit une loi exponentielle en fonction de la concentration locale du COV  $C$  dans le film :

$$D = D^* \exp(\gamma C) \quad (II.88)$$

où  $D^*$  est le coefficient de diffusion à dilution infinie. Cette dernière équation est connue sous le modèle de Long.

#### b) Cinétique de perméation

la perméation intégrale est rarement rapportée dans les travaux de mesure de la cinétique de pervaporation. la méthode du temps de retard est souvent lente et fastidieuse dans le cas de la perméation du liquide. Le régime permanent ne s'établit pas facilement. Par contre la perméation différentielle est très utilisée [235,236]. Elle consiste à suivre l'évolution du flux en aval du film polymère par chromatographie. Le coté aval du film dans cette technique est balayé par un courant de gaz inerte (souvent c'est le gaz vecteur du chromatographe) et la concentration des perméants est mesurée en temps réel à des intervalles de temps réguliers jusqu'à l'établissement du régime permanent. A partir de la courbe de percée obtenu, le coefficient de diffusion est déduit [237].

### 2.6 Relation Structure-perméabilité des polymères

La compréhension de la relation reliant la microstructure du polymère aux paramètres perméabilité/sélectivité est une condition requise pour la conception et l'optimisation de nouveaux matériaux. Elle est non seulement requise pour l'amélioration des propriétés physiques (comme il a été mentionné dans I.5) mais, elle constitue un but continu de la science des membranes pour élargir leur spectre d'application.

La majorité des revues bibliographiques [2,152,238] s'intéressant aux recherches concernant des matériaux pour la séparation des gaz, ont données des appréciations sur l'importance de certains facteurs associés à la perméabilité/sélectivité des polymères.

La première grande constatation, est que la perméabilité des polymères est fonction du volume libre existant entre ses chaînes macromoléculaires. Ce volume libre est synonyme de mouvement des molécules dans le polymère et par conséquent, des sauts diffusionnels importants des molécules pénétrantes responsables de l'augmentation de la perméabilité. Dans une série de polymères analogues, l'augmentation du volume libre est accompagnée d'une augmentation de perméabilité. Ainsi, la tendance de la perméabilité est souvent expliquée par ce volume libre. Cependant, ce paramètre est incapable d'expliquer la tendance de la perméabilité dans de séries de différentes familles polymères.

La deuxième constatation, est que la perméabilité et la sélectivité sont inversement reliées. Une perméabilité élevée est accompagnée d'une dégradation de la sélectivité du matériau polymère [2]. Par contre, un matériau (dans une série homologue) de faible perméabilité montre souvent une amélioration de la sélectivité à cause du bon filtrage du polymère pour des gaz de différentes tailles, polarité ou structure.

Bien que cette tendance apparaisse dans plusieurs familles de polymères, pour la science des membranes l'augmentation simultanée de ces deux paramètres demeure un objectif à atteindre. Si ce n'est pas le cas, augmenter la perméabilité sans dégrader la sélectivité est en soi déjà très positifs.

Les travaux qui ont été faits dans la science des membranes ont conduit à deux critères considérés comme très importants et contributifs à l'élaboration de matériaux capable d'exhiber de bonnes perméabilités et sélectivités simultanément [164]. Le premier consiste à limiter la mobilité des chaînes du polymère pour assurer une bonne sélectivité, et le second, est la réduction des interactions entre les chaînes du polymère. Il est admis que si ces deux critères sont remplis ensemble, le matériau peut dépasser la limite supérieure de ROBESON [239,240].

## 2.7 Conclusion

Bien que le modèle de solution diffusion permet d'expliquer le transport des petites molécules à travers les films polymères, il est toujours utile de voir de plus près les interactions polymère-pénétrant pour déterminer la relation étroite entre la structure du polymère et sa perméabilité/sélectivité aux gaz et au COV. Cette relation serait à la base d'élaborer des nouveaux matériaux très performants.

## CHAPITRE 3

### 3 MATERIAUX ET METHODES

#### 3.1 Solvants et Réactifs

La synthèse des polysiloxane-imides et le contrôle de leurs masses moléculaires nécessitent l'utilisation des réactifs de grande pureté. Des solvants anhydres et des équipements bien séchés constituent les principales exigences critiques du contrôle de la synthèse. Pour les satisfaire, les solvants sont déshydratés, distillés et fraîchement utilisés ou conservés dans des récipients hermétiques sous argon pour des courtes périodes.

Le matériel utilisé pour la synthèse est séché dans des étuves à haute température sous vide, et la verrerie est toujours purgée à l'argon avant toute introduction de solvant ou de réactifs. Les parties suivantes constituent une description du matériel utilisé dans cette étude.

##### 3.1.1 Solvants

Les différents types de solvants utilisés sont mentionnés dans le Tableau 3.1 avec leurs caractéristiques. Le THF de grande pureté (HPLC) est séché sur  $P_2O_5$  puis distillé sous azote et conservé sous argon sur des tamis moléculaires 4Å. Il est utilisé comme solvant pour la synthèse et dans la solubilisation des PSI et de leurs précurseurs, l'acide polyamique.

Le NMP est utilisé sans distillation, après au minimum 24 heures de contact avec le tamis moléculaire 4Å. Il est utilisé comme cosolvant dans la synthèse des PSI. L'acétone, le chloroforme et le méthanol, solvants techniques, sont utilisés sans aucun traitement supplémentaire.

Tableau 3.1 Caractéristiques des différents solvants utilisés dans la préparation des PSI.

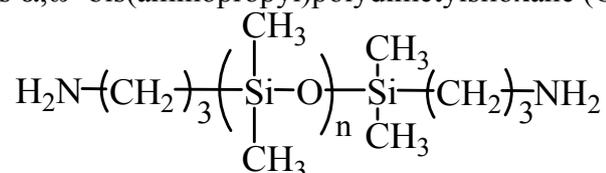
Solvants						
Composé	Source	Abrév.	Formule brute	Caractéristiques		
				M (g/mol)	Densité (g/ml)	Point d'ébullition. (°C)
Tétrahydrofuranne	Aldrich	THF	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72,11	0,889	65-67/760mmHg
N-méthylpyrrolidone	Aldrich	NMP	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	99,13	1,032	78-79 °C/12 mm Hg
Diméthylformamide	Aldrich	DMF	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	73,10	0,94	153/760mmHg
Acétone	Aldrich	Ac	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58,08	0,791	56/760mmHg
Chloroforme	Aldrich	Chf	CHCl <sub>3</sub>	119,4	1,485	61,5/760mmHg
Méthanol	Fischer	MetOH	CH <sub>4</sub> O	32,04	0,791	65 /760mmHg

### 3.1.2 Réactifs et Monomères

#### 3.1.2.1 Les diamines

##### 3.1.2.1.1 Les diamines siloxanes

Les oligomères  $\alpha,\omega$ - bis(aminopropyl)polydiméthylsiloxane (ODMS) de formule :



sont fournis par Gelest. Ils sont conservés sous argon et ne sont utilisés qu'après leur mise en contact avec des tamis moléculaires 5Å pendant une semaine. Leurs masses moléculaires moyennes et la longueur de leur chaînon siloxane sont déterminées par <sup>1</sup>H RMN. Des détails supplémentaires sont fournis par Gelest pour chaque ODMS (Tableau 3.2).

Tableau 3.2 Caractéristiques des différents monomères oligo-diméthylsiloxanes utilisés dans la préparation des PSI.

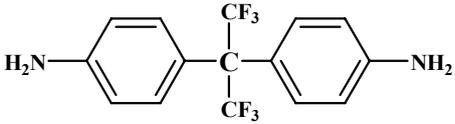
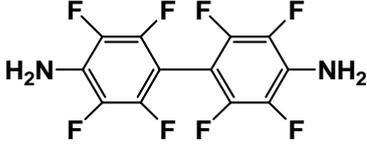
Monomères			
Substances	Source	Abréviation	M (g/mol)
$\alpha,\omega$ -bis(aminopropyldiméthyl) polydiméthylsiloxane (ODMS)	Gelest	A11	988* (n=11)
		A12	1580* (n=19)
		A15	2690* (n=34)
		A21	4910* (n=64)
Caractéristiques données par fournisseur			
ODMS	% massique d'amines	Viscosité (cSt)	Mn (g/mole)
A11	2,6-3,0	10-15	850-900
A12	3,0-3,2	20-30	900-1000
A15	1,0-1,2	50-60	2500
A21	-	100-120	-

\* déterminées par RMN

### 3.1.2.1.2 Les diamines organiques

Les diamines 4,4'-(hexafluoroisopropylidène)dianiline (6FpDA) et octafluoro-4,4'-diamino-biphenyl (8FDA) sont séchées sous vide à 120°C avant toute utilisation. Le 6FpDA a une pureté supérieure à 99% tandis que celle du 8FDA est de 98%. Des caractéristiques supplémentaires de ces diamines sont rapportées dans le Tableau 3.3.

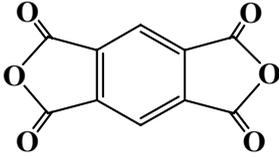
Tableau 3.3 Formules développées et caractéristiques des diamines utilisées dans la synthèse des PSI.

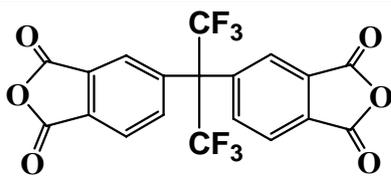
<b>4,4'-(Hexafluoroisopropylidène)dianiline (6FpDA)</b>		
Fournisseur:	Aldrich.	
Formule brute :	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	
Masse Molaire (g/mol):	334,27	
Densité (g/ml):	0,934	
Point de fusion (°C) :	195-198 °C	
<b>octafluoro-4,4'-diamino-biphenyl (8FDA)</b>		
Fournisseur:	Interchim.	
Formule brute :	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> F <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	
Masse Molaire (g/mol):	328,16	
Densité (g/ml):	0,934	
Point de fusion (°C) :	195-198 °C	

### 3.1.2.2 Les dianhydrides

Le dianhydride 1,2,4,5-benzène-tétracarboxylique ou l'anhydride pyromellitique (PMDA) a été bi-sublimé à 200°C et conservé sous vide à 120°C avant toute utilisation. En revanche l'anhydride 4,4'-(hexafluoroisopropylidène) diphthalique (6FDA) a été utilisé sans purification supplémentaire ; il a une pureté supérieure à 99%. D'autres caractéristiques données par le fournisseur sont rassemblées dans le Tableau 3.4

Tableau 3.4 Formules développées et caractéristiques des anhydrides utilisés dans la synthèse des PSI.

<b>Anhydride 1,2,4,5-Benzène-tétracarboxylique (PMDA)</b>		
fournisseur:	Aldrich.	
Formule brute :	C <sub>10</sub> H <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	
Masse Molaire (g/mol):	218,12	
Densité (g/ml):	0,934	
Point de fusion (°C) :	244-2470°C	
<b>Anhydride 4,4'-(Hexafluoroisopropylidène)diphthalique (6FDA)</b>		
fournisseur:	Aldrich.	
Formule brute :	C <sub>19</sub> H <sub>6</sub> F <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	
Masse Molaire (g/mol):	444,24	
Densité (g/ml):	0,934	

Point de fusion (°C) :	244-2470°C	
------------------------	------------	---

### 3.2 Synthèse des polysiloxane-imides (PSI)

Plusieurs séries de polysiloxane-imides (PSI) ont été synthétisées, avec comme groupe terminal soit l'anhydride ou l'amine, selon la méthode classique comprenant deux étapes. Dans la première étape, le précurseur qui est l'acide polyamique est formé par réaction de polycondensation entre l'amine et l'anhydride soit dans le THF seul ou dans le mélange de cosolvants THF/NMP. L'acide polyamique (APA) est transformé dans la deuxième étape en PSI ; deux méthodes différentes sont possibles :

- la méthode dite en solution, qui consiste en la réaction de cyclisation dans un mélange de solvants à haute température [85,103,241]. Un des solvants doit être capable de former un azéotrope de basse température avec l'eau provenant de la réaction de cyclo-déshydratation du PA, pour l'éliminer immédiatement du milieu réactionnel par distillation. Le PSI est récupéré sous forme solide après séparation des solvants par évaporation ou précipitation dans un autre non-solvant.
- la méthode dite thermique, qui consiste à chauffer l'acide polyamique sous forme solide à une température supérieure à la température de transition vitreuse plus élevée du PSI correspondant.

Une description détaillée de ces deux procédures est donnée plus loin.

#### 3.2.1 Synthèse des précurseurs acides polyamiques (APA) des matériaux imides (PSI)

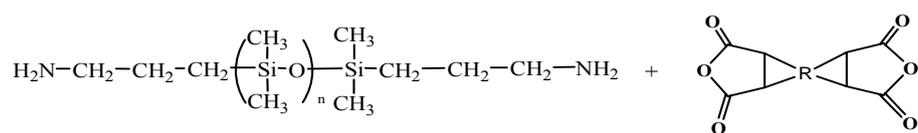
Le précurseur APA des PSI est préparé dans un ballon tricol de 100 mL muni d'une entrée pour l'azote, d'un thermomètre et d'un barreau magnétique pour assurer une agitation vigoureuse du mélange réactionnel.

Une concentration de 15 à 25% massique en polymère a été maintenue dans les réactions de polymérisation en utilisant du THF ou le mélange THF/NMP contenant au minimum 80% THF pour solubiliser l'oligomère  $\alpha,\omega$ -bis(aminopropyldiméthyl)polydiméthylsiloxane (ODMS) et l'APA formé par réaction avec l'anhydride. Avant de charger les réactifs dans le ballon, on les sèche dans une étuve à une température de 70°C. Le montage est soumis par la suite à une purge à l'azote pendant au moins une demi-heure. L'ampoule à décanter, les piluliers utilisés pour les pesées et les seringues de transfert de solvant sont à leurs tours purgés à l'argon. Les solutions

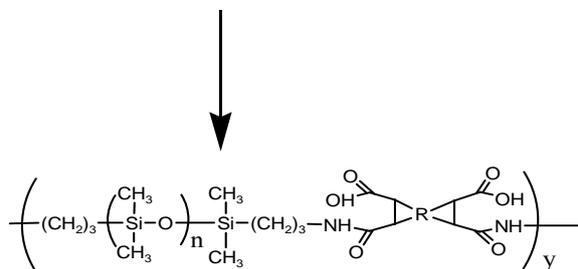
individuelles d'amine ou d'anhydride sont préparées dans des ampoules à additionner maintenues sous atmosphère inerte. Dans le cas où le réactif est ajouté au mélange réactionnel sous forme solide, cas de l'anhydride ou de l'extenseur de chaîne, une ampoule à solide purgée à l'argon est utilisée à la place de l'ampoule à additionner.

### 3.2.2 Synthèse des APA à deux blocs (ODMS-PMDA) ou (ODMS-6FDA)

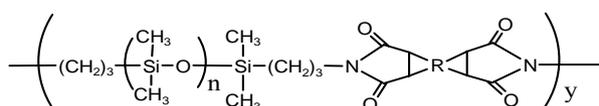
En utilisant l'installation décrite précédemment, la synthèse commence par la pesée de proportions stoechiométriques d'anhydride et d'amine ODMS. L'amine ODMS solubilisée dans le THF est introduite dans le ballon et est agitée sous azote pendant 30mn. L'anhydride est introduit ensuite selon deux modes : solide ou solubilisé dans du THF. S'il est solubilisé dans le THF, il est introduit par l'ampoule à additionner goutte à goutte pendant plus de 30mn tout en maintenant une agitation vigoureuse à température ambiante ; ce mode est plus adapté au PMDA. S'il est ajouté sous forme solide, la pesée est faite dans l'ampoule à solide puis installée sur le ballon ; elle est tapotée doucement pour ajouter l'anhydride pulvérisé en petite dose au milieu réactionnel. A la fin, l'ampoule est lavée par 2mL de THF et la réaction est maintenue pendant 33h. Au cours des dernières 10h de la réaction, la solution est maintenue à 50°C au lieu de 25°C pour diminuer la viscosité du milieu réactionnel. Le schéma réactionnel est donné dans la Figure 3.1.



Azote, température ambiante, THF



Cyclo-déshydratation thermique  
1 heure à 100, 150, 200°C successivement



R: résidu du PMDA ou 6FDA

Figure 3.1 Schéma de synthèse des PSI à deux blocs ODMS-PMDA ou ODMS-6FDA

### 3.2.3 Synthèse des acides polyamiques à trois blocs ODMS-6FDA-(6FpDA/8FDA)

La polycondensation est réalisée dans un rapport stœchiométrique 1/1 entre l'anhydride et l'amine (Figure 3.2).

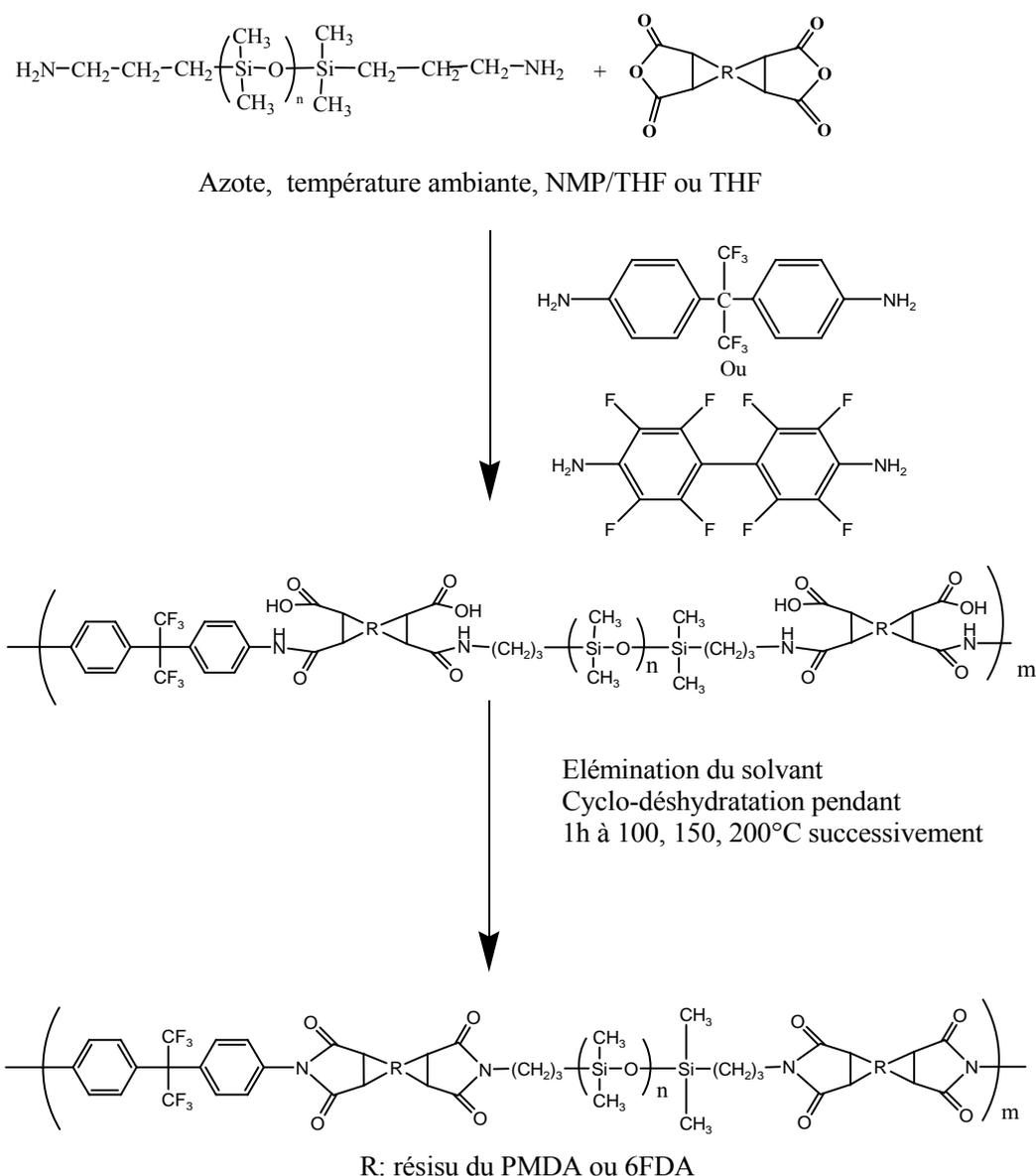


Figure 3.2 Schéma de synthèse des PSI en deux étapes et cyclo-déshydratation par voie thermique sèche

Typiquement une concentration de 25% en solide dans le THF est utilisée. Deux équivalents de 6FDA (pour 1g : 2,25mmoles) sont dissous dans 6mL de THF à température ambiante. Après une demi-heure d'agitation sous atmosphère d'azote, un équivalent de ODMS A21 (1.25 mmol) dissous dans 10mL de THF est ajouté goutte à goutte pendant 30mn sous agitation vigoureuse pour obtenir une solution jaune claire. Après 6h de réaction, un équivalent de diamine fluorée (1,25mmole de 6FpDA ou 8FDA : soit 0,3757g de 6FDA ou 0,4102g 8FDA) est introduit par l'ampoule à solide par de petites doses pendant 10mn tout en tapotant l'ampoule ; enfin d'addition l'ampoule est rincée par de 2mL de THF. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation et sous flux d'azote plus

de 33h. Des quantités supplémentaires de solvant sont introduites dans le mélange au fur et à mesure que la viscosité du mélange augmente pour assurer la rotation du barreau magnétique et maintenir une agitation correcte du milieu. Dans tous les cas, des concentrations de 15% en polymère à la fin de la réaction sont maintenues. Pendant les dix dernières heures de réaction, la solution est portée à 50°C au lieu de 25°C pour diminuer la viscosité du milieu réactionnel et augmenter la possibilité aux extrémités réactives des chaînons polymères (groupements fonctionnels) de se rencontrer afin d'obtenir des masses moléculaires aussi élevées que possible.

#### 3.2.4 Synthèse de l'acide polyamique ODMS-(6FDA ou PMDA)-MDMS-(6FDA ou PMDA)

La synthèse commence par la pesée d'anhydride et des deux amines siloxanes, ODMS et MDMS (figure III.4), en proportions stœchiométriques. L'anhydride (6FDA ou PMDA) solubilisé dans le THF est introduit dans le ballon avec une agitation sous azote pendant 30mn. Par la suite, l'amine ODMS est introduite par l'ampoule à additionner goutte à goutte pendant plus de 30mn tout en maintenant une agitation vigoureuse. Après 6h de réaction à température ambiante, la deuxième amine MDMS solubilisé dans du THF est introduite de la même manière que l'ODMS. Après rinçage de l'ampoule à additionner par 2mL de THF, la réaction est poursuivie durant 33 h. Pendant les dix dernières heures de réaction, la solution est maintenue à 50°C au lieu de 25°C.

#### 3.3 Cyclisation des acides polyamiques (APA) en polyimides (PSI)

La conversion de APA en PSI correspond à une cyclo-déshydratation réalisée par traitement thermique comme il est décrit dans les Figure 3.1, Figure 3.2 et Figure 3.3. Deux méthodes distinctes sont utilisées pour réaliser cette tâche. La première consiste à réaliser la réaction de conversion de l'acide polyamique sous vide à l'état solide en absence des solvants ; cette technique est utilisée surtout pour les PSI solubles et non réticulables. Par contre la seconde méthode est réalisée en solution, avec des solvants ayant des températures d'ébullition proches de la température nécessaire de cyclo-déshydratation du APA. Cette méthode est utilisée pour les PSI à deux blocs.

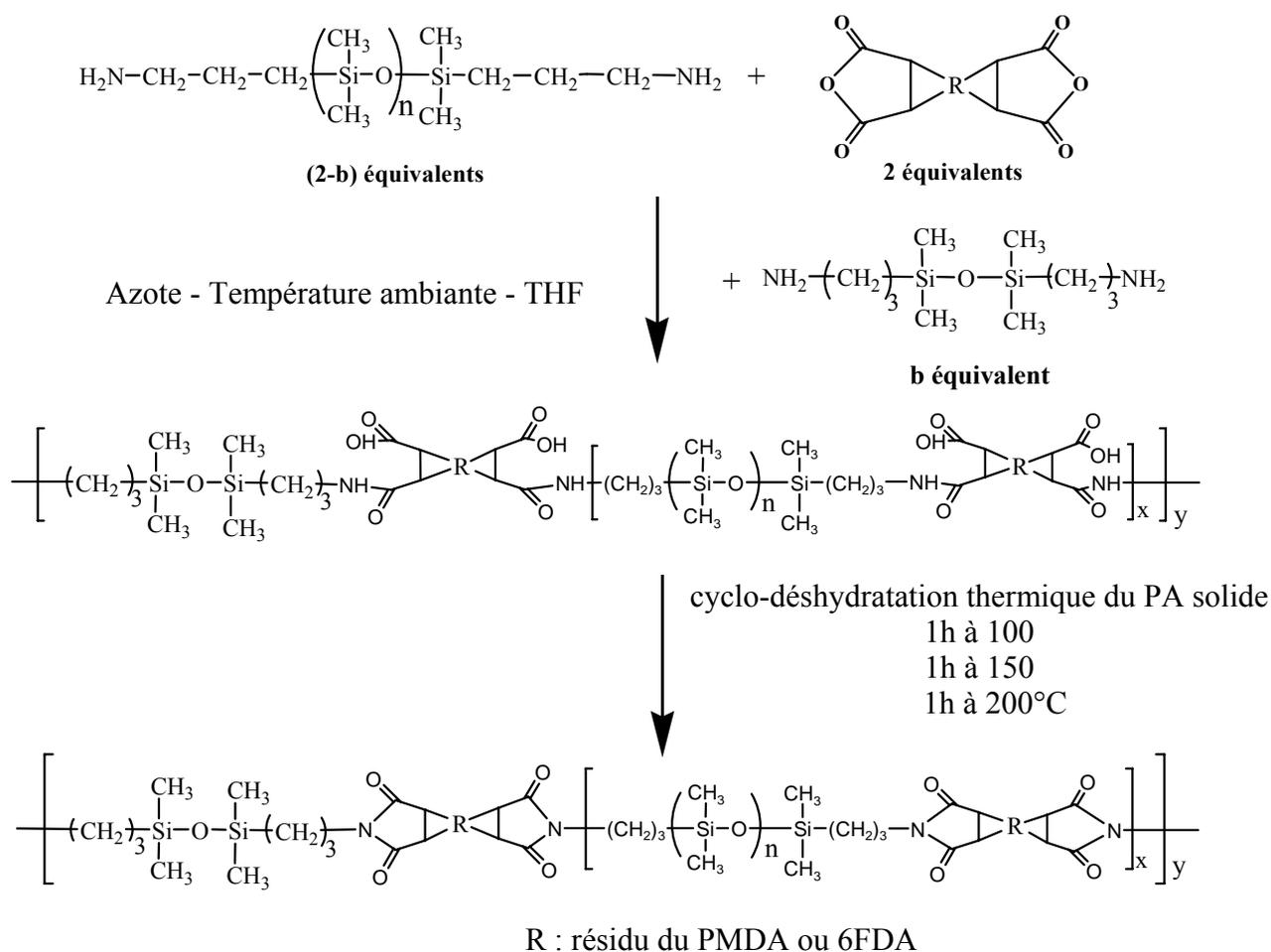


Figure 3.3 Schéma de synthèse des polysiloxane-imides à 3 blocs

### 3.3.1 Cyclisation de l'acide polyamique solide par traitement thermique

Les différents APA obtenus précédemment subissent d'abord une opération de filtration sur des membranes en téflon puis une autre opération de purification par précipitation dans l'éther de pétrole ou l'éther diéthylique pour éliminer les chaînes de faibles masse. Le précipité ainsi obtenu est séché pendant une heure à 60°C dans une étuve. L'APA solide subit par la suite le traitement thermique suivant :

- 1 heure de séchage à 100°C sous vide
- 1 heure à 150°C
- 1 heure à 200°C

### 3.3.2 Cyclisation de l'acide polyamique en solution

Dans cette technique, la déshydratation de l'APA est réalisée dans un montage où le ballon est muni d'un Dean Stark surmonté par un réfrigérant.

Tout d'abord, le ballon est chauffé pour distiller complètement le THF contenu dans le milieu réactionnel et de ne laisser que le NMP, après quoi, du xylène est introduit dans le ballon par l'ampoule à additionner pour former un mélange NMP/Xylène (4 /1). La température est portée à 160°C et maintenue pendant 24 heures. Le xylène qui forme un azéotrope avec l'eau est éliminé du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation, il est condensé dans le réfrigérant et récupéré dans le Dean Stark où il subit une décantation. Seul le xylène est réintroduit de nouveau dans le ballon par le biais du Dean Stark. A la fin de la réaction, la solution est filtrée sur des membranes de 5µm en téflon, précipitée dans le méthanol, et séchée sous vide à 100°C.

## 3.4 Caractérisation des matériaux obtenus

Plusieurs techniques expérimentales ont été employées : On décrira dans cette partie les différents équipements utilisés et les conditions expérimentales associées aux données rapportées.

### 3.4.1 Mesure de viscosités

Les mesures du temps d'écoulement sont réalisées à l'aide d'un viscosimètre de type Ubbelohde (diamètre : 0,8 mm), placé dans un bain thermostaté à 25°C. Le viscosimètre peut contenir jusqu'à 70 mL de solution, soit dans notre cas du THF pour solubiliser les APA et les PSI. Ainsi, on peut faire à partir d'une solution mère (10 mL à C=0,5 g/dL) plusieurs mesures à des concentrations différentes en effectuant des dilutions directement à l'intérieur du viscosimètre. L'acquisition est assurée par un système automatisé (Schott Geräte AVS 310) permettant d'imposer le nombre de mesures ainsi que le temps d'homogénéisation des solutions (par passages successifs dans le capillaire). Toutes les solutions introduites dans le viscosimètre ont été préalablement filtrées sur des membranes en téflon (Alltech, diamètre des pores : 5 µm).

### 3.4.2 Préparation des membranes

Des solutions de 10% massique en PSI dans du THF sont mises dans des moules en inox. Après évaporation du solvant, les membranes sont sujettes à un séchage sous vide à une température de 60°C. L'épaisseur des membranes préparées varie entre 10 et 500µm.

La préparation des membranes de PSI réticulant se fait à partir des solutions d'APA dans du THF. Après l'évaporation du solvant, la membrane dans son moule subit le traitement thermique décrit dans le paragraphe III.3.1

#### 3.4.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Cette technique a été utilisée dans la caractérisation des réactifs de base utilisés, dans le suivi des taux d'avancement des synthèses, puis pour confirmer la structure des APA et PSI préparés.

La spectroscopie infrarouge a été réalisée avec un appareil de BRUCKER IF5 25. Les mesures par absorption ont été faites sur des pastilles en KBr pour les réactifs et les polymères solubles. Les films réticulés ont été analysés par réflexion totale atténuée (ATR).

#### 3.4.4 Spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La RMN du  $^1\text{H}$  a été utilisée pour la détermination des masses moyennes des différents ODMS et dans la confirmation de la structure des PSI préparés. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un appareil BRUCKER AC 200P. En ce qui concerne la RMN du proton  $^1\text{H}$ , les mesures ont été effectuées à 200 MHz. Les déplacements chimiques ont été repérés par rapport à la raie du TMS

#### 3.4.5 Tests de solubilité

Les tests de solubilité des PSI dans les différents solvants sont réalisés sur des matériaux polymères initialement sous forme de films de 2 cm<sup>2</sup>. Les échantillons sont totalement immergés dans les solvants pendant 6 heures à température ambiante ; si aucune dissolution n'est observée la température du solvant est augmentée jusqu'à une température proche des températures d'ébullition des solvants.

#### 3.4.6 Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Les masses moléculaires et la distribution des masses moléculaires des PSI préparés ont été déterminées dans cette étude. Les données ont été déterminées en utilisant un appareil CES couplé avec un détecteur à diffusion de lumière laser multiangle.

### 3.4.6.1 Détermination des masses molaires par diffusion de la lumière laser multiangle (MALLS)

#### 3.4.6.2 Principe

La théorie fondamentale de la diffusion de la lumière par des solutions de polymères découle des travaux de Debye et Zimm [242]. L'intensité de la lumière diffusée  $I_\theta$ , à un angle donné par une solution diluée de polymère est donnée par l'équation :

$$I_\theta = \frac{KC}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2C + \frac{16\pi n^2}{3\lambda^2} R_g \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

$$K = \frac{4\pi n^2}{\lambda N_A} \frac{dn}{dC} \quad (\text{III.2})$$

Avec :

- $C$  : concentration du polymère en solution (g/mL),
- $A_2$  : second coefficient du Viriel (mol.mL/g<sup>2</sup>),
- $\lambda$  : longueur d'onde incidente (nm),
- $R_g$  : rayon de giration moyen d'ordre z de la pelote macromoléculaire (nm),
- $\theta$  : angle de mesure par rapport au rayon incident (degré),
- $N_A$  : nombre d'Avogadro (6,022.10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>),
- $\overline{M_w}$  : masse moyenne en poids (g/mol),
- $n$  : indice de réfraction de l'éluant, et
- $dn/dC$  : variation de l'indice de réfraction avec la concentration en polymère (mL/g).

Un photodiffusiomètre permet de déterminer le rapport de Rayleigh :

$$\Delta R_\theta = \frac{\Delta I_\theta}{I_0} \frac{r^2}{V} \quad (\text{III.3}),$$

Avec :

- $\Delta I_\theta$  : intensité de la lumière diffusée par le volume  $V$ , mesurée à la distance  $r$  de l'échantillon, et
- $I_0$  : intensité de la lumière incidente.

Ainsi, le rapport  $(1/\overline{M_w})$ , pour un échantillon monodispersé, peut être défini à l'aide de la méthode graphique de Zimm ; cette dernière consiste en une double extrapolation à angle nul et à concentration nulle de l'expression précédente.

### 3.4.6.3 Matériel

Le diffusiomètre laser multiangle dit MALLS (Multi-Angle Laser Light Scattering) est couplé à une série de colonnes chromatographiques d'exclusion stérique. L'association de ces techniques notées CES-MALLS permet de définir les masses molaires moyennes  $\overline{M}_n$  et  $\overline{M}_w$  des polymères, ainsi que les profils de distribution pour des polymères polydispersés, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer d'étalonnage [1].

Le système de chromatographie d'exclusion stérique est constitué :

- d'une pompe Waters 590,
- d'un dégazeur (Degazys DG 1310, Uniflow),
- d'une boucle d'injection de 200  $\mu$ L, et
- d'une série de colonnes Shodex (SB-806, 805, 804 HQ) couplé à une pré-colonne de même type.

A la sortie des colonnes, se trouve un photodiffusiomètre de modèle miniDawn (Wyatt Technology Corporation). La longueur d'onde du laser est fixée à 690 nm. Trois photodiodes mesurent l'intensité diffusée à 45, 90 et 140°.

Une double détection est effectuée à l'aide d'un réfractomètre différentiel de type Waters 410 installé en série. Les mesures sont pilotées avec le logiciel Astra mis en place.

### 3.4.6.4 Conditions expérimentales utilisées

Les solutions contenant les matériaux à analyser et de concentrations connues, sont préparées avec des échantillons de PSI préalablement séchés sous vide et dissous dans la phase mobile, THF anhydre à température ambiante.

Les solutions de polymères sont fraîchement préparées dans l'éluant, à des concentrations de 5 mg/mL. Elles sont ensuite filtrées sur des filtres Millex HA de 0,45  $\mu$ m puis on procède à deux injections successives pour s'assurer de la reproductibilité des résultats. Les courbes sont alors traitées selon la méthode de Zimm.

Compte tenu du fait que les polymères ne s'adsorbent pas sur les colonnes dans les conditions expérimentales choisies, les valeurs des rapports  $dn/dc$  ont pu être calculées directement par le logiciel après injection de quantités connues.

### 3.5 Mesure de Densités

On a utilisé la méthode suivante pour évaluer la densité des matériaux préparés : après 12 heures de séchage sous vide, et étalonnage de l'appareil de mesure à l'aide d'une bille calibrée, on place avec précision une masse de  $0,5\text{g} \pm 0,0001$  d'échantillon de PSI dans le compartiment de mesure d'un picnomètre électronique à Hélium Micromeritics Accu Pyc 1330. La détermination de la densité est effectuée sur une moyenne obtenue à l'aide de dix mesures réalisées chacune à température ambiante.

### 3.6 Mesures des températures de transition vitreuse

La mesure de la capacité calorifique massique à pression constante  $C_p$  en fonction de la température permet de caractériser les changements d'état physique affectant l'échantillon, en particulier la transition vitreuse de la phase amorphe et la fusion des parties cristallines dans le cas d'un polymère semi-cristallin.

Les mesures calorimétriques sont réalisées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) SETARAM DSC92 pouvant travailler sur une plage de température étendue (-140 à 300 °C). Les thermogrammes sont enregistrés en chauffant, à une vitesse de 10 °C/mn sous balayage continu d'hélium, à partir d'échantillons de 10 à 20mg conditionnés dans des creusets en aluminium. La mesure est parfaitement reproductible à partir du deuxième cycle de chauffe, c'est donc cette mesure qu'on prendra en compte pour déterminer les  $T_v$  et les enthalpies correspondantes.

### 3.7 Mesures dynamométriques

Les propriétés mécaniques des PSI synthétisés ont été déterminées en utilisant des éprouvettes de dimensions et de forme décrites dans la Figure 3.4.

Ces éprouvettes sont découpées à partir de films ayant des épaisseurs de 100 $\mu\text{m}$  préparés par coulage de collodion de PSI dans du THF. Les tests de traction ont été faits avec une machine de type INSTRON 5569, instrument piloté par PC. Les modules de Young, les contraintes rupture et les élongations correspondantes mentionnées dans cette étude sont la valeur moyenne de 3 mesures successives.

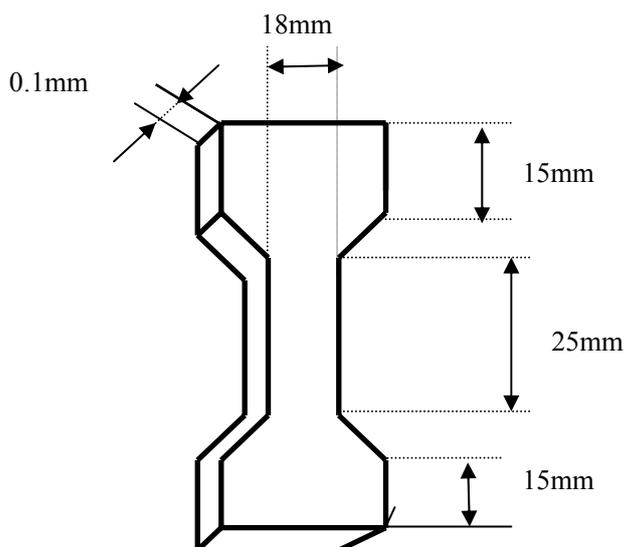


Figure 3.4 forme et dimensions des éprouvettes de PSI utilisées dans les tests mécaniques.

### 3.8 Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique et la perte de 10% en poids des PSI en fonction de la température ont été évaluées en utilisant une microbalance magnétique de grande précision ( $2.10^{-6}$ g) (SETARAM, Setsys TG-12). Les échantillons des PSI sont des disques coupés à partir des membranes préparées et séchées sous vide et ayant des épaisseurs de 300 $\mu$ m. L'appareil est balayé par un courant d'azote et le balayage de la température se fait de 30 à 450°C à raison de 10°C /mn.

### 3.9 Mesures de sorption en phase liquide

Les mesures de sorption des liquides purs (eau et éthanol) ou dans les mélanges de liquides (eau-phénol) ont été réalisées dans le but de déterminer la prise de poids des PSI à l'équilibre. Les mesures ont été faites sur des échantillons de PSI de 40x40x0.3mm ayant un poids supérieur à 500mg. Ces échantillons sont plongés dans des flacons, hermétiques placés dans une étuve à 40°C, contenant le liquide à étudier. La prise de poids des échantillons est mesurée par une balance de précision. L'échantillon à peser est rapidement essuyé par papier absorbant puis placé dans un autre flacon taré qu'on ferme rapidement pour éviter toute désorption pendant la période de la pesée.

### 3.10 Isotherme de sorption en phase vapeur

La mesure du gonflement des PSI dans la vapeur du solvant pur à différentes pressions partielles ou à différentes activités de cette vapeur est réalisée à l'aide de la

microbalance SARTORIUS 4201 à suspension magnétique libre. Le montage et la technique d'acquisition de données ont été mis au point par PERRIN [243].

Ce système thermogravimétrique comporte trois éléments principaux :

- Une balance à fléau compensé de façon électromagnétique,
- Un dispositif de contrôle de la température régnant dans l'enceinte de pesée,
- Un dispositif pour imposer une pression de vapeur partielle d'un corps pur.

La suspension magnétique permet d'une part, une conversion directe de la masse mesurée en un signal électrique, et d'autre part, elle assure un isolement complet de l'enceinte de pesée du milieu extérieur.

Les principales caractéristiques techniques de la balance sont regroupées dans le Tableau 5. Les incertitudes expérimentales liées aux mesures de gonflement des films en phase vapeur pure d'éthanol sont très faibles proches de 5% maximum.

Tableau 3.5 Principales caractéristiques de la microbalance Sartorius 4201.

Fonctionnement	Suspension magnétique libre
Vide	Statique
Charge minimale	10 g
Portée	20g
Charge maximale	30 g
Sensibilité	5 $\mu$ g
Fidélité	1 $\mu$ g
Précision	10 $\mu$ g
Fil du porte échantillon	Platine

### 3.10.1 Description du montage expérimental

L'enceinte de sorption est reliée d'une part à un générateur de vapeur et d'autre part à une pompe à vide. Par ailleurs, cette enceinte est thermostatée, ce qui permet de fixer la température de sorption, notée T qui correspond à la température de l'isotherme à étudier.

Le générateur de vapeur est constitué d'un ballon contenant le liquide, qui est plongé dans un bain thermostaté. Ceci permet un réglage de la température du liquide, notée  $T_s$ , et donc impose sa pression de vapeur saturante  $P_s^{\text{vap}}(T_s)$ . Lorsque ce ballon est connecté à la chambre de sorption (où le vide a été préalablement réalisé), il s'établit dans celle-ci la même pression de vapeur saturante  $P_s^{\text{vap}}(T_s)$ , alors que la température qui règne, T, est celle imposée par le thermostat de la chambre.

Dans ces conditions, l'activité du solvant en phase vapeur est donnée par la relation :

$$a_s = \frac{P_s^{\text{vap}}(T_s)}{P_s^{\text{vap}}(T)} \quad (\text{III.4}),$$

Cette T est maintenue à cette valeur pendant toute la durée de l'expérience.

Les pressions  $P_s^{\text{vap}}$  à  $T_s$  et  $P_s^{\text{vap}}$  à  $T$  ont été calculées par la relation d'Antoine

$$[244] : \log P = A - \frac{B}{C + T_s} \quad (\text{III.5})$$

où A, B et C sont les coefficients d'Antoine pour un composé donné ( $T_s$  en °C, P en mm Hg). Les valeurs de ces constantes pour différents types de solvants sont rassemblées dans le Tableau 3.6.

Tableau 3.6 Coefficients d'Antoine des solvants utilisés dans les tests de sorption et de perméation des PSI [245]

composé	Coefficients d'Antoine		
	A	B	C
Ethanol	8,11220	1592,864	226,184
dichlorométhane	7,0803	1138,91	231,45
Toluène	6,95464	1344,8	219,482

Le poids de l'échantillon de polymère est en permanence compensé de manière électromagnétique et le courant électrique nécessaire constitue une mesure de la masse à déterminer. L'ensemble des valeurs est enregistré par acquisition sur ordinateur.

Une série de mesures est réalisée à différentes activités, obtenues en faisant varier la température de la source de vapeur. Le gain en masse à temps infini ( $t_\infty$ ) est déterminé à l'équilibre de sorption qui est considéré comme atteint lorsque la variation de masse devient de l'ordre de grandeur de la sensibilité de la balance. La fraction volumique de solvant dans le polymère pour une activité donnée et par là même les isothermes de sorption sont établies en connaissant la masse volumique du solvant et celle du matériau utilisé. Le schéma simplifié du montage expérimental est décrit dans la Figure 3.5.

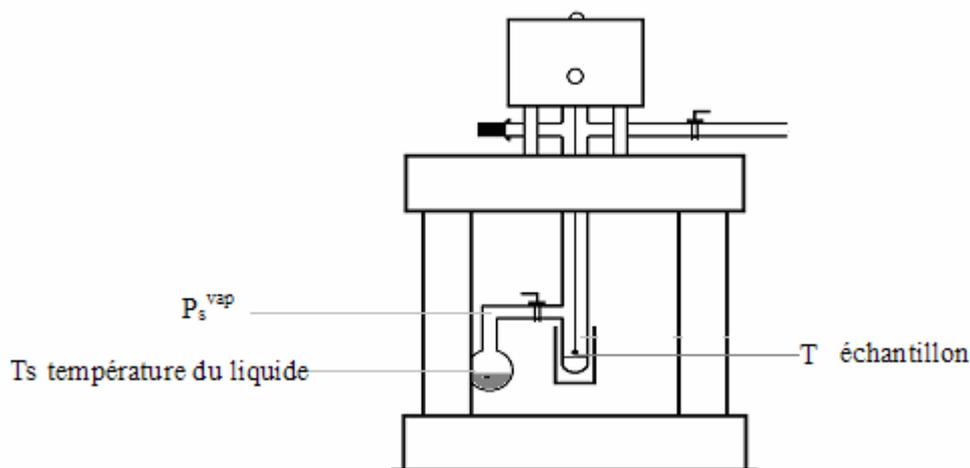


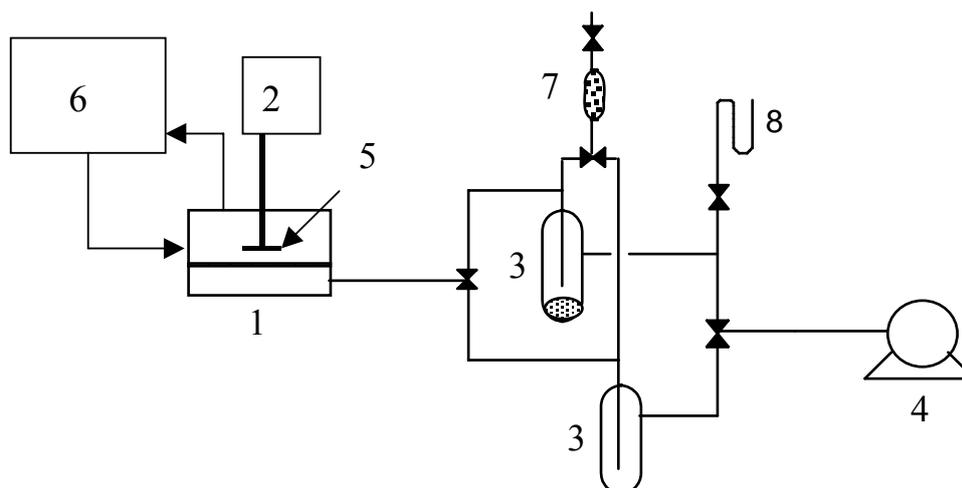
Figure 3.5 schéma simplifié du montage expérimental de la microbalance de sorption

### 3.10.2 Description d'une mesure de sorption

L'échantillon utilisé est un film ayant une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  et de 2 cm \* 1 cm. Il est préalablement séché sous vide. Après la mise sous vide de la chambre de sorption et le dégazage de la source de vapeur des gaz inertes, la chambre de sorption est isolée de la pompe à vide et connectée à la source de vapeur. Immédiatement, une chute brutale de la masse indiquée est observée (effet de la poussée d'Archimède) suivie d'une augmentation progressive (phénomène de sorption). La pression mesurée prend très rapidement la valeur correspondante à la pression de vapeur saturante du solvant (le temps mis pour atteindre cette valeur est d'environ une seconde) et garde cette valeur durant toute l'expérience.

### 3.11 Pervaporation

Les expériences de pervaporation ont été réalisées dans une cellule en acier inoxydable reliée à un appareillage en verre de récupération des vapeurs. La Figure III.8 représente le schéma du montage de pervaporation utilisé dans ce travail.



1	Cellule membranaire	5	Turbine à pales droites
2	Agitateur mécanique	6	Bain thermostaté
3	Pièges à azote liquide	7	Gel de silice
4	Pompe à vide	8	Manomètre à mercure

Figure 3.6 Schéma du montage de pervaporation

Dans la cellule métallique en inox plate à double jaquette, un film polymère d'épaisseur « e » mesurée avec précision, est placée sur un fritté métallique en inox couvert par un papier filtre (1). Un joint en polymère (Viton) déterminant la surface utile (S) est intercalé entre les deux parties de la cellule de pervaporation pour assurer l'étanchéité du montage. La face aval est maintenue sous pression réduite au moyen d'une pompe à vide (4) ( $P_{\text{aval}}$  comprise entre 0,1 et 0,5 mm Hg (soit entre 13 et 66 Pa), mesurée par un manomètre à mercure (8). Le mélange d'alimentation, de composition contrôlée par chromatographie en phase gazeuse (CPG), est thermostaté à la température d'étude et placé dans la cellule qui possède une capacité de 120 mL.

Les vapeurs obtenues en aval sont piégées en continu alternativement dans des pièges refroidis à l'azote liquide (3) placés en parallèle et constitue le pervaporat qui est recueilli dans un des deux pièges pendant une durée  $\Delta t$  déterminée. Ce dernier est isolé, le deuxième piège est alors immédiatement mis sous vide puis connecté à la cellule et plongé dans l'azote liquide. On laisse alors le premier piège revenir à une température ambiante puis on le remet à pression atmosphérique par l'intermédiaire d'un desséchant.

Les pièges ne sont analysés que pour des masses de pervaporat d'au moins 300 mg. Il convient aussi de préciser que les valeurs des flux prises en compte sont des flux stables

dans le temps (erreur strictement inférieure à 5% sur le flux global, avec une sélectivité constante).

Les performances de pervaporation (flux et sélectivité) sont déterminées à partir des pesées des quantités récupérées dans les pièges (m) pour une durée ( $\Delta t$ ) et les résultats de l'analyse GPC du pervaporat et de la charge simultanément. Le flux de pervaporation est normalisé pour une épaisseur de 10 $\mu$ m et est calculé par la relation suivante :

$$J = \frac{e}{10} \times \frac{m}{\Delta t} \times \frac{1}{S} \text{ en kg/(h. m}^2\text{)} \quad (\text{III.6.})$$

La sélectivité est calculée selon :

$$\alpha = \frac{C'_i / C'_j}{C_i / C_j} \quad (\text{III.7.})$$

Avec :

- $C_i$  et  $C_j$  : fractions massiques des espèces i et j dans le mélange d'alimentation,
- e : épaisseur en  $\mu$ m
- m : masse du pervaporat en Kg
- $\Delta t$  : durée de piégeage du pervaporat en heure
- $C'_i$  et  $C'_j$  : fractions massiques des espèces i et j dans le pervaporat.

### 3.11.1 Analyse des mélanges binaires de liquides

Le dosage des solutions de perméat et du rétentat des mélanges binaires eau-éthanol et eau-phénol est réalisé par chromatographie en phase gazeuse sur un appareil SHIMADZU GC- 8 AIF équipé d'un catharomètre comme détecteur. Le chromatographe est relié à un intégrateur Spectraphysics SP 4100 dans les conditions suivantes :

Pour le mélange eau-éthanol :

$$T_{\text{injecteur}} = 120^\circ\text{C} ; \quad T_{\text{colonne}} = 100^\circ\text{C}$$

Pour le mélange eau-phénol :

$$T_{\text{injecteur}} = 220^\circ\text{C} ; \quad T_{\text{colonne}} = 200^\circ\text{C}.$$

Gaz vecteur :  $\text{H}_2$ , Débit = 41 mL/mn

Colonne garnie : Chrompack, 80-100 mesh, l = 1m

### 3.12 Perméation de vapeur

L'installation de perméation de vapeur organique (dichlorométhane et toluène) décrite dans la Figure 3.7 comporte un réservoir de solvant 1 - contenant le liquide source de la vapeur à étudier – placé dans un cryostat thermostaté à une température  $T_1$ ( entre -30

et 50 °C). Il joue le rôle du générateur de vapeur. Le réservoir est relié à une cellule de perméation thermostatée à une température  $T_2$  par le biais d'un bain-marie, un capteur de pression est intercalé entre le réservoir et la cellule qui permet de mesurer la pression de vapeur saturante de la vapeur à étudier et de vérifier l'étanchéité de l'installation et en particulier le bon fonctionnement de la membrane introduite dans la cellule. Le reste du montage (piégeage des vapeurs qui ont traversé la membrane et la mise sous vide de la partie avale de la cellule) est analogue à celui de la pervaporation.

Les mesures de l'activité de la vapeur du solvant sont données par la relation :

$$a = \frac{P_s^{\text{vap}}(T_1)}{P_s^{\text{vap}}(T_2)} \quad (\text{III.8})$$

Les pressions  $P_s^{\text{vap}}$  à  $T_1$  et  $P_s^{\text{vap}}$  à  $T_2$  ont été calculées par la relation d'Antoine [4]

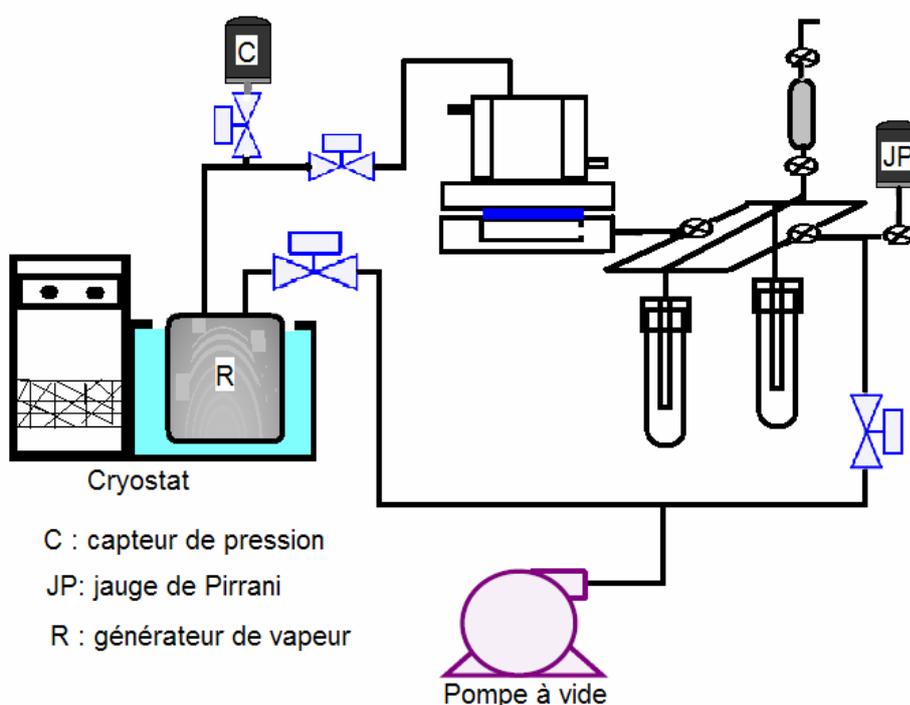


Figure 3.7 Montage de perméation de vapeur de solvant

### 3.13 Détermination des coefficients de perméabilité, de diffusion et de sorption

La détermination des coefficients de perméabilité du dichlorométhane en régime transitoire, de diffusion et de sorption a été réalisée en utilisant le montage décrit dans la

figure III.10 qui permet de suivre l'évolution de la pression en aval de la membrane en fonction du temps pour un échelon de pression de vapeur fixé en amont de la membrane.

### 3.13.1 Description du matériel

Il est constitué d'un générateur de vapeur (1) placé dans un cryostat (8), d'un volume tampon (5), d'une cellule de perméation dotée d'un volume tampon aval (3) et de deux jauges de pression absolue (EDWARDS) ayant une étendue de 1 bar et délivrant une tension de 10V. Ils sont connectés à une interface comportant des convertisseurs A/N et N/A ( $\Sigma\Delta$  24bits) piloté par un PC par le biais d'un logiciel TestPoint.

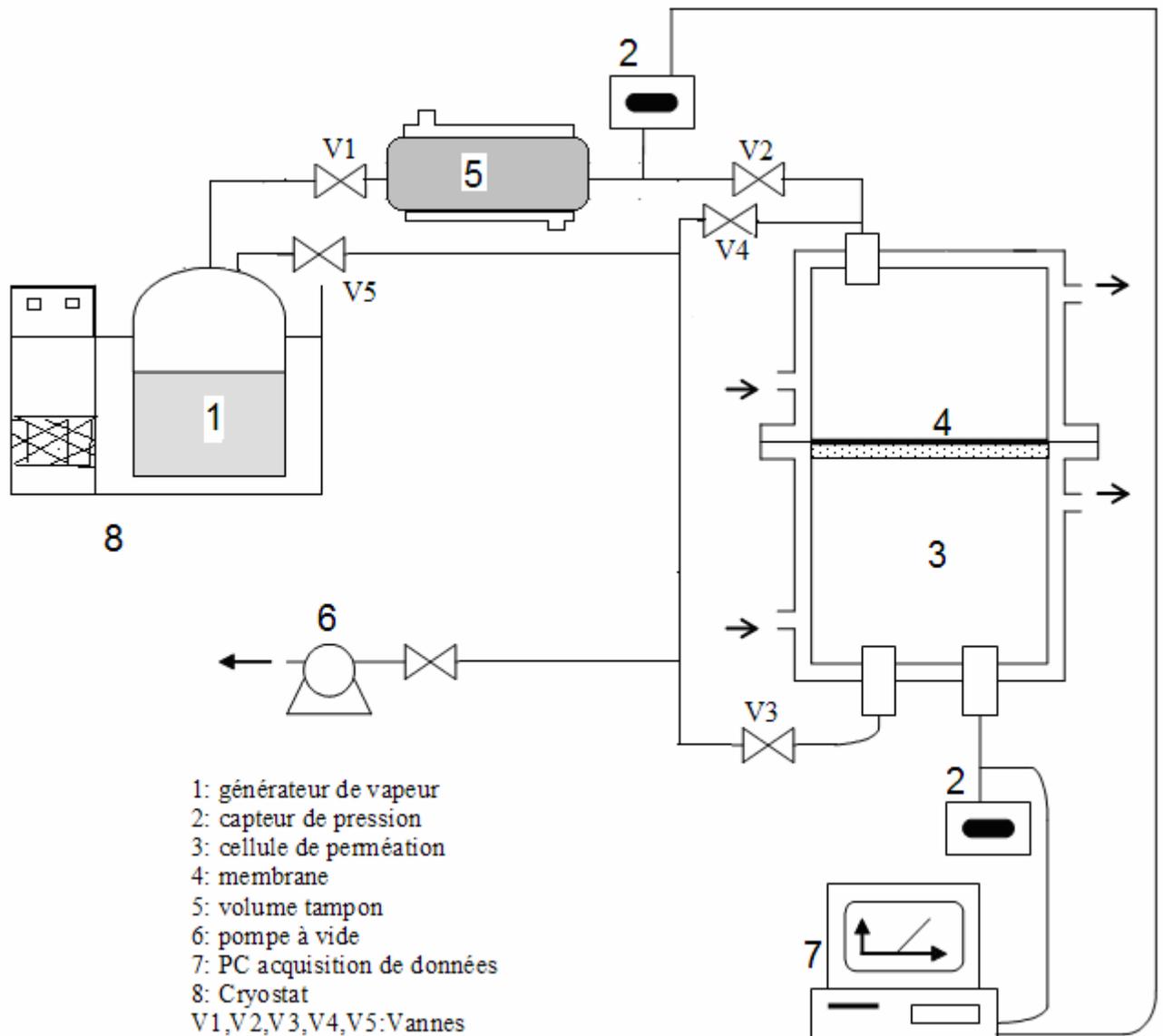


Figure 3.8 Montage utilisé dans la détermination du temps de retard pour l'étude de la perméation de vapeur

### 3.13.2 Réalisation des tests de mesure des temps de retard

Après la purge du générateur de pression à basse température pour éliminer les inertes, le film polymère installé dans la cellule est séché sous vide pendant 12 heures. Cette tâche est réalisée en mettant les deux compartiments de la cellule amont et aval sous vide (V2, V3 ouvertes). Le volume tampon (5) est aussi mis sous vide. Après le réglage des températures du cryostat où le générateur de pression est plongé ( $T_s$ ) et celles du volume tampon amont et de la cellule ( $T$ ) en fonction de l'activité désirée de la vapeur à étudier, le Volume (5) est rempli par la vapeur jusqu'à ce que la pression du transmetteur (2) demeure constante (V1 : ouverte et V2 : fermée). On ferme les deux vannes V4 et V3 et on ouvre V2. L'évolution des pressions en amont et en aval de la membrane est enregistrée et visualisée sur le PC. Une fois que la pression aval atteint son maximum, on ferme V2 et on procède au séchage du film (V3, V4 : ouvertes) jusqu'à ce que la pression aval reste constante quand on ferme V3 et V4 avant de procéder à une nouvelle acquisition.

### 3.14 Perméation Gazeuse

Deux types d'installations ont été utilisés pour la mesure de la perméation gazeuse des PSI. La première installation, la plus simple, permet la mesure des coefficients de perméabilité, des coefficients de diffusion et la sélectivité idéale des gaz purs. La deuxième installation, plus complexe, permet de mesurer la sélectivité réelle d'un mélange gazeux.

#### 3.14.1 Mesure de perméation des gaz purs

##### 3.14.1.1 Description du matériel

L'installation utilisée dans l'étude de perméation des gaz purs est décrite dans la Figure 3.9. Toutes les sections sont connectées par des tubes en inox sans aucune présence de joints polymères dans les connections. La cellule de perméation l'électrovanne (Burkert 136048V) et les volumes tampons sont installés dans une étuve thermo régulée. La pression amont est mesurée par des capteurs de pression absolue (EDWARDS) et ayant une étendue de 1 à 6 bars. La variation de la pression dans le compartiment aval de la cellule est suivie par un transmetteur de pression absolue fourni par MKS Baratron ayant une étendue de pression allant de 0 jusqu'à 100 mbar. L'introduction du gaz dans le compartiment amont de la cellule se fait par le biais d'une électrovanne. Celle-ci et les deux transmetteurs de pression sont connectés à une interface

comportant des convertisseurs A/N et N/A ( $\Sigma\Delta$  24bit) piloté par un PC par le biais du logiciel TestPoint. La cellule de perméation a une surface utile de 7,069 cm<sup>2</sup> (Figure 3.10).

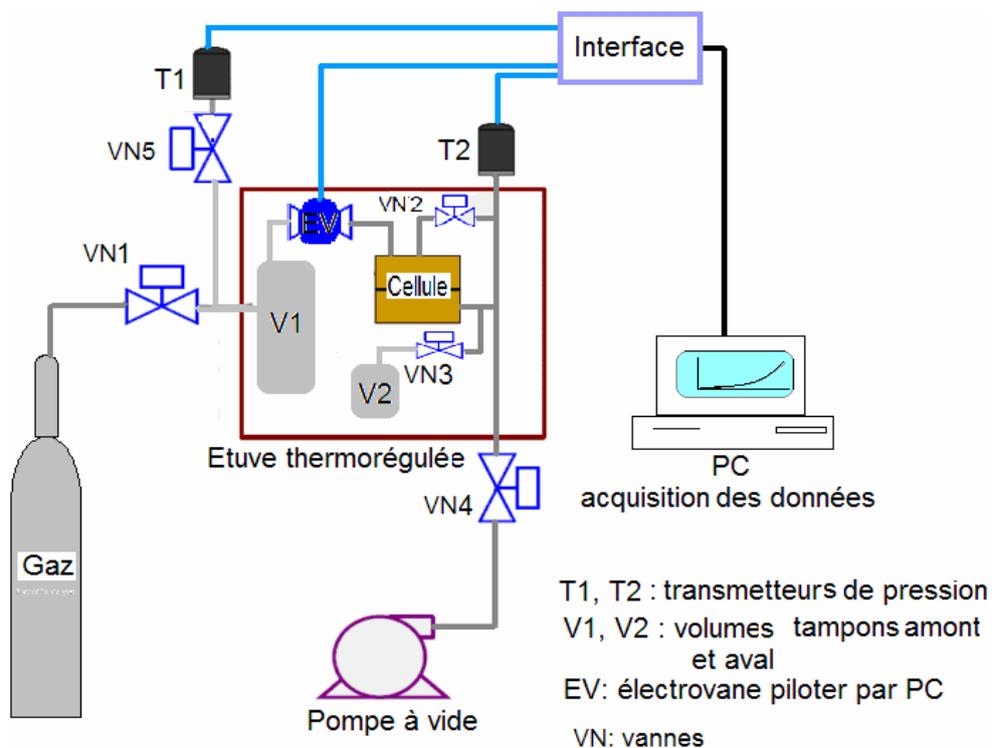


Figure 3.9 Schéma de l'installation de la perméation des gaz purs

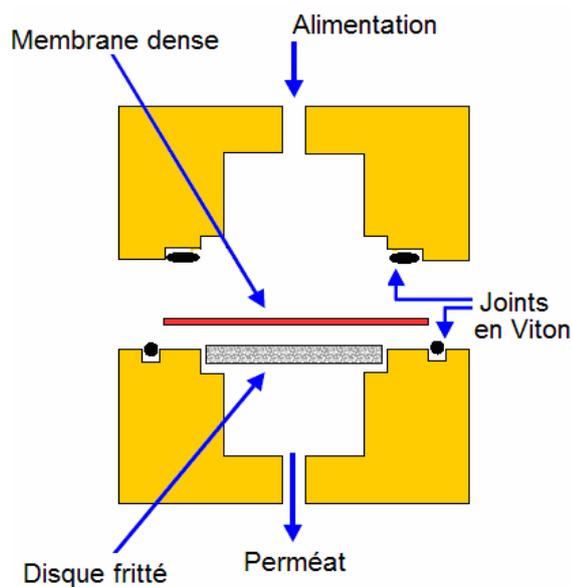


Figure 3.10 Schéma représentatif de la cellule de perméation des gaz

### 3.14.2 Réalisation des tests de perméation de gaz pur

Après la mise sous vide des compartiments amont et aval de la cellule ainsi que le volume tampon  $V_2$  et le dégazage du film pendant une demi-heure, le gaz est introduit dans le volume tampon amont  $V_1$  à une pression donnée. Après une heure de chauffage à la température désirée, l'électrovanne est déclenchée à partir du logiciel TestPoint installé dans le PC. Ce logiciel permet aussi l'initialisation de l'acquisition des valeurs de pression transmises par T1 et T2 en fonction du temps. Le suivi de la courbe pression aval en fonction du temps affichée sur l'écran du PC permet l'arrêt de l'acquisition des données. Le critère d'arrêt est basé sur l'estimation du temps de retard  $\theta$ , il est fixé à  $5\theta$ .

Le volume tampon  $V_2$  est utilisé dans les cas où le matériau est très perméable au gaz, il permet de maintenir la pression aval à des valeurs aussi faibles que possible pendant une grande période. Ainsi la force motrice et par conséquent la perméabilité demeure inchangée pendant cette période. Le dégazage de la membrane entre deux tests consécutifs est suivi par les indications fournies par le transmetteur T2. Pour les gaz tels que  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ , le temps de dégazage est de l'ordre de 30 mn. Tandis que pour le  $CO_2$  et le propane, le temps de désorption est supérieur à 1 heure.

#### 3.14.2.1 Perméation des mélanges gazeux

##### 3.14.2.1.1 Description de l'installation

L'installation a été conçue pour pouvoir réaliser des mesures de perméation de corps purs ou de mélanges binaires [168]. La méthode du 'temps retard' peut être mise en oeuvre. Dans notre cas, l'installation a été utilisée uniquement pour le calcul des perméabilités et des sélectivités réelles. Le schéma de cette installation est présenté à la Figure 3.11. On distingue quatre parties principales :

- l'alimentation en gaz pur, ou en mélange binaire, contrôlée par des régulateurs de débit massique et thermostatée par un échangeur de chaleur,
- le volume amont thermostaté, équipé d'un manomètre, d'un volume tampon et d'un déverseur pour réguler la pression des mélanges,
- le volume aval thermostaté, équipé d'un manomètre, d'un volume de contrôle, d'un débitmètre à bulle et relié à une pompe à vide,
- l'analyse par chromatographie en phase gazeuse et détecteur catharométrique. Le module de perméation fait l'interface entre les volumes amont et aval. La thermostatation de cette installation est réalisée par circulation d'un liquide caloporteur.



2. Mise au vide amont et aval pendant la nuit pour désorption complète en ouvrant toutes les vannes sauf les vannes d'alimentation, VPT (pour protéger le capteur du vide) et VSR (pour éviter l'entrée d'air),
3. Une fois que le vide est stabilisé (5-10 min), fermeture VanneVide pour vérifier l'étanchéité du système (pression aval stable) puis réouverture,
4. Remplir le bac thermostaté d'eau glycolée et mettre en route la recirculation du cryostat à la température désirée. Après une nuit sous vide, les tests peuvent être réalisés. Avec un gaz pur, le test de perméation consiste à :
5. Ouvrir la bouteille de gaz et régler le manodétendeur sur 1 bar,
6. Fermer VVamont, ouvrir VBP : mise sous pression amont. Si la pression aval augmente fortement, il y a probablement un problème d'étanchéité ou un défaut dans la membrane.
7. Ouvrir VPT et vérifier la pression amont, ajuster le manodétendeur si nécessaire,
8. Balayage de l'amont en ouvrant VSR,
9. Une fois que les pressions amont et aval sont stables (régime permanent établi), on peut procéder à la mesure :
10. Entrer le nom du fichier dans Testpoint et commencer l'enregistrement,
11. Fermer VSGC et VanneVide,
12. Le volume aval (681 cm<sup>3</sup>) se remplit de gaz. Si l'on veut accélérer la montée en pression, il est possible de réduire le volume à 126 cm<sup>3</sup> en fermant VVC.
13. Arrêter l'enregistrement après 5-10 min et rouvrir VanneVide,
14. Augmenter la pression amont : reprendre donc au point 10). Pour un gaz permanent, on peut se contenter de deux pressions différentes (1 et 5 bar par exemple) ; pour une vapeur, il faut au minimum trois points et de préférence cinq.
15. Avant de changer de gaz, faire le vide en amont et aval pendant 1 h (fermer VPT).  
Avec un mélange de gaz, le protocole n'est pas très différent :
16. Le mélange est réalisé avec les RDM. Pour cela, régler les manodétendeurs au maximum et fixer les points de consignes en pourcentage de pleine échelle.
17. Ouvrir simultanément VRDM1 et VRDM2 et fermer VVamont : la pression amont augmente progressivement,
18. Ouvrir VPT après 5 min lorsque la pression amont dépasse la pression atmosphérique,
19. Augmenter réglage déverseur et ouvrir VSR, ajuster le réglage du déverseur pour obtenir la pression désirée,

20. Une fois que les pressions amont et aval sont stabilisées (1/2h), fermer VanneVide et VSGC et enregistrer la montée en pression,
21. Lorsque la pression aval atteint 50 mbar, réaliser l'analyse de l'échantillon qui s'est accumulé dans la boucle de prélèvement.
22. Une fois que les mesures à 3 pressions différentes ont été réalisées, on peut couper la pompe à vide, fermer les VRDM, éteindre la centrale Brooks, fermer les bouteilles de gaz, remettre l'installation à l'atmosphère en ouvrant VSR puis VVamont, vider le liquide de refroidissement et démonter le module.

### 3.15 Mesure des angles de contact

Les angles de contact entre les PSI préparés et l'eau ont été déterminés dans cette étude. Elles permettent d'évaluer le caractère hydrophobe des matériaux développés et le calcul des énergies de surface de ces matériaux.

#### 3.15.1 Description de l'appareil de mesure des angles de contact

L'appareil de mesure est fourni par IT Concept (figure III.13). Il comprend une caméra vidéo qui permet de filmer et de visualiser sur un écran (ou sur un PC) l'image d'une goutte d'un liquide donné déposée par une seringue sur une surface solide (polymère) lisse. La taille de la goutte est déterminée par un moteur, piloté par un PC, agissant sur le piston de la seringue. Un logiciel 'Goutte' livré avec l'appareil permet le traitement des images transmises par la caméra et le calcul des angles de contacts en utilisant les angles d'avance et de recul à partir des images enregistrées.

#### 3.15.2 Préparation des échantillons et réalisation des mesures

Des solutions de 5% de PSI dans du THF sont étalées sur des lames de verre. Une fois séchées à l'air, les lames sont séchées sous vide à 60°C pendant 1 heure. La lame est placée sur le goniomètre au dessous de la seringue remplie de liquide à mettre en contact avec le polymère (Figure 3.12figure III.13). Une goutte de 2 $\mu$ l (calibrée préalablement par le réglage de l'avance du moteur et des lignes de repères imposées par le logiciel) est formée au bout de la seringue. Une fois déposée manuellement sur le film polymère, l'image de la goutte est enregistrée. La détermination de l'angle de contact par le logiciel se fait par la sélection de la ligne de base de la goutte et la tangente à la goutte (figure III.14). les angles mesurés sont la moyenne de l'angle d'avance et de recule.

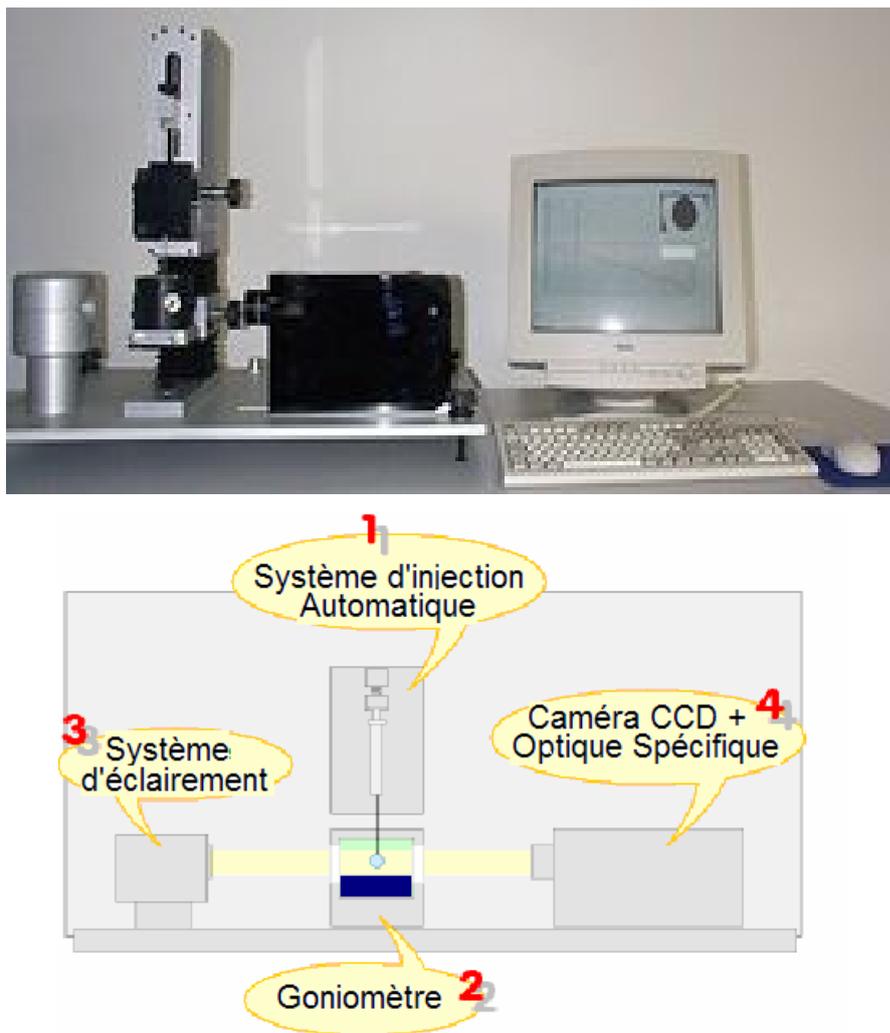


Figure 3.12 Schéma descriptif du montage de mesure des angles de contact

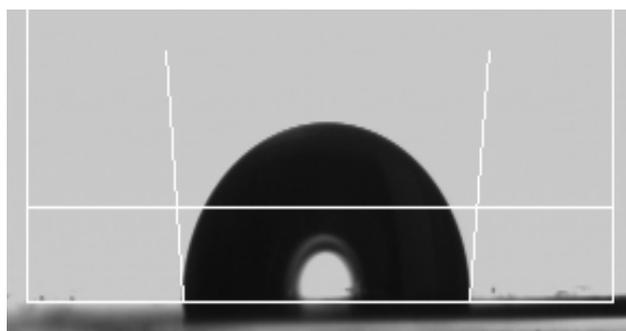


Figure 3.13 Fixation des frontières et des tangentes lors de la mesure de l'angle de contact entre une goutte liquide déposé sur un support solide.

### 3.15.3 Caractérisation des liquides utilisés

Deux liquides distincts ont été retenus pour la mesure des angles de contact: l'eau et le 1-bromonaphtalène; le premier est polaire, tandis que le second est apolaire. Leurs

tensions superficielles et ses composantes dispersives et polaires sont résumées dans le Tableau 3.7.

Tableau 3.7 Caractéristiques des liquides utilisés dans la détermination des angles de contact.

Liquide	origine	Purité (%)	Density (g cm <sup>-3</sup> )	$\gamma_{lv}$ (mJ m <sup>-2</sup> )
1-Bromonaphthalène	Aldrich	98	1,489	44,40±0.05 [246]
Eau	ENSIC	Bidistillée	0.977	72,70±0.09 <sup>a</sup>

a : déterminé par le laboratoire DCPR (ENSIC)

$\gamma_{lv}$  : tension superficielle

### 3.16 Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (JEOL T 330 A) a été utilisé dans la caractérisation des propriétés filmogènes des PSI. Il a été utilisé pour visualiser le comportement des PSI lorsqu'ils sont utilisés comme couche active sur des supports poreux en polyacrylonitrile (PAN) et en oxyde métallique (ROTULE). La préparation des échantillons se fait selon la procédure suivante :

Des gouttes d'une solution de 5% de PSI dans du THF sont déposées sur les supports poreux. Après le séchage à température ambiante et dans une étuve à 60°C, le support est refroidi dans de l'azote liquide afin de le rendre plus vitreux avant de le casser. Ainsi on obtient des sections ayant des arêtes vives. Ces sections sont collées sur du support métallique qui seront par la suite métallisées et observées au microscope avec prise de photos agrandies du polymère déposé sur le support poreux.

## CHAPITRE 4

### SYNTHESE DES PSI RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 4.1 Introduction

Notre objectif est de synthétiser des matériaux de structure modulable, analogues aux PDMS, et dotés de bonnes propriétés filmogènes sans faire recours à la réticulation chimique, et qui seront solubles tout en gardant le caractère hydrophobe assurant leur affinité aux COVs. Ce chapitre, expose la synthèse et la caractérisation des copolymères polysiloxane-imides segmentés ou à blocs.

#### 4.2 Stratégie suivie dans la synthèse des PSI

Bien que les méthodes de synthèse des PSI sont nombreuses (c.f. chapitre I), seule la stratégie classique de synthèse en deux étapes est utilisée dans cette étude. Elle consiste en une condensation d'un dianhydride avec une diamine en milieu homogène. Ce choix est dicté d'une part, par la disponibilité des oligomères organosiloxanes à terminaison amine capables de réagir avec les anhydrides organiques et, d'autre part, par la simplicité de la méthode, le nombre réduit d'étapes, les conditions ménagées de la préparation de l'APA, et enfin sa transformation facile en polyimide par traitement thermique en solution ou sous forme solide. Cependant, cette méthode exige une grande pureté des produits et des précautions à prendre pour éliminer les traces d'eau dans les réactifs et le milieu réactionnel.

#### 4.3 Choix des réactifs

Le choix des anhydrides pour former la jonction imide est fait de façon à avoir la plus grande réactivité possible avec l'ODMS afin de préparer des matériaux de masses moléculaires très élevées. C'est pour cette raison que nous avons commencé la synthèse des PSI avec le PMDA classé comme étant le dianhydride le plus réactif [247]. Le 6FDA a été ensuite choisi en raison de ces avantages de produire des matériaux solubles possédant un volume libre élevé et par conséquent de bonnes propriétés permselectives. Le 6FDA a été aussi choisi en raison de l'aspect hydrophobe qu'apportent ses groupements isopropyles fluorés. Cet aspect est recherché lors de la récupération des COVs à partir des flux aqueux par pervaporation.

Les longueurs des chaînons des oligomères  $\alpha,\omega$ - bis(aminopropyl)-polydiméthylsiloxane, commercialement disponibles, ont permis de moduler les PSI jusqu'à l'obtention des matériaux de teneur très élevée en PDMS analogues aux silicones. Selon leur disponibilité, nous avons choisi des ODMS de  $M_n$  couvrant l'intervalle 900-5000 g/mol correspondant à des teneurs en PDMS de 45 à 96%.

#### 4.4 Purification des solvants et des réactifs

Les propriétés filmogènes d'un matériau polymère exigent des masses moléculaires élevées; cela requiert dans le cas des réactions de polymérisation par étapes le respect de la stoechiométrie des réactifs. Cette condition est satisfaite avec des monomères de grande pureté.

Dans notre cas, cette pureté est obtenue en utilisant :

- 1) des dianhydrides exempts de toute trace d'acide produits par leur hydrolyse, conséquence de la présence d'humidité pendant le stockage ou durant la réaction de polymérisation. Ces contraintes ont été surmontées par une double sublimation des dianhydrides, leur conditionnement sous vide à des températures élevées, et la réalisation de la polymérisation dans des conditions anhydres sous atmosphère azote (cf. §III.1 et §III.2),
- 2) des ODMS de masses moléculaires bien définies. En effet, les ODMS à terminaison amine telles quelles sont livrées nécessitent, en plus de l'élimination des traces d'humidité, la connaissance de leurs masses moléculaires avec précision pour le calcul des masses correspondantes aux stoechiométries exactes de la réaction de polymérisation.

##### 4.4.1 Détermination des $\overline{M}_n$ des ODMS

Les masses moléculaires des différents ODMS à terminaison amine utilisées dans la synthèse des PSI (cf. tableau 3.2) sont déterminées par RMN du proton. La Figure 4.1 illustre le spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'ODMS A15. Les protons des groupes méthylène sont représentés par les pics b et d tandis que celui des groupes méthyles liés au silicium est représenté par le pic a. L'intégration de ces pics et leur comparaison avec celui de a permet de calculer la longueur des chaînons siloxanes de ces ODMS et par conséquent leur correspondant  $\overline{M}_n$ . Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et leurs intégrations sont représentées dans l'annexe C.

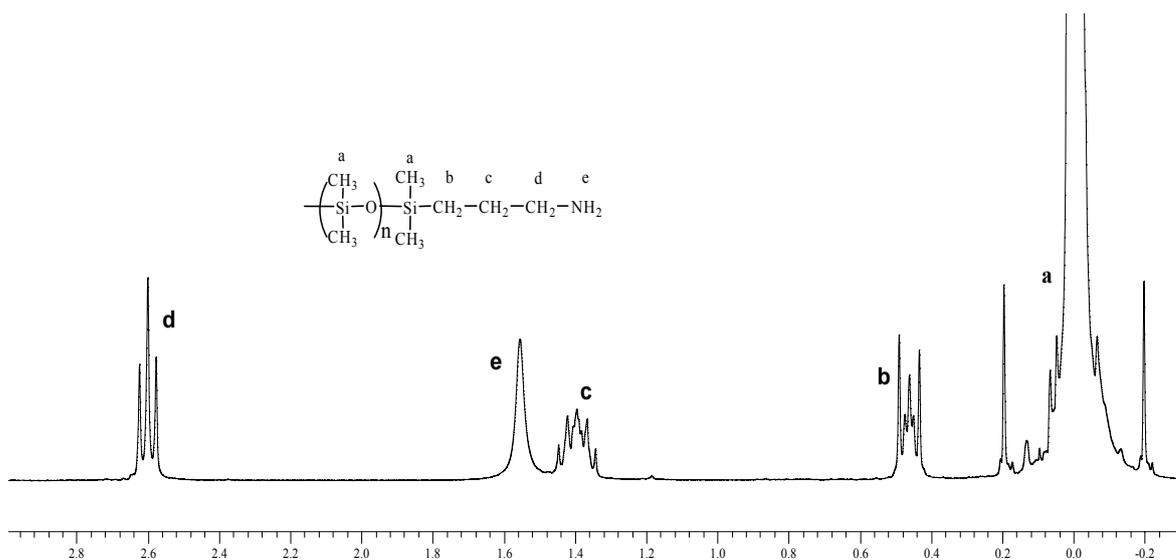


Figure 4.1 Identification des différents protons dans un spectre RMN de proton de l'ODMS A15.

Le calcul de  $\overline{Mn}$  pour le A15 est réalisé de la façon suivante:

En raison du chevauchement des pics e et c, leur intégration ne sont pas prise en considération dans le calcul de n, d'autre part à cause de la différence des valeurs de l'intégration des aires des protons méthylènes b et d, l'aire moyenne de 4 protons méthylène sera :

$$\frac{b+d}{2} = \frac{13,52+15,17}{2} = 14,35$$

L'aire moyenne d'un proton méthylène :

$$\frac{14,34}{4} = 3,59$$

Le nombre de protons (des groupes méthyl liés au silicium) est:

$$\frac{a}{3,59} = \frac{939,88}{3,59} = 261,81 \text{ protons.}$$

Ce nombre de protons correspond à  $6(n+1)$  d'où:

$$n = \frac{261,81}{6} - 1 = 42,64$$

Par conséquent :

$$\overline{Mn} = 42,64 * 74 + 174 = 3329 \text{ g/mol}$$

Les  $\overline{Mn}$  des différents ODMS d'un lot utilisés dans la préparation des PSI sont résumées dans le Tableau 4.1. Ces valeurs changent en fonction du lot acheté, dans ce qui suit, des valeurs différentes de  $\overline{Mn}$  pour chaque ODMS peuvent être mentionnées dans ce travail.

Tableau 4.1 Résumé de détermination des masses molaires des différents ODMS utilisés dans la synthèse des PSI.

ODMS	Surface des pics			n	$\overline{Mn}$ (g/mol)	$\Delta(\%)$
	b	d	a			
A11	47,23	45,35	808,93	10,65	962	2
A12	26,89	26,01	891,63	21,47	1763	2
A15	15,17	13,52	939,88	42,68	3332	5
A21	2,10	2,14	211,4	65,48	5019	2

#### 4.5 Synthèse des PSI

Bien que plusieurs résultats ont été rapportés sur la technique de synthèse en deux étapes, deux points restent mal définis et constitue un sujet de discussion [248,249,250,251]. Le premier est de définir laquelle des deux techniques de formation de l'imide, par traitement thermique de l'APA en solution dans un solvant aprotique (i.e. NMP, DMAc,..) ou à l'état solide sous vide en absence de solvants, est la meilleure? Deuxièmement, est-il possible d'éviter la réticulation des PSI souvent rencontrée dans la dernière technique de formation du cycle imide?

##### 4.5.1 Essai de synthèse préliminaire des PSI

###### 4.5.1.1 Synthèse des PSI en deux blocs

Des essais préliminaires de synthèse des PSI sont menés par les deux méthodes, en solution et à l'état solide. L'étape de formation de l'APA est identique dans les deux cas; on part d'une diamine ODMS A11 de  $\overline{Mn}$  égale à 900 g/mol dissoute dans du THF et d'une quantité équimolaire du dianhydride PMDA ou 6FDA introduite sous forme solide en petites doses sous atmosphère azote à température ambiante.

Le suivi de l'évolution de la réaction de formation de l'APA par FTIR, bien qu'il soit facile de distinguer les bandes d'absorption des groupes fonctionnels des réactifs de celles de l'APA (Figure 4.2), ne permet pas d'obtenir des informations concernant le déroulement de la réaction en fonction de temps.

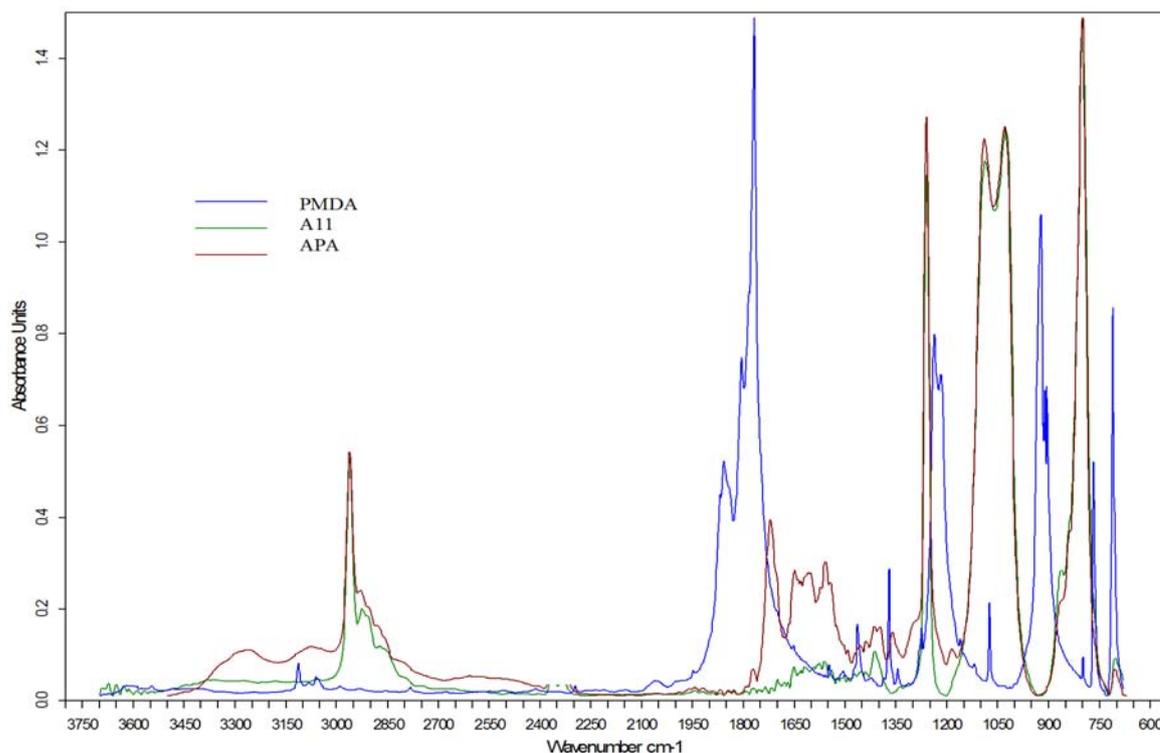


Figure 4.2 Spectre FTIR des réactifs PMDA et l'ODMS A11 de l'APA formé

En effet, la réaction de l'ouverture du PMDA est très rapide; dès la première minute de la réaction, la large bande d'absorption de l'anhydride ( $1800\text{-}1900\text{cm}^{-1}$ ) disparaît complètement et les bandes d'absorption des groupements acides et amides se recouvrent, ce qui réduit la possibilité de suivre l'évolution complète de la réaction en les comparant en fonction du temps. Cet inconvénient est à la base du choix de mesure de viscosité de l'APA ou du PSI correspondant en fonction de l'avancement de la réaction pour estimer le temps nécessaire à la formation d'un APA de grande masse moléculaire.

#### 4.5.1.2 Suivi de synthèse par viscosité

L'optimisation du temps de réaction de formation de l'APA a été réalisée par le suivi de la réaction de sa formation par mesure de viscosité en fonction du temps. Des échantillons de l'APA sont prélevés du mélange réactionnel au cours du temps, séchés pour éliminer le THF, cyclisés en PSI et dissous dans du THF anhydre pour former des solutions, de 0,5M en PSI. Ces échantillons sont soumis à des analyses de viscosité. La Figure 4.13 illustre l'évolution de la viscosité spécifique ( $\eta_{sp}$ ) en fonction du temps. Elle montre clairement qu'au minimum 30 heures sont nécessaires pour atteindre des masses moléculaires élevées. A noter que l'échantillon pris à 15 heures de réaction ne forme pas un

matériau filmogène et ce n'est qu'après les 24 heures que le matériau PSI acquiert une bonne consistance mécanique.

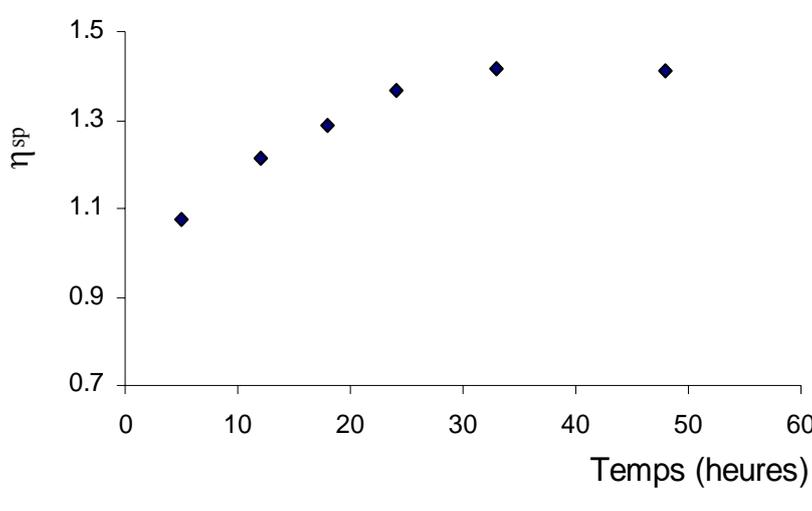


Figure 4.3 Evolution de la viscosité spécifique des PSI en fonction du temps de formation de l'APA du PSI à base de PMDA et ODMS A11 à température ambiante.

#### 4.6 Suivi de la cyclisation de l'APA en imide par DSC et couplage ATG-spectrométrie de masse

Le traitement thermique de l'acide polyamique pour donner un polyimide a fait l'objet de débat entre plusieurs auteurs concernant la synthèse des copolymères polysiloxaneimides (cf. §I.3.2). Dans la plus part de ces travaux, le protocole suivant est respecté : 1heure à 100, 150, 200, 250 et parfois même à 300°C respectivement. Ce protocole est comparable à celui utilisé dans le traitement des acides polyamiques formés à base de dianhydrides et diamines aromatiques donnant des polyimides rigides.

Dans nos synthèses de copolymères PSI à partir de l'anhydride PMDA et l'ODMS A11 ( $M_n=900$ ), le protocole précédent donne souvent un matériau partiellement parfois totalement réticulé et insoluble et ce malgré le taux élevé du PDMS qui dépasse les 80%. Cela nous a incités à étudier de plus près l'étape de formation du polyimide à partir de l'APA par traitement thermique.

Nous avons suivi par DSC les transformations que subit l'acide polyamique entre 100 et 300°C. Ces changements sont illustrés sur la Figure 4.4. Un endotherme non réversible est observé à 160°C, endotherme que nous avons attribué au départ d'eau induit par la réaction de déshydratation. En conséquence, la température finale de traitement des échantillons précédents de l'acide polyamique a été limitée à 180°C, ce qui a permis

d'obtenir un PSI totalement soluble dans le THF. Les spectres IR de ces échantillons montrent bien la formation de l'imide et la disparition totale des bandes d'absorption correspondantes à la fonction amide.

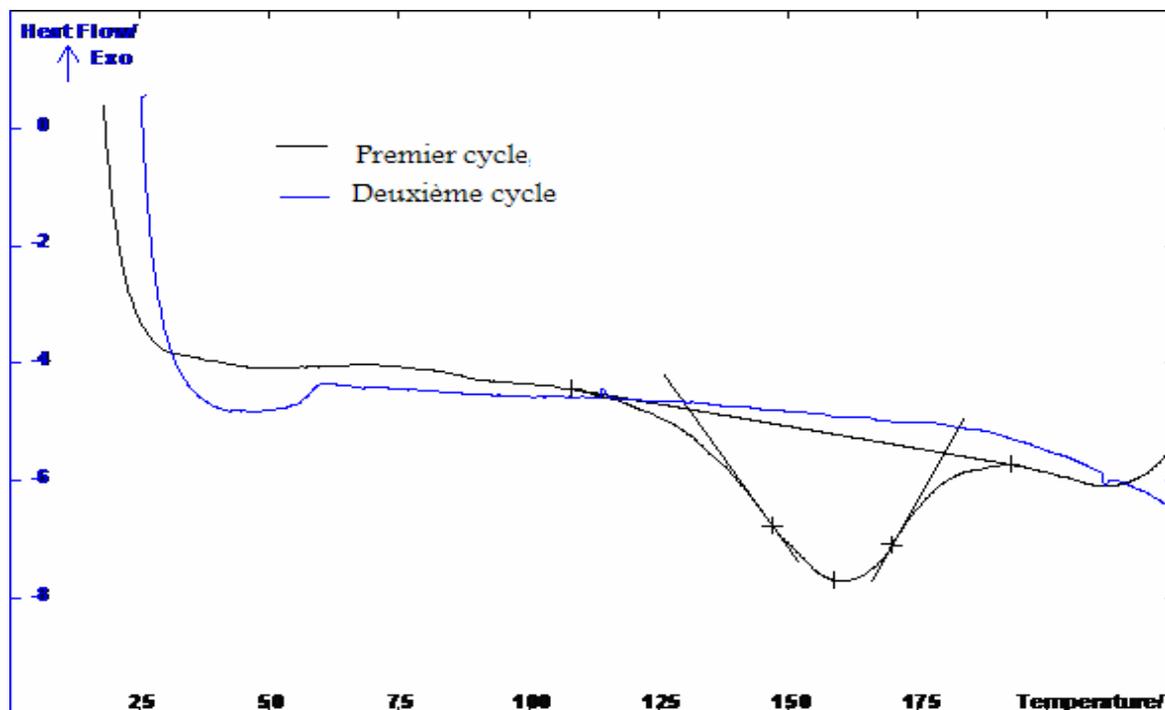


Figure 4.4 Détection de la température de la réaction de cylo-déshydratation de l'APA. Le deuxième cycle confirme l'absence de l'endotherme et la cylo-déshydratation totale de l'APA.

Nous avons ensuite mené une étude thermogravimétrique à l'aide d'une microbalance couplée à un spectromètre de masse sur des échantillons APA à base de PMDA et l'ODMS A11. Dans cette étude, après localisation de la température correspondant à l'endotherme irréversible observé par DSC, deux paliers de températures ont été fixés l'un à 100°C pendant 30 mn et l'autre à 160°C. Comme le montrent les Figure 4.5 et Figure 4.6, la transformation de l'acide polyamique en polyimide commence bien à 100°C ; cependant, elle est cinétiquement lente. Par contre à 160°C, elle est rapide et la cylo-déshydratation est achevée dans un temps inférieur à 30 mn pour des échantillons ayant une épaisseur de 0,8 mm.

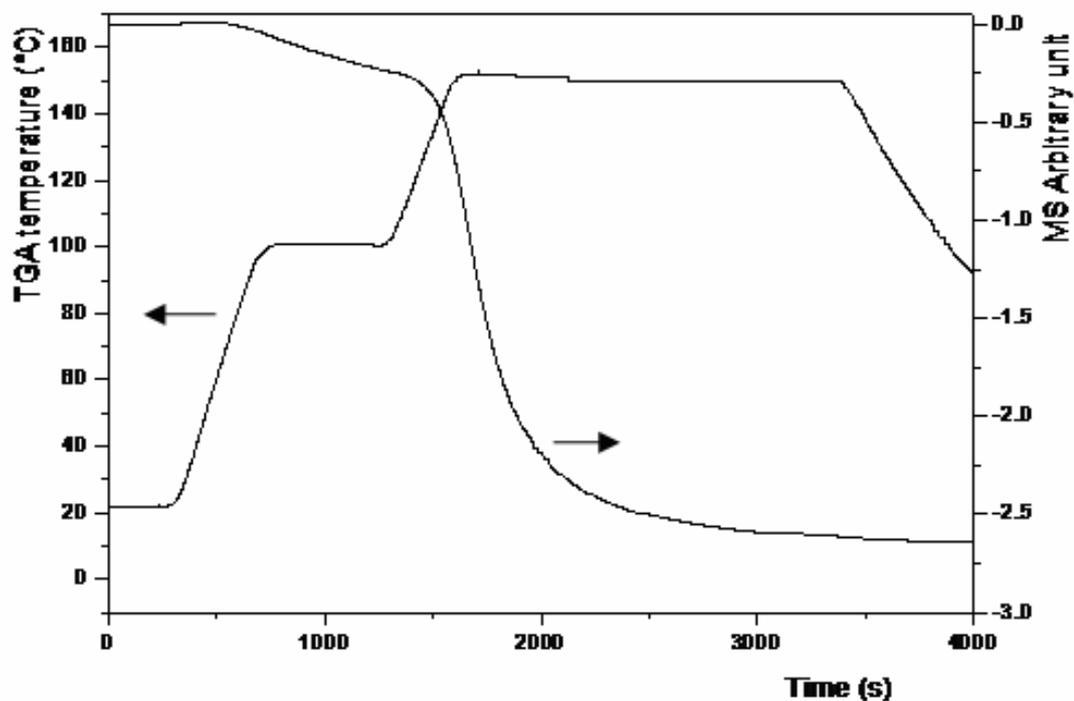


Figure 4.5 Evolution de la perte de masse (départ d'eau) en fonction de la température et du temps de l'APA à base de PMDA et ODMS A11.

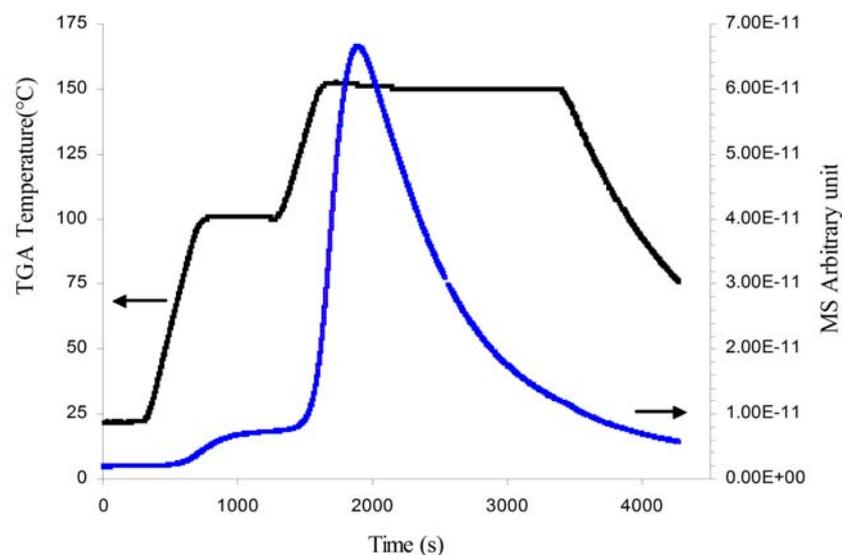


Figure 4.6 Evolution du signal du départ d'eau en fonction du temps détecté par le spectrophotomètre de masse à différentes température de cyclo-déshydratation

Ces résultats montrent que l'introduction du chaînon siloxane dans les polyimides permet de faciliter la transformation de l'acide polyamique en polyimide. La souplesse apportée par l'ODMS aux chaînes de l'acide polyamique et du polyimide ainsi formé permet de diminuer le temps et la température finale du traitement thermique de l'acide polyamique.

Le traitement à des températures supérieures à 200°C n'est utile que dans le cas où le taux de PDMS incorporé dans le polyimide est faible. Dans ce cas, le polyimide formé est rigide, ce qui nécessite le maintien du chauffage à une température supérieure à sa plus grande température de transition vitreuse,  $T_{vs}$ , pour maintenir la souplesse des chaînes et favoriser la transformation de l'acide polyamique en polyimide.

#### 4.6.1 Problèmes rencontrés avec les ODMS à longue chaîne et démarches

Après l'optimisation de l'étape de synthèse, nous avons procédé à la préparation de deux familles de PSI dans le but de mettre en évidence l'effet de la longueur du chaînon siloxane et de la nature de l'anhydride sur les perméabilités aux gaz et aux COVs. Dans ces PSI le taux de PDMS est augmenté pour obtenir des matériaux analogues aux élastomères silicones. Il a été observé qu'au delà de 83% de PDMS, les PSI ont des propriétés mécaniques médiocres et ils sont incapables de former des films utiles.

Deux hypothèses ont été avancées pour expliquer cela :

1) la jonction imide n'est pas suffisamment polaire pour assurer la réticulation physique du polymère lorsque le taux de PDMS dépasse les 80%. Par conséquent celui-ci se comporte comme une huile silicone. Pour tenter de résoudre ce problème, nous avons utilisé au lieu du PMDA deux autres types de dianhydrides plus polaires contenant dans leurs squelettes des jonctions éther: l'ODPA et le BAPDA connus pour leur faible sensibilité à l'hydrolyse. Cette modification n'a cependant donné aucune amélioration dans les propriétés filmogènes des PSI à base de A15 et A21; seul le PSI à base de A12 est devenu non collant, mais ses propriétés mécaniques sont restées encore inacceptables.

2) la réactivité des diamines diminue avec l'augmentation de la longueur du chaînon siloxane de L'ODMS et limite le degré de polymérisation. Cette seconde hypothèse peut paraître contradictoire avec les résultats connus pour les polyimides aromatiques; en effet, dans ce cas, les diamines aromatiques sont moins nucléophiles que les diamines ODMS aliphatiques employées pour la synthèse des PSI(cf. Figure 4.7).

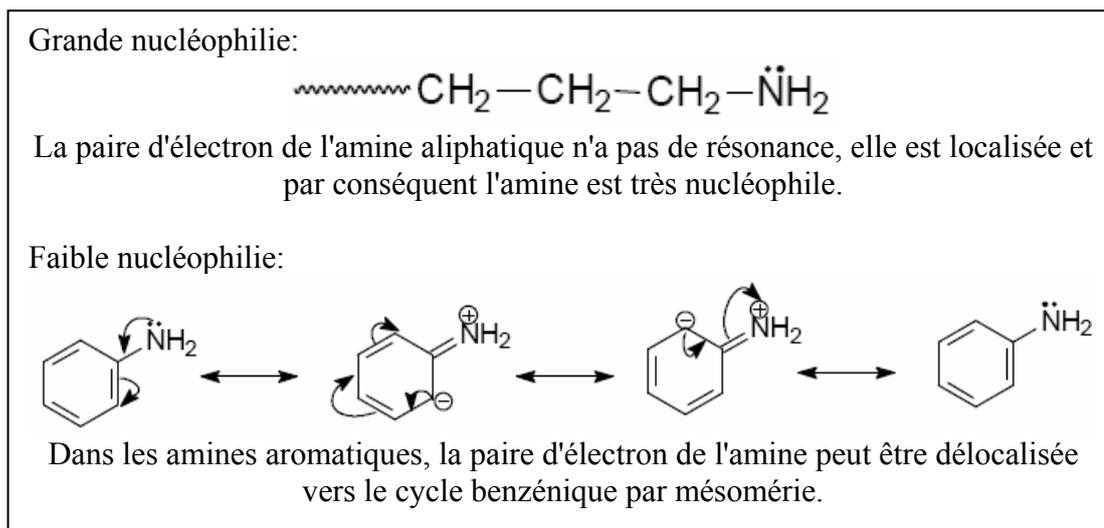


Figure 4.7 Schéma expliquant la nucléophilie relative des amines aliphatiques et des amines aromatiques.

Pourtant, les valeurs de viscosité obtenues avec les PSI sont toujours inférieures à celles des polyimides aromatiques et ce quelque soit la masse molaire des ODMS employés; d'ailleurs des observations analogues ont été faites par Arnold [248] et Furukawa [251]. Mais seuls Facinelli et al. [252,253] ont mis en évidence le facteur cinétique lors de la formation de l'acide polyamique à base d'une ODMS de 5000 g/mol par rapport à celle de l'homopolyimide à base d'amine organique (BPADA/m-PDA). Cela paraît étrange du fait que la réactivité des amines dépend de leur nucléophilie et que les amines aliphatiques sont très nucléophiles que les amines aromatiques.

La diminution de la réactivité des ODMS semble donc bien liée à une forme "d'effet stérique" dû à l'allongement des chaînes des ODMS utilisés. En effet, plus la chaîne siloxane est de masse élevée, plus la réactivité apparente des fonctions amines diminue. Ce phénomène peut être expliqué d'une part par une faible probabilité de rencontre des fonctions réactives; d'autre part, les ODMS de  $\overline{M}_n$  élevée, étant très visqueuse, une quantité plus importante de solvant doit être mise dans le milieu réactionnel, ce qui, par conséquent diminue la concentration des groupements réactifs.

En se basant sur ces constatations, nous avons procédé au changement du protocole de synthèse. Une petite proportion de l'ODMS a été ajoutée à la fin de la réaction comme une amine fraîche jouant le rôle d'un extenseur de chaîne. Néanmoins, aucune amélioration des propriétés filmogènes des PSI n'a été observée. Pour remédier à cela, nous avons fait appel à l'augmentation de la température lors de la formation de l'APA.

#### 4.6.1.1 Utilisation de la synthèse en solution

A la lumière des précédentes tentatives pour obtenir des matériaux PSI filmogènes à partir d'ODMS de  $\overline{Mn}$  élevée, nous avons réalisé la formation de l'APA et sa cyclo-déshydratation en solution à plus haute température (Table 4.2) pour augmenter la réactivité.

Table 4.2 Comparaison des PSI obtenus par cyclo-déshydratation de l'APA par traitement thermique en solution (NMP + toluène) et par traitement thermique sous forme solide.

Réactifs		Cyclo-déshydratation de l'APA <b>a)</b>			
		1ère voie : en solution		2ème voie: sous forme solide	
		NMP+ toluène : 24h : 180° <b>b)</b>		3h sous vide : 100°→200°C	
ODMS	Anhydride	Rend. (%)	[ $\eta$ ] <b>c)</b> (dL/g)	Rend. (%)	[ $\eta$ ] <b>c)</b> (dL/g)
$\overline{Mn} = 990$	PMDA	96	0,31	98	0.94
$\overline{Mn} = 3000$	PMDA	94	0,18	96	0.22

**a)** Préparé dans le mélange THF:NMP (80:20 vol.), T ambiante, 30h

**b)** Toluène utilisé pour extraire les traces d'eau produites lors de la cyclo-déshydratation.

**c)** Viscosité intrinsèque des PSI dans le THF à 25°C (dL/g)

Les résultats en terme de viscosité obtenus en sont médiocres comparés à la cyclo-déshydratation de l'APA sous forme solide. En effet, certains auteurs ont aussi mentionné dans leur travaux que la voie en solution donne des matériaux PSI non filmogènes à partir du PMDA et des ODMS de faibles  $\overline{Mn}$ .

#### 4.6.2 Amélioration des propriétés mécaniques des PSI à base d'ODMS de $\overline{Mn}$ élevée

Pour surmonter la difficulté de formation des films à partir des PSI à base d'ODMS de  $\overline{Mn}$  élevée, deux voies ont été envisagés : la réticulation chimique et l'ajout d'un allongeur de chaîne.

##### 4.6.2.1 Réticulation chimique des PSI à base d'ODMS de $\overline{Mn}$ élevée

La réticulation chimique des PSI collants a été menée de la manière suivante : une triamine siloxane est ajoutée au mélange réactionnel à la fin de la réaction de formation de l'APA. Une fois la viscosité de la solution est à son maximum (apparition d'un trouble dans la solution), la solution est coulée sur des moules en téflon et le solvant évaporé, les films obtenus subissent ensuite le traitement thermique de cyclo-déshydratation. Cette méthode, permet d'obtenir des PSI filmogènes de bonnes propriétés mécaniques convenables pour

les tests de perméation; cependant ces matériaux réticulés manquaient de facilité de mise en œuvre en raison de leur insolubilité. Pour remédier à ce problème de réactivité décroissante, une diamine de très faible masse molaire a été introduite en faible proportion dans la synthèse des trois séries PD, FD et T pour jouer le rôle bien connu en polymérisation par étape d'allongeur de chaînes. Pour ces nouveaux copolymères, on peut remarquer tout d'abord que pour un oligomère de même masse les viscosités sont beaucoup plus fortes ; de ce fait les variations de viscosité avec la masse molaire de l'oligomère siloxane sont d'une amplitude relative beaucoup plus faible et le phénomène précédent de chute de viscosité dans la série disparaît.

#### 4.6.2.2 Ajout d'un allongeur de chaîne

Les premiers tests de synthèse de PSI à base de l'ODMS A15 et le PMDA dans lesquelles un allongeur de chaîne, une amine organique ODA a été ajoutée, ont donné des matériaux filmogènes de bonnes propriétés mécaniques insolubles dans les solvants (THF, NMP, DMAC etc.). Etant donné que notre objectif était de produire des PSI très hydrophobes avec un taux de PDMS élevé, nous avons ensuite choisi une autre diamine siloxane courte constituée d'une seule unité siloxane le MDMS. Son choix a été dicté d'une part par sa compatibilité avec les ODMS, son caractère hydrophobe et d'autre part par sa grande réactivité comparée aux ODMS. Cela nous a permis d'obtenir des matériaux filmogènes de bonnes propriétés mécaniques contenant plus de 94% PDMS solubles dans des solvants tels que le THF ou l'acétone. Il faut souligner que ces résultats sont obtenus avec des taux de MDMS compris entre 1 et 2% massiques en fonction de la longueur des chaînon siloxane de l'ODMS. Les taux de MDMS optimisés pour chaque type d'ODMS sont mentionnés dans les Tableau 4.3 et Tableau 4.4. Dans ces tableaux sont résumés l'ensemble des échantillons PSI synthétisés avec et sans l'allongeur de chaîne MDMS et leurs propriétés filmogènes.

Cette solution paraît prometteuse et plus versatile; elle permet en particulier une mise en œuvre facile des PSI et une modulation de la structure des PSI en ajustant les proportions des segments durs et souples.

Tableau 4.3 Noms et caractéristiques des PSI préparés à partir du dianhydride PMDA et  $\alpha,\omega$  bis(3-aminopropyl)-oligosiloxanes (séries P et PD).

Proportions des Réactifs				<u>Polysiloxaneimides</u>			
ODMS	PMDA	MDMS	PSI	Rendement	Taux de formation du PDMS	de formation du Film	
$\overline{M}_n$	Equiv.	Equiv.	Equiv.	Abbréviation	%	%mass.	
900	1	1	0	P900	98	83,2	+
1500	1	1	0	P1500	92	89,2	-
3000	1	1	0	P3000	88	94,3	-
5000	1	1	0	P5000	83	96,5	-
1500	1,85	2	0,15	*PD1500	98	85,8	+
3000	1,8	2	0,2	*PD3000	98	91,7	+
5000	1,5	2	0,5	*PD5000	98	93,9	+

\* : PD notation indiquant l'incorporation de l'allongeur de siloxane de chaîne courte MDMS dans la structure du PSI.

Tableau 4.4 Noms et caractéristiques des PSI préparés à partir du dianhydride 6FDA et  $\alpha,\omega$  bis(3-aminopropyl)-oligosiloxanes (séries F et FD).

Proportions des Réactifs				<u>Polysiloxaneimides</u>			
ODMS	6FDA	MDMS	PSI	Rendement	Taux de Formation de PDMS	de Formation de Film	
Type	Equiv.	Equiv.	Equiv.	Abbréviation	%	% mass.	
900	1	1	0	F900	94	68,8	+
1500	1	1	0	F1500	88	78,6	-
1500	1,85	2	0,15	* FD1500	94	76,5	+
3000	1,8	2	0,2	* FD3000	97	86,2	+
5000	1,5	2	0,5	* FD5000	98	88,9	+

\* : FD notation indiquant l'incorporation de l'allongeur de siloxane de chaîne courte MDMS dans la structure du PSI

#### 4.6.2.3 Allongeur de chaîne fluoré

La troisième série de copolysiloxane-imide a été préparée en tenant compte des résultats précédents dans le domaine des matériaux et des tests de perméation préliminaires, montrant une augmentation de performances des matériaux à base de 6FDA. Ainsi, ces matériaux contiennent dans le squelette du polymère des groupements fluorés

qui contribuent positivement à la facilité de leur mise en œuvre; en effet, contrairement aux échantillons à base de PMDA, tous les échantillons PSI préparés à partir de 6FDA et 6FpDA/8FDA sont solubles en milieu organique exempte de réticulation chimique produite par l'étape de cyclo-déshydratation thermique même à des températures supérieures à 250°C.

Bien que les homopolyimides ou les copolyimides à base de 6FDA-6FpDA soient connus et aient fait l'objet de plusieurs travaux [254,255,256], la combinaison copolyimides segmenté à base de 6FDA-6FpDA-PDMS, n'a été envisagée dans aucune étude publiée. La nomenclature et la structure des différents échantillons préparés sont illustrées dans le Tableau 4.5.

Tableau 4.5 Nom des PSI tri-blocs fluorés.

<u>Proportions des réactifs</u>						PSI		
ODMS	6FpDA	8FDA	6FDA	PSI		Teneur en PDMS	Teneur en CF3	
Type	Equiv.	Equiv.	Equiv.	Equiv.	séries	Rendement (%)	(%mass.)	(% mass.)
A11	1	1	-	2	<b>T1</b>	98	46,5	12,8
A12	1	1	-	2	<b>T2</b>	97	56,6	10,4
A15	1	1	-	2	<b>T3</b>	98	72,3	6,7
A21	1	1	-	2	<b>T4</b>	98	81,3	4,5
A15	1,5	0,5	-	2	<b>T5</b>	90	82,1	5,0
A21	1,5	0,5	-	2	<b>T6</b>	87	88,4	3,3
A11	1	-	1	2	<b>T7</b>	98	46,6	6,3
A12	1	-	1	2	<b>T8</b>	98	56,7	5,1
A15	1	-	1	2	<b>T9</b>	98	72,4	3,3
A21	1	-	1	2	<b>T10</b>	95	81,4	2,2

#### 4.7 Caractérisation des PSI

Cette partie concerne la caractérisation des propriétés structurales et physicochimiques des PSI. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR, RMN <sup>1</sup>H et la chromatographie à exclusion (SEC) sont utilisées pour confirmer la structure des PSI, le degré de cyclo-déshydratation de l'APA et la masse moléculaire. Les analyses thermiques différentielles et dynamométriques sont utilisées pour suivre le changement des températures de transition vitreuse en fonction de la structure des PSI et contrôler leurs propriétés mécaniques.

## 4.7.1 Caractérisation structurale des PSI

### 4.7.1.1 Caractérisation des PSI par FTIR

La spectroscopie FTIR a été utilisée pour le suivi de la synthèse et le contrôle des PSI. Peu informative dans le suivi de la réaction de formation de l'APA son utilisation lors de la conversion de l'APA en polyimide est de grande utilité.

La comparaison des spectres FTIR de l'APA et du polyimide correspondant totalement cyclisé après plusieurs cycles de traitement thermique par DSC, nous a permis de localiser et de distinguer les bandes d'absorption caractéristiques des deux formes ( Figure 4.8) et de les attribuer aux différents groupes fonctionnels de la forme APA ou imide ( Tableau 4.6 ).

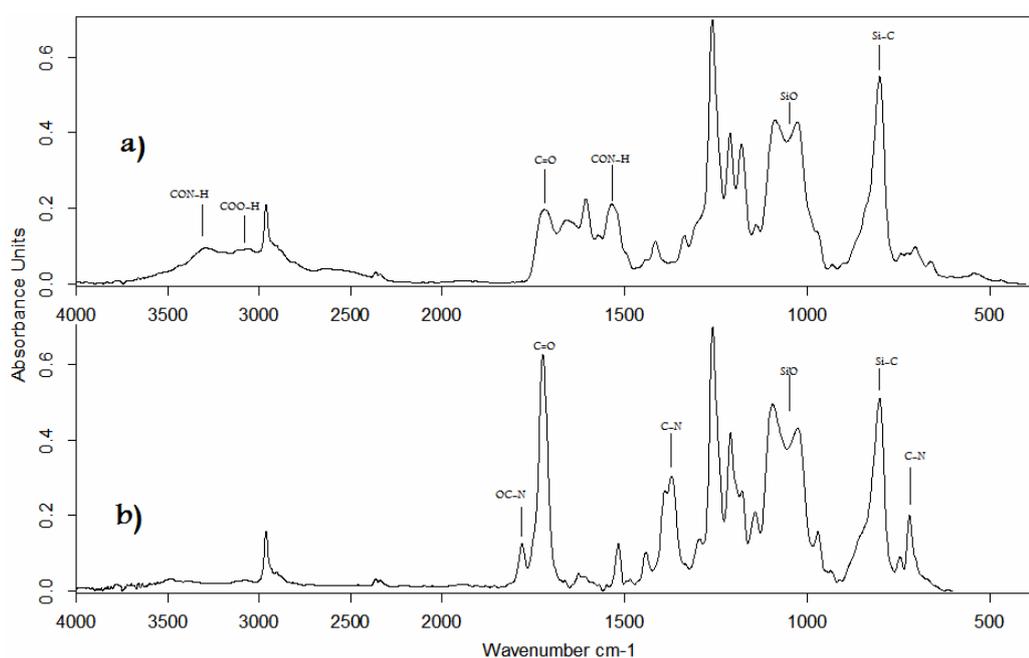


Figure 4.8 Spectre FTIR de l'échantillon P900 illustrant les différences entre la forme amique et imide. a) spectre avant la cyclo-déshydratation ; b) après sa transformation en Polyimide par cyclo-déshydratation thermique.

Tableau 4.6 Bandes caractéristiques FTIR de l'APA d'un PSI

Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	attribution
3100	(O-H) dans COOH
3300	(N-H) dans CONH
2962	$\nu$ (C-H) dans CH <sub>3</sub>
1261	$\delta$ (C-H) dans Si-CH <sub>3</sub>
1091	$\nu_a$ (Si-O-Si) dans Si-O-Si
1024	$\nu_s$ (Si-O-Si) dans Si-O-Si
803	$\rho$ (C-H) dans Si-CH <sub>3</sub>

Le suivi de la conversion de l'APA en fonction du temps à une température de 150°C sous vide est présenté dans la Figure 4.9. Elle montre que la conversion est lente à 150°C et nécessite des températures encore élevées pour la conversion totale de l'APA en polyimide.

La netteté des bandes d'absorption des groupes CO (1724 cm<sup>-1</sup>) et CN (1391 cm<sup>-1</sup>) dans la forme polyimide est très remarquable comparée à celles de l'APA. Plus ces bandes sont étroites et intenses plus le taux de cyclo-déshydratation dans le PSI est important.

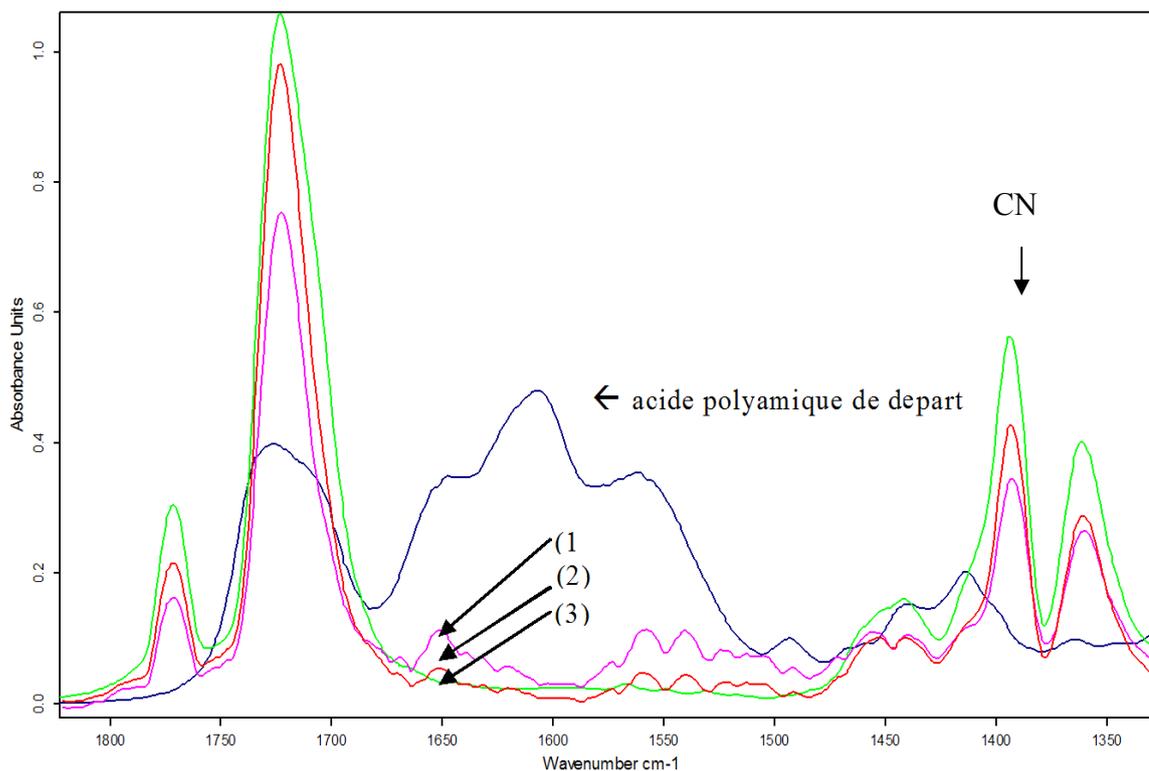


Figure 4.9 Suivi de la cyclo-déshydratation de l'APA par FTIR. Le changement dramatique des bandes d'absorption situées entre 1650-1550cm<sup>-1</sup> en fonction du temps de traitement thermique est utilisé pour caractériser la formation de l'imide; (1) : 30mn à 150°C, (2) : 60mn à 150°C, et (3) : 60 mn à 150° + 30mn à 200°C.

Le suivi de la cyclisation complète est très important pour obtenir des PSI stables en fonction du temps. En effet, des fonctions acides résiduelles dans le polymère est synonyme de réaction d'hydrolyse en présence de l'humidité, de réduction des masses moléculaires et par conséquent de dégradation des propriétés thermo-mécaniques du matériau.

Les spectres FTIR des différents PSI et de leurs APA correspondant sont présentés dans l'annexe B.

#### 4.7.1.2 Caractérisation par $^1\text{H}$ RMN

La formation de l'APA et sa conversion en imide sont aussi caractérisées par la spectroscopie RMN du proton. Les Figure 4.10, Figure 4.11 et Figure 4.12 montrent les déplacements chimiques de l'échantillon T1 avant et après la cyclo-déshydratation par traitement thermique.

Seul le DMSO deutérié nous a permis de visualiser les déplacements correspondant aux fonctions acide (13,6ppm) et amide (11,9ppm) de l'APA, chose qui n'était pas possible dans le l'acétone et le chloroforme. Après la cyclo-déshydratation, ces deux bandes disparaissent complètement.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des différents PSI et leurs intégrations sont donnés dans l'annexe C.

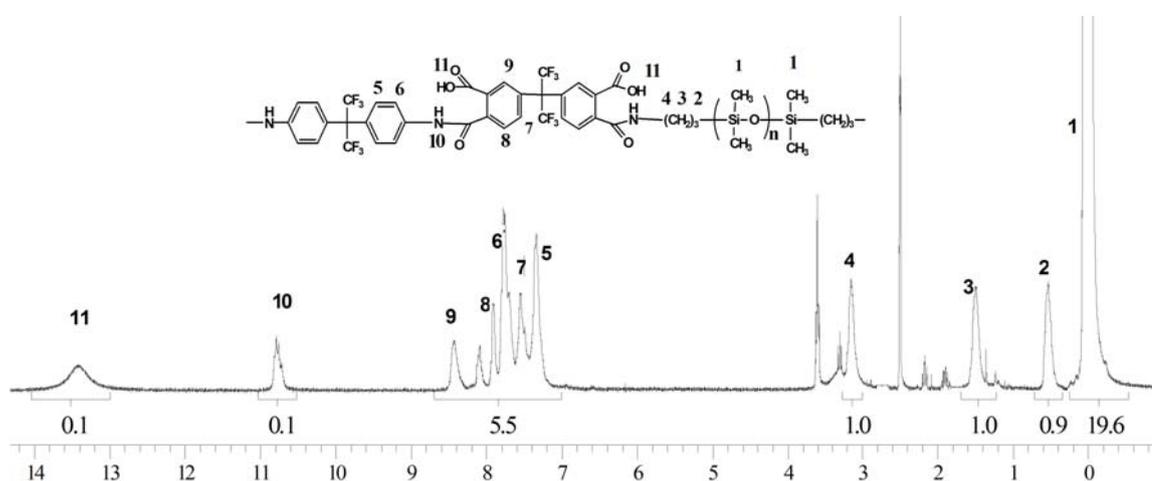


Figure 4.10 Spectre RMN du proton de l'APA de l'échantillon T1. solvant: DMSO  $d_6$ .

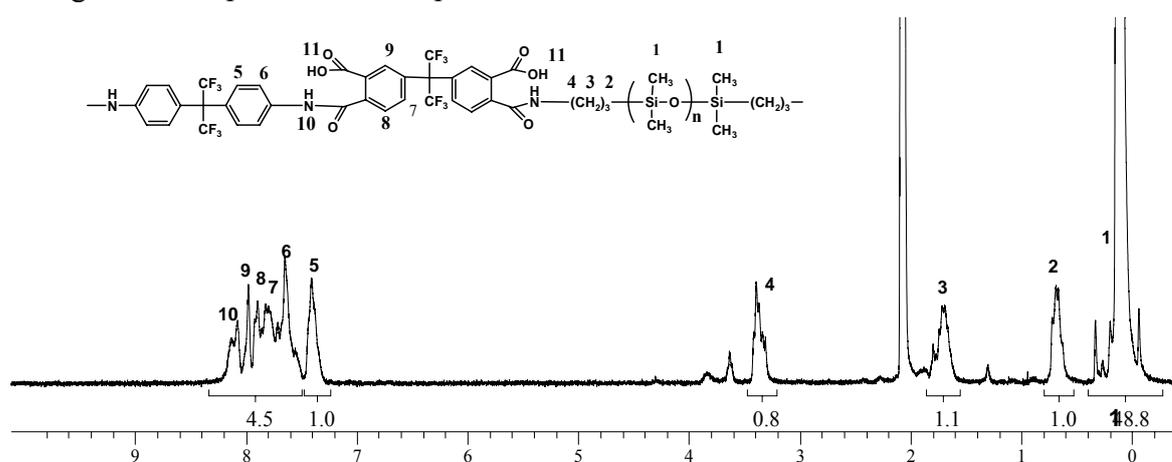


Figure 4.11 Spectre RMN du proton de l'APA de l'échantillon T1. Solvant: Acétone  $d_6$ .

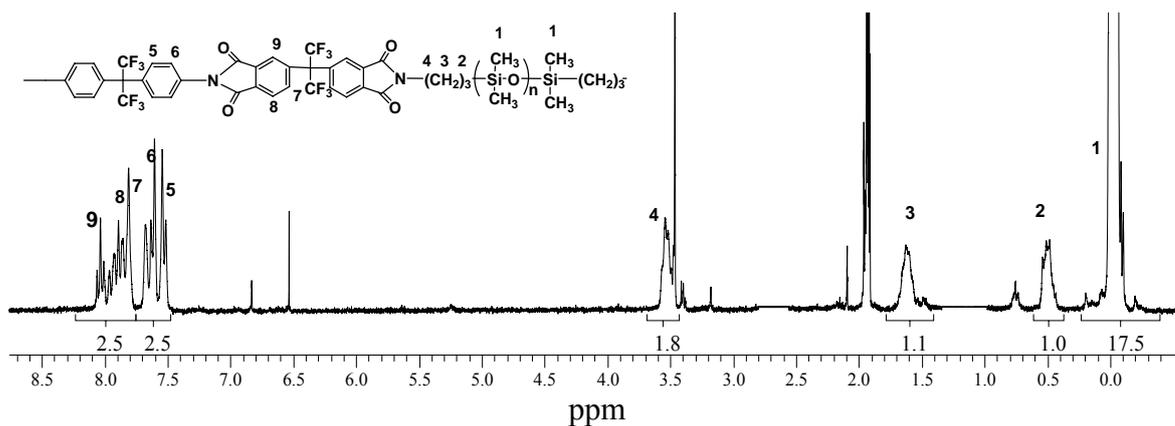


Figure 4.12 Spectre RMN du proton de la forme PSI de l'échantillon T1. Solvant: chloroforme.

#### 4.8 Solubilité des PSI

Comme il a été mentionné plus haut, les tests de synthèse préliminaires ont souvent montrés que le polyimide final est partiellement soluble dans le THF, voire insoluble dans plusieurs cas. Au départ, cet inconvénient a été attribué à l'étape de cyclo-déshydratation. En effet, les tests de solubilité du PSI P900 menés sur des échantillons cyclisés à des températures à 150,180 et 200°C mettent en évidence que plus la température est élevée plus la proportion de PSI non soluble est importante en raison des réticulations chimiques subies par le matériau. Cependant, il est apparu aussi que les solubilités des PSI n'étaient pas toujours identiques et reproductibles pour un même type d'échantillon cyclisé dans des conditions analogues, ce qui nous a incités à reconsidérer l'étape de formation de l'acide amique pour comprendre l'origine de ces réticulations.

Ainsi, nous avons constaté que les conditions de mise en contact de l'anhydride PMDA avec l'amine A11 sont responsables de la réticulation ultérieure de l'APA. En effet, plus l'addition de l'APA est rapide ou en grande portion, plus les réticulations sont importantes. Par ailleurs, dans tous les cas où l'amine est en excès par rapport à l'anhydride, le PSI obtenu est fortement réticulé. Ce phénomène a été observé en travaillant avec des échantillons PMDA fraîchement sublimés et sans sublimation. Ainsi, des excès de PMDA de l'ordre de 1 à 2% étaient suffisants pour obtenir des P900 solubles. Ce même phénomène a été aussi constaté lors de la préparation de F900, PD3000 et PD5000. Par contre pour la série T, les matériaux sont totalement solubles dans le THF. Le Tableau 4.7 résume les résultats des tests de solubilité des échantillons PSI dans les différents solvants utilisés.

Tableau 4.7 Résultats des tests de solubilité des PSI dans différents solvants

PSI	MeOH, EtOH	Hexane	Et2O	Toluène	CH2Cl2	Acétone	THF	NMP	Phénol*
Série T1-T4	–	–	+	+	+	+	++	++	++
P900	–	–	–	+	+	–	++	++	+
F900	–	–	+	+	+	+	++	++	+
PD5000	–	–	–	+	+	–	++	++	–
FD5000	–	–	+	+	+	+	++	++	+

– : insoluble même à la température d'ébullition du solvant

+

++ : soluble à température ambiante

\* : solution aqueuse saturée par le phénol à température ambiante.

#### 4.9 Détermination des viscosités des PSI

En accord avec la relation de Mark-Houwink, la viscosité intrinsèque est indicatrice de la masse moléculaire d'un polymère. Comme il a été mentionné plus haut, la mesure de viscosité a été utilisée avec succès dans le suivi de la réaction de formation de l'APA des différents PSI préparés.

La viscosité intrinsèque  $[\eta]$  est déterminée comme étant:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{C} \right) \quad (IV.1)$$

avec  $\eta_{sp}$  : viscosité spécifique et C: la concentration de la solution en polymère.

La viscosité spécifique est donnée par :

$$\eta_{sp} = \left( \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \right) \equiv \left( \frac{t - t_0}{t_0} \right) \quad (IV.2)$$

avec  $t$  et  $t_0$  sont le temps d'écoulement de la solution de polymère et du solvant pur.

La Figure 4.13 représente l'évolution de  $\frac{\eta_{sp}}{C}$  appelée viscosité réduite ( $\eta_{red}$ ) en fonction de la concentration C des PSI dans du THF. La Figure 4.13A illustre la différence de viscosité entre les PSI P900 et F900 qui est une conséquence directe de la différence de réactivité des deux anhydrides PMDA et 6FDA sur la masse molaire du PSI final. Par contre la Figure 4.13B illustre la diminution de la viscosité en fonction de la longueur du chaînon siloxane de l'ODMS utilisé et enfin la Figure 4.13C représente l'évolution de la

viscosité réduite en fonction de la taille du chaînon siloxane dans la série T qui ne cesse de diminuer de valeur à l'origine (viscosité intrinsèque) avec la  $\overline{Mn}$  de l'ODMS.

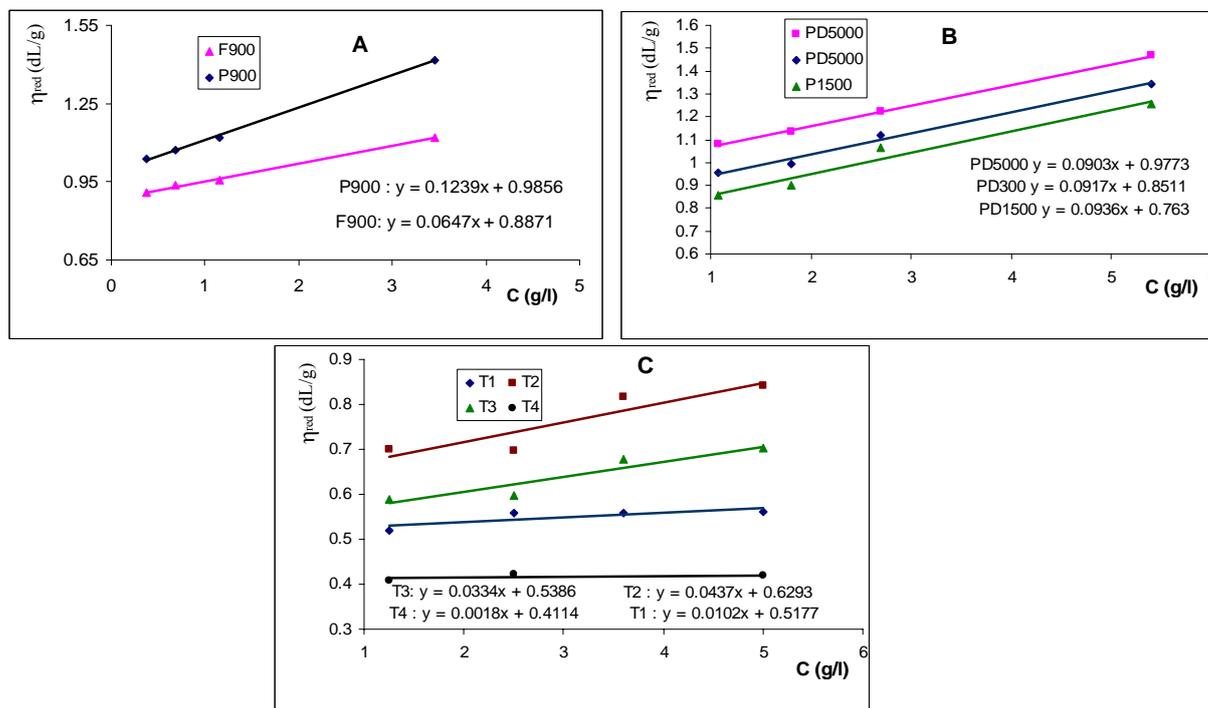


Figure 4.13 Courbes  $\eta_{red} : f(c)$  de quelques échantillons PSI

L'examen du Tableau 4.8 rassemblant l'ensemble des mesures de viscosité montre que le taux global de PDMS incorporé dans les différents copolymères-imides ne permet pas simplement d'interpréter la variation de la viscosité intrinsèque. En revanche, si l'on tient compte de l'architecture diblocs et triblocs des PSI, il est alors possible de mettre en relation la variation de  $[\eta]$  avec la taille de l'ODMS de départ et le taux global de PDMS.

Bien que les valeurs de  $[\eta]$  des PSI triblocs sont inférieures à celles des PSI diblocs, ils sont filmogènes et présentent de bonnes caractéristiques mécaniques et des masses moléculaires élevées. En effet, nous avons constaté souvent dans la littérature que les valeurs de  $[\eta]$  des copolymères sont inférieures à celles des homopolymères[248] et que les constantes  $k$  et  $\alpha$  de l'équation de Mark-Houwink:

$$[\eta] = k\overline{M}_v^\alpha \quad (IV.3)$$

(où  $M_v$  est la masse molaire en viscosité souvent comprise entre  $\overline{Mn}$  et  $\overline{Mw}$ ) diffèrent d'un copolymère à un autre en fonction de la structure. Cela empêche d'une part de relier

les masses moléculaires aux viscosités et d'autre part, de trouver et de comparer les constantes de cette équation pour les différents PSI.

Tableau 4.8 Viscosités intrinsèques des PSI synthétisés

PSI	Taux de PDMS	$[\eta]$	PSI	Taux de PDMS	$[\eta]$
Abréviation	%mass.	(dL/g)	Abréviation	%mass.	(dL/g)
P900	83,2	0,98	F900	68,8	0,89
P1500	89,2	0,34	F1500	78,6	0,30
P3000	94,3	0,21	FD1500	76,5	0,76
P5000	96,5	0,18	FD3000	86,2	0,75
PD1500	85,8	0,76	FD5000	88,9	0,90
PD3000	91,7	0,85	T1	46,5	0,52
PD5000	93,9	0,98	T2	56,6	0,63
			T3	72,3	0,54
			T4	81,3	0,45

Bien qu'une comparaison directe ne soit pas possible entre toutes ces valeurs, certaines remarques peuvent être faites. Dans la série homogène P900-P5000, la viscosité intrinsèque diminue de façon importante avec la diminution de la longueur du chaînon siloxane (Figure 4.14) ce qui est en parfait accord avec les masses moléculaires ; ces commentaires s'appliquent aussi à la série F préparée à partir des mêmes oligomères et du 6FDA comme anhydride. Ces observations sont donc concordantes avec l'hypothèse proposée précédemment d'une plus faible réactivité des ODMS avec l'augmentation de la longueur de leur chaînon siloxane.

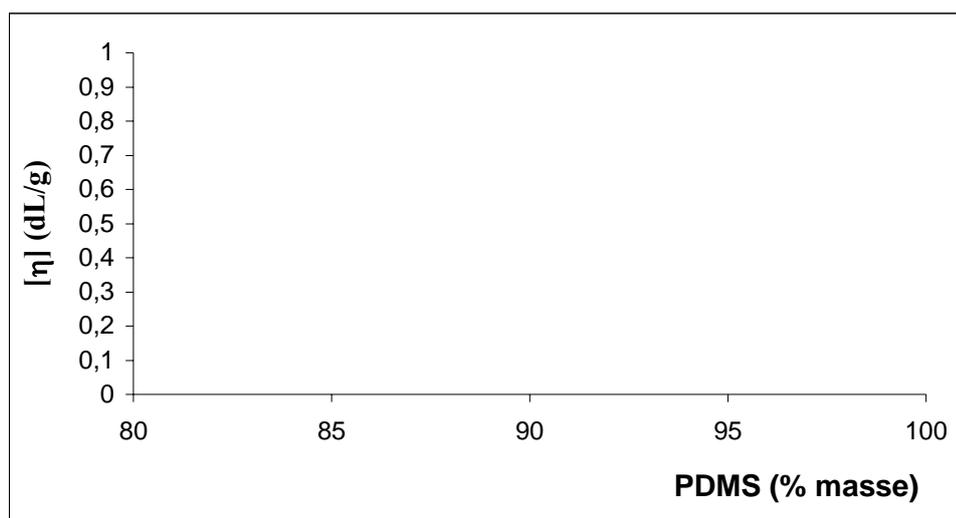


Figure 4.14 Evolution de la viscosité intrinsèque en fonction du taux de PDMS dans la série P des PSI

#### 4.10 Détermination de masses moyennes $\overline{Mn}$ et $\overline{Mw}$

La détermination de  $\overline{Mn}$  et de leur distribution a été faite par la méthode de l'étalonnage universelle: chromatographie à exclusion (SEC). Bien que la masse moléculaire du PSI n'est autre, dans la plus part des cas, que la masse moléculaire de son correspondant APA, la détermination de la masse moléculaire de ce dernier est très difficile. En effet, l'abondance des fonctions acide – amide dans l'APA génère des associations qui engendrent des masses moléculaires surestimées et ce même en présence d'électrolyte (LiBr). En effet, nous n'avons pas pu obtenir une bonne reproductibilité des résultats en utilisant l'APA en présence du LiBr dans le THF. En raison de cette contrainte, nous avons effectué les analyses SEC sur la forme cyclo-déshydraté des PSI dans le cas où ces dernières sont solubles dans le THF. La réponse de cette analyse (Figure 4.15) montre que la distribution des masses moléculaires des échantillons PSI est uni-modale. Le

Tableau 4.9 Analyse SEC des PSI. résume les résultats des ces analyses. La polydispersité des PSI est normale pour des polymères obtenus par polycondensation.

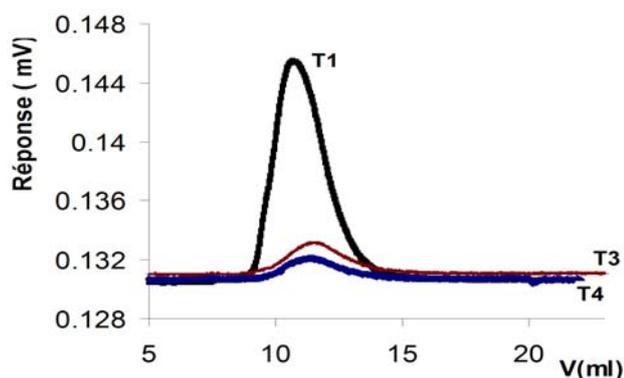


Figure 4.15 Chromatogrammes SEC des PSI de la série T

Tableau 4.9 Analyse SEC des PSI.

PSI	$\overline{Mn}$ $10^{-4}$ (g/mol)	$\overline{Mw}$ $10^{-4}$ (g/mol)	$I_p$ ( $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ )
T1	20,60	32,00	1,55
T2	21,00	28,60	1,36
T3	4,80	9,00	1,88
T4	4,20	5,10	1,21
P900	40,70	80,94	1,98
PD5000	50,21	96,56	1,92

#### 4.11 Mesure des masses volumiques des PSI

Les masses volumiques des films ont été déterminées à l'aide d'un pycnomètre électronique à hélium qui mesure la variation de la pression dans un volume calibré. Le mode opératoire est expliqué dans le Chapitre 3 « Méthodes expérimentales ». La masse volumique des polymères peut être mise en relation avec le volume libre de chacun des matériaux. Le calcul des fractions volumiques est nécessaire pour modéliser les isothermes de sorption. Les résultats de ces mesures sont rapportés dans le Tableau 4.10. La densité des PSI est surtout influencée par le taux de fluor incorporé.

Tableau 4.10 Résultats de mesure de densité des PSI préparés

PSI	PDMS (%mass)	Densité mesurée	Taux de CF <sub>3</sub> (%)	Densité estimée (Loi de mélanges)
T1	46,5	1,20	12,8	1,24
T2	56,6	1,19	10,4	1,20
T3	72,3	1,12	6,7	1,12
T4	81,3	1,12	4,5	1,08
F900	68,8	1,10	9,8	1,20
FD5000	88,9	1,08	1,2	0,99

L'utilisation de la relation de l'additivité des densités des phases polyimide (6FDA-6FpDA:  $\rho=1,46 \text{ g/cm}^3$ ) [229] et PDMS ( $\rho=0,975 \text{ g/cm}^3$ ) permet d'estimer la densité du PSI dans le cas où le copolymère est considéré comme étant mélange de deux homopolymères précédent. Les valeurs estimées mentionnées dans la dernière colonne du Tableau 4.10 montrent bien la validité de l'hypothèse de la séparation des phases au sein des PSI; les valeurs estimées pour la série T1-T4 sont en particulier convaincantes.

#### 4.12 Mesure des températures de transition vitreuse

##### 4.12.1 Analyse différentielle thermique

L'analyse thermique par DSC montre que les PSI présentent des  $T_{vi}$  proches de celle des silicones,  $-123^\circ\text{C}$ . Les valeurs des  $T_v$  des différents PSI de la série T sont résumées dans le Tableau 4.11. Malgré la séparation de phase des deux blocs qui assurent la réticulation physique et par conséquent les bonnes propriétés mécaniques, nous n'avons pas pu observer par DSC des  $T_{vs}$  correspondant aux blocs durs. Pour compléter notre étude, des analyses thermiques dynamiques ont été réalisées.

Tableau 4.11 Températures de transition vitreuse des PSI

Echantillon	PDMS (%mass.)	T <sub>v</sub> (°C)
P900	68,1	-118
P3000	87,7	-121,4
P5000	91,5	-123
T1	46,5	-
T2	56,6	-118
T3	72,3	-119,7
T4	81,3	-121,1
PD5000	88,9	-123
FD5000	93,9	-123
PDMS	100	-123
PI (+ODMS)	12	-116
6FDA-6FpDA	0	311

#### 4.12.2 Analyse thermique dynamique (DMA)

Les analyses DMA sont limitées aux échantillons T1 et T3 pour détecter la présence de T<sub>v</sub>. En effet, les propriétés mécaniques des PSI sont le fruit de la séparation de phase imide et siloxane qui devrait se traduire par la détection d'une température de transition vitreuse de la phase imide; or lors des analyses par DSC, celle-ci, n'a été détectée dans aucun échantillon PSI même dans le cas de T1 où la proportion de la phase imide est majoritaire.

L'analyse DMA, en mode traction, soumet un film suspendu à une contrainte oscillatoire. L'échantillon est étiré et relaxé à une fréquence donnée pendant qu'il est chauffé à une vitesse donnée. Cette méthode est utilisée pour déterminer le module de conservation E', le module de perte E'' et la tangente de perte  $\tan \delta$ .

Les tests DMA ont été réalisés sur un «Rheometric scientific; DMTA V'' à une vitesse de 5°C/mn et une fréquence de 1Hz entre -150 et 200°C.

Le module E' mesure la partie récupérable de la déformation d'un matériau engendrée par l'application d'une charge. Comme son nom l'indique, cette composante de contrainte peut être stockée et régénérée. Le module de perte mesure l'énergie dissipée par un matériau sous forme de déformation ou de chaleur non récupérable due à la mobilité des chaînes moléculaires. La tangente de perte est le rapport de E'' au maximum d'énergie récupérable E' durant un cycle de charge et représente l'amortissement physique causé par le matériau. Ce type de dissipation d'énergie intervient uniquement lors du changement de la mobilité des chaînes de polymères qui est maximal durant de la transition vitreuse. Cela

fait du DMA une excellente méthode de détermination des températures de transition vitreuse et d'identification de l'étendue du mélange des phases.

L'observation d'une diminution de  $E'$  est interprétée comme une souplesse du matériau, alors qu'un pic de  $\tan \delta$  correspond à un maximum d'amortissement correspondant à la transition vitreuse.

Les courbes  $E'$ ,  $E''$  et  $\tan \delta$  des échantillons T1 et T3 sont représentées dans la Figure 4.16. Aucune transition de la phase PDMS n'est observée pour les deux PSI. Cependant, une température de transition à 130°C pour l'échantillon T1 est observée. Pour l'échantillon T3, il est très difficile de conclure la présence d'une transition. En effet, la chute du module est faible et aucun pic de  $\tan \delta$  n'est observé.

Ces résultats confirment la difficulté de mise en évidence de la température de transition vitreuse de la phase imide même pour un taux massique de 30% (T3). La raison probable doit être la taille relativement faible du bloc imide et sa dispersion au sein de la phase siloxane.

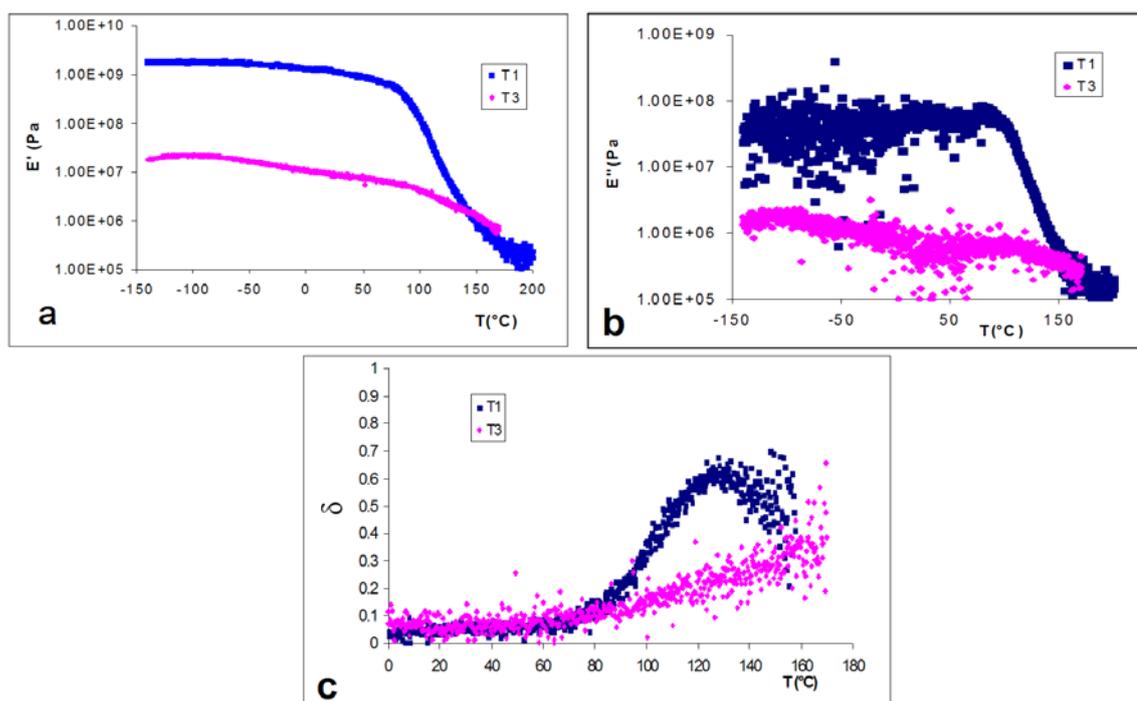


Figure 4.16 Comportement thermique dynamique des échantillons T1 et T3. evolution en fonction de la température de : a) module de stockage, b) module de perte et c)  $\tan \delta$ .

#### 4.13 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique montre que la stabilité thermique des PSI enregistrée sous azote diminue en fonction du taux de PDMS (Figure 4.17). Cependant les

températures correspondant à la dégradation de 5% de la masse de l'échantillons PSI sont supérieures à 400°C (Tableau 4.12). A noter que la cinétique initiale de dégradation des différents PSI est différente et ne suit pas l'évolution des taux de PDMS. Par contre, la relation de la température T5% ou T10% avec le taux de PDMS est linéaire (Figure 4.18). Ce comportement n'est valable que dans une série homogène (ex série T). Bien que les échantillons T3 et T4 possèdent un taux en PDMS plus élevé que celui de P900, ils sont plus stables que ce derniers. La présence de l'allongeur de chaîne fluoré dans T3 et T4 et la nature de l'anhydride dans le squelette du PSI contribue à cette différence de comportement thermique des PSI.

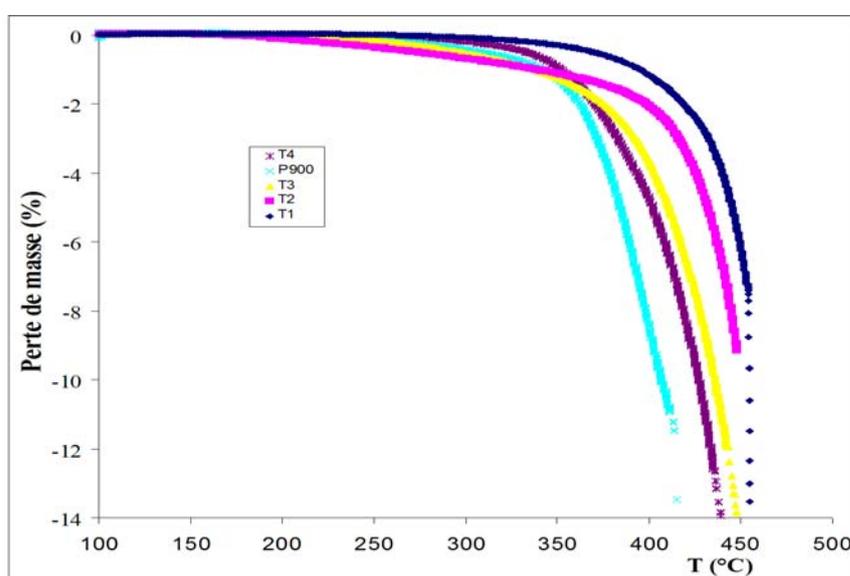


Figure 4.17 Stabilité thermique des PSI, effet du taux du taux de siloxane sur la température de dégradation des PSI.

Tableau 4.12 Température de décomposition de 5 et 10% de la masse initiale des PSI, Atmosphère azote, vitesse 10°/mn

PSI	PDMS (%mass.)	T5% (°C)	T10% (°C)
T1	46,5	456	458
T2	56,6	442	452
T3	72,3	436	486
T4	81,3	402	426
P900	68,8	384	407
PI(6FDA-6FpDA)	-	500-520	-

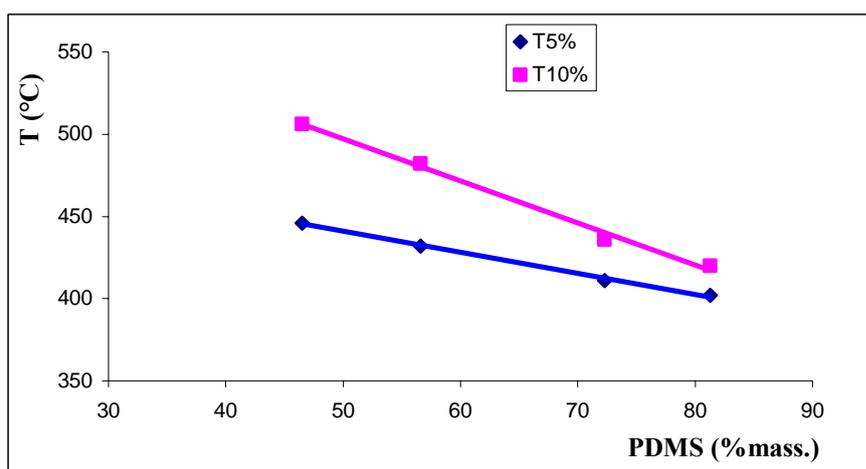


Figure 4.18 Evolution des températures de décomposition des PSI en fonction du taux de PDMS. Les tests concernent les PSI de la série triblocs réalisés en atmosphère inerte.

#### 4.14 Mesure dynamométrique

Le comportement contrainte-allongement des PSI a été observé à température ambiante sur des films d'épaisseur de  $150\mu\text{m}$ . Les paramètres suivants sont obtenus à partir des profils contrainte-allongement des échantillons: le module de Young à partir de la pente initiale de la courbe, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture. Les courbes de tendances des PSI F900 et P900 sont illustrées dans la Figure 4.19 et les valeurs des paramètres précédents sont résumés dans le Tableau 4.13.

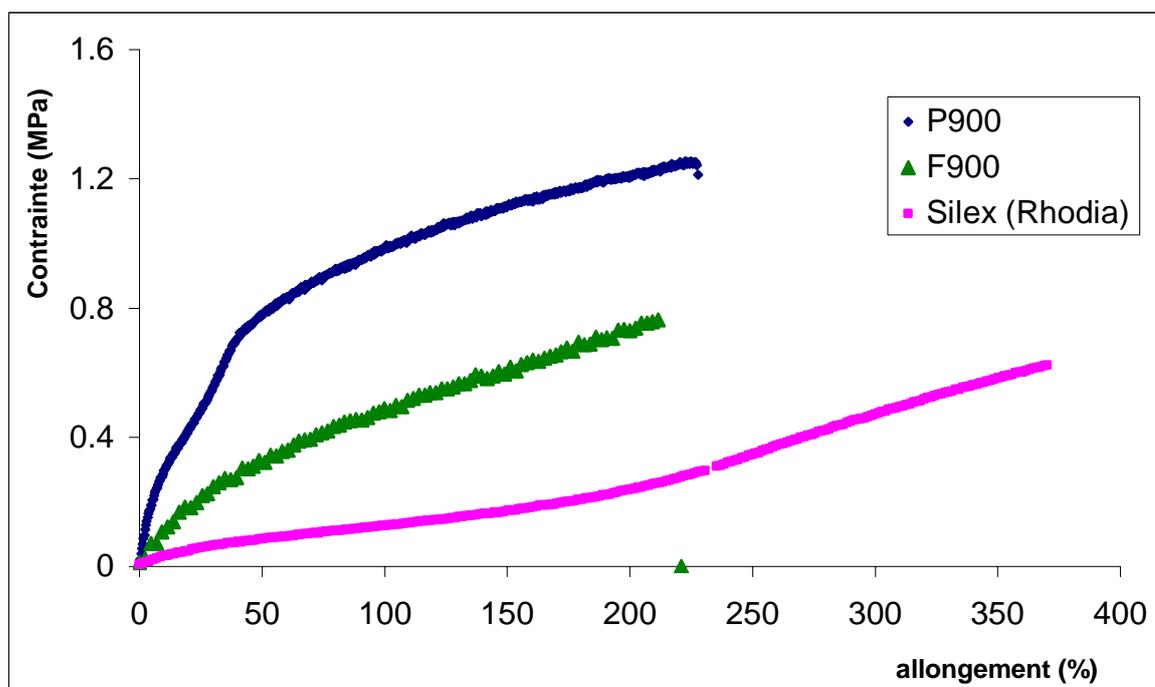


Figure 4.19 Relation contrainte/allongement des PSI. Comparaison entre les PSI et le PDMS(silex).

Tableau 4.13 Propriétés mécaniques des PSI P9000 et F900; comparaison de leurs paramètres mécaniques avec ceux du PDMS (Silex).

PSI	PDMS (%mass.)	Module (MPa)	Contrainte max. (MPa)	allongement (%)
P900	68.8	3,33	1,25	230
F900	88.9	1,42	0,76	224
PDMS (Silex)	100	0,3	1,9	825

La comparaison entre le comportement mécanique de P900/F900 et un caoutchouc silicone chargé par du silice fourni par Rhodia montre une augmentation du module de Young et une diminution de leur élasticité. Ceci peut être expliqué par la réticulation physique qu'apportent les jonctions imides et la séparation des phases qui crée des micro-domaines rigides limitant l'écoulement des chaînons siloxane entre eux comme dans le cas des PDMS.

Bien que le PSI 900 possède un taux de PDMS supérieur à celui de F900 ce qui laisse penser qu'il devrait avoir des faibles propriétés mécaniques, ses performances mécaniques sont supérieures à celles de F900. Cela peut être expliqué par la rigidité du PMDA supérieure à celle du 6FDA. En effet, dans ce dernier, les groupements  $CF_3$  engendrent une répulsion entre eux au sein du polymère et par conséquent, la cohésion dans la phase imide diminue en raison de l'empêchement de formation du complexe de transfert de charge entre les cycles aromatiques. Il est bien connu que la présence des groupements  $CF_3$  confère aux polyimides aromatiques une grande flexibilité [257] suite à la rotation possible au niveau du carbone de l'isopropyle présent dans le 6FDA.

L'effet de l'allongeur de chaîne MDMS sur les propriétés mécaniques du PSI a été testé par la suite. L'échantillon PD5000 avec différents proportions de MDMS a été pris comme référence (Figure 4.20). Le module d'élasticité et la contrainte à la rupture augmentent en fonction de la quantité de MDMS mise en jeu. Cela est dû à l'augmentation du taux de jonctions imides responsables de la réticulation physique entre les chaînes macromoléculaires du copolymère PSI et à l'augmentation de la masse molaire qui engendre des chevauchements entre les chaînes macromoléculaires.

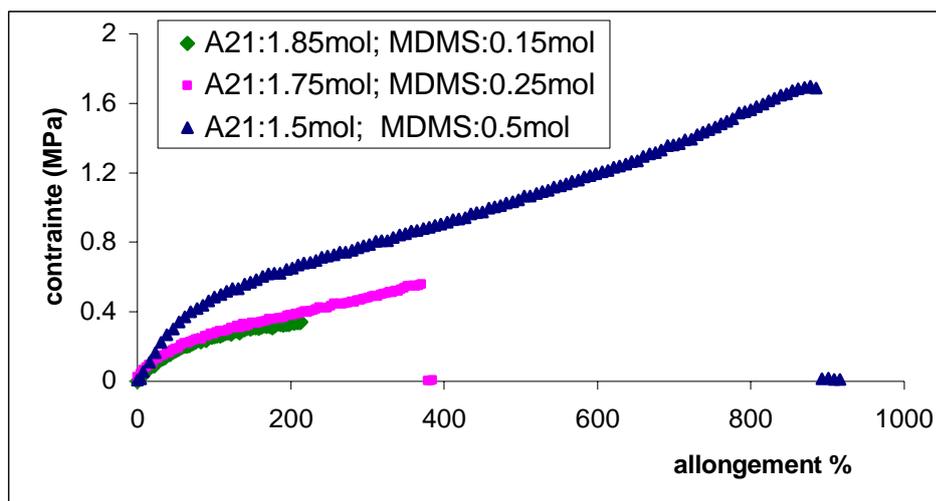


Figure 4.20 Relation contrainte allongement du PSI PD5000 en fonction des proportions de l'allongeur de chaîne MDMS.

Des analyses mécaniques ont été réalisées dans une série homogène de PSI, T1-T4, pour déterminer l'effet de la longueur du chaînon siloxane sur la consistance des films (Figure 4.21). L'examen de cette figure montre que pour un taux de siloxane de 50%, le comportement mécanique des PSI est intermédiaire entre celui des plastomères de type polyimide aromatique [251] et les élastomères de type PDMS; en effet, le module d'Young des échantillons T1 ou T2 est de 2 ordres de grandeur supérieur à celui du PDMS ou des PSI ayant un fort taux de chaîne siloxane, alors que leurs % allongement reste très fort par rapport à celui d'un polyimide aromatique et comparable à celui d'un élastomère.

Les caractéristiques mécaniques des PSI de la série T et leur comparaison avec ceux des PI et silicones (Tableau 4.14) montrent bien les performances mécaniques de ces matériaux par rapport aux caoutchoucs siloxanes.

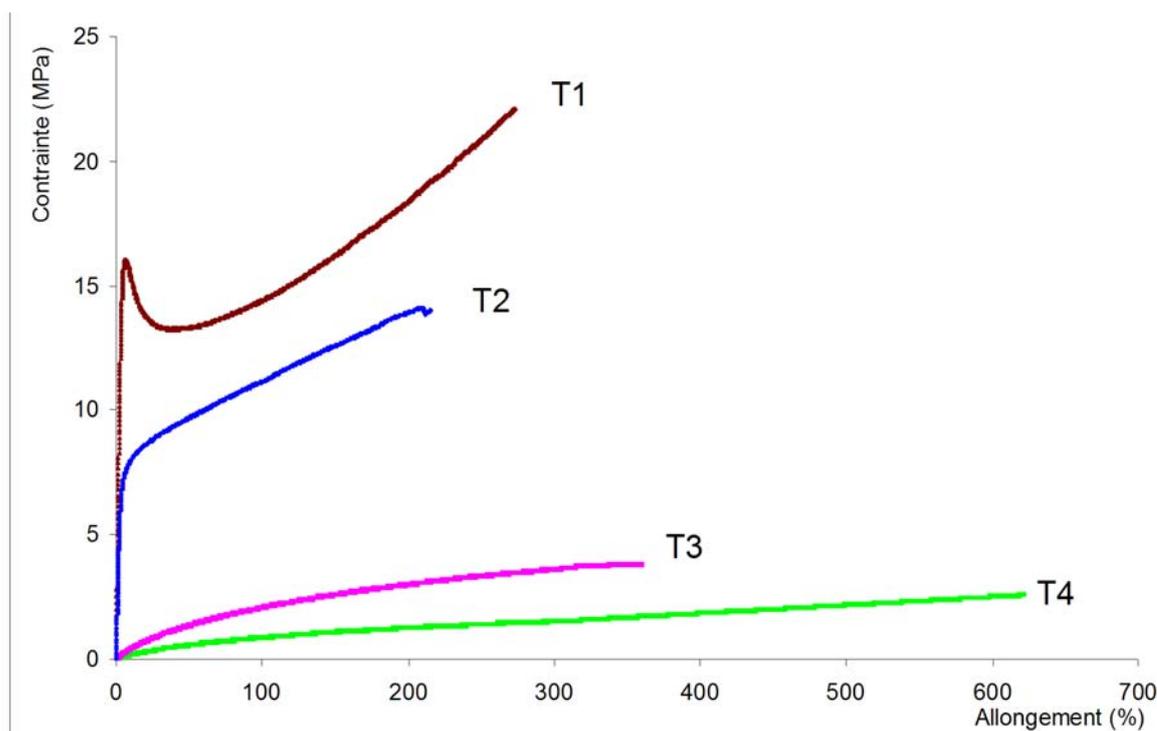


Figure 4.21 Propriétés mécaniques des films PSI de la série T.

Tableau 4.14 Paramètres mécaniques de la série T des PSI; comparaison avec les polyimides et le PDMS et d'autres résultats publié sur les PSI.

PSI	PDMS %mass.	Module (MPa)	Contrainte max. (MPa)	allongement (%)	source
T1	46,5	279	23,0	270	"
T2	56,6	182	13,6	208	"
T3	72,3	3,9	2,2	360	"
T4	81,3	2,0	0,98	620	"
PI <sup>a</sup>	0	2 860	103	7,1	[251]
PI (+ODMS)	40	340	22,6	35	[251]
PDMS	100	1,5	-	150	[258]

a : Polyimide aromatique à base de BTDA-BAPP

#### 4.15 Mesure des angles de contact et l'énergie de surface des PSI

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle formé par la tangente

du profil d'une goutte déposée sur le substrat avec sa surface. Elle permet de calculer l'énergie de surface du liquide ou du solide.

La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie libre d'une surface. Elle permet aussi de caractériser la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface.

L'énergie de surface d'un matériau  $\gamma_s$  est définie comme étant l'excès d'énergie par unité de surface. C'est la variation de l'enthalpie libre (G) nécessaire pour augmenter la surface de contact (A) d'une unité.

$$\gamma_s = \left( \frac{\delta G}{\delta A} \right)_{T,P,n} \quad (\text{IV.4})$$

L'énergie de surface n'est pas obtenue directement. Elle est calculée à partir des mesures des angles de contact du solide avec plusieurs liquides. Cette technique est la plus utilisée en raison de sa simplicité, sa rapidité et sa reproductibilité. Elle permet de mesurer la mouillabilité et l'affinité de la surface d'un polymère pour l'eau.

Le caractère hydrophobe ou hydrophile d'une surface d'un matériau polymère découle des interactions entre le polymère et le liquide considéré. Ce caractère est fortement lié à l'énergie de surface. Ainsi une surface hydrophile est caractérisée par la présence de groupements polaires (ex: groupements oxygénés). Elle aura un angle de contact faible avec l'eau suite à sa forte interaction avec celui-ci. Par contre une surface dépourvue de fonctions polaires possède de faibles interactions avec l'eau et par conséquent l'angle de contact est très important et généralement supérieur à 100°.

#### 4.15.1 Principe de calcul de l'énergie de surface d'un solide

L'angle de contact (Figure 4.22) que forme une goutte de liquide à la surface d'un solide résulte de l'équilibre de trois énergies : l'énergie libre de la surface du solide avec la vapeur du liquide ( $\gamma_{sv}$ ), la tension superficielle du liquide avec sa vapeur ( $\gamma_{lv}$ ) et l'énergie interfaciale solide/liquide ( $\gamma_{sl}$ ).

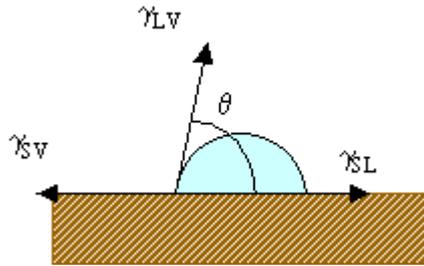


Figure 4.22 Angle de contact  $\theta$  formé par une goutte de liquide déposée sur une surface solide.

Cet équilibre est traduit par la relation de Young-Dupré[259] :

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (\text{IV.5})$$

Dans cette équation, seules  $\gamma_{lv}$  et  $\theta$  sont mesurables, par conséquent il est nécessaire d'avoir des relations supplémentaires pour estimer les inconnues  $\gamma_{sl}$  et l'énergie de surface  $\gamma_{sv}$  souvent notée  $\gamma_s$ . Plusieurs modèles ont été développés pour déterminer ces inconnus notamment les modèles suivants:

- *Modèle de Neumann* : Dans ce modèle on ne distingue pas les différentes composantes de l'énergie de surface et on n'essaie pas de les relier aux propriétés physico-chimiques du matériau [260]. L'équation reliant les composantes à l'angle de contact s'écrit :

$$\gamma_{sl} \cos \theta = \frac{(0,015\gamma_{sl} - 2)\sqrt{\gamma_{sv}\gamma_{lv}} + \gamma_{lv}}{\gamma_{lv}(0,015\gamma_{sl} - 1)} \quad (\text{IV.6})$$

L'utilisation de cette équation doit être limitée à des systèmes qui ne sont pas trop polaires et aux valeurs de  $\theta$  obtenues avec un même liquide. Ce cas peut être envisageable avec les PSI.

- *Modèle de Owens et Wendt* : Bien que ce modèle ne permet pas de rendre compte du comportement des polymères polaires en milieu aqueux, il convient bien à la nature peu polaire des matériaux PSI préparés et il sera détaillé dans ce qui suit.

- *Modèle de Good Van Oss* [261]: Ce modèle constitue une variante du modèle précédent et une généralisation de l'approche de Fowkes. Dans ce modèle, on introduit des composantes polaires acido-basiques  $\gamma^+$  et  $\gamma^-$  en plus de la composante dispersive  $\gamma^D$  dans la relation de l'énergie de surface. Ce modèle convient aux polymères polaires et nécessite la mesure des angles de contact de 3 liquides différents dont les composantes dispersives et polaires sont connues, pour obtenir l'énergie de surface du solide donnée par la relation :

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = 2(\sqrt{\gamma_{sv}^D \gamma_{lv}^D} + \sqrt{\gamma_{sv}^+ \gamma_{lv}^-} + \sqrt{\gamma_{sv}^- \gamma_{lv}^+}) \quad (IV.7)$$

#### 4.15.2 Modèle de Owens et Wendt

Selon Dupré [262] l'énergie d'adhésion  $W_{sl}$ , énergie nécessaire pour séparer le liquide du solide, est donnée par l'expression :

$$W_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (IV.8)$$

La combinaison de l'équation précédente avec la relation de Young donne :

$$W_{sl} = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta) \quad (IV.9)$$

Selon Fowkes [263], l'énergie d'adhésion est distribuée entre deux composantes, l'une polaire ( $I^P$ ) rassemblant les interactions de Keesom, Debye et les liaisons hydrogènes; l'autre dispersive ( $I^D$ ) rassemblant les interactions de type dispersif.

$$W_{sl} = I_{sl}^P + I_{sl}^D \quad (IV.10)$$

Ainsi, l'énergie de surface se trouve aussi constituée des deux précédentes composantes :

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sv}^D + \gamma_{sv}^P \quad (IV.11)$$

Owens et Wendt [264] ont étendu les concepts de Fowkes au cas où les deux types d'interaction dispersives et non dispersives coexistent simultanément. Ils ont postulé les deux relations suivantes :

$$I_{sl}^D = 2\sqrt{\gamma_{sv}^D \gamma_{lv}^D} \quad (IV.12)$$

et

$$I_{sl}^P = 2\sqrt{\gamma_{sv}^P \gamma_{lv}^P} \quad (IV.13)$$

En injectant les équations(IV.12) et (IV.13) dans l'équation(IV.9), on obtient :

$$W_{sl} = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_{sv}^D \gamma_{lv}^D} + 2\sqrt{\gamma_{sv}^P \gamma_{lv}^P} \quad (IV.14)$$

Cette équation est connue sous le nom de moyenne géométrique. Une autre forme de cette équation est connue sous le nom de moyenne harmonique [265], ou sous le nom de l'équation de Young-Wu. Elle est donnée par :

$$(1 + \cos \theta) = 4\alpha_D \sqrt{\gamma_{sv}^D \gamma_{lv}^D} + 4\alpha_P \sqrt{\gamma_{sv}^P \gamma_{lv}^P} \quad (IV.15)$$

avec  $\alpha_i = \frac{\sqrt{\gamma_L^i}}{\gamma_{sv}^D + \gamma_{lv}^P}$  où  $i : D$  ou  $P$ .

En posant :  $X_i = \frac{\sqrt{\gamma_{lv}^D}}{\gamma_{sv}^D + \gamma_{lv}^P}$ ,  $Y_i = \frac{\sqrt{\gamma_{lv}^P}}{\gamma_{sv}^D + \gamma_{lv}^P}$ ,  $Z_i = 1 + \cos \theta$ ,  $a_1 = 4\sqrt{\gamma_{sv}^D}$  et  $a_2 = 4\sqrt{\gamma_{sv}^P}$

, alors l'équation (IV.15) peut être écrite sous la forme :

$$Z_i = a_1 X_i + a_2 Y_i \quad (\text{IV.16})$$

Le critère de moindres carrés nous amène à un système de deux équations à deux inconnues :

$$\begin{cases} a_1 \sum X_i^2 + a_2 \sum X_i Y_i = \sum Z_i X_i \\ a_1 \sum X_i Y_i + a_2 \sum Y_i^2 = \sum Z_i Y_i \end{cases} \quad (\text{IV.17})$$

Par résolution matricielle de cette dernière équation on obtient  $a_1$  et  $a_2$  et par conséquent  $\gamma_{sv}^D$  et  $\gamma_{sv}^P$  et par la suite  $\gamma_{sv}$ .

Pour déterminer les composantes de l'énergie libre de surface du solide  $\gamma_{sv}^D$  et  $\gamma_{sv}^P$  et par suite l'énergie libre de surface du solide  $\gamma_{sv}$ , il faut mesurer les angles de contact formés entre, au minimum, deux liquides différents dont les deux composantes de la tension de surface  $\gamma_{lv}^D$  et  $\gamma_{lv}^P$  sont connues et la même surface du solide.

#### 4.15.3 Conditions de mesure des angles de contact

Neumann [266] résume les conditions de mesure des angles de contact en cinq conditions, notamment:

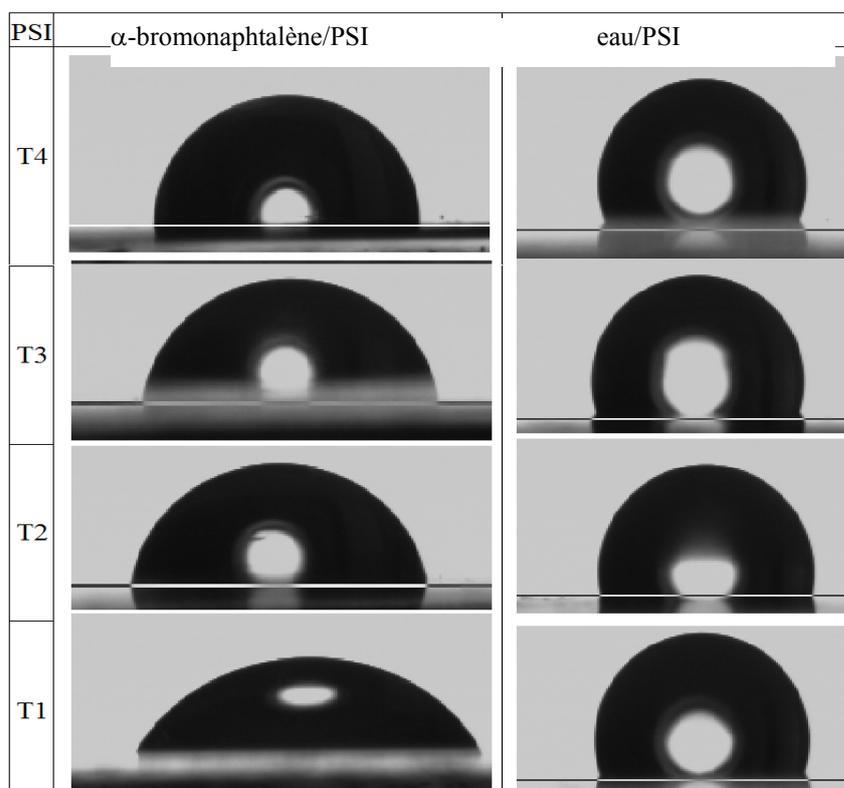
- 1- Toutes les approches sont fondées sur la validité et l'applicabilité de l'équation de Young pour la détermination des énergies de surface à partir des valeurs expérimentales des angles de contact.
- 2- Uniquement des liquides purs sont employés dans les mesures des angles de contact.
- 3- Les valeurs de  $\gamma_{sl}$ ,  $\gamma_{lv}$  et  $\gamma_{sv}$  sont supposées constantes durant la période des mesures (pas de réaction chimique, ni adsorption).
- 4- Les tensions superficielles des liquides employés doivent être supérieures à l'énergie de surface anticipée du solide considéré.
- 5- Les valeurs de  $\gamma_{sv}$  doivent être indépendantes du liquide employé.

#### 4.15.4 Mesures des angles de contact des PSI

Le caractère hydrophobe des PSI constitue un point essentiel dans le choix d'un matériau filmogène pour la pervaporation organophile [267] et peut être montré par mesure des angles de contacts eau-PSI illustrées dans la Figures 4.23.

Les angles de contact mesurés de la série des PSI triblocs fluorés avec l'eau sont nettement supérieurs à ceux des PI ou des PDMS (Tableau 4.15). Par conséquent, ces matériaux sont très hydrophobes en raison de la migration de la phase siloxane à la surface matériau-air et à la présence des groupements fluorés de 6FDA et de 6FpDA. Ce caractère est primordial dans les séparations par membranes organophiles.

Les angles de contact obtenus avec l'eau varient sensiblement avec la teneur globale en motif diméthylsiloxane. A part l'échantillon T1, il n'y a pas de différences notoire entre les échantillons T2, T3 et T4. La différence entre T1 et T4 est de  $11^\circ$  pour l'eau, cela montre que le comportement hydrophobe de ces échantillons atteint son maximum à partir d'un taux de PDMS supérieur à 56%.



Figures 4.23 Images des gouttelettes de  $\alpha$ -bromonaphtalène et eau déposées sur la surface des PSI.

Si les angles de contact eau/PSI augmentent bien avec le taux de PDMS, il est notable aussi qu'il diminue avec le taux de fluor, ce qui peut paraître contradictoire avec les propriétés hydrophobes connues des groupes fluorés. Cela peut être expliqué par le fait que la phase PDMS qui a une forte tendance de se retrouver à la surface du PSI masque l'effet des groupes fluorés. En effet, les groupes  $\text{CF}_3$  qui font partie intégrante de la phase imide rigide, l'augmentation de leur taux correspond aussi à la présence d'un plus grand nombre de fonction polaires en surface.

Les angles de contact mesurés avec l' $\alpha$ -bromonaphtalène confirment les interprétations précédentes. Ils sont aussi croissants dans la série T1-T4 et présentent également une variation non linéaire avec le taux de siloxane. Toutefois, l'amplitude de la variation est nettement plus accentuée que pour l'eau et que tous les angles de contact  $\alpha$ -bromonaphtalène/PSI sont inférieurs à celles eau//PSI. Le caractère non polaire des chaînons siloxanes explique aussi le sens de variation observé dans la série T1-T4 pour une molécule peu polaire mais fortement polarisable.

Tableau 4.15 Angles de contacts formés entre les PSI, l'eau et le  $\alpha$ -bromonaphtalène.

Matériau			Angle de contact $\pm 2^\circ$	
PSI	PDMS (%mass)	Fluor (%mass)	Avec l'eau ( $^\circ$ )	Avec le $\alpha$ -bromonaphtalène ( $^\circ$ )
T1	46,5	10,6	104	69
T2	56,6	8,6	111	84
T3	72,3	5,5	112	84
T4	81,3	3,7	115	94
PDMS	100	-	105 [268] 106-107 [269]	-
PI	0	-	75	-

#### 4.15.5 Calcul des énergies de surface des PSI

Les énergies de surface, calculées par le biais de l'équation de Owens (équation(IV.14)), des PSI de la série T sont résumées dans le Tableau 4.16. A l'instar des angles de contact, ces valeurs montrent que l'énergie de surface est en fonction de la longueur du chaînon siloxane de l'ODMS: elle diminue avec le taux de PDMS sauf pour l'échantillon T4. La Figure 4.24 illustre cette diminution de  $\gamma_{sv}$  qui n'est pas linéaire en fonction du taux de PDMS.

Tableau 4.16 Energie de surface des PSI de la série T, comparaison avec les échantillons de CHANG et al.[ 271].

PSI	PDMS (%)	Taux de fluor (%)	$\gamma_{sv}^D$ (mN/m)	$\gamma_{sv}^P$ (mN/m)	$\gamma_{sv}$ (mN/m)	Source
T1	46,5	10,6	21,06	0,81	21,86	Ce travail
T2	56,6	8,6	14,04	0,65	14,69	"
T3	72,3	5,5	11,01	1,06	12,07	"
T4	81,3	3,7	11,72	0,53	12,24	"
6FDA-ODMS	30,9	9,4	18,05	0,04	18,09	[271]
BTDA-ODMS	34,2	-	22,18	0,43	22,61	"
PMDA-ODMS	37,9	-	16,44	0,06	16,50	"

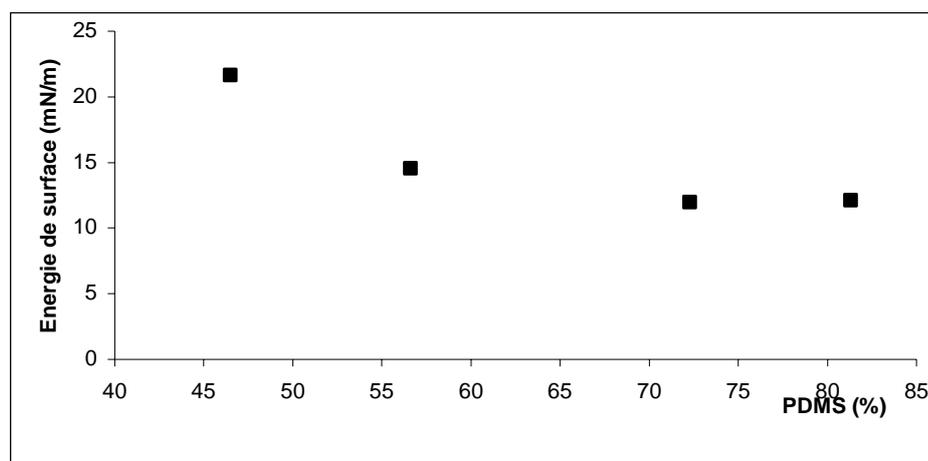


Figure 4.24 Evolution de l'énergie de surface des PSI en fonction du taux de PDMS.

Les PSI T2-T3 montrent des angles de contact avec l'eau supérieur à ceux des PDMS. Cela laisse penser que la diminution de l'énergie de surface des PSI n'est pas du seulement à la phase siloxane mais aussi à la présence des groupements fluorés. Ainsi, dans ces PSI on assiste à un effet cumulatif de la présence des groupes fluorés et de la phase siloxane sur la diminution des énergies de surface. Cependant ces PSI montrent des angles de contact inférieurs à ceux des copolymères hautement fluorés [270,246] qui sont de l'ordre de 119°.

La comparaison des valeurs des énergies de surface de nos PSI avec les valeurs publiées par CHANG et al.[271] montre une cohérence si on tient compte de la différence du taux de PDMS. Cette comparaison permet aussi de mettre en évidence que la nature de l'anhydride présent dans un copolymère PSI affecte l'énergie de surface. En effet, bien que le PSI BTDA-ODMS possède un taux de PDMS supérieur aux deux autres échantillons à base de 6FDA ou PMDA, son énergie de surface est très grande en raison de son groupe polaire carbonyle.

Dans nos échantillons de PSI fluorés de la série T l'énergie de surface diminue rapidement en fonction du taux de PDMS pour des valeurs inférieures à 60% puis atteint un palier et demeure constante pour les taux élevés de PDMS dans les PSI. La longueur du chaînon siloxane est déterminante et joue un rôle très important sur le comportement de la surface du PSI. Des auteurs [272] ont expliqué ce comportement en fonction de la longueur du chaînon siloxane (Figure 4.25) par les contraintes qu'exercent les segments rigides de la phase polyimide sur les faibles longueurs du chaînon siloxane comme le cas de T1. Par contre, pour les longueurs élevées, ces contraintes disparaissent et la phase siloxane s'organise de telle façon à couvrir toute la surface du matériau PSI et ne laisse aucun contact entre l'eau et les fonctions polaires de la phase polyimide.

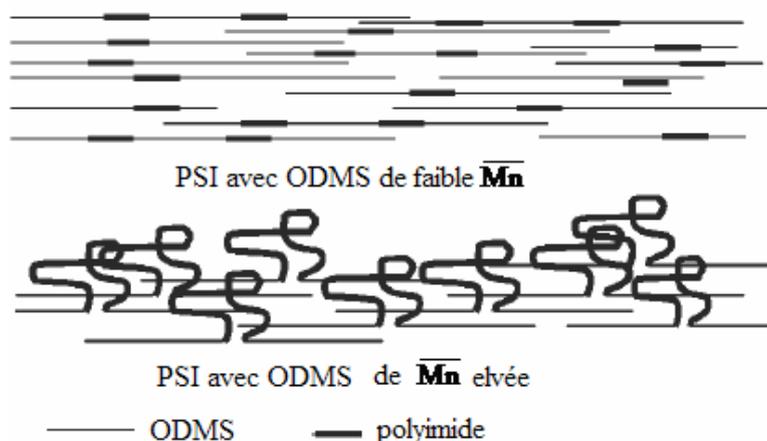


Figure 4.25 Réarrangement du copolymère PSI à la surface en fonction de la longueur du chaînon de l'ODMS.

#### 4.16 Propriétés filmogènes des PSI

La capacité des PSI à former des films denses a été testée de façon satisfaisante avec ou sans support mécanique microporeux en utilisant des solutions diluées de PSI. Lors de la formation des membranes composites en utilisant un support asymétrique de polyacrylonitryle (PAN) ou un support mécanique métallique (ROTULE) il a été noté que des dépôts denses et réguliers de faible épaisseur ( $<1\mu\text{m}$ ) pouvaient être obtenus (Figure 4.26); de plus les images de MEB montrent que les PSI couvrent bien la surface du support poreux a priori sans pénétrer dans les pores. Cela est une conséquence de la faible énergie de surface mis en évidence pour ces matériaux.

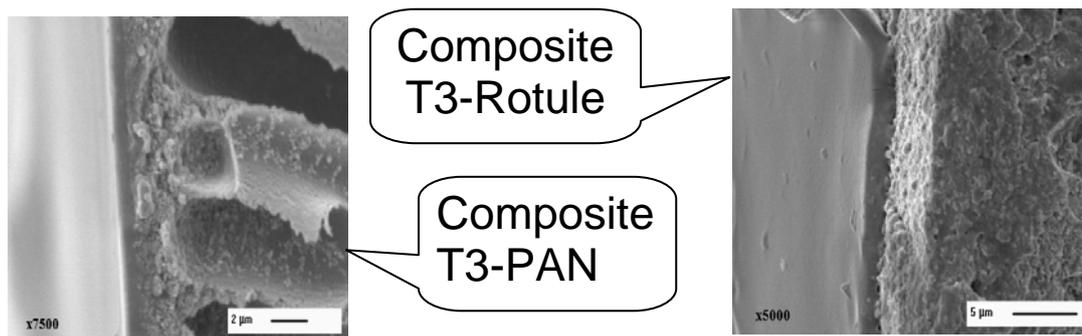


Figure 4.26 Images MEB de l'interface PSI support poreux; les PSI couvrent le support sans y pénétrer.

#### 4.17 Conclusion

Plusieurs séries de copolysiloxane imide de propriétés modulables ont été synthétisés en faisant varier la nature de l'anhydride aromatique et la taille du siloxane diamine. En jouant sur les conditions de synthèse et les rapports stoechiométriques des monomères, il a été possible de préparer des matériaux filmogènes résistants ayant un taux massique de motifs diméthylsiloxane élevés allant de 70 à 94%. Les principaux résultats concernant ces matériaux sont les points suivants:

- le point délicat de leur synthèse reste l'obtention de masses molaires assez élevées pour que les matériaux PSI obtenus se prêtent à la formation de films denses résistants et non collants; l'utilisation de l'allongeur de chaîne s'avère nécessaire pour les oligomères siloxanes de  $\overline{Mn}$  élevés,
- la formation du cycle imide peut être faite en solution ou en masse; dans ce cas la déshydratation intervient à des températures proches de 150°C seulement. Un léger défaut de diamine facilite l'obtention de PSI solubles,
- les copolymères sont constitués de deux phases séparés siloxane et imide aromatique dont les températures de transition vitreuse caractéristiques peuvent être mises en évidence par DSC ( $T_{vi} \sim -120^\circ\text{C}$  correspondant au siloxane) et par DMTA ( $T_{vs} \sim 130^\circ\text{C}$  correspondant à l'imide),
- la stabilité thermique des matériaux sous azote est très grande; les températures de décomposition de 5% de masse initiale sont de l'ordre de 400°C,
- les propriétés mécaniques varient de façon importante en fonction du taux de motif siloxane; elles sont de type plastomère pour des taux inférieurs à 60°C,

- enfin les mesures d'angle de contact et la détermination des énergies de surface  $\gamma_{sv}$  ont révélé des propriétés hydrophobes marquées et une faible énergie de surface; à chaque fois l'élément déterminant est le taux de motifs siloxane, alors que le taux de groupements  $CF_3$  ne semble jouer q'un rôle mineur en présence simultanée des fonctions imides.

## CHAPITRE 5

### PERMEATION DES GAZ ET DES COV DANS LES PSI

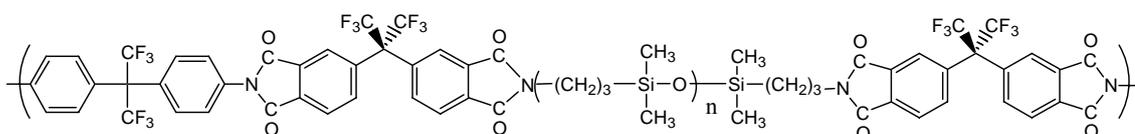
#### 5.1 Etude de perméation des gaz dans les PSI.

##### 5.1.1 Introduction

L'objectif de cette partie est d'étudier l'effet de la microstructure des PSI sur les propriétés de perméation des gaz et de comprendre, voire, d'établir la relation étroite entre ces deux paramètres. Ainsi les PSI préparés sont sujets aux tests de perméation des gaz permanents H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et des gaz condensables, CO<sub>2</sub> et propane (C<sub>3</sub>) pour évaluer leurs performances de séparation. L'épaisseur des films de PSI utilisés dans les tests de perméation a été ajustée selon leur niveau de perméabilité à ces gaz. En effet, en raison des contraintes imposées par la méthode utilisée dans la détermination des perméabilités et du large intervalle de perméabilité de ces matériaux, l'épaisseur des films a été variée selon les matériaux PSI employés pour avoir des données expérimentales aussi sensibles et fiables que possibles.

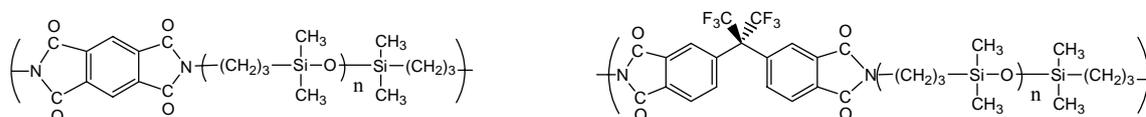
L'étude de perméabilité des PSI a été menée sur huit matériaux PSI différents, correspondants à :

- quatre échantillons d'une série de copolymères tribloc homologues T1, T2, T3 et T4, obtenus avec l'anhydride 6FDA, et les amines 6FpDA et siloxanes ODMS :



avec  $n=11 \rightarrow T1$ ,  $n=19 \rightarrow T2$ ,  $n=34 \rightarrow T3$ ,  $n=64 \rightarrow T4$

- et quatre autres matériaux PSI dibloc P900, F900, PD5000 et FD5000 obtenus avec le PMDA ou le 6FDA comme dianhydride et un chaînon siloxane ODMS comme amine principale :



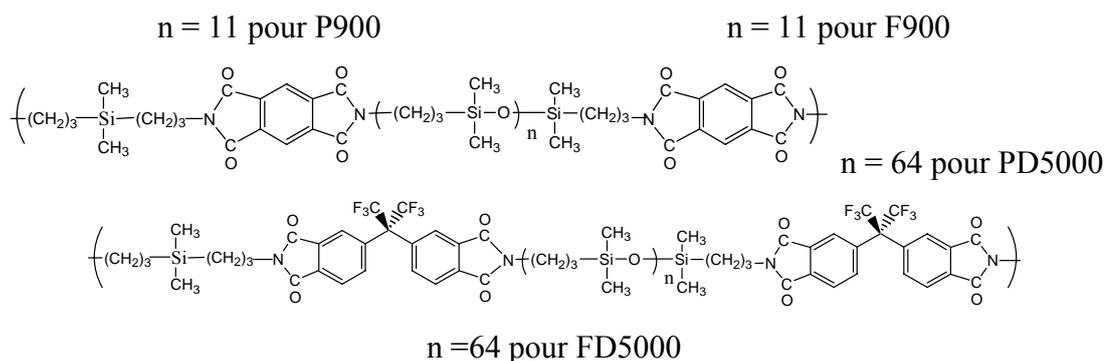


Tableau 5.1 Caractéristiques des PSI sujets aux tests de perméation gazeuse .

	Taux siloxane % massique	Taux d'imide % massique	Taux de CF3 % massique
T1	46,6	53,4	12,8
T2	56,6	43,4	10,4
T3	72,3	27,7	6,7
T4	81,3	18,7	4,5
P900	86,4	15,6	-
F900	71	29	9,8
PD5000	93,5	6,5	-
FD5000	88,9	11,1	1,2

Chaque type de PSI est testé avec cinq types de gaz purs H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> à trois ou quatre températures différentes. Cette méthode a permis de déterminer l'évolution de la perméabilité des PSI aux différents gaz étudiés d'une part, et, d'autre part, d'évaluer les coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité à différentes températures pour déterminer les énergies d'activation et, enfin, le calcul de l'enthalpie de sorption des différents gaz dans les différents échantillons PSI.

#### 5.1.1.1.1 Perméabilité, diffusivité et solubilité des PSI pour les différents gaz

En raison de la faible sorption des gaz dans les PSI, les coefficients de perméabilité sont calculés à partir de la méthode intégrale décrite dans le chapitre II §II.2.6 ; les coefficients de diffusion apparents sont calculés à partir de la méthode du temps retard (time-lag). Les principales équations utilisées dans les calculs de ces deux paramètres sont:

$$\rho(\text{Barrer}) = \frac{273}{T(^{\circ}\text{K})} \cdot \frac{V_{\text{aval}}(\text{cm}^3)}{P_2(\text{cmHg})} \cdot \frac{l(\text{cm})}{A(\text{cm}^2)} \cdot a(\text{cmHg.s}^{-1}) \cdot \frac{1}{76} \cdot 10^{-10} \quad (\text{V.1})$$

$$D_{\text{eff}} = \frac{l^2}{60} \quad (\text{V.2})$$

avec : -  $V_{\text{aval}}$ , le volume calibré où est pris la mesure de la pression aval,

-  $a$ , la pente de remontée de la pression,

- $l$ , l'épaisseur du film, et  $A$ , la surface efficace du film,
- $P_2$  la pression amont initiale constante, et  $\theta$ , le temps retard

Le coefficient de sorption est déduit des valeurs des paramètres précédents par l'équation:

$$S_{\text{eff}} = \frac{\varphi}{D_{\text{eff}}} \quad (\text{V.3})$$

### 5.1.1.2 Evolution des perméabilités des PSI

Nous avons constaté au cours des tests préliminaires de perméation de l'azote, l'effet hydrostatique de la pression appliquée en amont sur les films PSI. La Figure 5.1 met en évidence la diminution du coefficient de perméabilité en fonction de la pression appliquée. En effet, en raison de l'élasticité manifestée par les PSI ayant un taux de PDMS élevé, l'augmentation de la pression comprime le matériau ce qui se traduit par une diminution du volume libre - à l'intérieur du film- accessible à la diffusion du gaz.

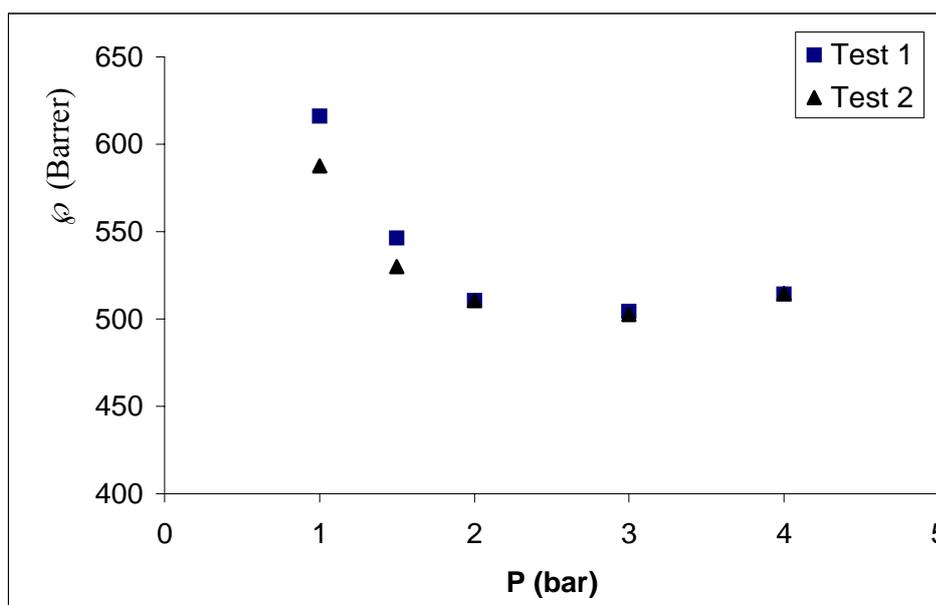


Figure 5.1 Effet de la pression appliquée en amont de la membrane sur la perméabilité des PSI à l'azote : T3 (Mn ODMS = 3000) ; T : 25°C

La diminution de  $\varphi$  disparaît rapidement à des pressions supérieures à 2 bars. Ce phénomène reproductible pour les faibles températures, disparaît complètement à des températures élevées (Figure 5.2). Deux raisons peuvent être avancées pour expliquer cette différence : d'une part l'augmentation de la perméabilité due à la température, qui compenserait l'effet de la compression ; d'autre part le fait que la réduction de perméation

par compressibilité disparaît dès un bar à 40°C, cette dernière explication étant la plus probable.

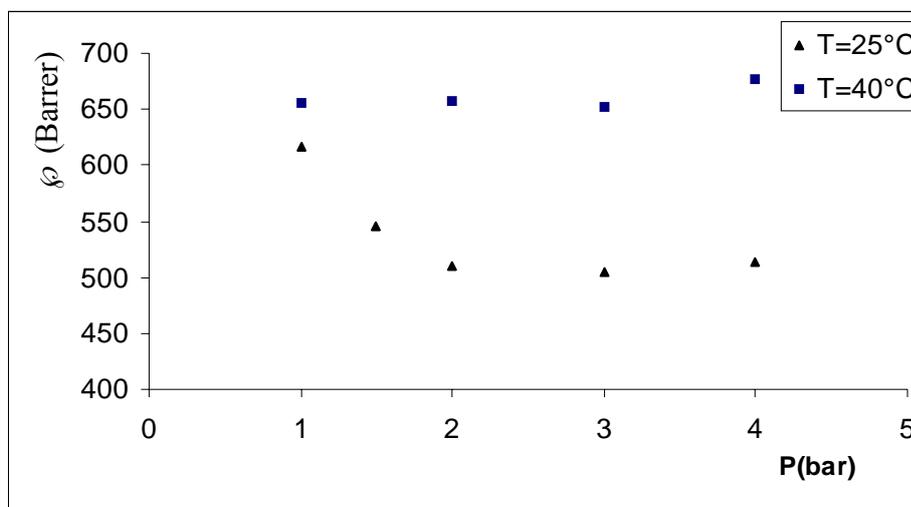


Figure 5.2 Effet de la température de fonctionnement et de la pression appliquée en amont de la membrane sur la perméabilité des PSI à l'azote : T3; T : 25 et 40°C

Le phénomène précédent constaté avec un gaz permanent l'est aussi pour les vapeurs condensables mais d'une façon moins prononcée (Figure 5.3). En effet, si la diminution du coefficient de perméabilité représente une valeur de 16% pour l'azote avec T3, elle ne dépasse pas les 3% dans le cas du propane avec l'échantillon élastomère FD5000.

La Figure 5.3, est caractéristique de la perméabilité des gaz solubles dans les élastomères (cf. § II.2.5.2) qui plastifient le polymère même quand les pressions appliquées en amont du film sont assez faibles.

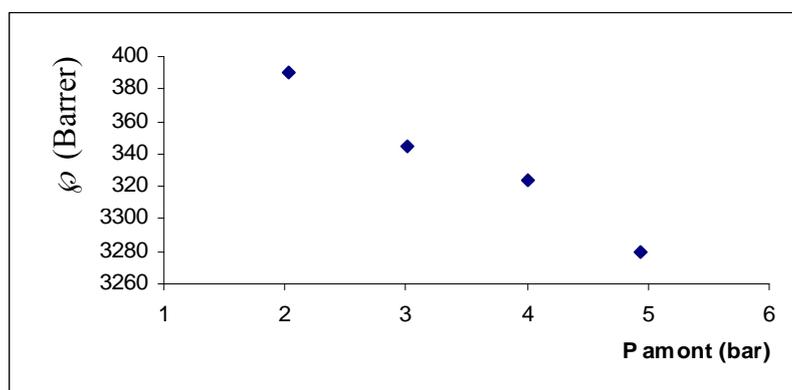


Figure 5.3 Effet de la pression appliquée en amont de la membrane sur la perméabilité du CO<sub>2</sub>. PSI : FD5000; T= 25°C.

Le phénomène précédent a été aussi constaté par d'autres auteurs [273] même dans les polymères vitreux avec le CO<sub>2</sub> : il apparaît en effet une valeur minimum correspondant à une pression de plastification (Figure 5.4).

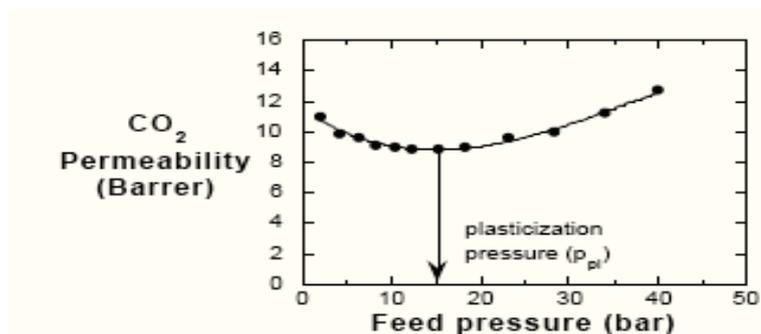


Figure 5.4 Evolution de la perméabilité en fonction de la pression appliquée en amont d'un film polyimide vitreux [273].

Dans le reste de ce travail, les expériences de perméation sont réalisées avec un échelon de pression en amont de 2 bars, la pression aval initial étant de l'ordre de 100 Pa .

Le Tableau 5.2 résume les résultats des tests de perméation obtenus pour l'azote à différentes températures ; un travail analogue a été réalisé avec les autres gaz.

Tableau 5.2 Paramètres de perméation des PSI à l'azote.

PSI	T cellule (°C)	P amont (Pa)	Perméabilité (Barrer)	Diffusivité (m <sup>2</sup> /s)	Sorption (mol/m <sup>3</sup> .Pa)
T1 MnODMS=1000	25	2,09E+05	45,4	2,6E-10	9,5E-05
	40	2,16E+05	67,4	4,3E-10	4,3E-05
	60	2,13E+05	70,7	5,4E-10	4,4E-05
T2 MnODMS=1500	25	2,16E+05	162,5	5,4E-10	1,0E-04
	40	2,15E+05	197,8	6,8E-10	9,7E-05
	60	2,11E+05	238,4	9,3E-10	8,6E-05
T3 MnODMS=3000	25	2,04E+05	280,4	1,1E-09	8,9E-05
	60	2,09E+05	392,3	2,3E-09	5,7E-05
	40	2,07E+05	359,3	1,5E-09	8,2E-05
T4 MnODMS=5000	25	1,99E+05	408,0	1,2E-09	1,2E-04
	40	2,00E+05	516,5	1,5E-09	1,1E-04
	60	2,07E+05	595,4	1,7E-09	1,1E-04
P900	25	2,12E+05	247,0	1,1E-09	9,9E-05
	40	2,09E+05	371,6	1,2E-09	1,1E-04
	60	2,07E+05	416,4	2,4E-09	6,8E-05
PD5000	25	2,02E+05	416,7	1,4E-09	9,9E-05
	40	2,08E+05	513,5	1,7E-09	1,0E-04
	60	2,01E+05	566,7	2,0E-09	9,7E-05
FD5000	25	2,03E+05	311,9	1,5E-09	7,1E-05
	35	2,02E+05	377,4	1,4E-09	8,9E-05
	50	2,02E+05	491,3	1,6E-09	1,0E-04

### 5.1.1.2.1 Evolution des perméabilités des PSI en fonction de la taille du gaz perméant

Un aspect intéressant des études de perméation est de corrélérer la perméabilité d'un matériau en fonction de la taille du gaz perméant et d'évaluer les possibilités de séparation potentielle en se basant sur les sélectivités idéales trouvées. La taille du gaz perméant est représentée le plus souvent par son diamètre cinétique  $\sigma_k$  ; mais parfois il est plus pertinent d'utiliser le diamètre de collision  $\sigma_c$  [274] ou le diamètre cinétique effectif  $\sigma_{\text{eff}}$  calculé comme  $\sqrt{\sigma_k \cdot \sigma_c}$ . Les données relatives aux espèces gazeuses utilisées dans nos tests sont résumées dans le Tableau 5.3.

Tableau 5.3 Données relatives aux gaz utilisés dans les tests de perméation [274]

Gaz	$\sigma_k$ (Å)	$\sigma_c$ (Å)	$\sigma_{\text{eff}}$ (Å)	** T <sub>eb</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°K)	V <sub>c</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)
H <sub>2</sub>	2,80	*2,83	2,81	-253	31	65,1
CO <sub>2</sub>	3,30	4,00	3,63	-	304	94,00
O <sub>2</sub>	3,46	3,43	3,44	-183	155	74,40
N <sub>2</sub>	3,64	3,68	3,66	-196	126	90,10
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4,30	5,06	4,66	-42	370	203,0

\* : déterminé par mécanique quantique    \*\* : à 1 atm = 101,325 Pa

Il est intéressant de souligner les différences notables entre les valeurs de  $\sigma_k$  et  $\sigma_c$  pour CO<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> qui traduisent un volume moléculaire non sphérique.

Les tracés de  $\phi$  des PSI en fonction des diamètres cinétiques des gaz sont représentés dans la Figure 5.5 Pour le matériau T1 le plus rigide de la famille, la perméabilité diminue en fonction de la taille du perméant. Pour les autres échantillons de T2 à T4, deux comportements distincts sont observés: dans le cas des gaz permanents, la perméabilité se comporte normalement, elle diminue en fonction de la taille du perméant. Par contre, dans le cas des gaz condensables, CO<sub>2</sub> et propane, un comportement inverse est observé: la perméabilité augmente en fonction de la taille du perméant.

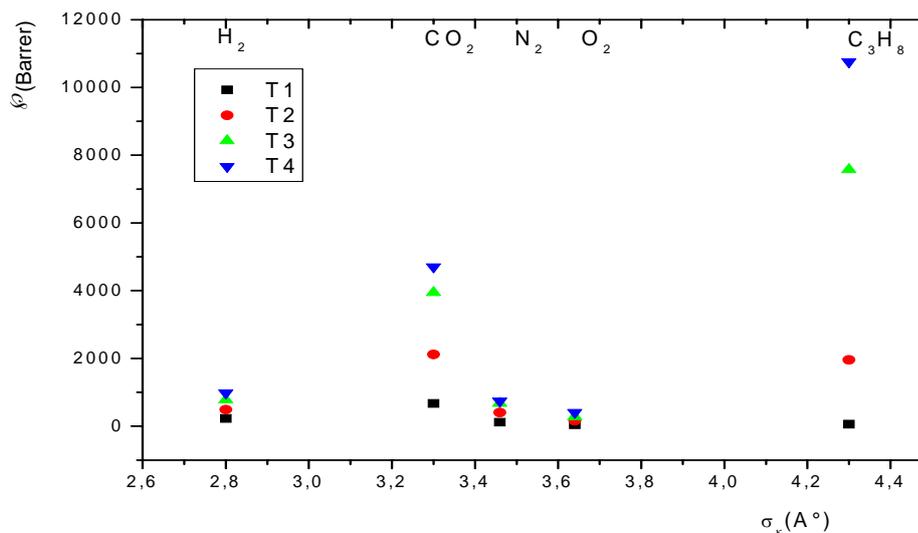


Figure 5.5 Evolution du coefficient de perméabilité des PSI de la série T en fonction du diamètre cinétique des gaz perméant. T= 25°C.

Ce comportement est aussi observé pour les autres échantillons PSI préparés notamment P900, PD5000 et FD5000 (Figure 5.6).

Dans la série des tribloc, le PSI T1 est le seul matériau qui montre diminution de la perméabilité en fonction de la taille des gaz : il se comporte donc comme un matériau vitreux bien que son taux de PDMS atteigne 46,5%, alors que les autres échantillons se comportent comme des élastomères du point de vue de la perméation de gaz condensables.

Il est possible de noter aussi pour le propane et CO<sub>2</sub> une augmentation importante des coefficients de perméabilité qui semble liée à la structure des échantillons des différentes séries T, P ou F : ainsi, si la différence de la perméabilité du propane entre T1 et T2 est de l'ordre de 1500 Barrer, elle est supérieure à 5000 Barrer entre T2 et T3 et ne dépasse pas les 3000 Barrer entre T3 et T4.

Pour expliquer ce comportement, il est judicieux de corréliser la perméabilité de ces matériaux siloxane-imide avec leur microstructure, leurs taux de blocs imides rigides et siloxanes souples incorporés dans chaque type de structure.

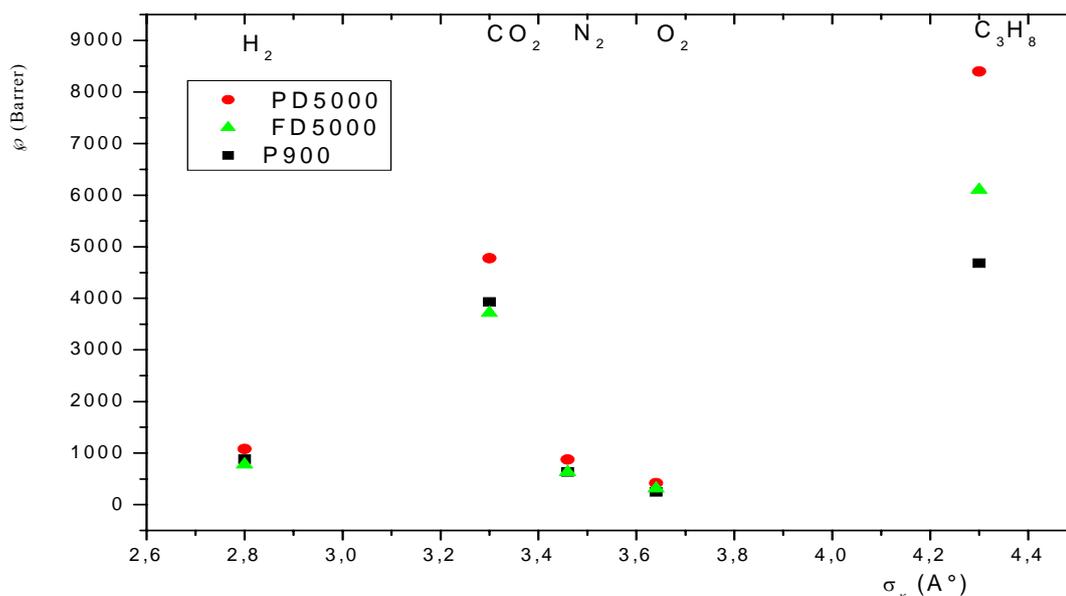


Figure 5.6 Evolution du coefficient de perméabilité des PSI de la série P et F en fonction du diamètre cinétique des gaz perméant. T= 25°C.

#### 5.1.1.2.2 Evolution des perméabilités des PSI aux gaz en fonction du taux de PDMS

L'évolution de la perméabilité des PSI de la série tribloc T en fonction du taux de PDMS est représentée dans la Figure 5.7 pour les différents gaz étudiés. Elle montre une relation quasiment linéaire pour les gaz permanents comme pour les vapeurs condensables pour les copolymères T2, T3, T4. Les pentes des droites représentant la perméabilité en fonction du taux de siloxane (Tableau 5.4) diminuent en fonction de la taille du perméant dans le cas des gaz permanents. Par contre, pour le propane et CO<sub>2</sub>, les pentes augmentent considérablement en fonction de la taille du perméant.

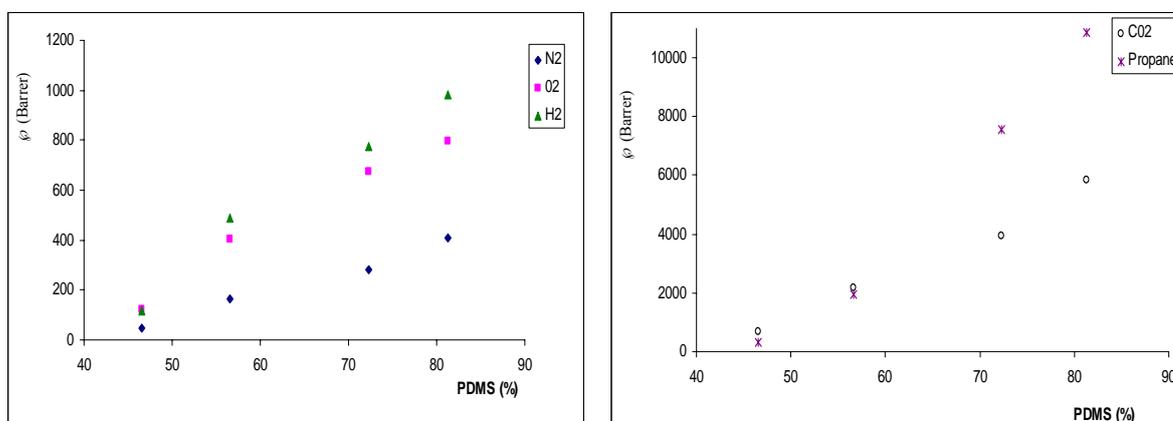


Figure 5.7 Evolution de la perméabilité des PSI de la série T aux différents gaz. T=25°C.

Les valeurs correspondant à T1 sont par contre beaucoup plus petites ; elles révèlent que les propriétés de transport dans ce copolymère sont distinctes et que le taux de siloxane, pourtant encore assez fort, n'est plus le seul paramètre déterminant ; manifestement c'est le caractère vitreux de la phase imide majoritaire qui fait chuter la perméabilité de tous les constituants.

Tableau 5.4 Paramètres de la régression linéaire  $y=Ax+B$  reliant la perméabilité des PSI série T avec le taux de PDMS

Gaz	A	R
H2	23,9	0,98
O2	19,05	0,98
N2	9,91	0,99
CO2	142,73	0,98
C3H8	311,7	0,99

La structure des PSI des séries P et F ne variant pas de façon homogène, on ne peut que retrouver l'influence du diamètre cinétique sur les valeurs de perméabilité (Figure 5.8). Il est intéressant de noter aussi que le copolymère le plus perméable n'est pas le matériau fluoré comme on aurait pu s'y attendre. En effet, bien que les taux de siloxane soient assez voisins dans les échantillons PD5000 et FD5000, la perméabilité de ce dernier est bien plus petite : le résidu fluoré du 6FDA semble n'induire aucun volume libre supplémentaire, contrairement à ce qui est connu pour les polyimides vitreux. Par ailleurs, on remarque aussi que les valeurs de perméabilité du copolymère P900, dont le taux de blocs siloxane est inférieur à celui du FD5000, sont voisines ou supérieures à celles du FD5000 ; ces résultats confirment ainsi le rôle inattendu joué par le résidu du 6FDA.

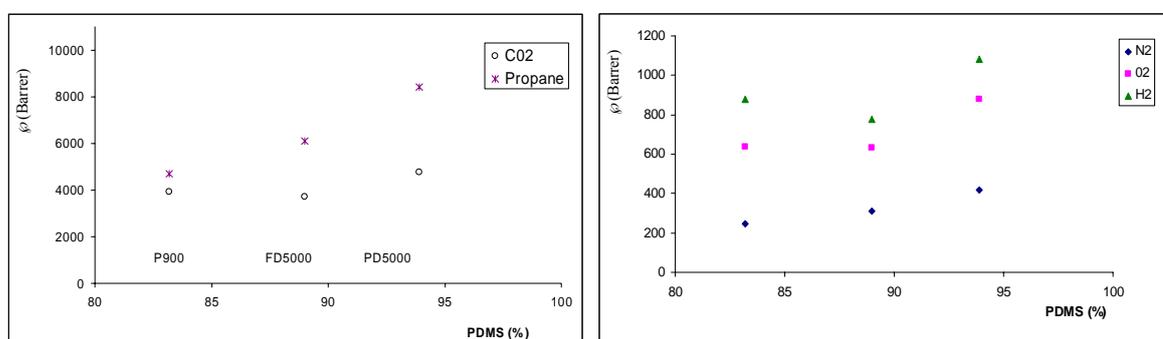


Figure 5.8 Evolution de la perméabilité des PSI de la série P et F aux différents gaz.  
T=25°C.

### 5.1.1.3 Evolution des coefficients de diffusion

Etant donné que la perméabilité d'une espèce donnée est le produit de sa solubilité par sa diffusivité, il est intéressant de déterminer pour chaque PSI ces paramètres et d'étudier leur variation en fonction de la structure des matériaux préparés. Cette analyse permet de déduire le poids relatif de chacun de ces paramètres sur la perméabilité des PSI et peut en dernier lieu orienter la synthèse de matériaux innovants de propriétés optimisées.

#### 5.1.1.3.1 Evolution des diffusivités des gaz en fonction des diamètres cinétiques

Le coefficient de diffusion dépend de la taille et de la forme du pénétrant, et du degré d'organisation et de mouvement des segments du polymère. Pour illustrer cela, nous avons tracé l'évolution de la mobilité effective  $D_{\text{eff}}$  des différents gaz en fonction de leurs diamètres cinétiques dans les différents PSI (Figure 5.9 et Figure 5.10).

Pour la série des tribloc, on remarque à nouveau la singularité du copolymère T1 pour lequel la mobilité des gaz en fonction de leur diamètre cinétique demeure constante, alors qu'elle diminue pour tous les autres échantillons PSI testés, y compris les dibloc.

En second lieu, on peut noter que la mobilité de  $\text{CO}_2$  dans tous les PSI est inférieure à celle de  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  bien que ces molécules possèdent des diamètres cinétiques supérieurs à celui de  $\text{CO}_2$ . En fait cette anomalie est récurrente avec le  $\text{CO}_2$  dans des milieux liquide ou caoutchoutique lorsque l'on corrèle la diffusivité des gaz avec le diamètre cinétique (ou le diamètre de collision de Lennard-Jones qui sont proches entre eux) : en effet, la forme allongée de la molécule de  $\text{CO}_2$  induit de plus fortes interactions avec le milieu traversé [275,276,277].

CHUNG [278] propose d'utiliser – au lieu du diamètre cinétique- le diamètre cinétique effectif du  $\text{CO}_2$  donné par l'équation :

$$\sigma_{\text{eff}} = \sqrt{\sigma_k \sigma_c} \quad (\text{V.4})$$

La valeur de  $\sigma_{\text{eff}}$  du  $\text{CO}_2$  de 3,63 est presque confondue avec celle de  $\sigma_k$  de l'azote (cf Tableau 5.3). Pour cette raison nous avons écarté le point correspondant au  $\text{CO}_2$  et déterminé les paramètres de la relation exponentielle reliant la mobilité dans les PSI des différents gaz à leurs diamètres cinétiques (Tableau 5.5). Les coefficients de corrélation proches de 1 montrent la validité du comportement.

Bien que la molécule du propane possède aussi une forme allongée et une forte interaction avec les polymères, elle vérifie bien la corrélation précédente, son diamètre

cinétique étant bien supérieur à celui de  $N_2$  ( $\sigma_k : 4,3\text{\AA} > 3,64\text{\AA}$ ), et son diamètre efficace de  $4,66\text{\AA}$ .

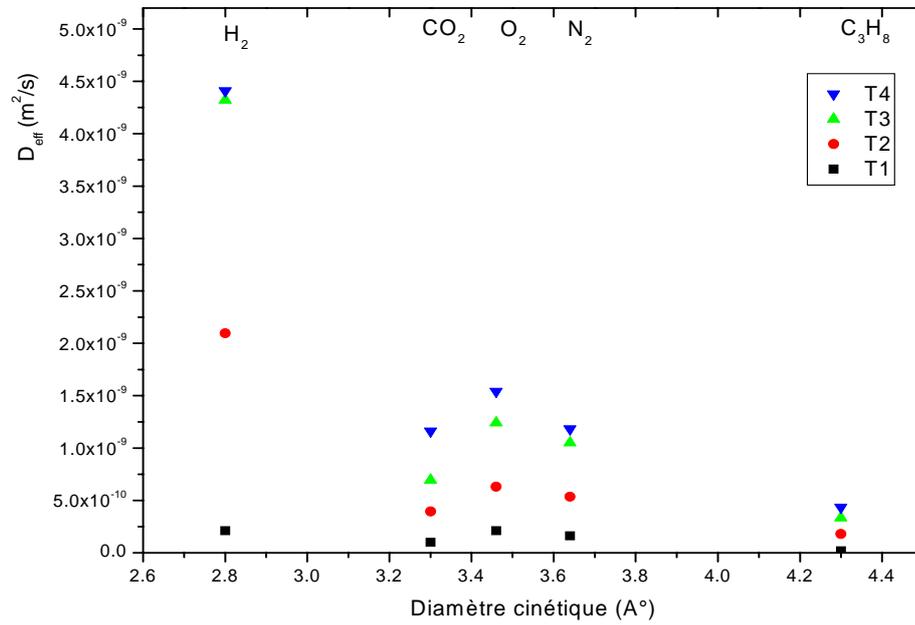


Figure 5.9 Evolution de la mobilité des gaz dans les PSI de la série T en fonction de leur diamètre cinétique.

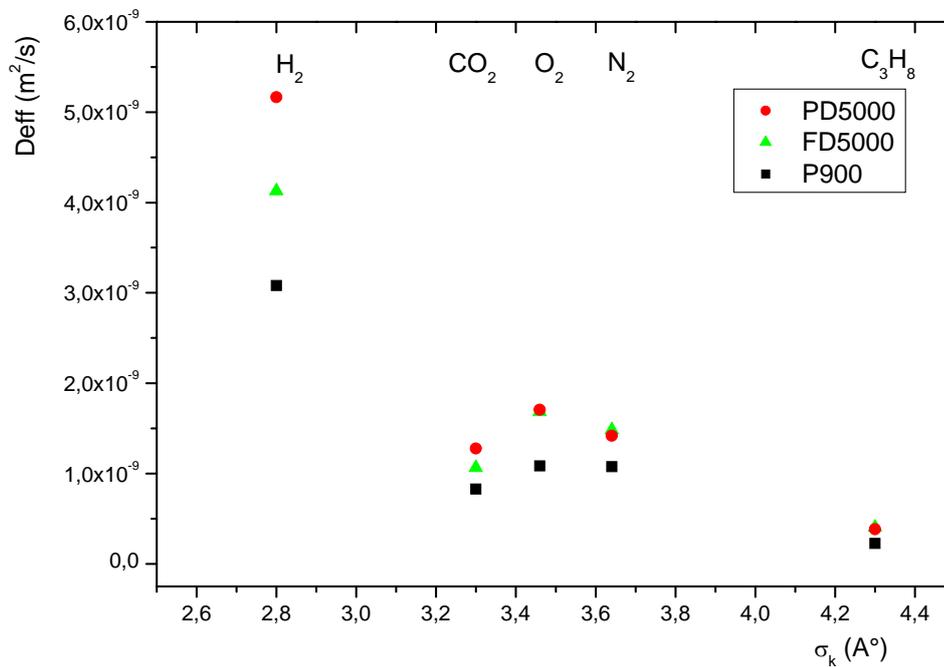


Figure 5.10 Evolution de la mobilité des gaz dans les PSI des P et F en fonction de leur diamètre cinétique.

Tableau 5.5 Paramètres de la relation exponentielle ( $D_{\text{eff}} = y_0 + A_0 \cdot \exp(-\sigma/B)$ ) reliant la mobilité au diamètre cinétique du gaz perméant.

PSI	$y_0$	$A_0$	B	R
T4	5,66E-11	4,07E-07	0,617	1
T3	1,12E-10	8,66E-07	0,526	0,999
T2	6,40E-11	3,56E-07	0,542	0,999
FD5000	-4,97E-10	9,32E-8	0,932	0,997
PD5000	-1,10E-10	4,04E-7	0,6452	0,998
P900	-2,85E-10	1,01E-7	0,8212	0,990

#### 5.1.1.3.2 Evolution des diffusivités des gaz : rôle des caractéristiques de la phase PDMS

La diffusivité des gaz augmente linéairement en fonction du taux de PDMS comme le montre presque la totalité des mesures effectuées (Figure 5.11 et Figure 5.12). Les pentes des droites dépendent de la taille du gaz pénétrant (Tableau 5.6). Le tracé sur le même graphe des diffusivités de toutes les séries T, P, et F en fonction du taux de PDMS montre cependant qu'il n'y a pas de stricte continuité des diffusivités des gaz en fonction de PDMS (Figure 5.13) :

- ainsi, bien que le PSI P900 possède un taux de PDMS supérieur à celui de T4, son coefficient  $D_{\text{eff}}$  est supérieur à celui de T4 ;
- d'autre part si l'on considère les valeurs correspondant à PD5000 et FD5000, on observe pour presque tous les gaz des coefficients similaires alors que le taux massique de bloc dur imide du FD5000 est le double de celui du PD5000.

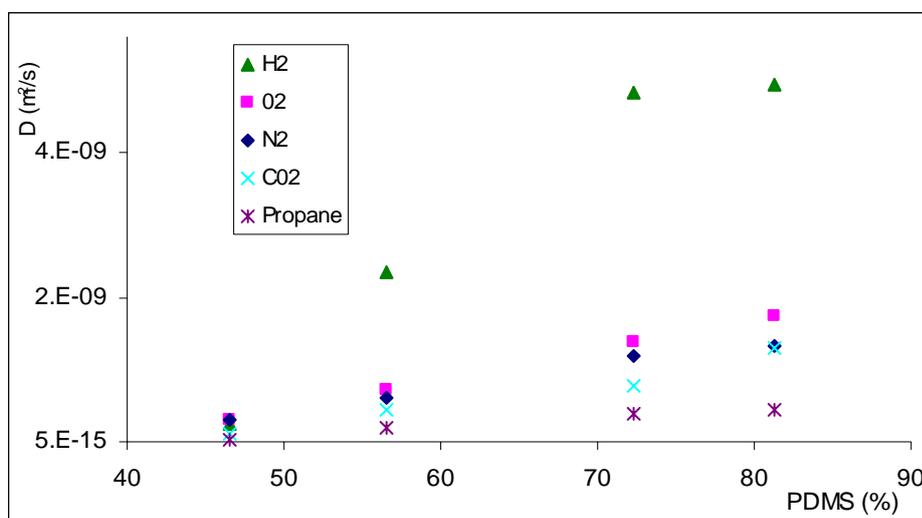


Figure 5.11 Evolution de la mobilité des gaz dans les PSI de la série tribloc T en fonction du taux de siloxane.

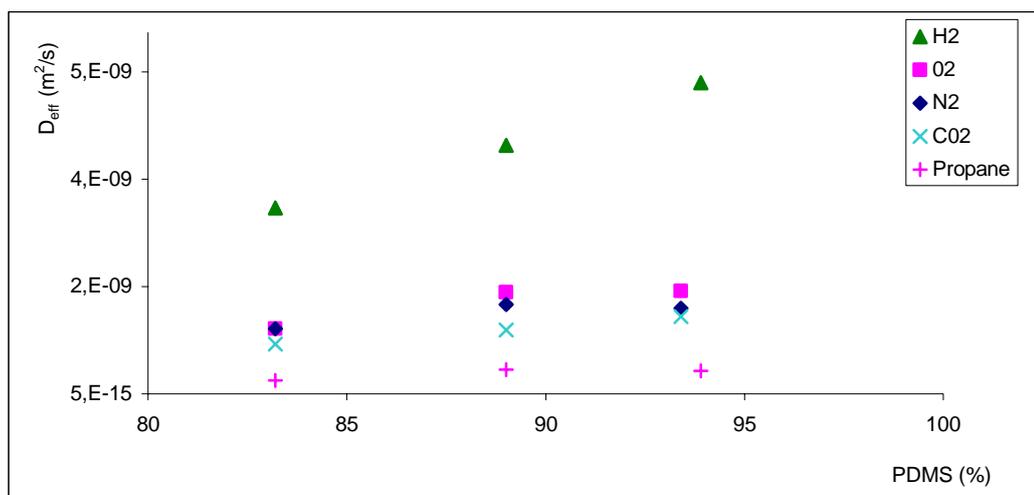


Figure 5.12 Evolution de la mobilité des gaz dans les PSI des séries dibloc P et F en fonction du taux de siloxane.

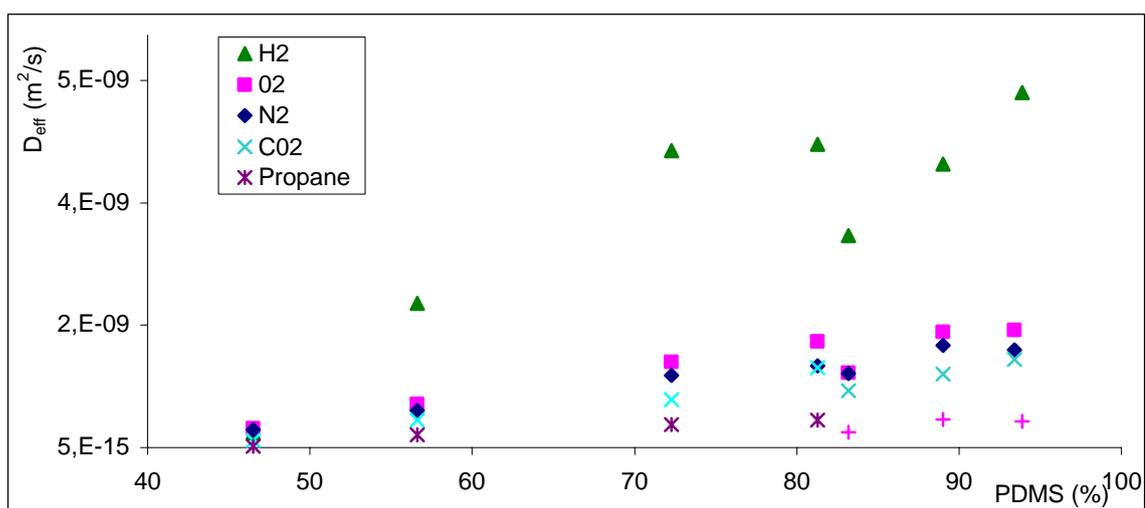


Figure 5.13 Evolution de la mobilité des gaz dans les PSI en fonction du taux de siloxane.

Tableau 5.6 Paramètre de la régression linéaire reliant  $D_{eff}$  des gaz et le taux de PDMS dans les PSI

PSI de la série tribloc T			
Gaz	A	B	R
H <sub>2</sub>	1,25E-10	- 5,25E-09	0,955
O <sub>2</sub>	3,67E-11	- 1,43E-09	0,999
N <sub>2</sub>	2,77E-11	- 1,02E-09	0,987
CO <sub>2</sub>	2,84E-11	- 1,25E-09	0,970
C <sub>3</sub>	1,08E-11	- 4,75E-10	0,978
PSI des séries dibloc P et F			
H <sub>2</sub>	1,94E-10	- 1,31E-08	0,998
O <sub>2</sub>	6,33E-11	- 4,12E-09	0,888

N <sub>2</sub>	3,53E-11	- 1,80E-09	0,687
CO <sub>2</sub>	4,41E-11	- 2,84E-09	0,998
C3	1,54E-11	- 1,03E-09	0,694

Les différences entre les pentes des droites des séries T, P et F montrent donc que les  $D_{\text{eff}}$  ne dépendent pas uniquement du taux de PDMS mais aussi de la microstructure du PSI, c'est à dire de la longueur des chaînons siloxanes et des différents blocs imides. Ainsi si l'on représente les valeurs de  $D_{\text{eff}}$  en fonction du type de bloc siloxane ODMS (1000, 1500, 3000 et 5000), on va voir se regrouper nettement les valeurs pour ODMS 5000, sauf l'hydrogène. Cependant, pour le P900 et le T1, il y a une dispersion à cause du différences du taux de bloc dur et leur nature.

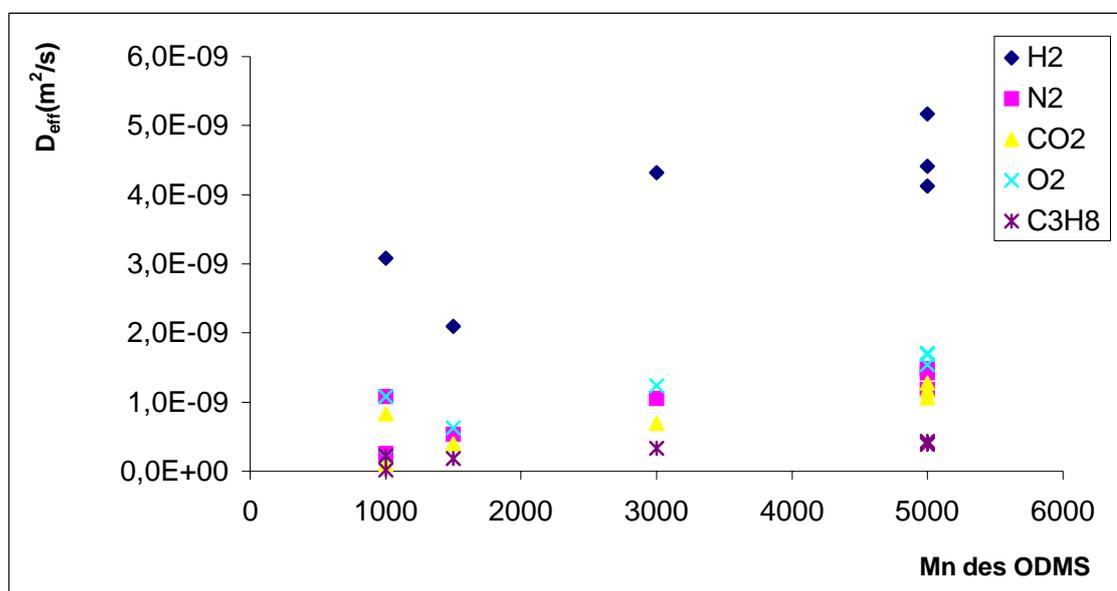


Figure 5.14 Relation  $D_{\text{eff}}$  nature du chaînon siloxane dans les PSI

Le phénomène observé montre donc l'importance de la taille du segment siloxane plutôt que du taux global, ce qui signifie que ce n'est pas le volume libre élémentaire du motif diméthylsiloxane qui compte mais le volume libre généré par la chaîne en tenant compte des blocs imides environnants. Cette analyse est d'ailleurs en accord avec les variations de  $T_v$  et de module élastique notées dans la série tribloc.

Tableau 5.7 Dépendance température de transition vitreuse-nature du PDMS dans les PSI

Echantillon	PDMS (%mass.)	Mn du ODMS	$T_v$ (°C)
P900	68,1	1000	-118
T1	46,5	1000	-118

T2	56,6	1500	-119,7
T3	72,3	3000	-121,1
T4	81,3	5000	-123
PD5000	88,9	5000	-123
FD5000	93,9	5000	-123

Plusieurs auteurs ont mentionnés que la mobilité des gaz augmente en fonction de la masse moléculaire du polymère [279,280]. Dans les séries de PSI étudiées, on peut noter que cette règle ne s'applique pas : ainsi l'échantillon P900, qui possède un  $\overline{Mn}$  10 fois plus grand que celui de T3 ou T4, a des perméabilités bien inférieures. Cela s'explique facilement par la nature segmentée des copolymères PSI qui leur confère un fort degré d'organisation.

#### 5.1.1.4 Evolution de la solubilité des gaz dans les PSI

Le coefficient de solubilité résulte de plusieurs facteurs :

- la condensabilité du pénétrant, souvent évaluée en fonction de température critique,
- les interactions polymère/pénétrant,
- et par le volume libre disponible dans le polymère.

De façon générale, la solubilité des gaz permanents dans les polymères est très petite, souvent plus faible dans les polymères élastomères que dans leurs homologues vitreux (Tableau 5.8).

Les résultats des PSI présentés vérifient bien cette règle : S est très faible et il n'y a quasiment pas de changement en fonction de la taille des gaz permanents ; par contre, dans le cas des gaz condensables S varie énormément (Figure 5.15).

Tableau 5.8 Coefficients de solubilité des gaz dans les polymères [281]

	Coefficient de Solubilité S à 35°C ( x 10 <sup>2</sup> cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> .cmHg)			
	PDMS	PMDA-ODA	6FDA-ODA	PTMSP
S O <sub>2</sub>	0,242	0,81	1,2	1,66
S N <sub>2</sub>	0,118	0,45	0,66	1,42
S CO <sub>2</sub>	1,74	4,5	5,4	10,6

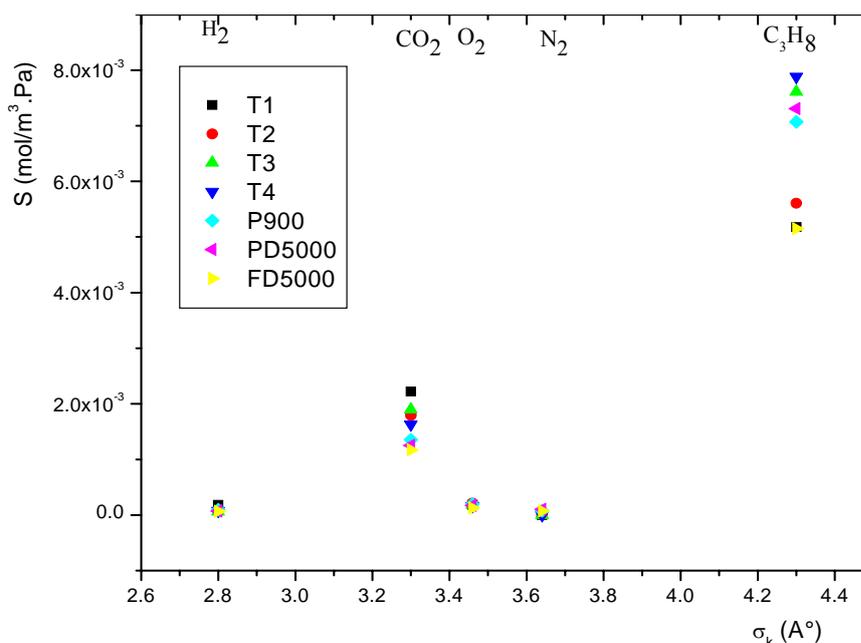


Figure 5.15 Evolution de la solubilité dans PSI des gaz en fonction de leur taille.

En effet, dans le cas des vapeurs, la masse molaire du pénétrant (propane, molécule hydrocarbonée) ou sa forme (CO<sub>2</sub>, molécule allongée polarisable) explique la plus grande dissolution possible dans le polymère.

Dans la série tribloc T, on peut aussi noter pour le CO<sub>2</sub> une augmentation de S en fonction du taux de bloc imide croissant, c'est à dire en fonction du caractère vitreux des copolymères. Pour le propane, c'est une évolution inverse que l'on observe ; dans ce cas, ce sont les interactions hydrophobes entre la molécule hydrocarbonée et la phase PDMS qui dominent le phénomène de solubilité. Ces commentaires s'appliquent aussi bien à la série P ( $S_{CO_2}^{P900} > S_{CO_2}^{P5000}$  et  $S_{C_3H_8}^{P900} < S_{C_3H_8}^{P5000}$ ).

La corrélation entre la solubilité des gaz dans les PSI avec la condensabilité ou son interaction avec le polymère est souvent donnée par l'équation :

$$\ln S = \ln S_0 + K_c T_c \text{ ou } = \ln S_0 + K_e (\varepsilon/k) \quad (V.5)$$

où  $S_0$ ,  $K_c$  et  $K_e$  sont des constantes,  $T_c$  est la température critique du gaz qui représente un indice de la condensabilité du gaz et  $\varepsilon/k$  est la constante de force de Lennard-Jones qui représente la force d'interaction polymère/pénétrant.

Les solubilités des gaz dans les PSI en fonction de  $T_c$  sont représentées dans la Figure 5.16. Leur tendance est en accord parfait avec l'équation V.4.

les paramètres de l'équation reliant S à  $T_c$  ( $S = S_0 \exp(K T_c)$ ) sont mentionnés dans le Tableau 5.9. Les valeurs de la constante  $K_c$  sont presque identiques pour tous les PSI.

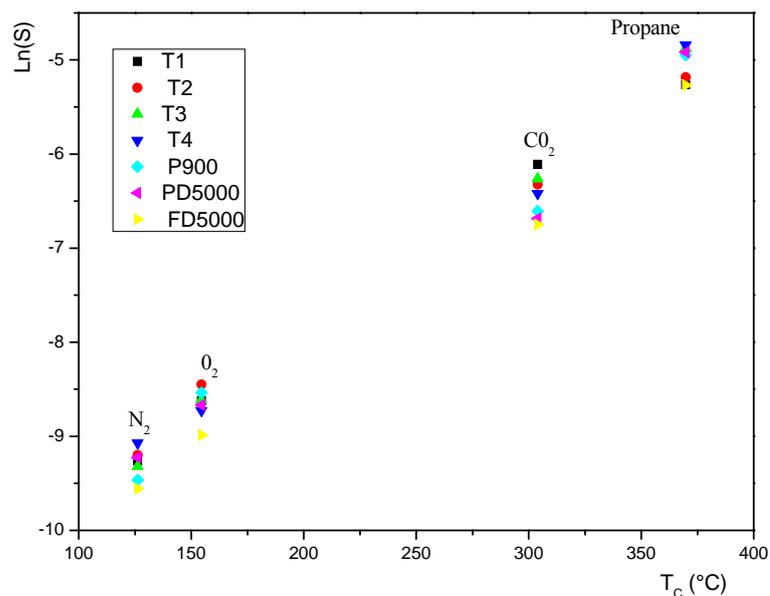


Figure 5.16 Solubilité des gaz en fonction de  $T_c$  dans les PSI à 25°C.

Tableau 5.9 Paramètres de l'équation de solubilité des gaz dans les PSI ( $S=S_0 \exp(K_c \cdot T_c)$ ) en fonction de  $T^\circ$  Critique. (valeurs à  $T:25^\circ\text{C}$ )

PSI	$S_0$ (mol/m <sup>3</sup> Pa)	$K_c$	R
T1	1,32E-05	0,0164	0,998
T2	1,56E-05	0,0158	0,997
T3	1,06E-05	0,0176	0,998
T4	1,22E-05	0,0170	0,995
P900	1,06E-05	0,0170	0,989
PD5000	1,19E-05	0,0166	0,989
FD5000	8,42E-06	0,0170	0,997

#### 5.1.1.4.1 Evolution des solubilités des gaz en fonction du taux de PDMS

La solubilité des gaz permanents dans les PSI de la série tribloc varie peu quand le taux de PDMS augmente (Figure 5.17). Une faible diminution est constatée pour l'oxygène et pour l'hydrogène.  $S$  est de l'ordre de  $10^{-5}$  mol/m<sup>3</sup>Pa pour l'azote et l'hydrogène et de  $10^{-4}$  mol/m<sup>3</sup>Pa pour l'oxygène.

Par contre, pour les gaz condensables, une nette augmentation de solubilité est observée dans le cas du propane dans les PSI de la série T. Pour le CO<sub>2</sub>, on observe une faible décroissance de la solubilité avec le taux de siloxane, tendance qui est en accord avec les valeurs limites pour le PDMS et le polyimide citées dans la littérature [Stern, 1994]. Ces constatations restent valables pour les solubilités des gaz testés dans les séries F et P sauf pour le propane où la solubilité varie très peu.

Ainsi la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les PSI est de 20 à 30 fois plus grande que celle des gaz permanents et celle du propane est de l'ordre de 50 à 60 fois plus grande.

Il ressort des analyses précédentes sur les variations de D et de S un effet des matériaux très différent selon la nature des gaz. Les perméabilités sont déterminées essentiellement par le phénomène de solubilité, tandis que pour les gaz permanents, c'est le phénomène de diffusion qui est déterminant. Par ailleurs l'effet de l'augmentation du taux de PDMS reste assez limité sur la variation du coefficient de solubilité : il défavorise la dissolution de les gaz permanents et inversement favorise celle des gaz condensables.

Cependant, dans tous les cas, la phase PDMS joue un rôle prédominant pour le phénomène de diffusion. Plus que le taux global de siloxane, c'est d'ailleurs la longueur du bloc qui compte le plus : elle contribue à l'augmentation forte de la mobilité des gaz en raison de l'augmentation du volume libre engendré par les mouvements aisés des chaînes macromoléculaires entre elles au sein du PSI.

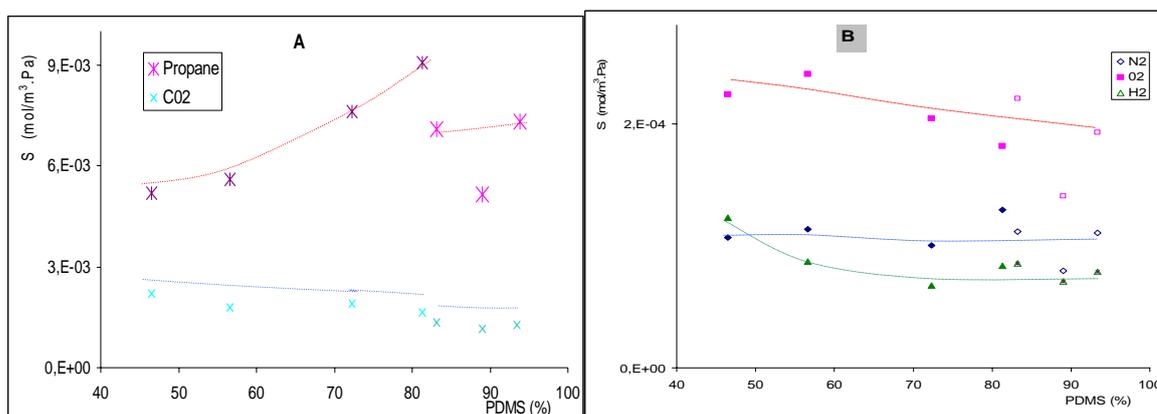


Figure 5.17 Evolution de la solubilité des gaz dans les PSI en fonction du taux de siloxane. A: gaz condensables; B: gaz permanents; T: 25°C.

#### 5.1.1.5 Relation de van't Hoff et d'Arrhenius

Les variations de la perméabilité des PSI de la série T pour les gaz et les vapeurs condensables sont illustrées dans la Figure 5.18. Pour les gaz permanents, une nette augmentation de la perméabilité est observée du copolymère tribloc T1 à T4 pour toutes les températures étudiées. Cette augmentation est due à l'augmentation de la longueur du chaînon siloxane responsable de l'augmentation du volume libre dans le PSI.

L'augmentation de la température de perméation dans cette série de gaz favorise leur perméation suite principalement à l'augmentation de mobilité des gaz et dans une moindre mesure pour les PSI étudiés, à la diminution de la rigidité du squelette polymère engendrant un volume libre supplémentaire.

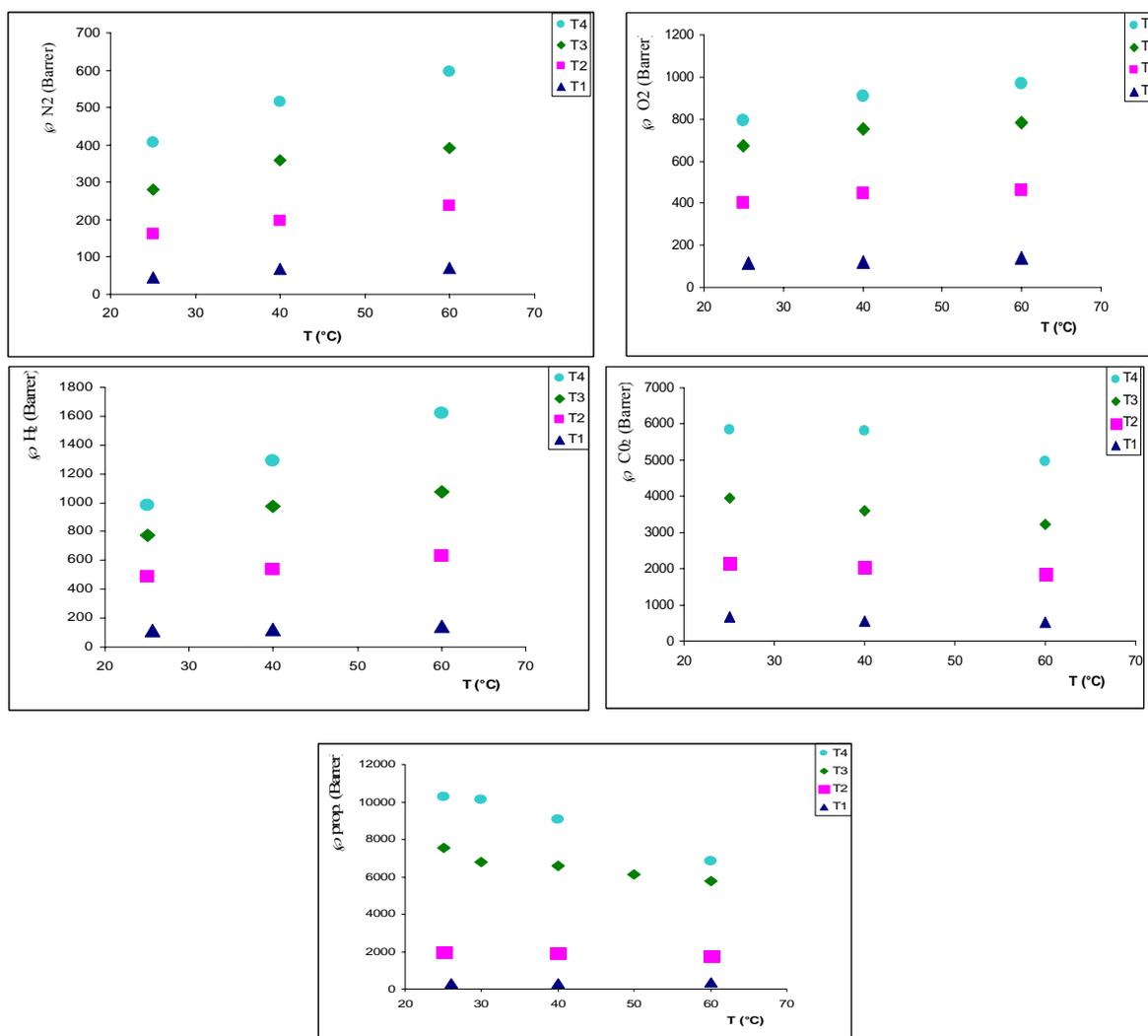


Figure 5.18 Evolution de la perméabilité des PSI de la série T aux différents gaz à différentes températures.

Pour le CO<sub>2</sub> et le propane, la perméabilité augmente aussi dans la série T1 à T4 pour une même température ; cependant, inversement au cas des gaz permanents, quand la température augmente la perméabilité du PSI considéré diminue. L'explication de ce comportement nécessite l'étude des composantes élémentaires de la perméabilité : la diffusion et la sorption en fonction de la température.

Le comportement précédent est aussi observé pour les PSI des séries P (PMDA) et F (6FDA fluoré) à température constante, à la fois pour les gaz permanents, le CO<sub>2</sub> et le propane (Figure 5.19). Hormis le décalage de quelques points liés à des problèmes de mesures, les variations de perméabilité avec la température révèlent aussi des tendances analogues à celles notées pour la série tribloc. Le PSI PD5000 montre une grande

perméabilité comparé aux P900 et PF5000 ce qui est normal compte tenu du taux de son taux de siloxane fort.

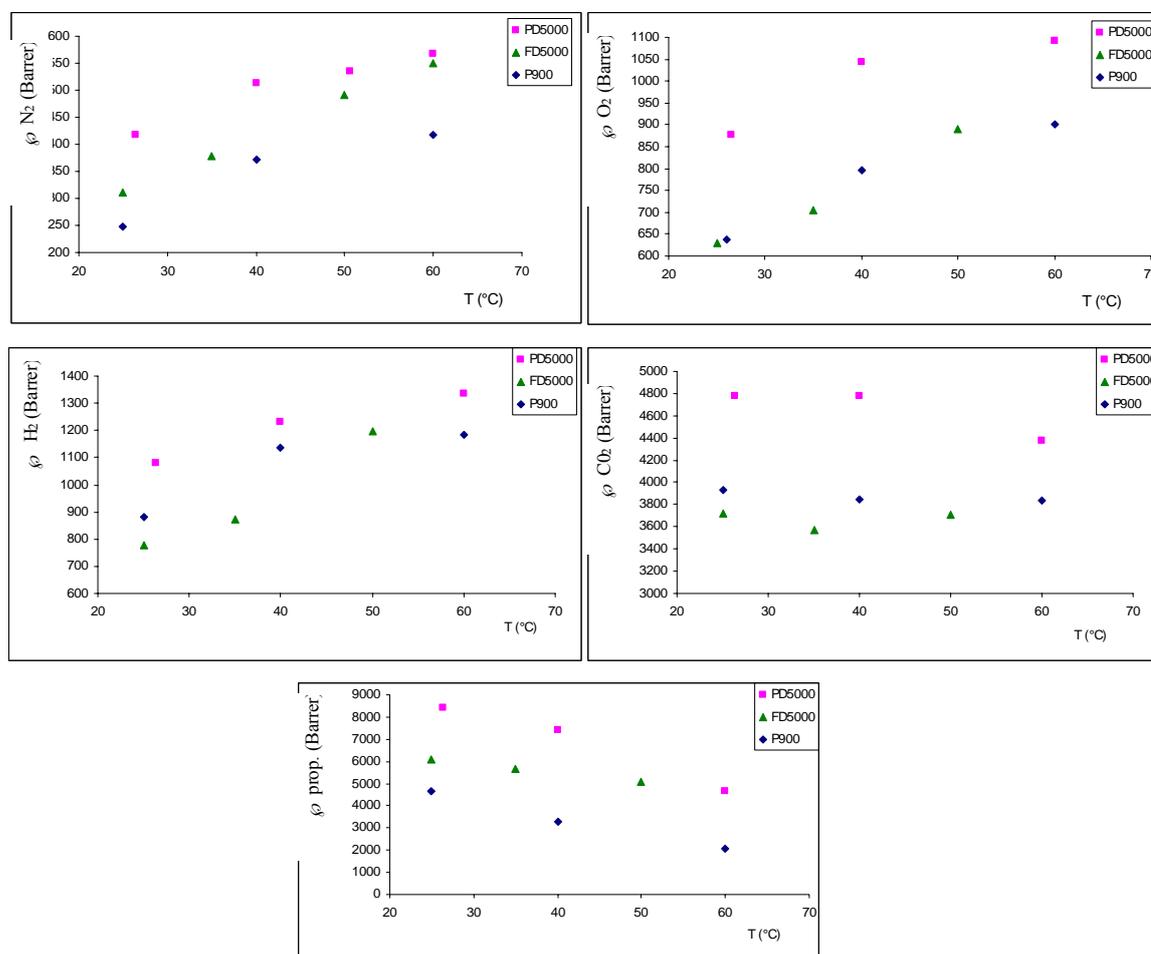


Figure 5.19 Evolution de la perméabilité des PSI des séries P et F aux différents gaz à différentes températures.

Par contre les variations de perméabilité entre P900 et FD5000 sont plus difficiles à interpréter, notamment dans le cas de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> : la perméabilité de P900 est du même ordre ou supérieure à celle de FD5000 alors que ces copolymères ont des taux de bloc imide voisins (15 et 11%) et des longueurs de chaînon siloxane très différente. De plus, le motif résultant de l'anhydride 6FDA étant connu pour générer des volumes libres supérieurs au PMDA, nous pensons que ces résultats sont dus probablement à une compression qui s'est produite pour l'échantillon FD5000 aux cours des tests successifs de perméations.

La détermination des coefficients  $\phi$ ,  $D$  et  $S$  à plusieurs températures permet de connaître les énergies d'activation respectives de ces phénomènes ; le changement des paramètres d'activation  $E_P$ ,  $E_D$ , et  $\Delta H_s$  peut être utilisé pour corrélérer l'influence de la

température avec la structure des PSI préparés. L'évolution générale de la perméabilité des PSI en fonction de la température a été présentée dans la Figure 5.18 pour les gaz testés.

Deux tendances ont été observées: la perméabilité des gaz permanents augmente avec la température, ce qui est cohérent avec les résultats précédents qui ont montré la prépondérance de la diffusion, phénomène largement activé par la température. Par contre la perméabilité des gaz condensables diminue quand la température augmente ; à nouveau l'importance relative du phénomène de dissolution par rapport à celui de la diffusion explique qualitativement bien ces résultats : l'abaissement de température favorise la condensation et renforce donc le phénomène de dissolution dans les copolymères.

Pour mieux comprendre cette dernière tendance dans les PSI, nous avons étudié plus particulièrement la perméation du propane dans l'échantillon T3, pour le domaine de température 25°- 60°. La Figure 5.20 illustre l'évolution des coefficients  $\phi$ ,  $D_{\text{eff}}$  et  $S_{\text{eff}}$  en fonction de la température. On observe que la diminution de la perméabilité du propane avec l'augmentation de température est la résultante des variations antagonistes des phénomènes élémentaires D et S : bien que la mobilité augmente en fonction de la température, elle n'arrive pas à compenser la forte diminution de la solubilité du propane, ce qui se traduit globalement par une diminution significative de  $\phi$ .

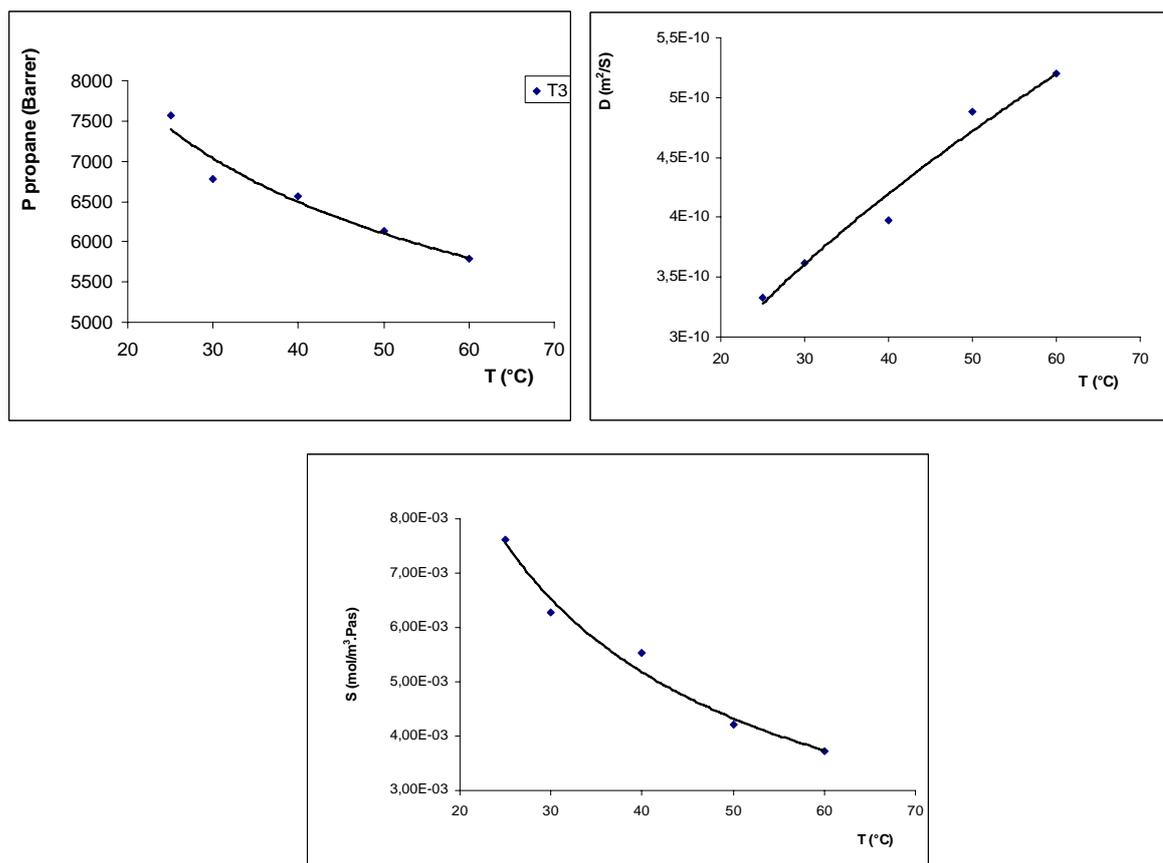


Figure 5.20 Evolution des coefficients de Perméabilité, de diffusion et de solubilité du propane en fonction de la température. Copolymère PSI tribloc T3

La loi d'Arrhenius est utilisée pour modéliser l'influence de la température sur les coefficients de perméabilité, de diffusion et de sorption :

$$\varphi_{\text{eff}}(T) = \varphi_0 \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right) \quad (\text{V.6})$$

$$D_{\text{eff}}(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (\text{V.7})$$

$$S(T) = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{T}\right) \quad (\text{V.8})$$

$E_p$ ,  $E_d$ ,  $E_{S_0}$  représentent les énergies d'activation de perméation et diffusion, tandis que  $\varphi_0$ ,  $D_0$  et  $S_0$  représentent la perméabilité, la diffusivité et la sorption extrapolées à température infinie.

#### a) Application au cas de la Perméabilité

Les relations d'Arrhenius des coefficients de perméabilité et de diffusion des différents gaz dans les PSI sont illustrées dans la Figure 5.21 et la Figure 5.22 : pour les 5

molécules testées, on observe des relations linéaires qui montrent bien la validité de la loi de van't Hoff pour le domaine de température 25-60°C étudié.

Dans la série tribloc T1-T4, on peut faire les remarques suivantes sur  $E_{\phi}$ :

- pour chaque espèce gazeuse à l'exception du propane et quelque soit le PSI considéré, les pentes des droites, c'est à dire au signe près l'énergie d'activation, varient très peu ;
- dans le cas du propane, il y a une inversion de signe entre T1 (pente négative  $\Leftrightarrow E_p$  positive et  $\phi$  activée par  $t^\circ$ ) et T2 à T4 (pente positive  $\Leftrightarrow E_p$  négative et  $\phi$  désactivée par  $t^\circ$ ), qui une fois encore souligne le caractère vitreux de T1 ;
- pour tous les gaz permanents l'énergie d'activation est positive, alors qu'elle est négative pour CO<sub>2</sub> et le propane ;
- enfin, de T1 à T4, l'écart entre les perméabilités infinies  $\phi_\infty$  diminue fortement, observation que l'on peut relier à la forte augmentation de la phase PMDS dans la structure des tribloc.

Cette dernière observation est indépendante de la nature du gaz considéré et du sens de la pente de la relation ; elle correspond à la modification du rapport blocs souples / blocs rigides dans cette série de structure variable, c'est à dire au passage progressif de matériaux à caractère plutôt vitreux à des matériaux à caractère élastomère croissant.

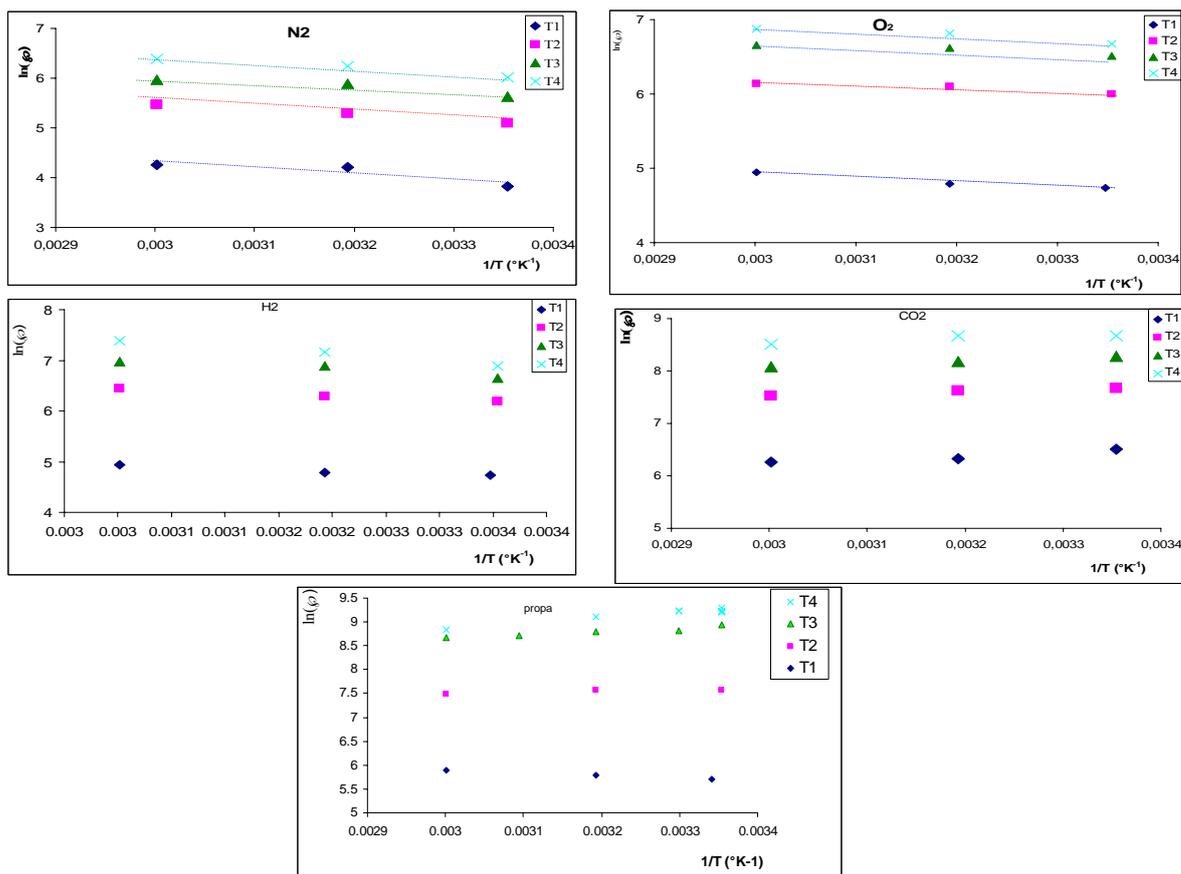


Figure 5.21 Relation d'Arrhénius pour la Perméabilité des PSI de la série T.

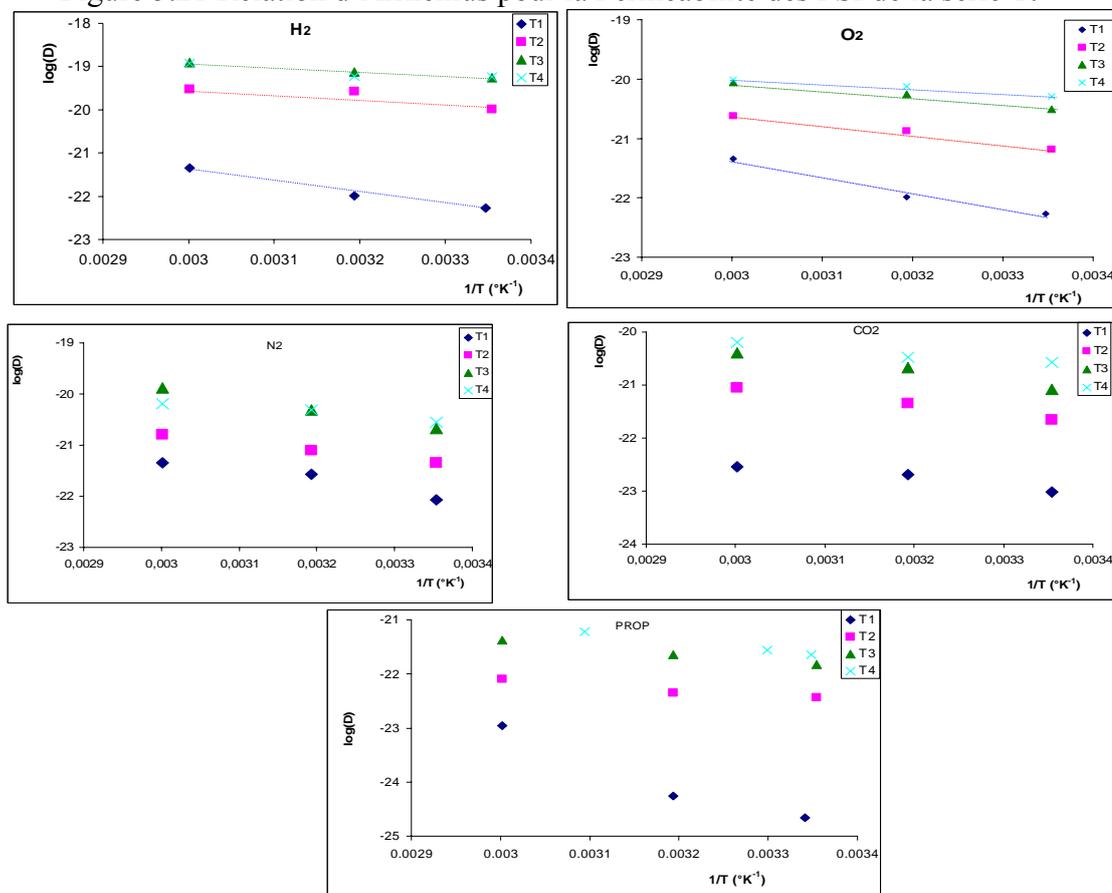


Figure 5.22 : Relation d'Arrhénius pour la Diffusivité des PSI de la série T.

b) Application au cas de la Diffusion

Comme dans le cas de la perméabilité, on note d'emblée que la relation d'Arrhénius est bien vérifiée sur l'ensemble des mesures faites ; toutes les pentes de ces droites sont négatives et traduisent une activation plus ou moins forte par la température. De façon systématique, les pentes les plus fortes sont obtenues pour le copolymère T1 qui possède le taux de PDMS le plus faible et donc la structure la plus rigide. Pour les valeurs limites de diffusion  $D_0$ , la variation de structure de T1 à T4 conduit de façon analogue à la tendance vue pour la perméabilité, c'est à dire à une diminution forte de leurs écarts avec l'augmentation du taux de PDMS ; les diffusivités infinies sont même confondues dans le cas de l'hydrogène et de l'azote pour T3 et T4.

c) Application au cas de la Solubilité

A ce stade il convient de rappeler que ces valeurs ne sont pas obtenues par des mesures directes tel qu'il est possible de faire avec une microbalance de sorption suffisamment sensible pour mesurer un gain de masse de quelques microgrammes. Dans notre cas les mesures de S proviennent du rapport des coefficients Perméabilité/Diffusivité, eux-mêmes obtenus par la méthode du temps retard ; autrement dit, cette méthode de calcul de la solubilité cumule les imprécisions des mesures précédentes, ce qui explique dans une certaine mesure la dispersion de quelques uns des points présentés ci-après. La seconde raison de la relative imprécision des résultats est la faible amplitude intrinsèque de la sorption des gaz et des vapeurs ; et c'est d'ailleurs pour la sorption de l'hydrogène que les résultats sont le moins exploitables. Néanmoins comme on le verra, les caractéristiques de la variation de S avec la température reste bien visibles.

L'effet de la température sur la solubilité est illustré pour la série tribloc par la Figure 5.23. Comme expliqué plus haut, pour plusieurs séries de points le coefficient de la régression linéaire est médiocre ; toutefois, si l'on excepte le cas de l'hydrogène, 11 des droites obtenues sur les 16 cas possibles corréleront bien les points expérimentaux.

Ainsi, les résultats font ressortir le point principal suivant : le phénomène de dissolution décroît avec la température, de façon d'autant plus prononcée que le PSI a un caractère vitreux affirmé et les pentes les plus marquées correspondent au PSI tribloc T1 ; inversement les pentes les plus faibles correspondent au copolymère T4.

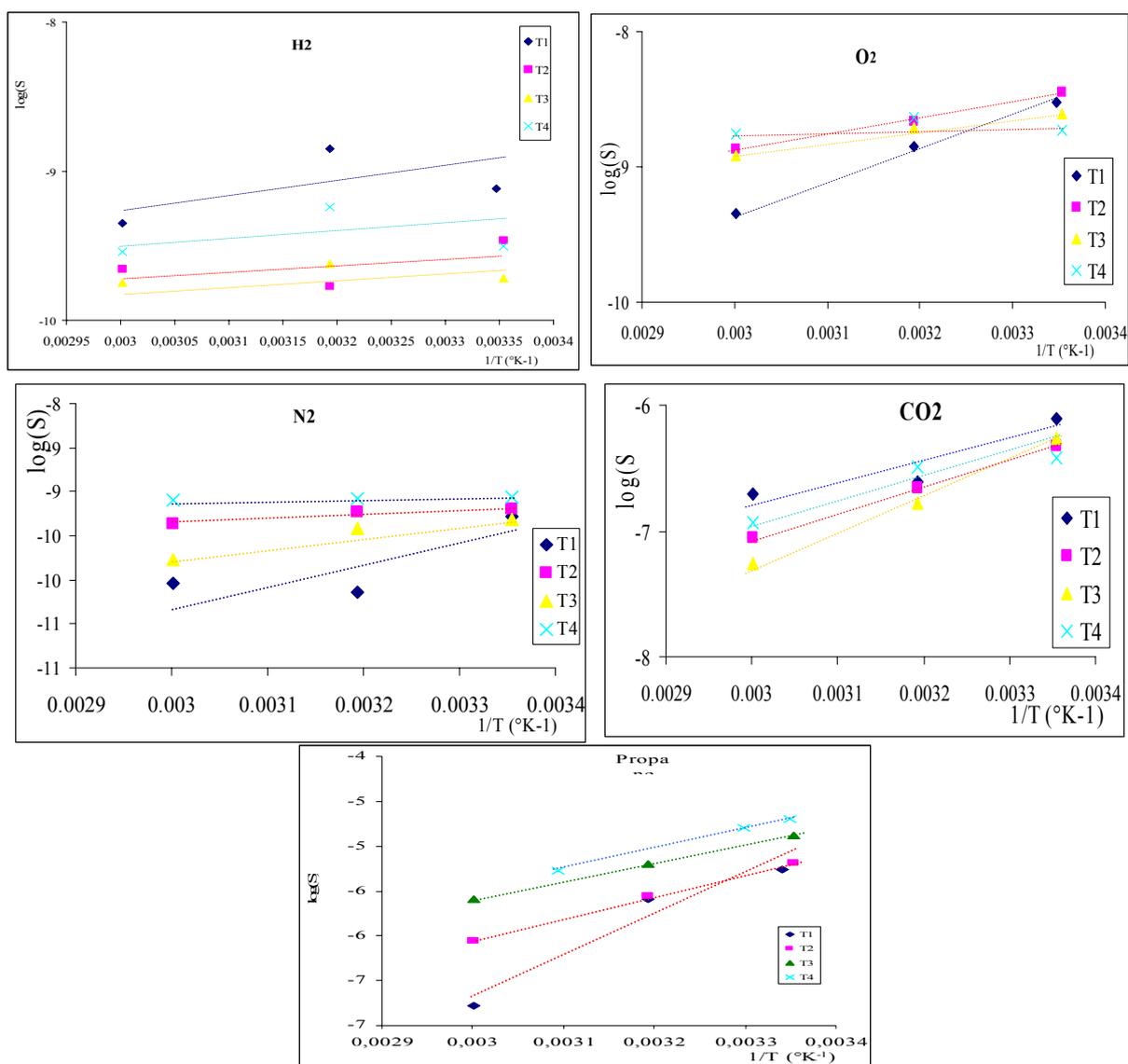


Figure 5.23 Relation d'Arrhénius pour la Solubilité des PSI de la série T.

Les résultats concernant l'influence de la température sur la perméabilité et la diffusion des gaz dans les échantillons des séries PSI P et F, respectivement à base des anhydrides pyromellitique et hexafluoré, sont présentés sur les Figure 5.24 et Figure 5.25. L'influence de la température sur la solubilité n'est pas présentée en raison d'imprécision.

Les principales tendances notées précédemment se retrouvent selon la nature des gaz et le caractère vitreux ou élastomères des copolymères testés :

- la perméabilité est activée thermiquement pour les gaz permanents et désactivée pour les gaz condensables ;

- la diffusion est activée thermiquement pour tous les gaz ; les énergies  $E_D$  les plus faibles sont obtenues pour le PD5000 qui est le PSI ayant le taux de phase siloxane le plus fort.

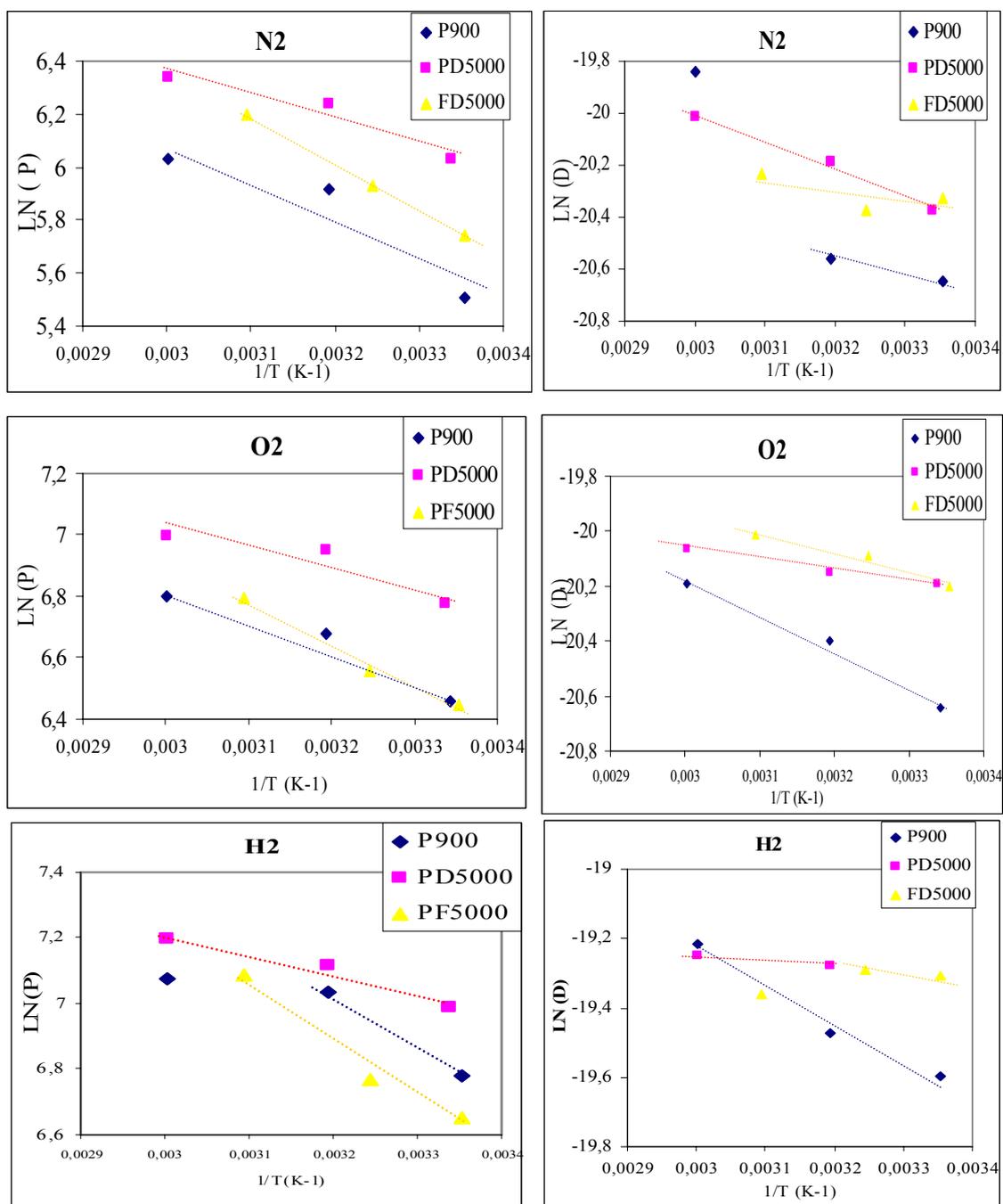


Figure 5.24 Relation d'Arrhénius pour la Perméabilité et la Diffusion des gaz permanents, séries P et F.

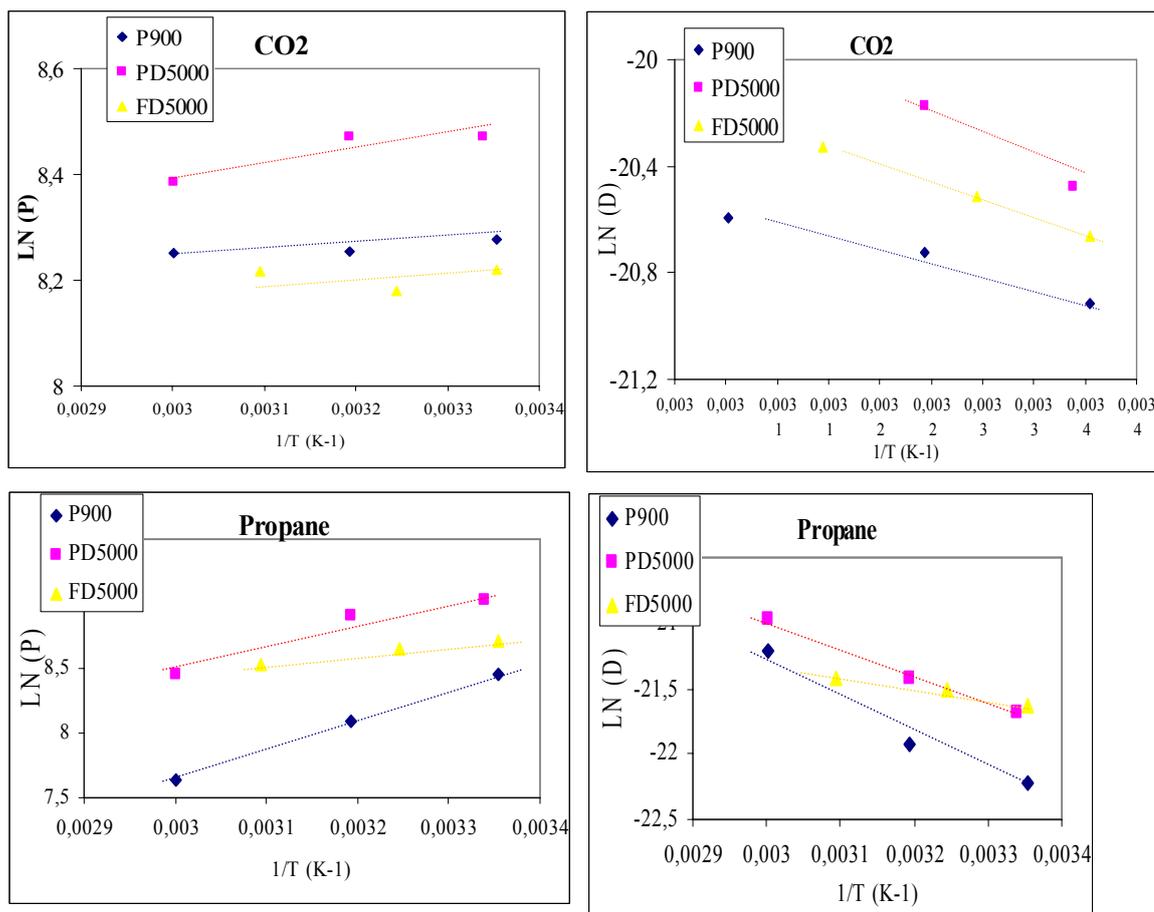


Figure 5.25 Relation d'Arrhénius pour la Perméabilité et la Diffusion des gaz condensables, séries P et F.

#### 5.1.1.5.2 Détermination des $E_p$ , $E_d$ et $\Delta H_s$ pour les différents gaz purs

Les valeurs des énergies d'activation de perméabilité et de diffusion sont rassemblées dans le Tableau 5.10. On observe que  $E_p$  diminue faiblement de T1 à T4 sauf pour l'hydrogène où elle augmente un peu ; ce comportement particulier sera discuté ultérieurement. Les énergies d'activation de diffusion  $E_D$  sont toutes positives, en accord avec la théorie. Les valeurs numériques présentées dans le Tableau 5.10 montrent que, de T1 à T4,  $E_D$  a tendance à diminuer pour les gaz permanents ; pour les gaz condensables, cette même tendance est moins marquée. A nouveau les valeurs numériques de  $E_D$  pour le copolymère T1 souligne la particularité de ce matériau dû à la prépondérance de la phase imide vitreuse.

Tableau 5.10 Energie d'activation de perméabilité et de diffusivité des gaz dans les PSI

PSI	$E_p$ (kJ/mol)					$E_D$ (kJ/mol)				
	$N_2$	$O_2$	$H_2$	$CO_2$	Propane	$N_2$	$O_2$	$H_2$	$CO_2$	Propane
T1	10,15	5,01	10,41	-5,59	4,43	1,70	22,60	4,49	11,18	42,32
T2	9,01	3,16	6,28	-3,53	-2,32	0,04	13,14	10,51	14,10	8,00
T3	7,80	3,45	7,54	-4,74	-5,70	-0,02	10,53	8,36	16,25	10,89
T4	8,83	4,69	11,71	-3,98	-9,95	1,29	6,42	7,43	8,78	12,94
P900	12,09	8,26	6,82	-0,54	-19,11	1,95	10,93	9,12	7,43	23,75
PD5000	7,42	5,24	5,16	-2,24	-14,78	0,88	3,16	-3,86	5,28	17,72
FD5000	14,56	11,20	14,14	0,04	-5,80	0,34	5,92	-1,86	10,53	6,34

Compte tenu des petites valeurs des coefficients de sorption, en particulier pour les gaz permanents, il convient d'être prudent pour interpréter les valeurs des enthalpies de dissolution (Tableau 5.11). Cependant, à quelques exceptions près (5 sur 35), on constate que l'effet de la température est assez homogène pour l'ensemble des PSI, et ce, quelque soit le gaz considéré : l'augmentation de la température diminue la solubilité des gaz et se traduit par une valeur  $\Delta H_s$  négative (exothermique).

De façon analogue au cas de la diffusion, le caractère vitreux de T1 est encore caractéristique : on observe pour tous les gaz permanents une valeur  $\Delta H_s$  minimum. Ces résultats indiquent que la dissolution des gaz dans la phase siloxane élastomère est bien moins favorisée que dans la phase rigide imide. Dans le même ordre d'idée, l'enthalpie de dissolution des gaz permanents augmente sensiblement dans la série tribloc, de T1 à T4 ; elle devient même positive pour les PSI PD5000 et FD5000 qui ont le taux de siloxane le plus grand.

Tableau 5.11 Enthalpie de dissolution des gaz dans les PSI

PSI	$\Delta H_s$ (kJ/mol)				
	$N_2$	$O_2$	$H_2$	$CO_2$	Propane
T1	-17,63	-20,03	-10,19	-13,58	-37,89
T2	-3,89	-9,98	-4,23	-17,21	-20,63
T3	-10,75	-7,15	-0,81	-23,36	-16,60
T4	-0,43	-0,84	-1,20	-12,46	-22,88
P900	-9,19	-2,60	2,86	-4,18	-43,17
PD5000	-0,58	2,10	9,01	-7,52	-32,48
FD5000	11,12	5,54	15,98	-10,49	-12,26

Enfin on peut noter que le  $CO_2$  et le propane ont les enthalpies de dissolution négatives les plus petites (à 2 exceptions près sur 14) pour tous les PSI. Dans le cas de  $CO_2$ , les valeurs de  $\Delta H_s$  diminuent de T1 à T3 et de P900 à FD5000, ce qui signifie que

plus la longueur du chaînon siloxane est importante plus la condensation est facile en raison de l'interaction CO<sub>2</sub>-PSI. Dans le cas du propane, les valeurs de  $\Delta H_s$  sont encore plus négatives comparées à celles de CO<sub>2</sub>, indiquant que le propane est de loin le composé le plus soluble dans les PSI.

L'examen des valeurs de P, D et S en fonction de la température a fait ressortir des différences importantes entre les gaz permanents et les espèces condensables, CO<sub>2</sub> et propane. Hormis les interprétations déjà faites en fonction de la nature des PSI, l'aspect thermodynamique explique aussi les résultats enregistrés : alors que la diminution de température ne modifie pas l'activité de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>, elle modifie significativement celles du propane et du CO<sub>2</sub>.

#### 5.1.1.5.3 Evolution des énergies d'activation $E_p$ , $E_D$ et de l'enthalpie de solubilisation $\Delta H_s$ dans les PSI

##### *Influence de la nature des gaz*

La Figure 5.26 montre l'évolution de l'énergie d'activation de perméabilité en fonction de  $\sigma_k$  : sur l'ensemble des cinq espèces testées, on n'observe aucune corrélation entre  $E_p$  et  $\sigma_k$ , ni d'ailleurs sur l'ensemble des gaz permanents testés ; ces observations sont liées à la série de gaz étudiés dont les caractéristiques ne varient pas de façon homogène avec le diamètre cinétique. En revanche on visualise bien que les valeurs de  $E_p$  du CO<sub>2</sub> et du propane sont faibles (ou négatives) devant celles des gaz permanents qui ont aussi les perméabilités les plus faibles.

Pour interpréter les observations précédentes, il est judicieux de voir l'évolution des composantes de  $E_p$  c'est à dire  $E_D$  et  $\Delta H_s$  en fonction d'un paramètre pertinent des pénétrants.

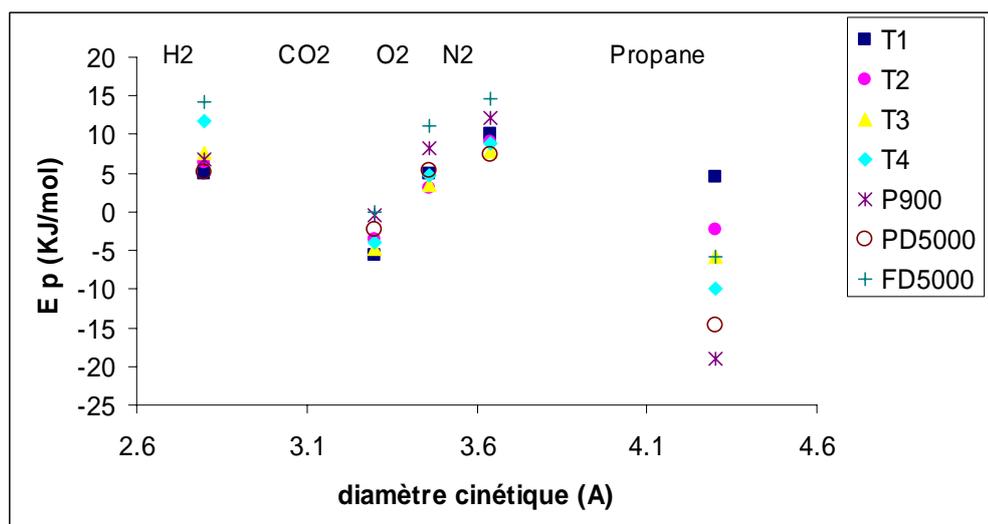


Figure 5.26 Evolution de  $E_p$  des gaz dans les PSI en fonction du diamètre cinétique.

Le modèle de BRAND [282] propose de relier l'énergie d'activation de diffusion au carré du diamètre cinétique de l'espèce gazeuse  $\sigma_k^2$  (équivalence avec une section efficace) ; selon ce paramètre, on devrait s'attendre à voir augmenter  $E_D$  pour les molécules les plus grosses. En fait le degré de corrélation observé est assez faible en fonction du diamètre cinétique et un peu meilleur en fonction du diamètre de collision ; toutefois les meilleurs corrélations sont obtenues pour les matériaux T2, T3, T4 et PD5000 qui sont les matériaux où la phase siloxane prédomine (Figure 5.27).

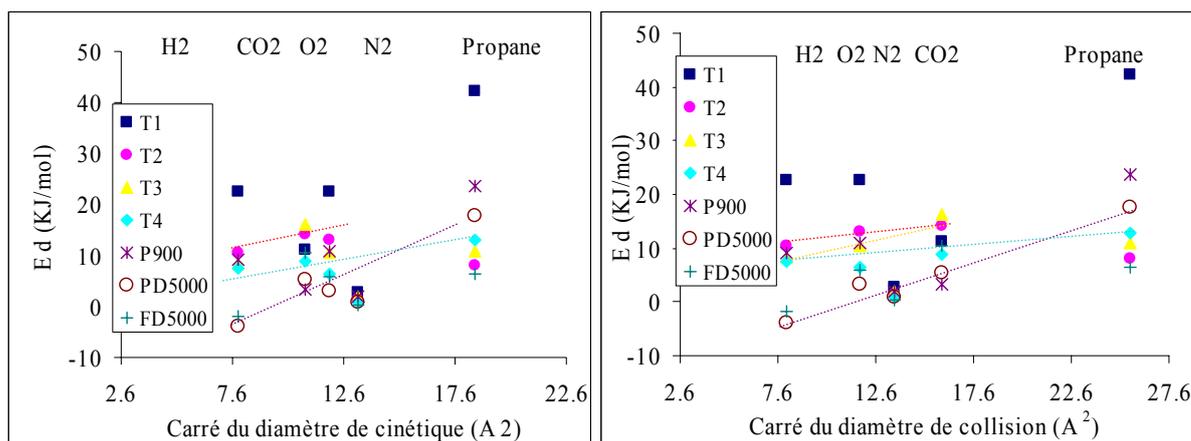


Figure 5.27 Relation entre l'énergie d'activation de diffusion et le carré du diamètre du gaz

Pour l'enthalpie de dissolution, le paramètre choisi est la température critique : plus celle-ci est élevée, plus le composé peut entrer en interaction avec le matériau ; selon la Figure 5.28, on observe effectivement que plus  $T_c$  est élevée plus la valeur  $\Delta H_s$  est petite et par conséquent plus le gaz se solubilise facilement dans le polymère.

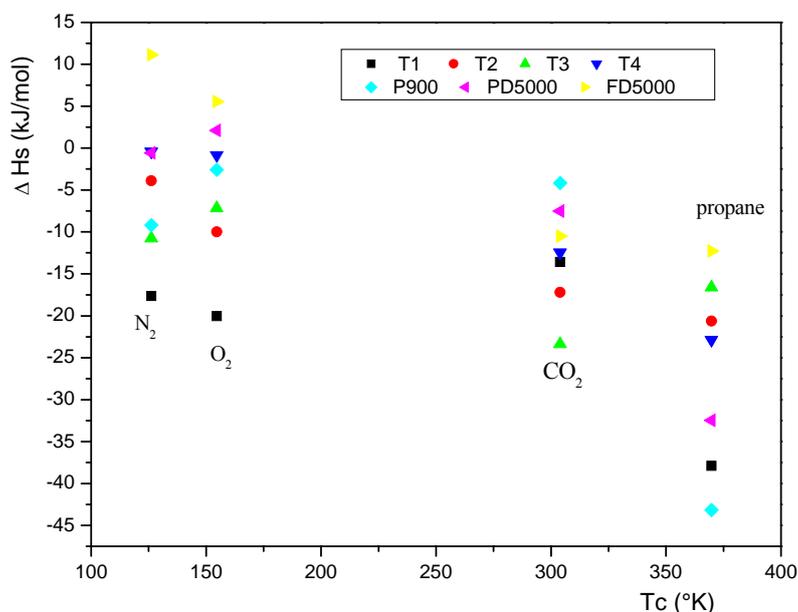


Figure 5.28 Relation entre l'enthalpie de dissolution du gaz et sa température critique dans les PSI

#### Influence de la microstructure des PSI

L'énergie d'activation de perméabilité semble être constante quand le taux de PDMS augmente dans les PSI, sauf pour le propane où elle a tendance à diminuer (

Figure 5.29). Cela est une conséquence directe à la forte diminution de  $\Delta H_s$  qui reste le phénomène déterminant dans où la composante  $E_D$  varie peu. Les valeurs de  $E_D$  sont constantes dans les PSI de la série T jusqu'à un taux de 80% de PDMS au-delà, elles subissent une diminution sensible (série P et F) pour tous les gaz.

Dans la série T1-T4, une légère augmentation est visible pour les valeurs de  $\Delta H_s$  quand le taux de PDMS augmente. Il est délicat de comparer avec les séries P et F dont le taux de PDMS est élevé et où la microstructure diffère par la présence des résidus du PMDA ou de l'amine siloxane courte MDMS qui contribuent à la rigidité des chaînes et compensent l'effet de souplesse apporté par le taux élevé du PDMS.

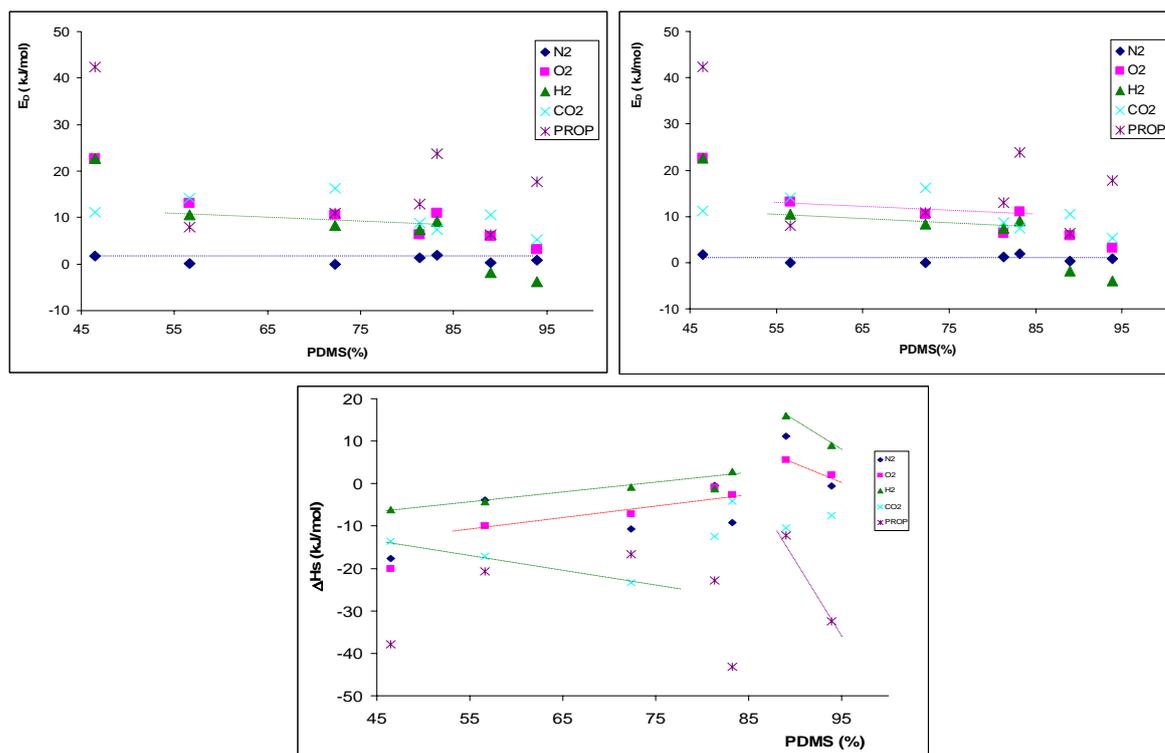


Figure 5.29 Evolution de  $E_p$ ,  $E_D$  et  $\Delta H_s$  en fonction du taux de PDMS dans les PSI.

### 5.1.2 Sélectivités idéales des PSI pour les différents gaz

Les résultats précédents de la perméabilité des copolyimides à blocs siloxane peuvent être évalués par rapport à trois types de séparations importantes en relation avec l'industrie de production des gaz et la protection de l'environnement :

- la séparation  $O_2/N_2$ , qui est une séparation de référence, actuellement pratiquée à l'échelle industrielle avec des polymères vitreux ;
- la séparation  $H_2$ /Hydrocarbures (Propane), pour valoriser l'hydrogène contenu dans des effluents de raffinerie; dans l'industrie, la méthode utilisée permet bien de récupérer  $H_2$  mais seulement sous faible pression ;
- la récupération des gaz à effet de serre à partir de l'air, e.g.  $CO_2$ , Hydrocarbures (Propane), c'est à dire les séparations types  $CO_2/N_2$  et Propane/ $N_2$ .

Ainsi, dans ce qui suit, nous allons présenter et discuter les sélectivités idéales obtenues avec les PSI pour des différents gaz étudiés par rapport à l'azote et au propane. Les sélectivités idéales sont calculées simplement en faisant le rapport des coefficients de perméabilités ; sans remplacer des mesures directes de sélectivité réelle, qui nécessitent de travailler sur des mélanges binaires ou multiconstituants, la détermination des sélectivités idéales est une approche couramment employée qui donne en général une assez bonne

approximation de la faisabilité d'une séparation gazeuse donnée, surtout pour des gaz permanents dont les mélanges présentent peu d'écart à l'idéalité.

### 5.1.2.1 Sélectivité idéales des différents gaz /N<sub>2</sub>

L'ensemble des valeurs des sélectivités idéales de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et du propane par rapport à l'azote et au propane est présenté dans le Tableau 5.12 en fonction de la température pour les séries T, P et F. Les variations des sélectivités en fonction de la microstructure des copolymères sont illustrées dans les Figure 5.30 et Figure 5.31.

Tableau 5.12 Sélectivité idéale gaz/N<sub>2</sub> des PSI à différentes températures.

<i>T</i> (°C)	$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$			$\alpha(\text{H}_2/\text{N}_2)$			$\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$			$\alpha(\text{C}_3\text{H}_8/\text{N}_2)$		
	25	40	60	25	40	60	25	40	60	25	40	60
T1	2,51	2,30	1,98	2,51	1,811,98		14,70	8,45	7,44	6,62	4,85	5,10
T2	2,49	2,25	1,94	2,99	2,712,66		13,29	10,31	7,80	12,02	9,74	7,44
T3	2,41	2,09	1,99	2,77	2,712,74		14,05	10,00	8,21	27,00	18,27	14,74
T4	1,95	1,76	1,63	2,41	2,502,72		14,34	11,23	8,34	26,60	20,50	15,63
P900	2,58	2,14	2,16	3,56	3,062,84		15,90	10,35	9,21	18,95	8,80	5,00
PD5000	2,10	2,03	1,93	2,59	2,402,36		11,46	9,31	7,73	20,15	14,44	8,24
FD5000	2,02	1,87	1,81	2,49	2,312,44		11,92	9,47	7,54	19,56	15,06	10,37
T (°C)	35	35	35	35			35	35		35		
PDMS	2,17[283]	2,00[284]	2,22[285]	2,23[284]			9,50[284]	13,00[285]		10,25[284]		
PI-ODA	5,7[281]	6,10[285]					27,00[285]					

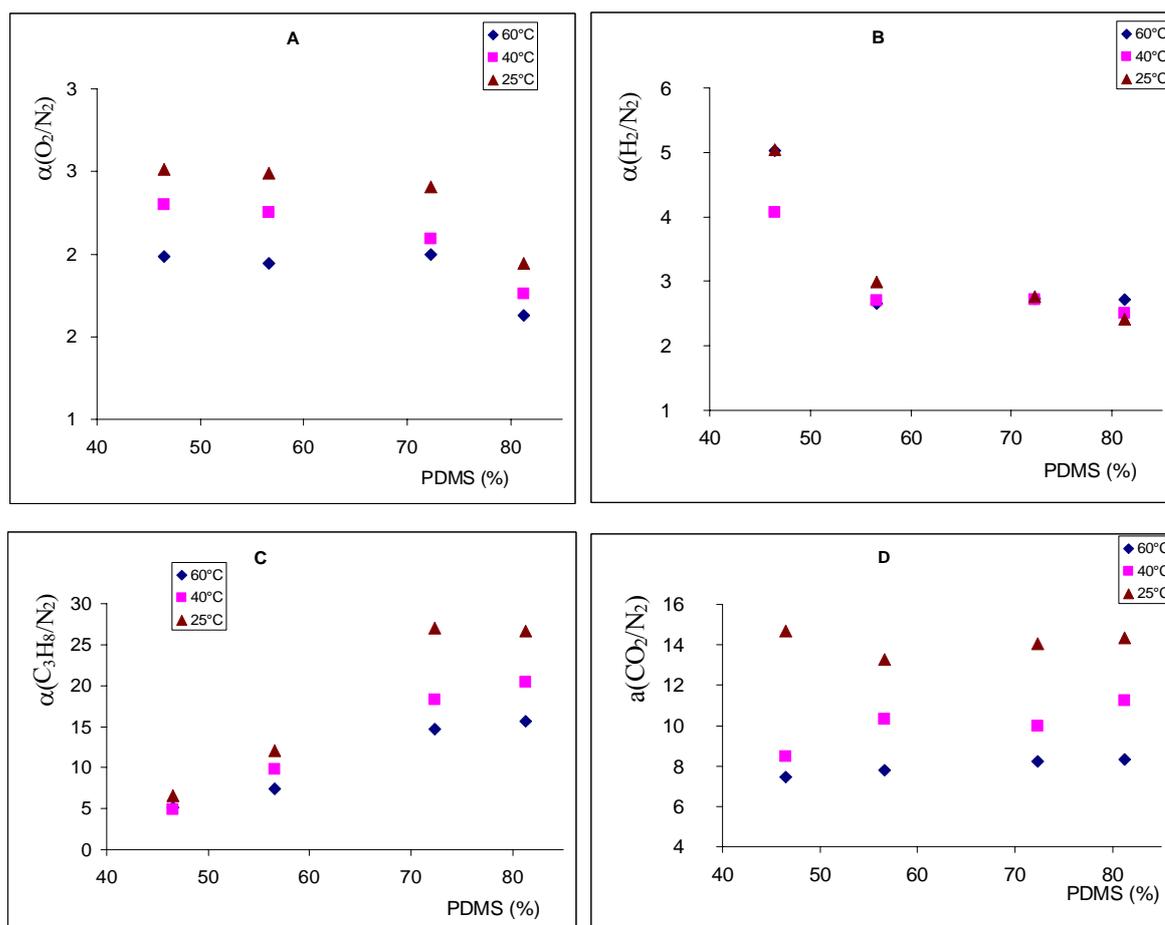


Figure 5.30 Sélectivités idéales gaz/azotes des PSI série T

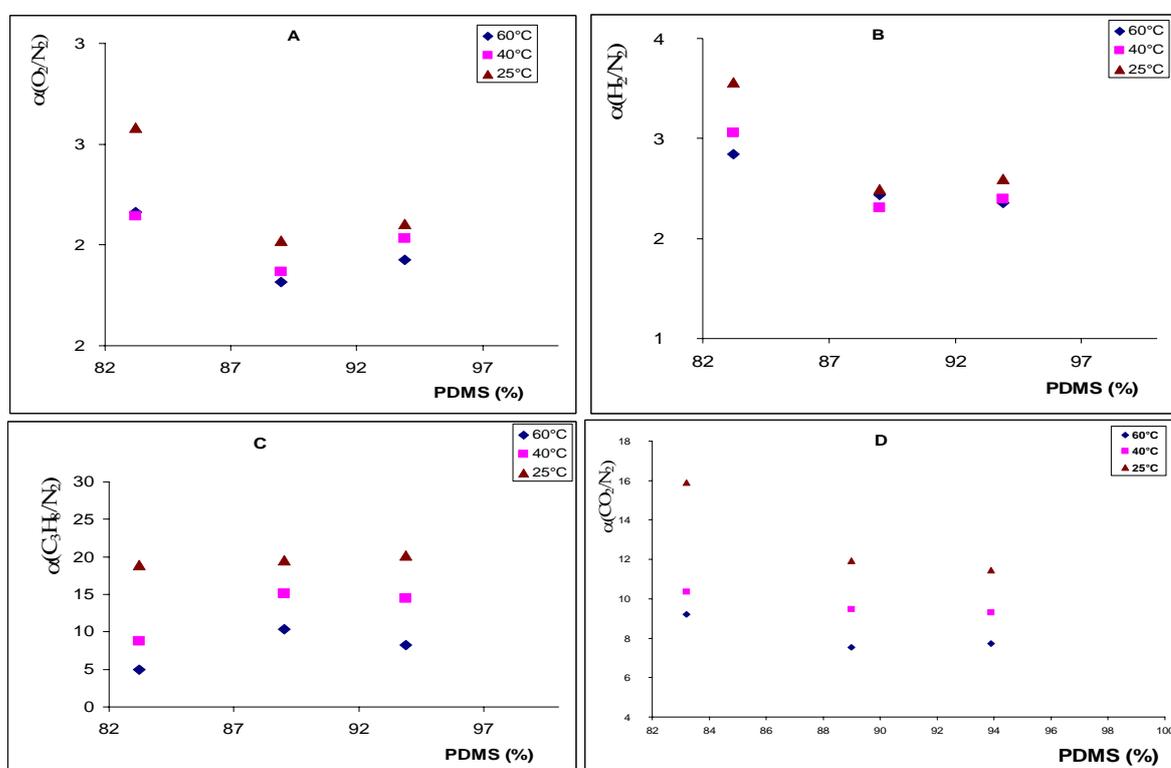


Figure 5.31 Sélectivités idéales gaz/azotes des PSI, séries P et F

### 5.1.3 Effet de la température

Quelque soit le couple de gaz testés, l'influence de la température est très nette : pour un matériau donné, la sélectivité idéale décroît systématiquement quand la température augmente. En effet l'augmentation de la température induit une plus grande mobilité des chaînes macromoléculaires qui provoque un accroissement du volume libre ; par conséquent le mouvement local des chaînes macromoléculaires entraîne une perméabilité plus grande du matériau PSI aux gaz et un moindre effet de tamisage moléculaire des gaz pénétrants.

Cet antagonisme entre perméabilité et sélectivité est classique et correspond à l'un des principaux "verrous" rencontrés en perméation membranaire.

#### 5.1.3.1 Effet de la microstructure des PSI

Les variations dues à l'évolution de l'architecture des polymères, taux de PDMS, résidus aromatiques fluorés ou non, ne sont pas univoques : elles dépendent du type de couple de gaz considéré, gaz permanent/gaz permanent ou gaz permanent/gaz condensable. Dans le premier cas,  $O_2/N_2$  ou  $H_2/N_2$ , les sélectivités des PSI de la série tribloc sont quasiment constantes jusqu'à un taux d'environ 70% de PDMS, puis elle diminue (Figure 5.30). En revanche pour les couples  $CO_2/N_2$  ou  $C_3H_8/N_2$ , les sélectivités ne diminuent pas, et dans le cas du propane elle augmente même de façon importante. Par rapport aux cas précédents, ces résultats signifient que les films de PSI sont plus perméables pour les molécules les plus grosses que sont le dioxyde de carbone et le propane par rapport à l'azote. Cette sélectivité, a priori paradoxale, est qualifiée de sélectivité inverse ; elle s'explique en fait très bien à la lueur des résultats exposés dans les parties précédentes, où le rôle prépondérant de la dissolution des gaz a été mis en évidence pour les gaz condensables.

Pour les séries P et F, les mêmes tendances sont approximativement observées. Pour les couples gaz permanents/ gaz condensables, on remarque que les sélectivités idéales sont analogues pour les échantillons PD5000 et FD5000 bien que leurs taux de PDMS soient différents (même observation avec T3 et T4) et que le FD5000 contiennent de nombreux groupes  $CF_3$ . Cela signifie que, pour ce type de copolymères où le taux de bloc élastomère est fort, les blocs imides ne constituent plus une tortuosité significative qui puisse limiter la diffusion des plus grosses molécules : le transfert de matière est assuré par la phase

continue siloxane indépendamment de la phase imide, dont le rôle est limité à la réticulation physique des matériaux.

### 5.1.3.2 Sélectivité idéale et sélectivité réelle du couple Propane/H<sub>2</sub>

Seul le cas Propane /H<sub>2</sub> a été étudié en mélange binaire en raison de la différence de la nature entre ces deux gaz et de l'intérêt économique qu'il représente.

La sélectivité idéale présente la même tendance que celle du couple Propane/N<sub>2</sub> : elle augmente d'une manière prononcée en fonction du taux de PDMS dans les PSI de la série T surtout entre 45 et 70% (

Figure 5.32). Les petites valeurs de sélectivité trouvées pour le copolymère T1 sont liées au caractère vitreux du matériau qui est peu perméable pour le propane. La même observation est faite pour le copolymère P900 dont le fort taux de PDMS est dû à un chaînon siloxane court. Les matériaux PD5000 et FD5000 comportent en revanche un chaînon siloxane long ; leurs sélectivités sont nettement supérieures à celle du P900 mais néanmoins inférieures à celles de la série tribloc bien qu'ils possèdent des taux de PDMS plus grands.

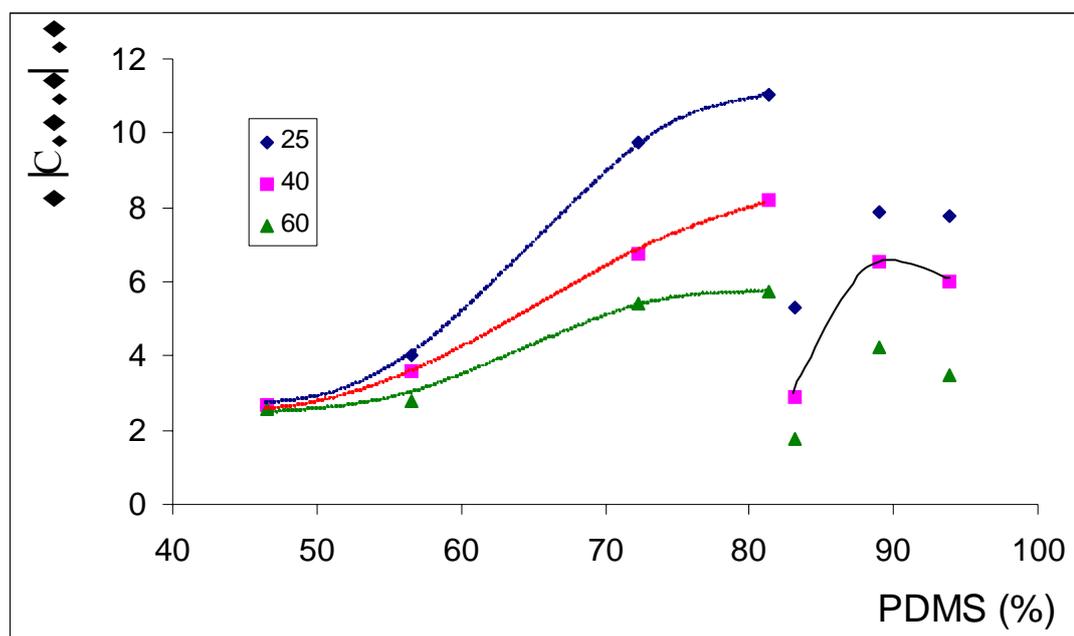


Figure 5.32 Variation des sélectivités idéales Propane/Hydrogène en fonction du taux de PDMS

### 5.1.4 Sélectivité réelle de propane /H<sub>2</sub>

Vu l'intérêt de la sélectivité inverse avec les PSI qui peut être réalisée pour les hydrocarbures dans la séparation des hydrocarbures des gaz de synthèse ou de l'hydrogène

dans les gaz résultant de crackage du pétrole, nous avons étudié la sélectivité réelle propane/hydrogène pour la comparer à la sélectivité idéale.

En effet, il est connu que la sélectivité réelle peut être significativement différente et plus petite que la sélectivité l'idéale. Cela dépend des interactions des molécules des gaz à l'intérieur du film polymère qui peuvent induire des sélectivités faibles en raison du couplage des flux des perméants. Ce cas est notamment rencontré quand la sorption d'un constituant du mélange fait gonfler le film polymère et augmente son volume libre ; par conséquent les autres molécules des gaz pénétrants de petites tailles voient leur flux de diffusion augmenter de façon très importante. Cela se traduit par une diminution de la sélectivité réelle du matériau par rapport à la sélectivité idéale calculée.

Dans certains cas, c'est l'inverse qui se produit suite au blocage que peut provoquer la sorption d'un composé pour le passage des autres constituants du mélange à séparer.

La sélectivité réelle est déterminée par la perméation du mélange des gaz à étudier à travers le polymère. Les résultats de perméation du mélange Propane-Hydrogène (80/20%) sont résumés dans le Tableau 5.13.

Tableau 5.13 Sélectivités réelles et idéales ( $C_3H_8/H_2$ ) pour les PSI de la série T

PSI à 20°C	Gaz purs			Mélange de gaz P aval = Patm, activité prop = 0,11			
	$\phi$ C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$\phi$ H <sub>2</sub>	$\alpha$	Activité C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$\phi$ C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$\phi$ H <sub>2</sub>	$\alpha$
	(Barrer)	(Barrer)	(C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /H <sub>2</sub> )	en amont	(Barrer)	(Barrer)	(C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /H <sub>2</sub> )
T4	10760	982	10,96	0,40 0,58	3037 6844	359 772,8	8,45 8,86
T3	7569	776	9,75	0,39 0,59	1978 6458	191,7 642,8	10,32 10,05
T2	1953	486,16	4,02	0,59	339	37,4	9,06
T1	301	229	1,31	0,60	135	28,8	4,68

Les résultats montrent des différences significatives entre les mesures de corps purs et celles effectuées avec les mélanges : les valeurs de perméabilité du propane comme de l'hydrogène sont nettement plus faibles.

La sélectivité réelle dépend de l'activité du pénétrant en amont du polymère. Nous avons effectué les mesures de perméation à une activité de propane proche de 0,6 en amont du film PSI.

La sélectivité réelle passe par un maximum (T3) situé à 70% PDMS (Figure 5.33). La sélectivité réelle est supérieure à la sélectivité idéale pour des taux de PDMS inférieurs à 70%. Au-delà de cette valeur à cause du gonflement du PSI par le propane le flux d'hydrogène entraîné avec celui du propane à travers le film devient plus important ce qui fait chuter la sélectivité réelle. La sélectivité réelle du silicone RTV 615<sup>[286]</sup> ne dépasse pas la valeur de 5.

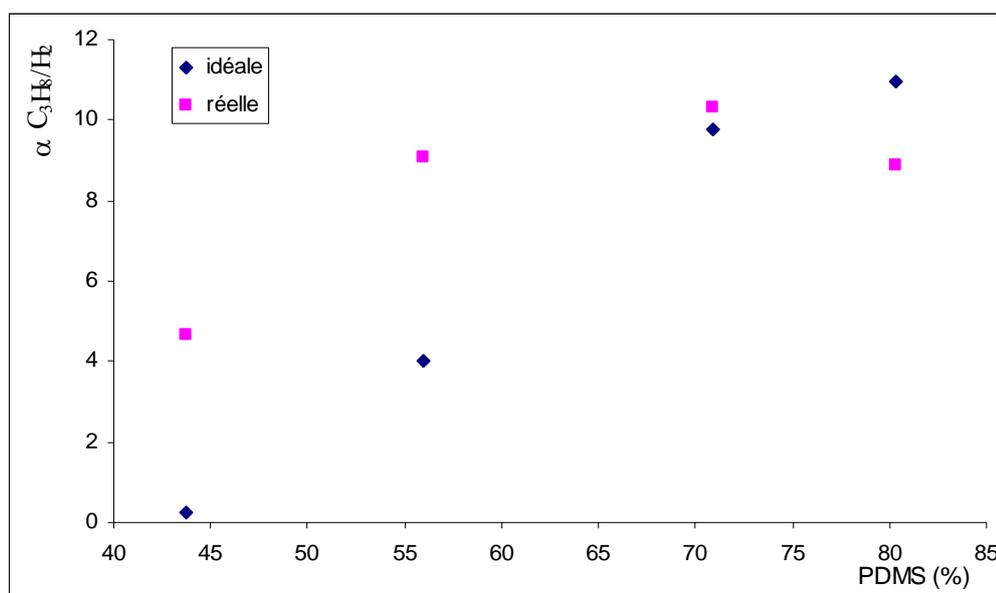


Figure 5.33 Sélectivités idéale et réelle Propane/H2 des PSI en fonction du taux de PDMS.

### 5.1.5 Comparaison avec la perméabilité des PDMS

Les perméabilités des PSI à l'azote dans le cas de T3 sont comparables et supérieures à celles des PDMS citées dans la littérature (Tableau 5.14). Celles de T4 sont nettement supérieures. Cette différence est due au fait que dans les PSI il n'y a pas de réticulation chimiques limitant les mouvements des chaînes macromoléculaires au sein du matériau.

Tableau 5.14 Perméabilité (Barrer) des PDMS.

Ce travail	Litt.	T (°C)	Matériau [Référence]
T4: 516	450	35	PDMS Dow Corning + 5% massique de silice[287]
T3: 359	400	35	PDMS Wacker (35 $\mu$ m) / support microporeux [284]
T4: 408	272	25	PDMS (0,7 $\mu$ m) / support microporeux [288]
T3: 284	260	25	PDMS + 33% massique de silice [289]
	283	23	PDMS Wacker (2,7 $\mu$ m) / support microporeux [290]

### 5.1.6 Conclusion

Les résultats précédents ont montré que pour une série homogène de propriétés structurales modulées (série T) le faible rôle joué par la nature des blocs imides fluorés ou non. Par contre, pour les séries P et F il est difficile à confirmer cette tendance.

Les cinq composés perméants étudiés correspondant à 3 gaz permanents et 2 gaz condensables nous ont permis de constater de fortes différences entre leurs propriétés de perméation qui s'explique par le poids distinct des phénomènes de sorption et de diffusion ; la taille des molécules n'intervient peu au niveau de la compréhension.

Les PSI sont des matériaux comprenant 2 phases non miscibles : imide et siloxane qui jouent des rôles très différents tant sur le plan des propriétés physiques (réticulation physique, élastomère) que physico-chimiques (tamis moléculaire,  $T_v$  et interaction avec gaz condensables). La variation de la phase siloxane, par son taux global et par la longueur du chaînon, permet d'interpréter assez bien l'ensemble des perméabilités mesurées. Ainsi, T1 se comporte de façon distincte dans la série tribloc de même P900, de fort taux PDMS mais constitués de chaînons siloxane courts. Cependant, les blocs trifluorés n'ont pas d'autre rôle que celui de bloc imide réticulant, car la structure est trop souple avec la phase siloxane.

Bien que les propriétés de séparation des couples de gaz permanent ne sont pas comparable à ceux des polyimides, les PSI préparés présentent des sélectivités intéressantes pour les couples gaz permanent/ gaz condensables connues sous le phénomène de sélectivité inverse.

## 5.2 Etude de la perméabilités des PSI aux COV

Cette étude a été réalisée sur deux composés organiques volatils le dichlorométhane et le toluène. Ils constituent des exemples de COV modèles chlorés et aromatiques émis par l'industrie chimique.

### 5.2.1 Etude de sorption du toluène dans les PSI

Les résultats des mesures de sorption du toluène obtenus à l'aide de la microbalance de sorption à 30°C sont illustrés sur la Figure 5.34. On constate dans la série tribloc T des PSI que la fraction volumique sorbée augmente de façon très importante de T1 à T4 ; l'écart est d'autant plus important que l'activité de la vapeur est grande. Il y a un

rapprochement dans les valeurs de fraction sorbée du toluène dans les échantillons T1 et T2. L'échantillon P900 possède la plus faible sorption.

La modélisation des isothermes expérimentales permet de mieux comprendre les mécanismes de sorption qui interviennent. Le calcul de l'erreur relative moyenne

ERM (%) telle que 
$$ERM = \frac{100}{N} \times \sum_{j=1}^N \frac{|y_{exp_j} - y_{cal_j}|}{y_{exp_j}}$$
 avec N, nombre de points

expérimentaux,  $y_{exp}$ , valeur expérimentale et  $y_{cal}$ , valeur calculée permet d'estimer les qualités de chaque modèle utilisé.

Les paramètres de la modélisation des isothermes de sorption par les modèles de Flory-Huggins et ENSIC sont illustrés dans le Tableau 5.15. Les valeurs de ERM du modèle ENSIC sont nettement faibles devant celles du modèle de Flory-Huggins et par conséquent le modèle ENSIC convient bien mieux à la solubilité du toluène dans les PSI (Figure 5.34). Les valeurs de  $k_s$  sont très grandes devant celles de  $k_p$  donc, il y a formation au sein des PSI d'agrégats et des auto-associations des molécules de toluène. Ainsi, le toluène présente de forte affinité à l'égard des molécules déjà sorbées (forces de dispersion) que pour le PSI.

Les valeurs des coefficients d'interaction  $\chi$  ou celles de  $k_p$  sont faibles et en particulier celles des échantillons T3 et T4 synonymes d'une grande affinité polymère-toluène.

La forte sorption du toluène dans les PSI met en évidence que ces matériaux devraient posséder des perméabilités élevées comparées à celles de l'azote.

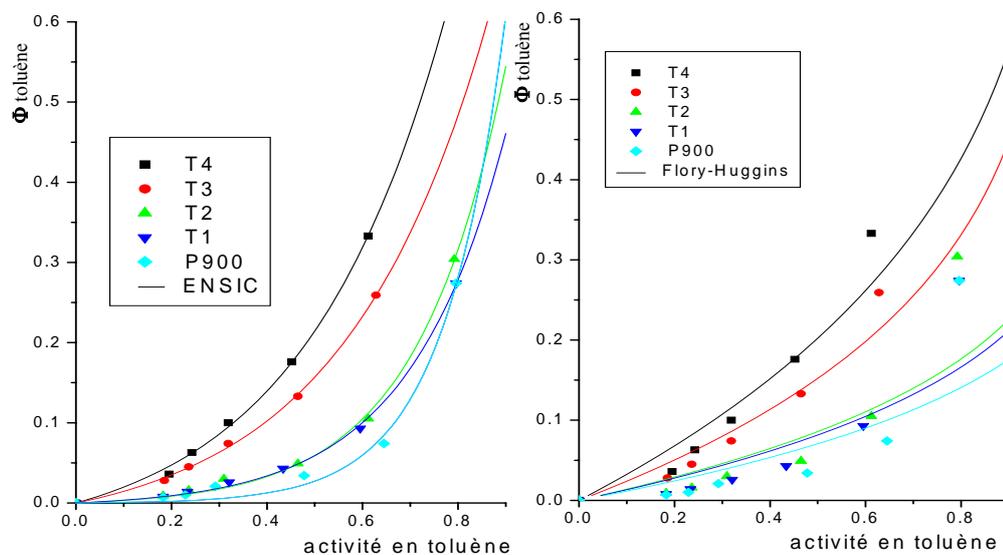


Figure 5.34 Modélisation des isothermes de sorption du toluène dans les PSI.

Tableau 5.15 Paramètres de la modélisation de sorption du toluène dans les PSI à 30°C.

PSI	Modèle Flory-Huggins		Modèle ENSIC		
	$\chi$	ERM (%)	kp	ks	ERM (%)
T1	1,1 ±0,2	6,8	0,17 ±0,01	3,5 ±0,2	1,5
T2	1,0 ±0,2	6,1	0,124 ±0,01	3,4 ±0,3	3,4
T3	0,48±0,09	2,9	0,023 ±0,004	5,4 ±0,3	0,7
T4	0,2±0,1	3,1	0,027±0,004	5,0 ±0,3	1,3
P900	1,2±0,2	7,7	0,005±0,001	7,7 ±0,5	3,9

## 5.2.2 Perméabilités des PSI en régime permanent

### 5.2.2.1 Perméabilité des PSI au toluène

Les coefficients de perméabilité des PSI au toluène sont très élevés (Figure 5.35). La relation exponentielle entre le coefficient de perméabilité du toluène et son activité est semblable au transport des vapeurs dans les élastomères qui se fait avec gonflement. Nous n'avons pas pu mesurer la perméabilité de l'échantillon T1 au toluène. Les très faibles quantités de toluène collectées dans les pièges après de longues durées n'ont pas permis pas de déterminer avec une précision satisfaisante sa perméabilité.

Ces résultats montrant une grande différence de propriétés entre T1 et les autres copolymères de la série tribloc sont à mettre en relation avec les résultats analogues obtenus en perméation gazeuse : c'est l'importance de la phase imide et le caractère vitreux induit de T1 qui gouverne les propriétés de perméation.

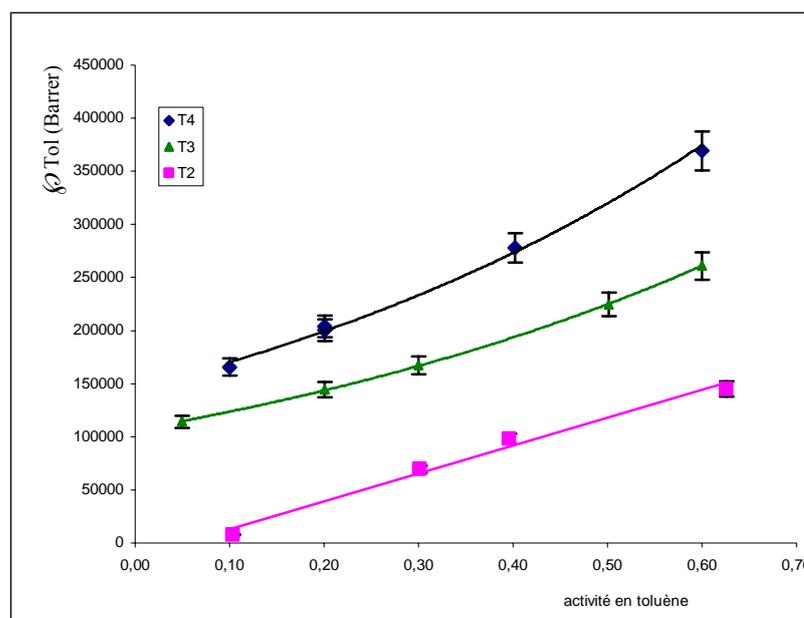


Figure 5.35 Perméabilité des PSI au vapeur de toluène.

### 5.2.2.2 Perméabilité des PSI au dichlorométhane

Les perméabilités des polysiloxane-imides tribloc au dichlorométhane sont très grandes par rapport à l'azote (Figure 5.36) ; cependant, elles sont nettement inférieures à celles du toluène et leur augmentation en fonction de l'activité de la vapeur est aussi plus limitée.

Comparée aux PSI de la série T, la perméabilité de vapeur de l'échantillon P900 est encore plus grande. Cette grande perméabilité de vapeur est aussi supérieure à celle d'une série de copolysiloxane-urées BPDMS de structure proche précédemment étudiée au laboratoire [291] (Figure 5.37) ; dans la mesure où le BPDMS possède un taux de bloc siloxane de 94% bien supérieur à celui du PSI P900 (84%), ce résultat peut être imputé à la différence de force des réticulations physiques induite par les jonctions urées et imides.

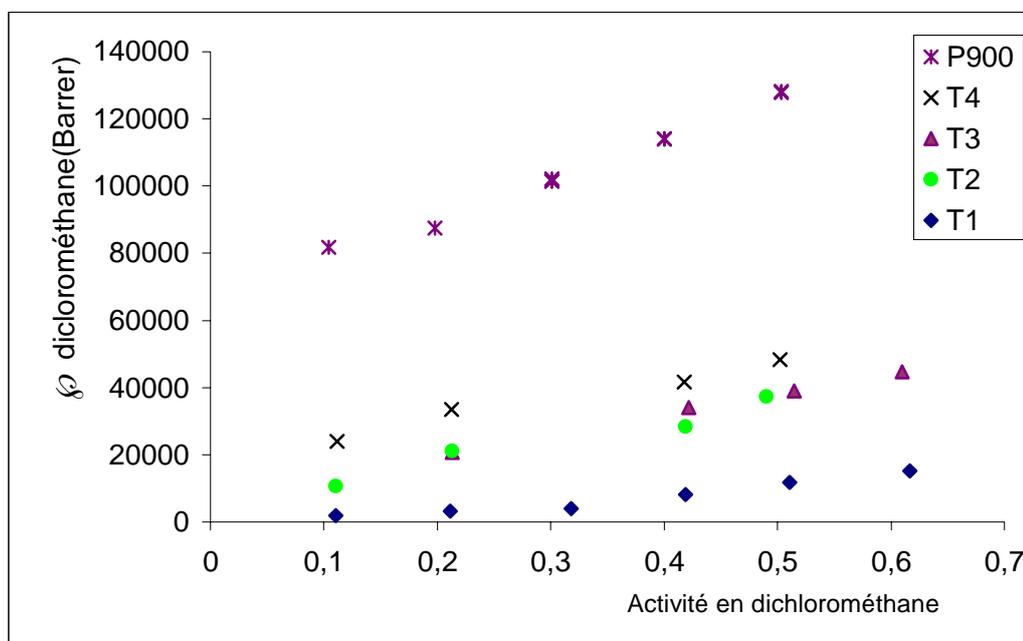


Figure 5.36 Perméabilité des PSI de la série T au dichlorométhane, Température: 40°C.

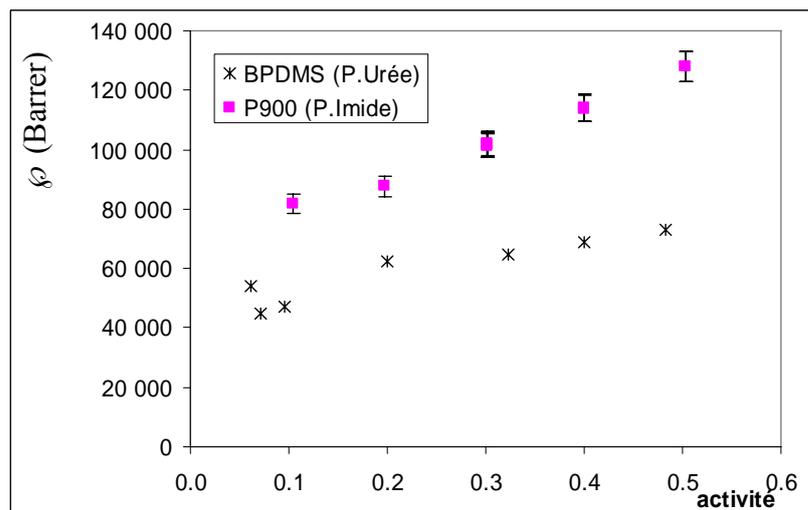


Figure 5.37 Comparaison entre la perméabilité du BPDMS [291] et celle du P900 au dichlorométhane  $T=40^{\circ}\text{C}$

La perméabilité des PSI de T2 à T4 varie d'une manière approximativement linéaire avec l'activité du dichlorométhane. Celle de T1 se comporte différemment, elle augmente d'une manière exponentielle avec l'activité du dichlorométhane (Figure 5.38) ; on peut donc en déduire que le transport du dichlorométhane dans l'échantillon T1 se fait avec une forte modification du gonflement en fonction de l'activité du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La structure rigide de T1 se trouve fortement plastifiée à partir de l'activité de 0,35 et elle devient plus beaucoup plus perméable au dichlorométhane.

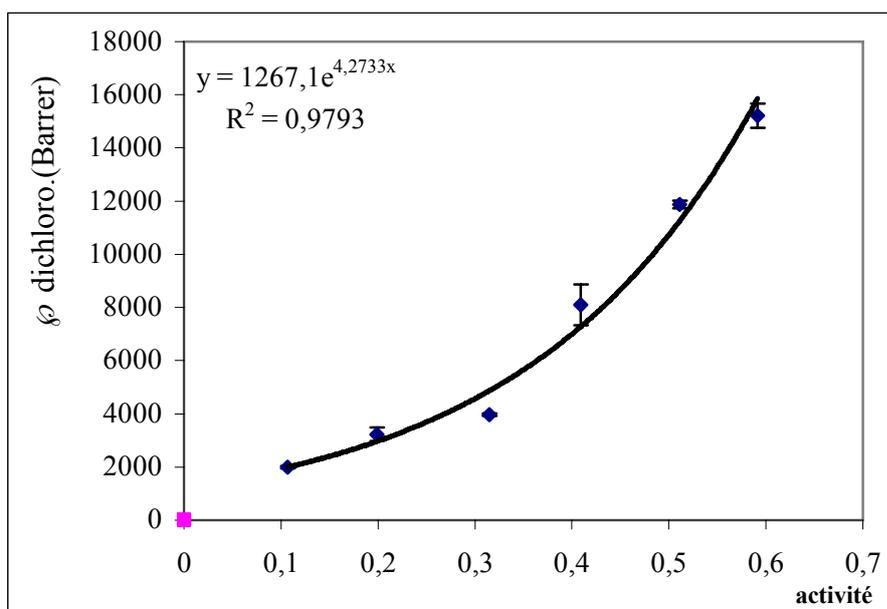


Figure 5.38 Dépendance perméabilité- activité du dichlorométhane du PSI T1.

### 5.2.2.3 Evolution des perméabilités des COV en fonction du taux de PDMS dans la série de PSI tribloc

La perméabilité des PSI au dichlorométhane croît fortement avec le taux de PDMS quelque soit l'activité du solvant en amont de la membrane (Figure 5.39). Cette étroite relation, est la conséquence directe de l'augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires au sein du PSI et en particulier dans la phase siloxane.

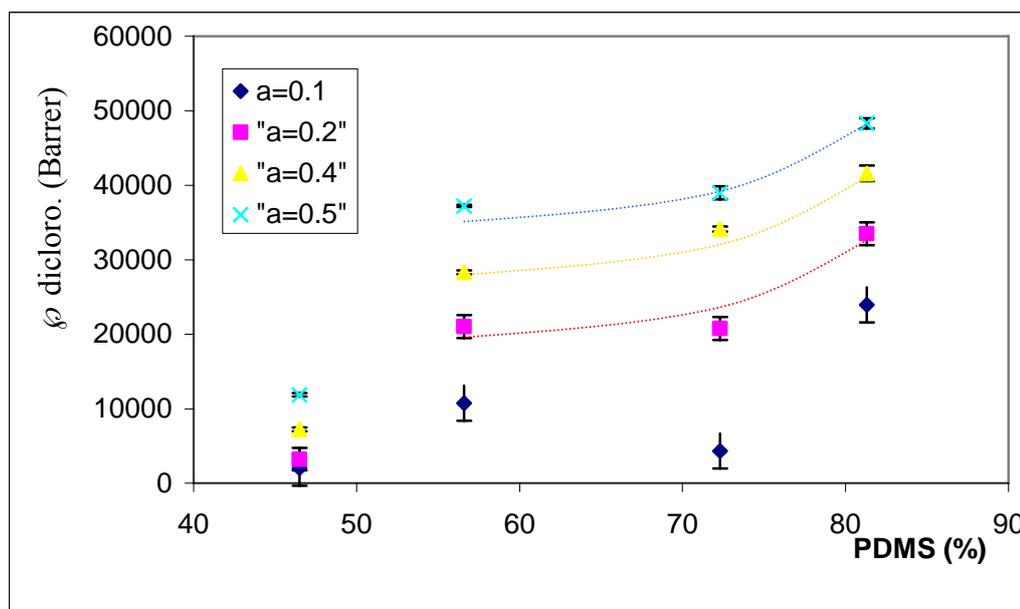


Figure 5.39 Relation perméabilité des PSI au dichlorométhane taux de PDMS.

### 5.2.3 Perméabilités des PSI en régime transitoire - Méthode du time-lag

Les coefficients de perméabilité des vapeurs et ses composantes peuvent être aussi déterminés par la technique du time-lag [292]. La Figure 5.40 illustre l'évolution des coefficients de perméabilité des PSI en fonction de l'activité du dichlorométhane. Deux différences notables sont observées par rapport aux résultats obtenus par perméation de vapeur:

- la perméabilité change peu en fonction de l'activité,
- les valeurs des perméabilités obtenues par le time-lag sont sensiblement inférieures à celles obtenues par la perméation de vapeur pour les échantillons T1 et T2.

Cette divergence de résultats entre les deux méthodes n'est théoriquement pas admissible ; en fait elle est la conséquence d'artéfacts expérimentaux difficiles à éliminer et déjà constatés antérieurement par Morlière [291] dans ses travaux sur les BPDMS et le

PTMSP. La cause principale de cette différence est due à la présence de gaz inertes résiduels dans l'appareillage du temps retard.

En effet, en perméation de vapeur (régime permanent), les manipulations avec un même film s'étalent sur plusieurs jours ; ainsi, les films et l'ensemble de l'appareillage sont dégazés sous vide pendant des temps longs, ce qui n'est pas le cas quand la méthode du time-lag est utilisée, car une mesure de perméabilité peut être réalisée en quelques minutes et par conséquent fortement perturbées par des gaz inertes résiduels.

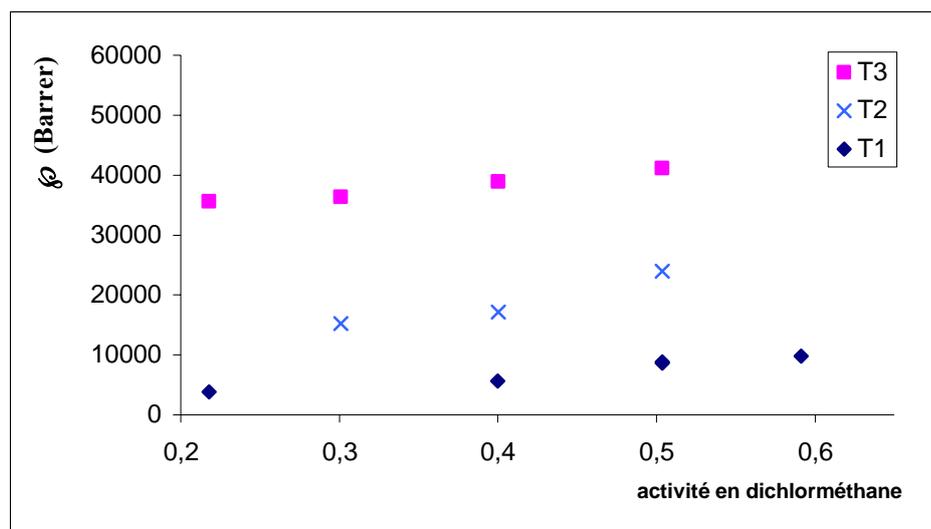


Figure 5.40 Dépendance perméabilité- activité du dichlorométhane par la technique du time-lag à 40°C.

Par ailleurs, la mesure avec le dispositif du time-lag s'effectue lors de la remontée de pression du côté aval du film. Le vide du côté aval du film est donc moins bon pour le time-lag que pour la perméation de vapeur. Le gradient de pression est plus faible donc les flux observés seront légèrement plus faibles.

Les coefficients de diffusion, également déterminés par la méthode du time-lag, sont présentés sur la Figure 5.41. Etant donné que les perméabilités au dichlorométhane sont importantes, les petits temps de retard mesurés induisent une incertitude relativement grande. Compte tenu de cette erreur ( $\approx 10\%$ ), les coefficients de diffusion du dichlorométhane dans les PSI semblent constants en fonction de l'activité mais varient fortement avec le taux de siloxane des PSI. Pour l'échantillon T3, la valeur est assez proche de celles déterminées pour la série des copolymères bloc-urée BPDMS [291] comprises entre  $4 \cdot 10^{-10}$  et  $7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

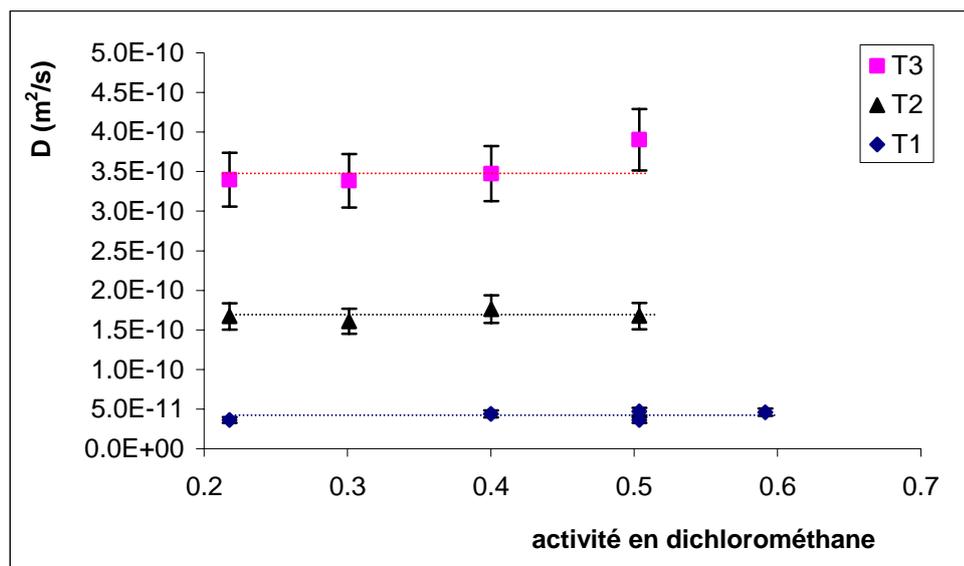


Figure 5.41 Coefficient de diffusion du dichlorométhane dans les PSI à 40°C

La sorption du dichlorométhane dans les PSI déterminée par la technique du time-lag est illustrée dans la Figure 5.42. Il convient à nouveau de rappeler que l'inconvénient de cette méthode indirecte est de cumuler les incertitudes sur la perméabilité et sur le coefficient de diffusion.

Le coefficient de sorption  $S$  augmente nettement en fonction de l'activité quand celle-ci dépasse la valeur de 0,3 - 0,4. Cela est attribué au phénomène de gonflement du matériau à ces activités (cf. Figure 5.38).

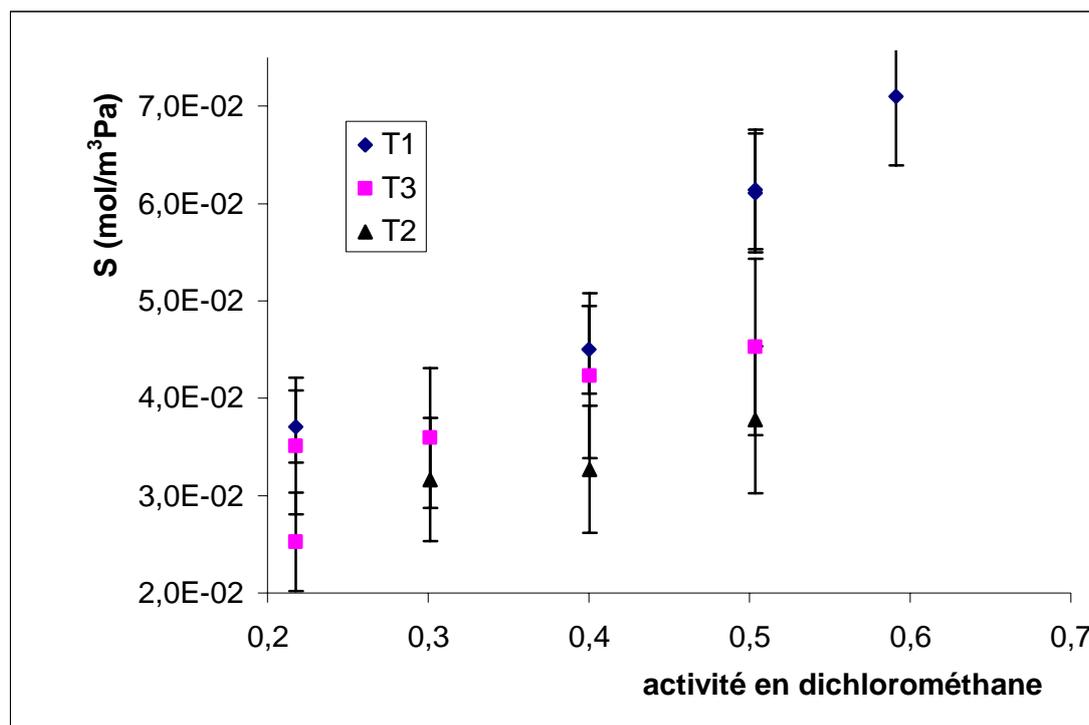


Figure 5.42 Sorption du dichlorométhane dans les PSI à 40°C.

#### 5.2.4 Sélectivités idéales des COV/N<sub>2</sub>

La sélectivité idéale dichlorométhane/N<sub>2</sub> des PSI varie de 10 à 400 pour une activité de 0.3. Celle du toluène, varie de 100 à 600 pour la même valeur d'activité. Ces grandes valeurs de permselectivité font des PSI des matériaux de choix pour la récupération des COV à partir des flux gazeux.

### 5.3 Séparation des composés organiques polaires des solutions aqueuses par pervaporation [293]

#### 5.3.1 Introduction

La récupération et la séparation des composés organiques des solutions aqueuses étaient parmi les principaux objectifs visés par la préparation de ces matériaux. Les grandes perméabilités de ces matériaux aux COV mises en évidence précédemment sont encourageantes pour tester le potentiel de ces matériaux dans la séparation des COV à partir des mélanges liquides.

### 5.3.2 Choix des composés organiques

La diversité des COV rejetés dans les effluents aqueux pose un problème au niveau du choix des constituants à tester. Dans cette étude nous avons choisi le mélange eau-éthanol pour deux raisons principales :

- 1- le mélange eau-éthanol à faible quantité d'éthanol constitue un mélange modèle pour la séparation par pervaporation organophile. En effet, en raison de la difficulté de séparer un tel mélange, si une membrane hydrophobe réussit à séparer un composé polaire de l'eau elle aura par conséquent de bonnes performances pour les composés organiques apolaires ;
- 2- la concentration de l'éthanol est un facteur déterminant dans plusieurs procédés biologiques. Dans ces procédés, l'éthanol est très faiblement concentré et difficilement séparable par les procédés conventionnels.

### 5.3.3 Etude de sorption des composés organiques dans les PSI

L'étude préliminaire des phénomènes de sorption permet d'interpréter les résultats obtenus en pervaporation. La sorption isotherme reflète les phénomènes qui interviennent en pervaporation dans la partie amont du film où le polymère est directement en contact avec la phase liquide binaire. En effet, sous l'action du gradient d'activité dû aux espèces en solution, et sous réserve que la composition de la phase liquide ne soit pas modifiée par la sorption et que la relaxation du polymère soit rapide, l'équilibre thermodynamique polymère-solvant est atteint rapidement. La sorption est étudiée en phase vapeur en présence d'éthanol ou d'eau à 30°C. Les films utilisés sont identiques à ceux testés en pervaporation et ont une épaisseur variant de 50 à 100  $\mu\text{m}$ . Les films PSI sont aisés à manipuler à sec ou en présence de l'éthanol.

#### 5.3.3.1 Sorption de l'éthanol et de l'eau

Les résultats de sorption de l'éthanol et de l'eau dans les différents PSI sont illustrés dans les Figure 5.43 et Figure 5.44. La sorption de l'éthanol dans les PSI est très supérieure à celle de l'eau. Cela est en accord parfait avec les résultats des énergies de surfaces mesurées pour les PSI.

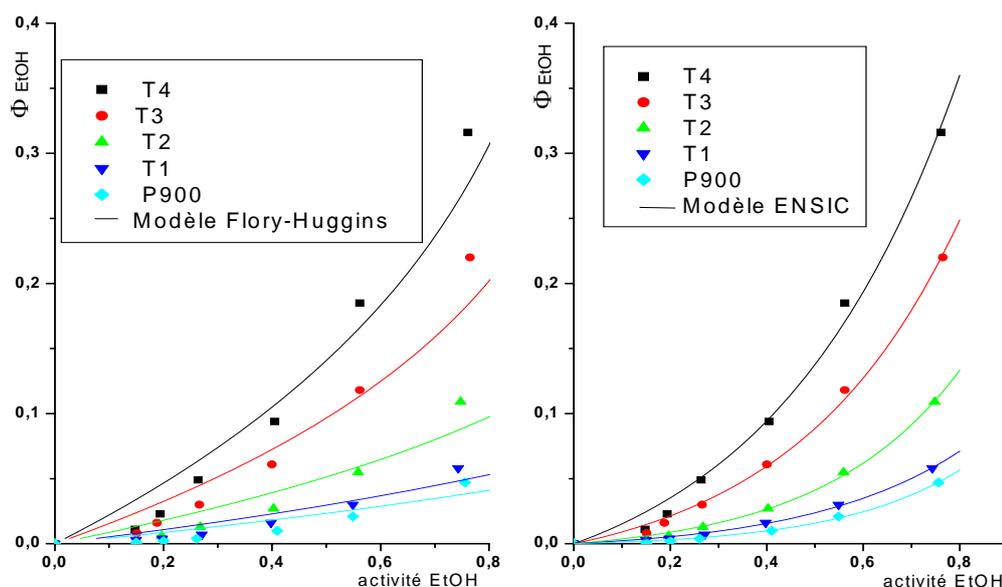


Figure 5.43 Modélisation des isothermes de sorption d'éthanol à 30°C dans les PSI.

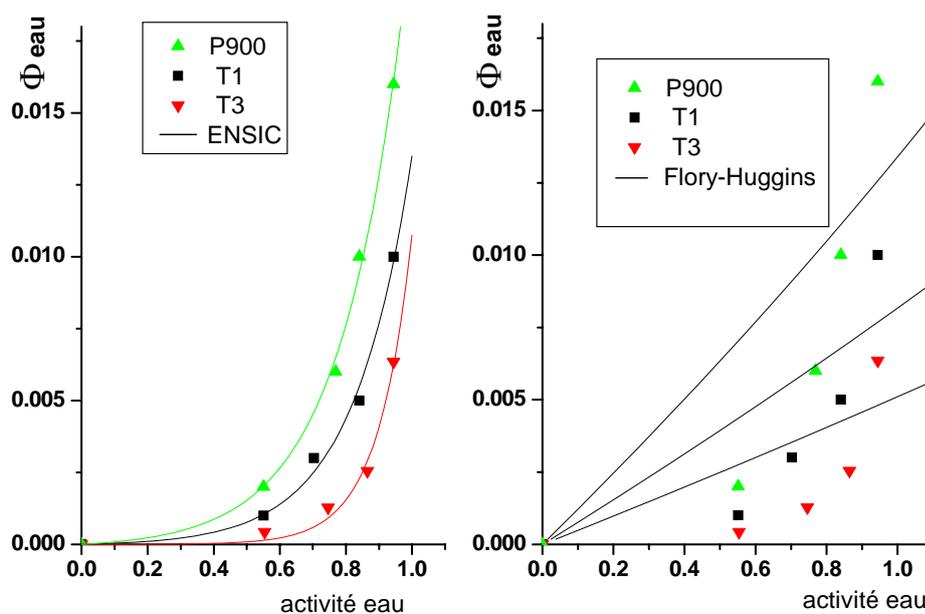


Figure 5.44 Modélisation des isothermes de sorption d'eau à 30°C dans les PSI.

Le modèle ENSIC permet de bien modéliser les isothermes de sorption de l'éthanol, alors que le modèle de Flory-Huggins donne des écarts plus ou moins forts par rapport aux résultats expérimentaux (Tableau 5.16). Cette tendance est générale pour la sorption des composés polaires dans les élastomères.

Seul le modèle ENSIC convient à la sorption de l'eau dans les PSI. Les grandes valeurs de  $k_s$  et du paramètre d'interaction  $\chi$  montre la faible interaction PSI-eau et la formation d'agrégats d'eau dans les PSI aux fortes activités d'eau.

Dans le cas de l'éthanol, les valeurs du paramètre d'interaction diminuent en fonction du taux de PDMS, synonyme de fortes interactions éthanol-PSI. Il est à noter ici le fait que le PSI T1 présente une interaction avec l'éthanol supérieure à celle du P900 bien que ce dernier possède un taux double de PDMS et qu'ils soient formés du même ODMS. Ainsi, le taux de PDMS n'est pas le seul paramètre déterminant dans l'affinité des composés semi-polaires avec les PSI, mais c'est l'architecture des PSI qui joue le rôle prépondérant.

Tableau 5.16 Paramètres des modèles de sorption de l'éthanol dans les PSI, T=30°C

PSI	Modèle ENSIC			Modèle Flory Huggins	
	kp	ks	ERM(%)	$\chi$	ERM (%)
Ethanol					
T4	0,14±0,02	2,7±0,3	6,0	0,6±0,1	5,0
T3	0,081±0,009	2,9±0,3	6,5	0,9±0,1	6,2
T2	0,030±0,003	3,5±0,2	6,7	1,5±0,1	7,5
T1	0,019±0,002	3,2±0,2	3,3	2,0±0,1	7,2
P900	0,010±0,001	3,9±0,2	5,4	2,2±0,2	9,4
Eau					
T3	0,00001±0,00001	10±1	4	4,3±0,3	11
T1	0,0003±0,0001	5,6±0,5	2	3,9±0,2	9
P900	0,0007±0,0002	5,1±0,3	1	3,4±0,2	7

Les résultats de sorption de l'éthanol et de l'eau en phase liquide dans les PSI séries P et F (Tableau 5.17) montrent un autre aspect : la sorption diminue quand le chaînon siloxane augmente de taille. Cela paraît logique du fait que plus les jonctions imides sont nombreuses, plus l'affinité aux composés polaire est importante.

Tableau 5.17 Sorption à l'équilibre de l'éthanol et de l'eau dans les PSI.

Sorption (%mass.)	Matériaux PSI				
	P900	PD5000	F900	FD5000	PDMS (RTV 141)
Eau	1,47	0,35	2,0	<0,1	0,18
Ethanol	6,12	5,87	30,12	20,41	9,5
Eau-phénol (8 %masse en phénol)	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\approx 1,5$

Il n'était pas possible pour le phénol de réaliser des sorptions sur la microbalance. Les tests de sorption pour le phénol ont donc été menés en solution aqueuse saturée par le phénol (8% massique). Les PSI absorbent sélectivement le phénol de la solution jusqu'à qu'ils perdent toute consistance mécanique, ce qui n'a pas permis une quantification précise de cette sorption. Les mesures par chromatographie en phase gazeuse de la solution

dans laquelle est plongé l'échantillon PSI montrent l'épuisement total de la solution aqueuse en phénol.

La comparaison des sorptions d'éthanol et d'eau dans les PSI avec celles d'un PDMS réticulé montre le rôle d'affinité supplémentaire qu'assure la jonction imide en particulier dans le cas de l'éthanol et du phénol.

### 5.3.4 Etude de pervaporation du système eau-éthanol

Les flux de pervaporation (normalisés à  $10\mu\text{m}$ ) du mélange éthanol-eau augmentent d'une manière exponentielle avec l'activité de l'éthanol dans la solution (Figure 5.45). Cette tendance est caractéristique des tests de pervaporation de l'éthanol par les films PDMS. Les flux de pervaporation de T3 et T4 sont supérieurs à ceux des PDMS cités dans la littérature.

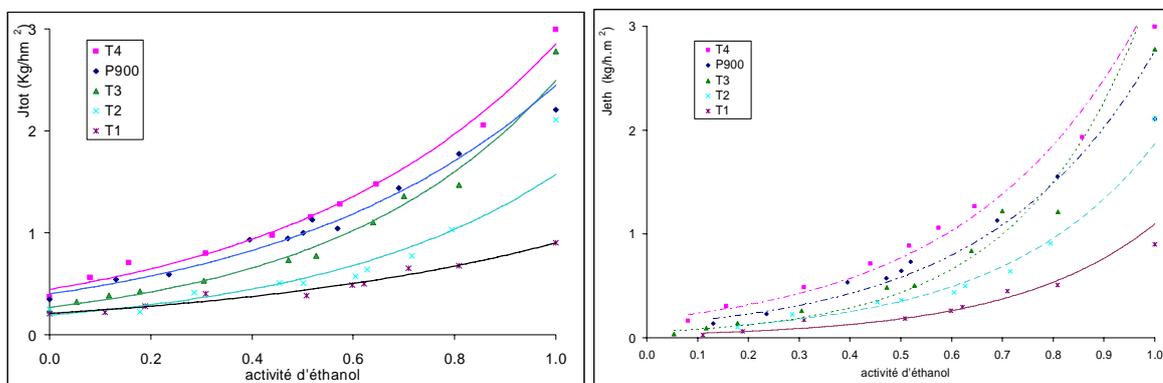


Figure 5.45 Flux normalisé de pervaporation total et de l'éthanol à travers les PSI,  $T=25^{\circ}\text{C}$

La sélectivité éthanol/eau décroît rapidement en fonction de l'activité de l'éthanol dans la solution comme l'illustre la Figure 5.46. Les PSI fluorés à base de 6FDA possèdent des sélectivités supérieures aux PSI préparés à base de PMDA. Bien que le PSI P900 possède un taux de PDMS supérieur à celui de T3 et T4, sa sélectivité est inférieure. Il est à noter que le flux de pervaporation de P900 (taux de PDMS= 84%) est un peu inférieur à celui de T4 (taux de PDMS= 78%).

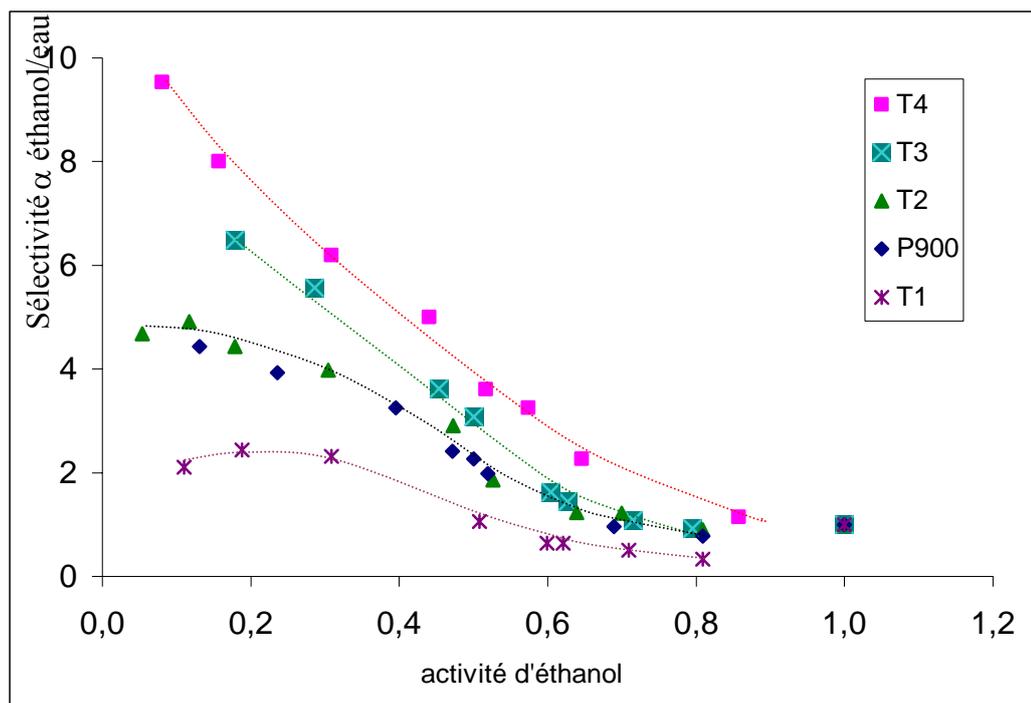


Figure 5.46 Sélectivité de pervaporation EtOH/H<sub>2</sub>O des PSI en fonction de l'activité de l'éthanol.

#### 5.3.4.1 Effet de la nature de l'anhydride

Les échantillons PD5000 et FD5000 confirment la tendance précédente des performances de pervaporation de l'éthanol par les PSI fluorés (Tableau 5.18).

Tableau 5.18 Performance de pervaporation de l'éthanol des PSI séries P et F.

Concentration : EtOH dans l'alimentation (%masse.)	Résultats de pervaporation	Matériaux PSI			
		P900 83%PDMS	PD5000 94%PDMS	F900 69%PDMS	FD5000 89%PDMS
10 ± 0,5	J <sub>total</sub> (Kg/h.m <sup>2</sup> )	0,56	0,56	1,96	2,46
	J <sub>EtOH</sub> (Kg/h.m <sup>2</sup> )	0,16	0,30	0,79	0,90
	(%masse) EtOH dans le perméat	28,0	54,03	40,12	36,4
	α EtOH/eau	3,5	10,6	6,0	5,15
50 ± 0,5	J <sub>total</sub> (Kg/h.m <sup>2</sup> )	1,13	1,10	2,12	3,15
	J <sub>EtOH</sub> (Kg/h.m <sup>2</sup> )	0,72	0,85	1,65	2,33
	(%masse) EtOH dans le perméat	64,0	77,13	78,16	74,0
	α EtOH/eau	1,8	3,4	3,6	2,9

#### 5.3.4.2 Effet de la température sur les flux et la sélectivité

Nous avons utilisé la relation d'Arrhenius pour modéliser la variation des flux de pervaporation de l'eau et de l'éthanol purs dans les différents PSI. La Figure 5.47 illustre la validité de cette relation pour les flux de pervaporation.

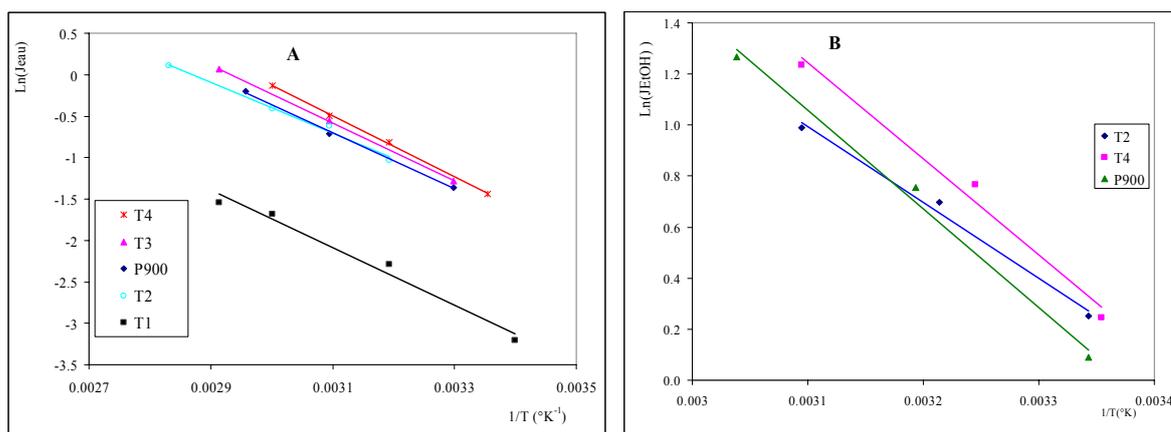


Figure 5.47 Evolution des flux de pervaporation en fonction de la température.

Le Tableau 5.19 présente les valeurs des énergies d'activation de l'eau et de l'éthanol dans les différents PSI. Pour chaque PSI, l'énergie d'activation de l'eau est très proche, voire égale à celle de l'éthanol. D'autre part, cette énergie d'activation semble indépendante du taux de PDMS dans les PSI ou de la nature de l'anhydride.

Tableau 5.19 Energies d'activation de pervaporation de l'éthanol et de l'eau purs dans les PSI.

PSI	Ea (kJ/mol)	
	éthanol	eau
T4	31,34	30,74
T3	-	29,11
T2	24,74	25,46
T1	-	28,88
P900	28,96	28,06

### 5.3.5 Etude de la pervaporation du système eau-phénol

#### 5.3.5.1 Détermination des flux et des sélectivité phénol/eau

Les performances de pervaporation du mélange phénol-eau varient en fonction de la nature de l'anhydride dans les PSI et de la longueur du chaînon siloxane dans le PSI (Tableau 5.20). Bien que les PSI fluorés possèdent des taux de PDMS inférieurs à ceux à base de PMDA, ils présentent des flux de pervaporation supérieurs tout en gardant la même sélectivité. Par ailleurs, le flux augmente considérablement en fonction du taux de PDMS dans une série de PSI homogène (P ou F). Par conséquent, la présence du fluor et les grands chaînons siloxane engendrent un volume libre important au sein du PSI favorable au transport du phénol.

Tableau 5.20 Performances de pervaporation du phénol avec les PSI séries P et F. T=60°C

Résultats de Pervaporation Charge: 5 % mass. PhOH	P900 83%PDMS	PD5000 94%PDMS	F900 69%PDMS	FD5000 89%PDMS
J <sub>tot</sub> (Kg/h.m <sup>2</sup> )	1,24	2,17	1,96	2,37
J <sub>phenol</sub> (Kg/h.m <sup>2</sup> )	0,64	1,06	0,98	1,15
Phenol dans le perméat (% masse)	51,35	49,08	50,23	53,31
α PhOH/eau	20,1	18,3	19,2	21,7

Pour mieux visualiser l'effet du taux de siloxane en présence du fluor au sein du polymère sur les performances de pervaporation du mélange phénol-eau nous avons réalisé des expériences de pervaporation à l'aide de films de PSI de la série homogène T.

La Figure 5.48 illustre l'évolution des flux du phénol et de l'eau en fonction du taux de PDMS ainsi que la sélectivité. La sélectivité demeure presque constante alors que le flux est quatre fois plus quand on passe de T1 à T4. Ceci constitue une bonne performance puisque d'habitude une augmentation du flux est souvent accompagnée d'une dégradation de la sélectivité.

Toutefois il est préférable de renforcer ces matériaux par des réticulations supplémentaires pour augmenter leur résistance à l'effet de dissolution causé par le phénol, s'ils sont destinés à une telle séparation.

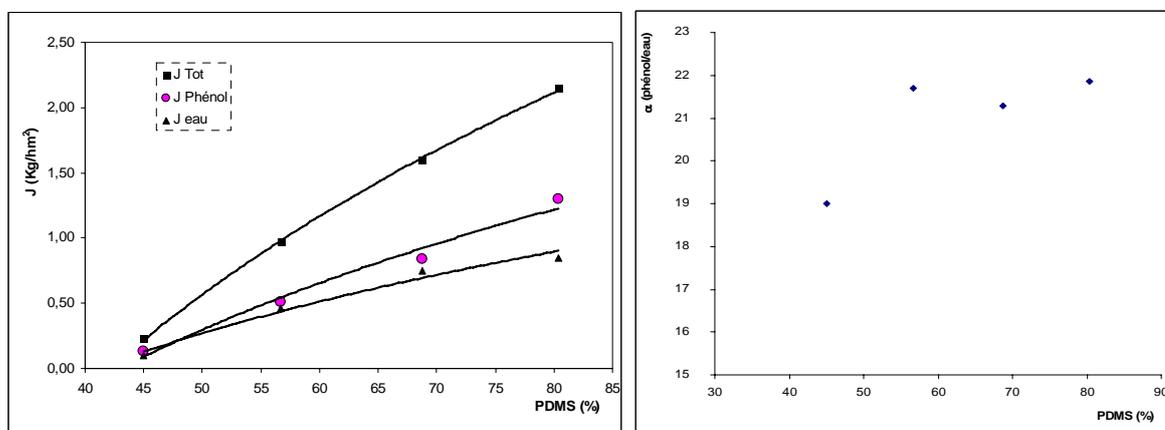


Figure 5.48 Performance de pervaporation des PSI fluorés au phénol en fonction du taux de PDMS incorporés. J : flux de pervaporation normés à 10μm ; α : sélectivité phénol/eau.

### 5.3.6 Comparaison avec le PDMS et d'autres polymères hydrophobes

La comparaison des performances de pervaporation obtenu avec les PSI et d'autres matériaux cités dans la littérature est illustrée dans le Tableau 5.21. Seuls les PDMS organofonctionnalisés possèdent des performances supérieures aux PSI. Cependant, du

point de vue propriétés mécaniques et facilité de mise en œuvre, les PSI sont nettement meilleurs.

Tableau 5.21 Comparaison des performances de séparation de mélanges phénol-eau par les PSI avec d'autres systèmes polymères.

Membrane	Caractéristiques de la charge		Caractéristiques du perméat		source
	X <sub>0</sub> (%)	T (°C)	J	Y <sub>o</sub>	
Polydimethylsiloxane-imide (PSI) e =100µm	5	60	J=1,24-2,7 JPhenol =0,64-1,15	Y <sub>o</sub> =49-53 α <sub>E</sub> <sup>P</sup> = 18-23	Ce travail
Polyurethaneurée e =150 µm	5	60	J=0,15 JPhenol =0,11	Y <sub>o</sub> =80 α <sub>E</sub> <sup>P</sup> =75	[294]
Polydimethylsiloxane-imide (PSI) e =100 µm	3	60	J=1,47 JPhenol =0,57	Y <sub>o</sub> =38 α <sub>E</sub> <sup>P</sup> = 20	Ce travail
Polydimethylsiloxane (PDMS ) e =50 µm	2	70	J=1,85 JPhenol =0,35	Y <sub>o</sub> =19 α <sub>E</sub> <sup>P</sup> =11,6	[295]
Polydimethylsiloxane Organofonctionné , e =50 µm	2	70	J>2,1 JPhenol =0,77-2,7	Y <sub>o</sub> =36-52 α <sub>E</sub> <sup>P</sup> =28-68	
Polyether-block-polyamide (PEBA) e =90 µm	0,01	50	J=1,11 JPhenol =0,013	Y <sub>o</sub> =1,2 α <sub>E</sub> <sup>P</sup> =121	[296]

X<sub>0</sub>: fraction massique du phénol dans la charge

α<sub>E</sub><sup>P</sup> : sélectivité phénol/eau

e : épaisseur de la membrane

### 5.3.7 Conclusion

Cette partie a montré notamment que les modifications de la structure des blocs imides des PSI, changement du type d'anhydride, pouvait avoir des effets considérables au niveau des propriétés permselectives du PSI final. Bien que ce phénomène n'ait pas été mis en évidence dans le cas de la perméation gazeuse et de la perméation de vapeur, la forte activité des perméants dans le cas de l'éthanol et du phénol le révèle en pervaporation.

## CONCLUSION

Dans le cadre des problématiques industrielles de séparations gazeuses et du fractionnement de mélanges liquide à moindre coût, nous avons étudié, d'un point de vue plus fondamental qu'appliqué, comment il était possible de développer de nouveaux matériaux polymères performants pour réaliser le fractionnement de mélanges gazeux ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ , propane) et la récupération de COV (dichlorométhane, toluène) de mélanges gazeux ou de mélanges aqueux (EtOH ou phénol) en utilisant des technologies à membranes denses telles que la perméation gazeuse, la perméation de vapeur ou la pervaporation.

Mettant à profit les résultats de la littérature ouverte qui montraient l'intérêt tout particulier des matériaux filmogènes à base de PDMS, nous avons réalisé la synthèse et l'étude de deux types de structures de copolymères associant les motifs aromatiques fluorés (6FDA) ou non (PMDA) et des oligosiloxanes ODMS de différentes longueurs au sein de copolyimides. Comme les huiles silicones seules ne peuvent conduire à des matériaux dotés de bonnes propriétés filmogènes, les dianhydrides aromatiques PDMA et 6FDA ont été choisis pour moduler et assurer la consistance mécanique des films de PSI tout en limitant la polarité résultante dans les copolymères finals.

Le travail de synthèse a tout d'abord été structuré autour de la préparation de copolymères segmentés PSI par polymérisation par étape en ayant comme objectif le contrôle de la microstructure et l'obtention de copolymères de masses molaires moyennes suffisamment fortes pour obtenir des matériaux filmogènes. Afin de mettre au point de tels matériaux et de moduler leur structure, quatre monomères oligosiloxanes diamminés ODMS ont été principalement utilisés pour connaître l'effet de la longueur du chaînon siloxane dans le PSI sur ses propriétés thermomécaniques et sur ses performances de perméabilité. Comme contrainte supplémentaire, il faut également noter la nécessité de synthétiser des quantités de matériaux suffisantes pour satisfaire aux études physico-chimiques de sorption et de pervaporation.

Le premier objectif correspondant à l'obtention de fortes masses molaires moyennes en nombre a été atteint par l'ajout des allongeurs de chaîne à base siloxane (MDMS) ou aromatiques (6FpDA, 8FDA) dans le copolymère PSI. Le contrôle de la structure dans le cas des PSI de la série tribloc « T » est réalisé par les proportions et l'ordre d'ajout des réactifs, favorisant la formation de microstructures séquencées. Dans le cas des PSI des séries PMDA « P » et 6FDA « F » avec l'allongeur de chaîne MDMS, l'alternance des monomères des chaînes PSI est moins régulière et conduit à des structures statistiques désordonnées.

En optimisant les conditions de polymérisation, le second objectif correspondant à l'obtention de PSI solubles non réticulés chimiquement a aussi été atteint, ce qui nous a permis de préparer des films directement à partir du PSI et non pas de son correspondant acide polyamide (APA). Ainsi, il a été possible de préparer trois types de structures permettant d'avoir des matériaux de composition évolutive en bloc siloxane : une structure de type copolymère segmenté de microstructure bien définie (P900 et F900), une structure alternée tribloc PI-PDMS (T1-T4) et une dernière structure statistique FD5000 et PD5000.

A partir des caractérisations effectuées, notamment optiques, calorimétriques et mécaniques, la séparation de phases est apparue même dans les PSI de faible taux siloxane. Les PSI préparés montrent des performances mécaniques supérieures à celles des silicones réticulés chimiquement, sans induire de dégradations notoires de leur stabilité thermique qui reste comparable à celle d'un polyimide amorphe.

Le second temps fort du travail effectué correspond à la caractérisation physico-chimique du transport effectué sur la base des études de perméabilité, de diffusivité, de sorption isotherme et de séparation des gaz et des COV à partir des flux gazeux ou liquide. Il a requis l'obtention préalable de films stables chimiquement dans les milieux d'étude.

Sur le plan de la perméation des gaz, les PSI étudiés, contenant de 70% de motifs diméthylsiloxane, ont effectivement été caractérisés par une perméabilité supérieure à celle du PDMS généralement citée dans la littérature; de plus la méthode du time-lag a permis de déterminer les coefficients de sorption et de diffusion, respectivement, et de montrer leur constance dans le domaine de pression de 2bars. La constance des coefficients de diffusion dans le cas des gaz condensables est supérieure à celle des gaz permanents.

Il a été montré dans la partie d'étude consacrée à la perméation gazeuse que non seulement le taux global du motif siloxane dans les PSI est déterminant dans le phénomène

de transport des gaz à travers le matériau, mais aussi la taille du chaînon siloxane incorporé dans le PSI.

Bien que les sélectivités "gaz permanent/gaz permanent" soient inférieures à celles des polyimides connus pour leur application dans ce domaine, les grandes perméabilités de ces matériaux offre une possibilité de les utiliser dans des étages de concentration préliminaires dans un procédé de séparation des gaz. Par ailleurs, dans le cas de la séparation "gaz condensable/gaz permanent" et en particulier pour le mélange propane/hydrogène, à notre connaissance, ces matériaux montrent des sélectivités réelles supérieures à tous les matériaux connus.

Vis à vis du dichlorométhane et du toluène, les mesures de sorption montrent que ces solvants possèdent beaucoup plus d'affinités pour les PSI que pour l'azote. Cela se traduit par une sorption bien plus importante. De façon satisfaisante, les coefficients de sorption déterminés sont identiques pour les deux types de méthodes utilisées correspondant aux appareillages du time-lag et de la microbalance de sorption. L'isotherme de sorption de type concave peut être très bien corrélée par le modèle classique de Flory-Huggins et en particulier le modèle mécanistique ENSIC. Les valeurs de fraction volumique de solvant dans le polymère montrent que le solvant est sorbé de manière importante dans le polymère.

La mesure des coefficients de perméabilité obtenue par perméation de vapeur en régime stationnaire donne en revanche des résultats supérieurs à ceux obtenus par la méthode du time-lag dans le cas des PSI T2 et T1. Cet écart est très probablement lié aux conditions expérimentales différentes imposées par le régime transitoire de cette seconde méthode : une pression en aval non nulle et une présence possible des gaz inertes difficiles à éliminer complètement dans le compartiment amont. Les PSI présentent des coefficients de diffusion constant en fonction de l'activité du solvant pour les PSI testés.

Conséquemment, les coefficients de perméabilité calculés sont aussi plus élevés en perméation de vapeur (e.g. pour T4 et une activité de vapeur de 0,3 :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 40 000 Barrer, toluène : 240 000 Barrer). Mais de façon claire, ces mesures indiquent que la perméabilité du dichlorométhane et du toluène sont beaucoup plus élevées que celle de l'azote (400 Barrer) dans les PSI. Les sélectivités idéales du mélange dichlorométhane/azote et toluène/azote sont donc très fortes, 400 et 600 respectivement comme attendues.

Vis-à-vis de la séparation des COV à partir des flux liquides par pervaporation, l'étude des propriétés de transport sélectif a été effectuée par caractérisation de l'étape de sorption réalisée à partir des isothermes obtenues avec les corps purs en phase vapeur ou leurs mélanges en phase liquide. L'analyse des résultats a montré pour tous les matériaux préparés une très forte affinité pour les COV (éthanol, phénol) et une faible affinité à l'égard de l'eau, conséquence directe de la nature hydrophobe des PSI.

Par ailleurs, comparé aux PDMS, la microstructure des matériaux PSI, correspondant à la variation du taux de PDMS et à la modification de la nature de l'anhydride dans les structures, a permis de mettre en lumière le rôle bénéfique de l'introduction de la jonction imide tant du point de vue quantitatif sur le niveau de sorption d'alcool que du point de vue qualitatif sur la sélectivité des matériaux.

L'analyse de ces résultats expérimentaux se trouve par ailleurs confortée par l'étude théorique des modèles de sorption corrélatifs testés. En effet, les cadres théoriques comme le modèle classique de Flory-Huggins, sont inaptes à rendre correctement compte des résultats enregistrés dans le cas des composés polaires eau éthanol. Seul, le modèle ENSIC qui suppose la possibilité d'interactions physico-chimiques particulières entre molécules de sorbant a permis un ajustement correct de nos données concernant le mélange modèle EtOH-eau.

Enfin l'étude du transport pervaporatif a, à la fois, confirmé les observations et interprétations faites au niveau de la sorption, mais aussi, permis de mettre en lumière le rôle du phénomène de diffusion qui semble lié essentiellement au volume moléculaire des espèces diffusantes, à leur polarité et aux caractéristiques du réseau macromoléculaire.

D'un point de vue fondamental, la comparaison des propriétés de transport des films de type copolymères alternés et statistiques fait ressortir que l'utilisation de films de structures statistiques est intéressante car elle permet d'obtenir des flux de perméation plus élevés. Par ailleurs et contrairement à la perméation gazeuse, le rôle hydrophobe des groupements fluorés est très visible dans le cas de la séparation des composés organiques à partir des mélanges liquides.

Comparativement aux résultats connus, les matériaux synthétisés apparaissent comme étant des candidats prometteurs pour l'élaboration de nouvelles membranes très performantes pour la séparation alcool-eau et phénol eau. A notre connaissance, les performances de ces films sont en effet meilleures que celles des matériaux polymères PDMS ou polyuréthanes.

En terme de perspectives, il faudrait d'abord envisager de mettre à profit les propriétés mécaniques et filmogènes des polymères pour créer des membranes composites de couche active très fine et des fibres creuses pour des applications en perméation gazeuse. En second lieu, les sélectivités idéales intéressantes notées pour les gaz devraient confirmées pour des mélanges binaires et les études étendues à d'autres mélanges susceptibles de sélectivité inverse.

Dans le cas de la séparation de mélanges liquides par pervaporation, l'amélioration de la résistance mécanique des films par une réticulation supplémentaire serait nécessaire si ces matériaux devaient être utilisés pour la séparation eau-phénol. Enfin il serait intéressant de tester les performances de ces matériaux vis-à-vis d'un autre type de mélanges difficiles à fractionner comme les mélanges aromatique / alcane; compte tenu des affinités physico-chimiques mises en évidence dans ce travail ; en effet la sélectivité de pervaporation pour des structures aromatiques polarisables ou non devrait être très grande comme le montrent les tests de perméation de vapeur de toluène.

## APPENDICE A

### DEVELOPPEMENT THEORIQUE METHODES DE MESURE DE LA DIFFUSION

#### Méthode du temps-retard

Le concept théorique du Time-lag a été étudié par Crank et Barrer [Crank J. 1975; Barrer R.M. 1984]. L'étude du régime transitoire est permise grâce à la seconde loi de Fick avec un coefficient de diffusion constant :

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1)$$

La variation de la pression aval est la réponse du système à un échelon de pression. Les conditions aux limites correspondantes, en considérant que la face aval correspond à l'abscisse  $x = 0$ , sont les suivantes :

$$\begin{cases} t = 0, C(0,0) = 0 \\ t = \infty, C(0,\infty) = C_0 \\ t > 0, C(L,t) = C_0 \end{cases} \quad (2)$$

Avec  $C_0$  : la concentration à l'interface amont de la membrane en équilibre avec la vapeur ( $\text{mol.m}^{-3}$ )

$L$  : l'épaisseur de membrane (m)

Le flux de sortie à l'interface aval s'exprime grâce à la première loi de Fick :

$$J_s = -D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (3)$$

Le bilan de matière sur le compartiment aval donne :

$$-D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{dP_2}{dt} \cdot \frac{V_{\text{aval}}}{RT} \quad (4)$$

Avec  $P_2$  : la pression du compartiment aval (Pa)

$V_{\text{aval}}$  : le volume du compartiment aval ( $\text{m}^3$ )

$T$  : la température de la cellule (K)

$R$  : la constante des gaz parfaits ( $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ )

La transposition de ce système dans l'espace de Laplace donne :

$$\begin{cases} D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = sC \\ J_s = -D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} \\ J_s = sP_2 \cdot \frac{V_{\text{aval}}}{RT} \end{cases} \quad (5)$$

La résolution de ce système donne une solution de la forme :

$$C = \frac{C_0}{s} \frac{\text{sh}\left(x\sqrt{s/D}\right)}{\text{sh}\left(L\sqrt{s/D}\right)} \quad (6)$$

D'où :

$$J_s = D \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{C_0}{\sqrt{s/D} \text{sh}\left(L\sqrt{s/D}\right)}$$

et :

$$J_\infty = \lim_{s \rightarrow \infty} J_s = \frac{C_0 D}{L}$$

La valeur du temps retard est obtenue par l'expression suivante [Siegel R.A. 1986] :

$$\theta = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{1}{s} \left( 1 - \frac{sJ_s}{J_\infty} \right) \quad (7)$$

Avec :

$$\frac{sJ_s}{J_\infty} = \frac{L\sqrt{s/D}}{\text{sh}\left(L\sqrt{s/D}\right)}$$

et donc le temps retard vaut :

$$\theta = \frac{L^2}{6D} \quad (8)$$

Avec  $D$  : coefficient de diffusion dans la membrane ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$L$  : épaisseur de la membrane (m)

L'expression de la pression aval dans l'espace laplacien est la suivante :

$$P_2 = \frac{RTC_0}{V_{\text{aval}}} \cdot \frac{C_0}{\sqrt{s/D} \text{sh}\left(\sqrt{s/D}L\right)} \quad (9)$$

La transposition de l'espace de Laplace à l'espace normal donne une série qui est approximée au premier ordre :

$$P_2 = \frac{ART \cdot DC_0}{LV_{\text{aval}}} \cdot \left( t - \frac{L^2}{6D} \right) \quad (10)$$

Cette expression correspond au régime permanent observé lors de la remontée en pression qui se traduit par une relation linéaire de pente  $\alpha$  et d'ordonnée à l'origine  $\beta$  telles que :

$$\alpha = \frac{ART \cdot DC_0}{LV_{\text{aval}}} \quad \text{et} \quad \beta = -\frac{ARTL \cdot C_0}{6V_{\text{aval}}}$$

Dans l'expression ainsi obtenue, l'ordonnée à l'origine ne va dépendre que des critères de fonctionnement et de la concentration  $C_0$ . La valeur de la concentration pouvant être reliée

à la fraction volumique en solvant dans le polymère, les valeurs de l'ordonnée à l'origine pour différentes activités permettent donc de tracer une isotherme de sorption du solvant dans le polymère suivant la relation :

$$\phi = C_0 V_{\text{liq}}^{\text{mol}} = -\frac{\delta V_{\text{aval}} \cdot \beta \cdot V_{\text{liq}}^{\text{mol}}}{ARTL} \quad (11)$$

L'expression de la pente permet quant à elle d'exprimer la perméabilité :

$$\wp = DS = \frac{DC_0}{P_0} = \frac{LV_{\text{aval}}}{ART \cdot P_0} \cdot \alpha \quad (12)$$

et le coefficient de diffusion :

$$D = \frac{L^2}{6\theta} \quad (13)$$

Avec  $D$  : coefficient de diffusion dans la membrane ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$C_0$  : concentration du côté amont à l'équilibre avec  $P_0$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$P_0$  : pression en amont (Pa)

$L$  : épaisseur de la membrane (m)

$V_{\text{aval}}$  : volume du compartiment aval ( $\text{m}^3$ )

$A$  : surface de la membrane ( $\text{m}^2$ )

$R$  : constante des gaz parfaits ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$T$  : température de la cellule (K)

$\alpha$  : pente de la droite du régime quasi-permanent ( $\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$\beta$  : ordonnée à l'origine de la droite du régime quasi-permanent (Pa)

$\theta$  : le time-lag ou temps-retard (s)

$V_{\text{liq}}^{\text{mol}}$  : volume molaire du solvant à l'état liquide ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

## APPENDICE B

## SPECTRE FTIR DES DIFFERENTS PSI PREPARES.

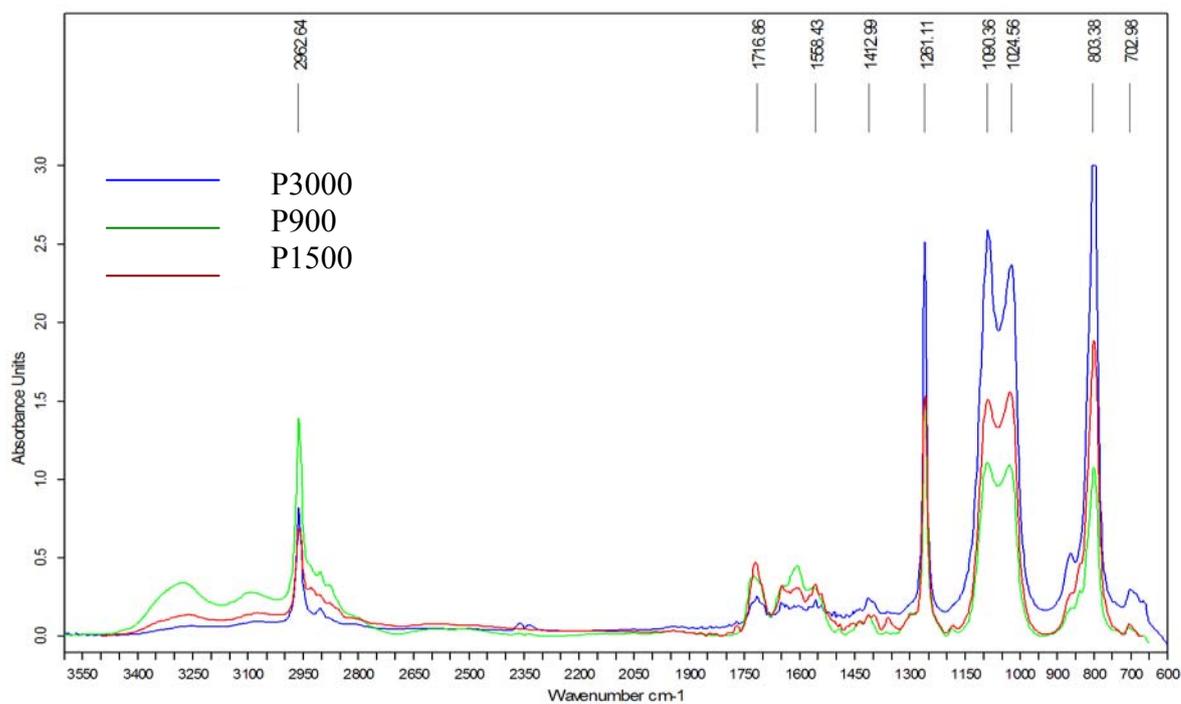


Figure 1 Spectres FTIR des échantillons APA de la série P

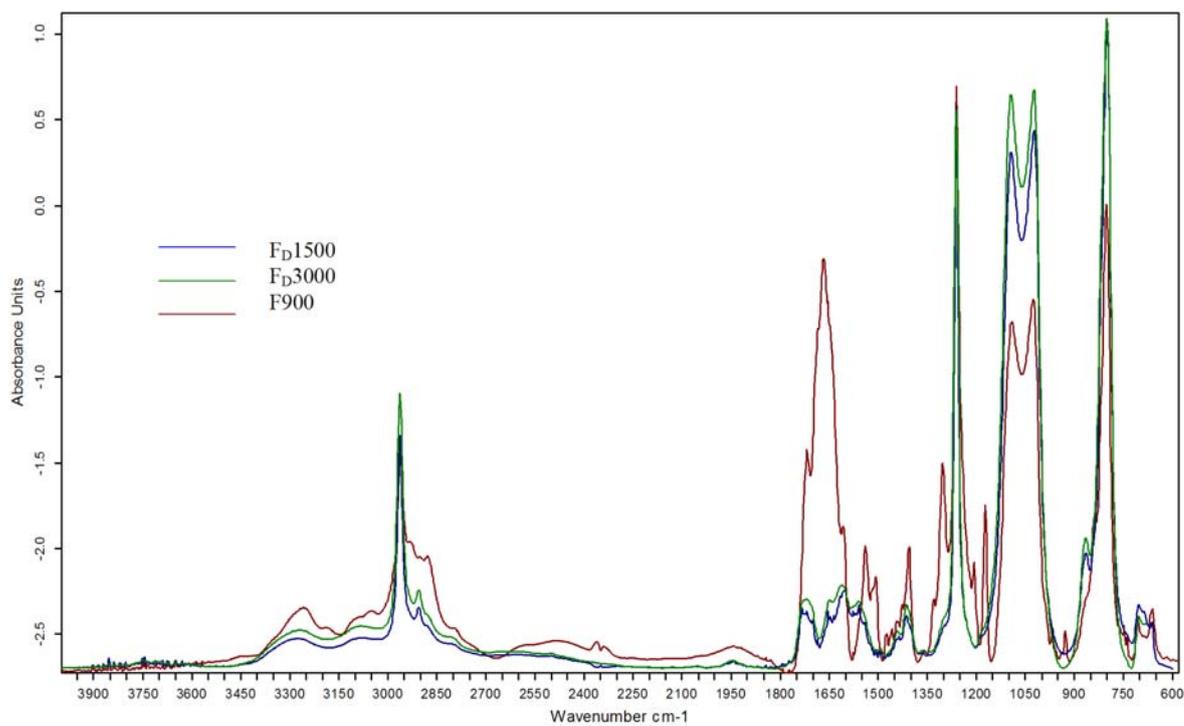


Figure 2 Spectres FTIR des échantillons APA de la série F

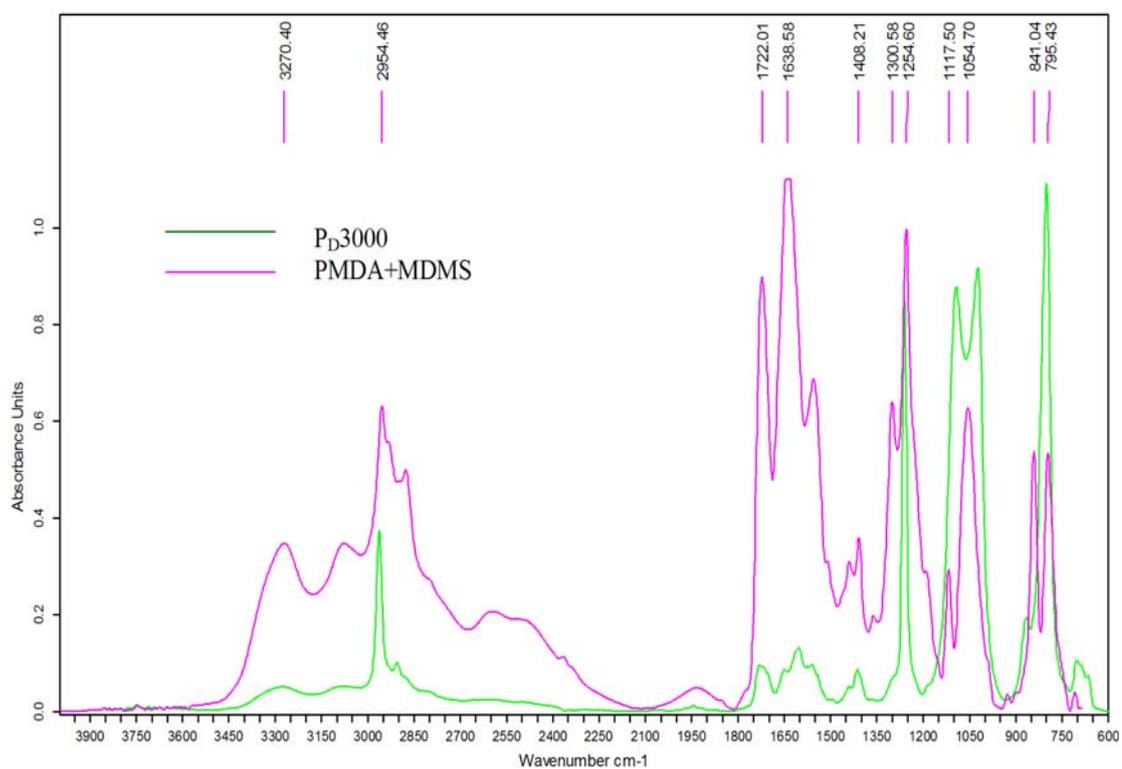


Figure 3 Spectre FTIR de l'APA de PD3000 et de PMDA+MDMS

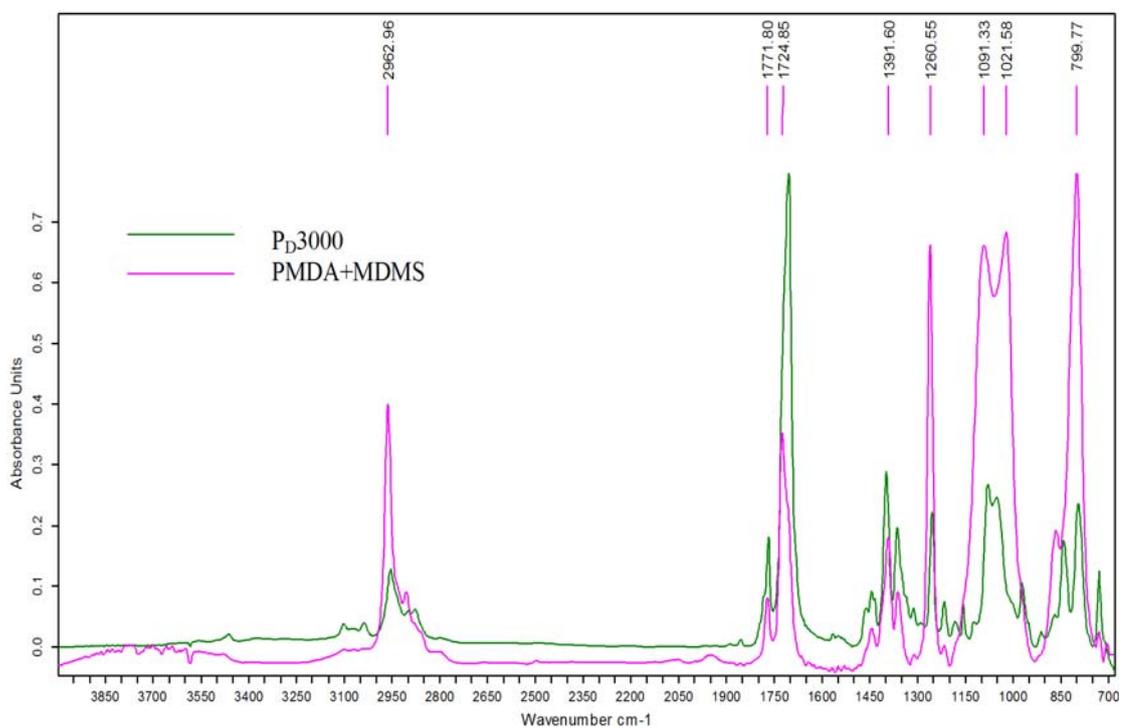


Figure 4 Spectre FTIR de PSI de PD3000 et celui à base de PMDA+MDMS

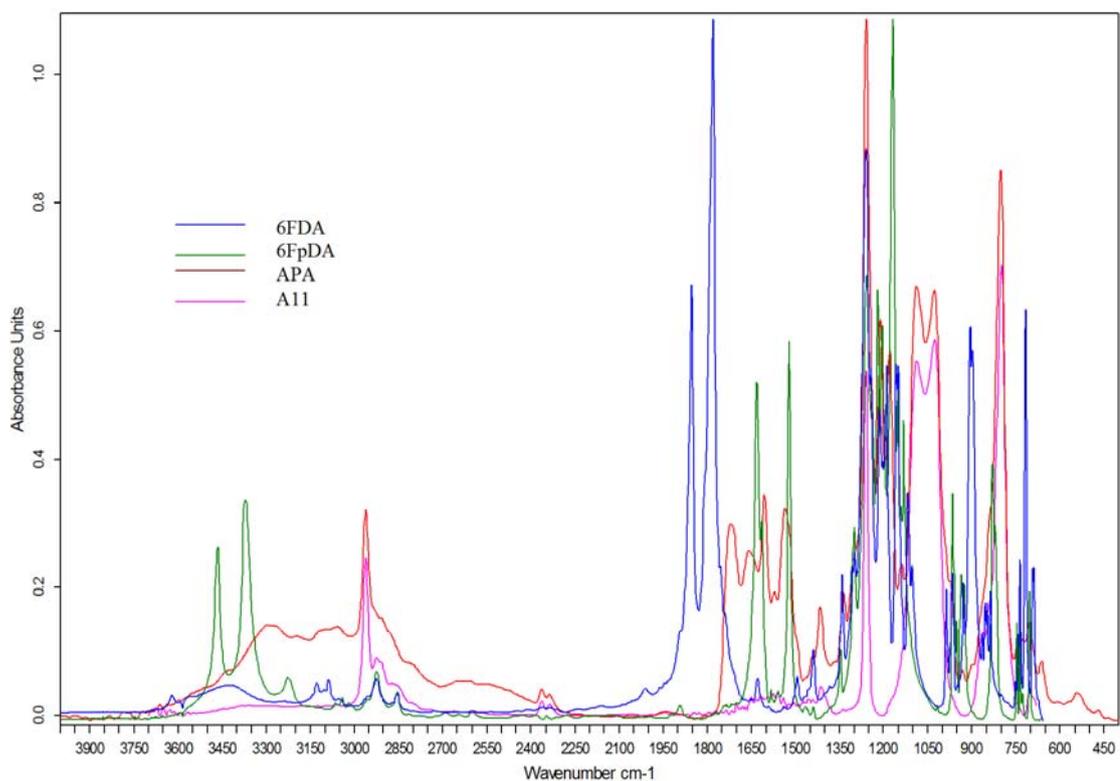


Figure 5 Spectre FTIR des réactifs et de l'APA de l'échantillons T1

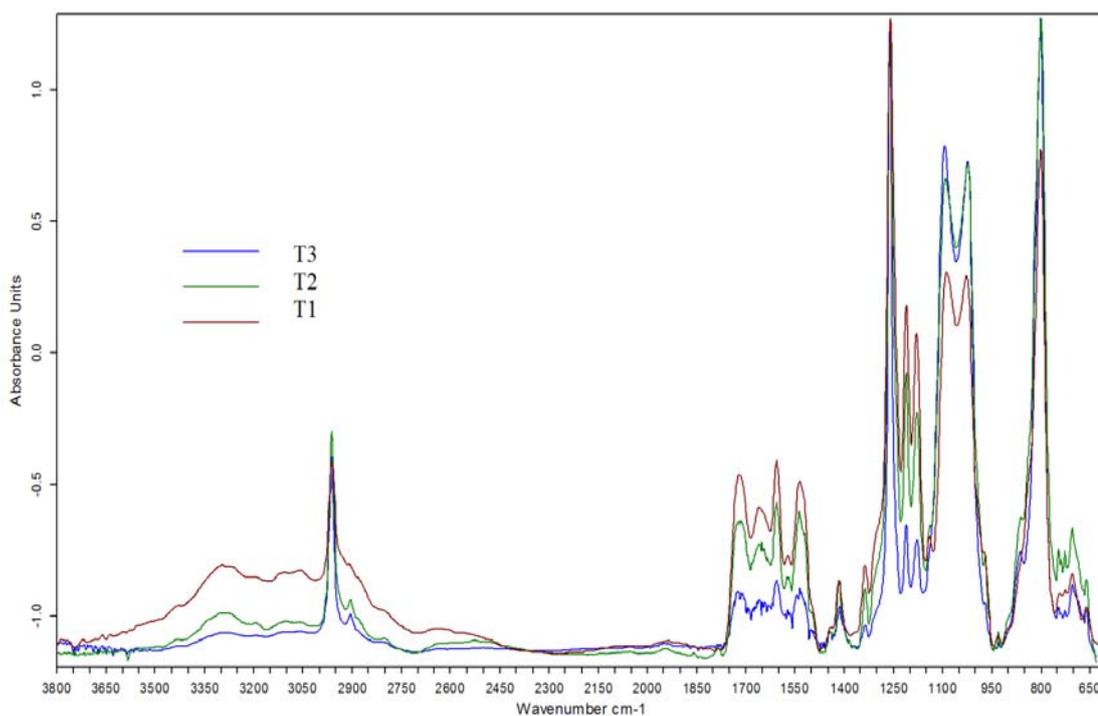


Figure 6 Spectre FTIR de l'APA correspondant aux PSI de T1 à T3

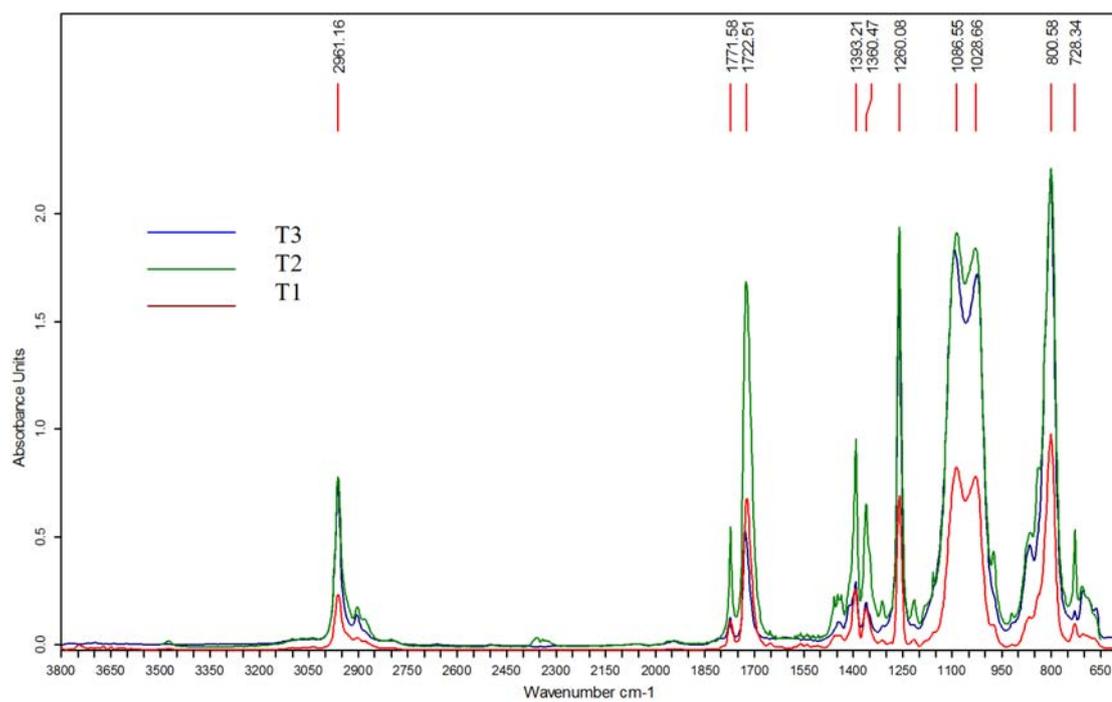


Figure 7 Spectre FTIR des PSI de T1 à T3

## APPENDICE C

### SPECTRES RMN DES PSI

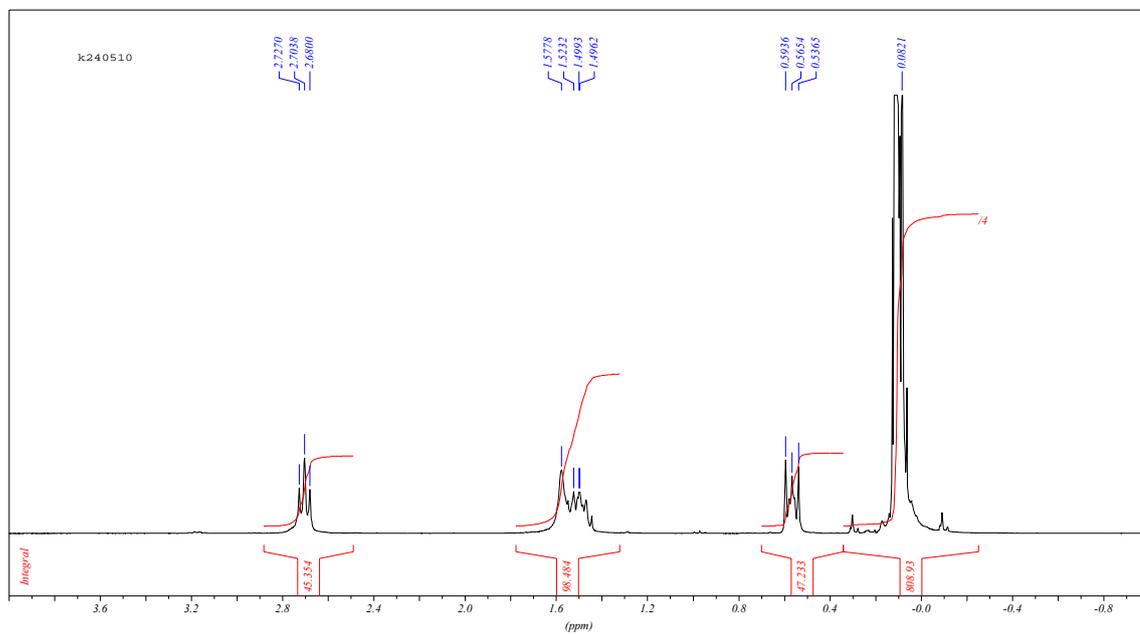


Figure 1 Spectre RMN du proton de l'ODMS A11

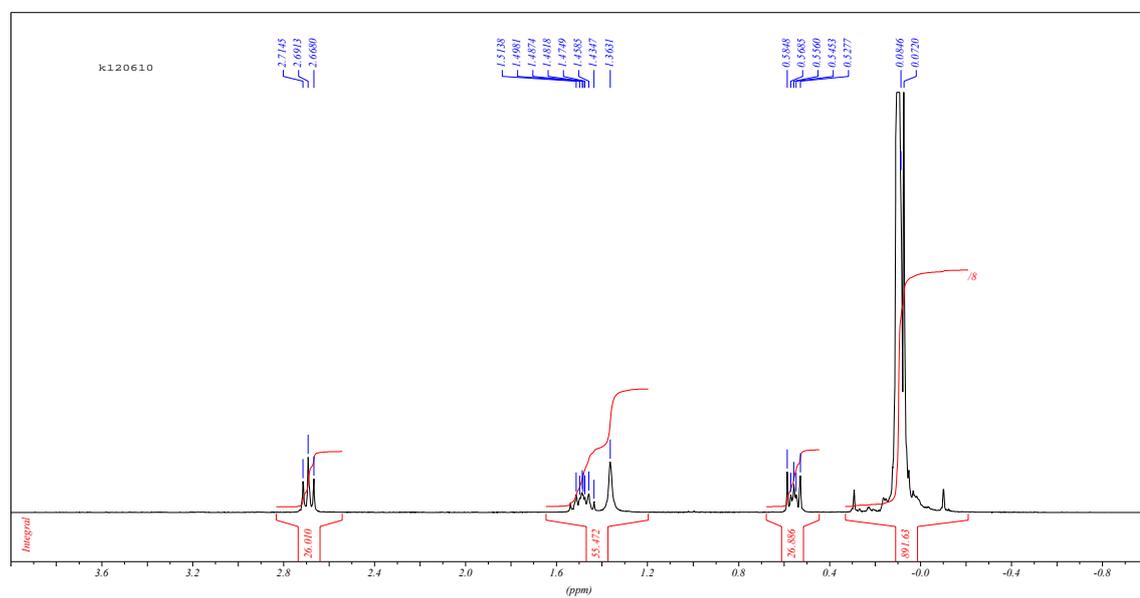


Figure 2 Spectre RMN du proton de l'ODMS A12

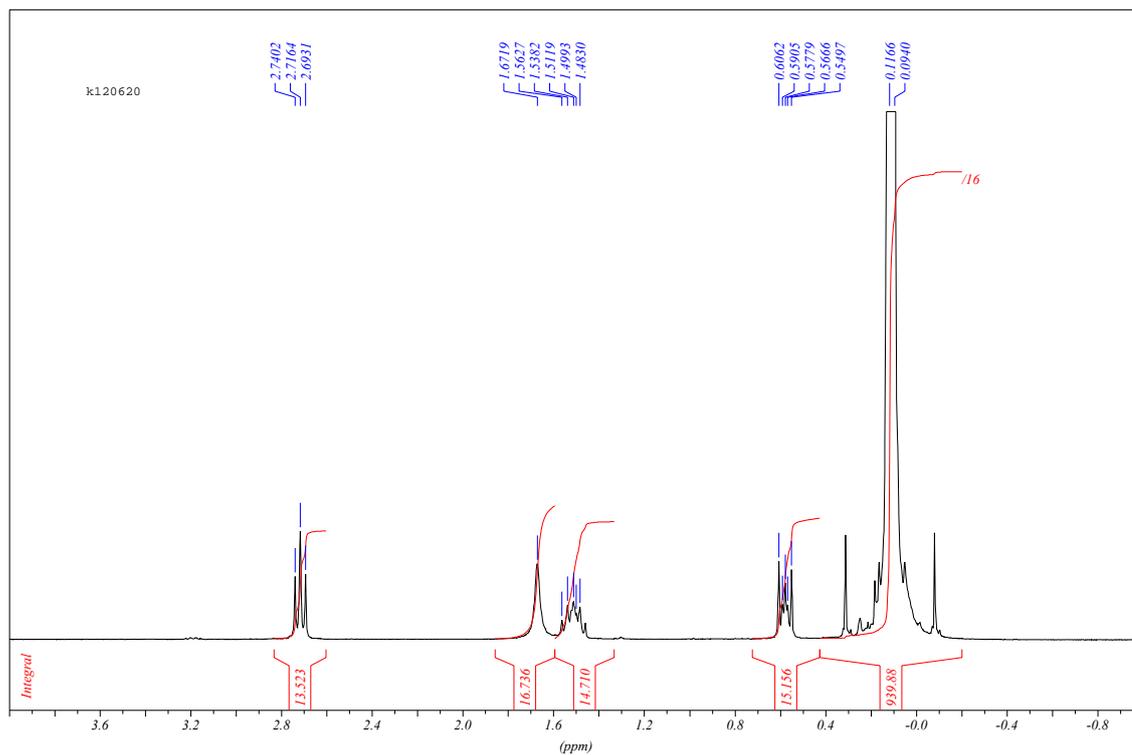
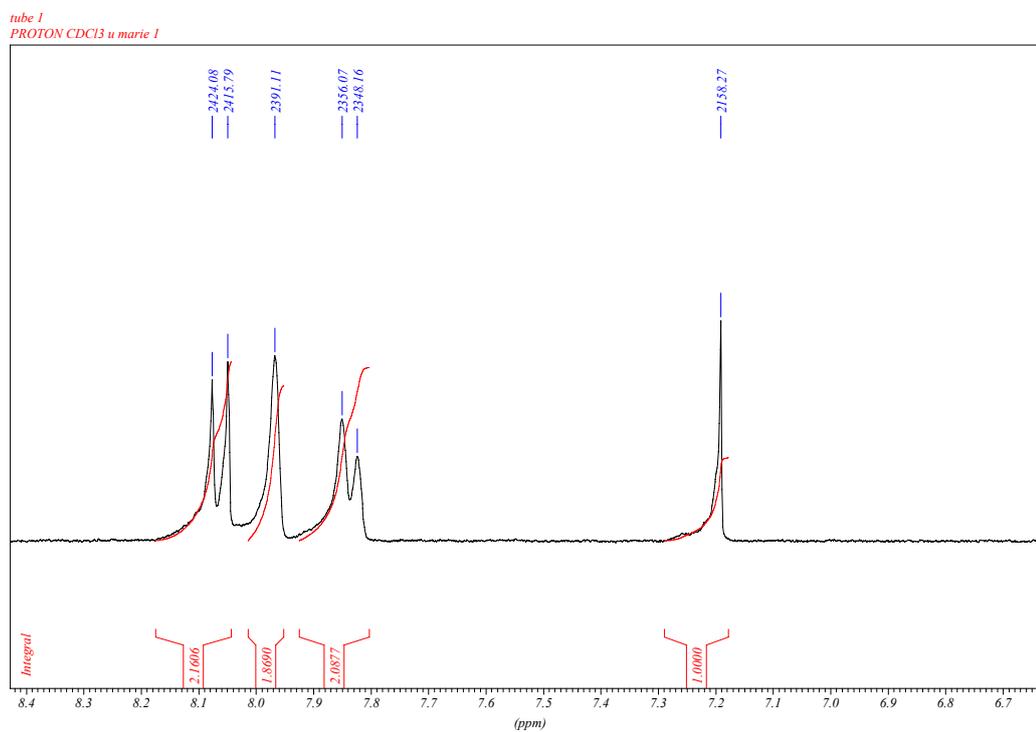
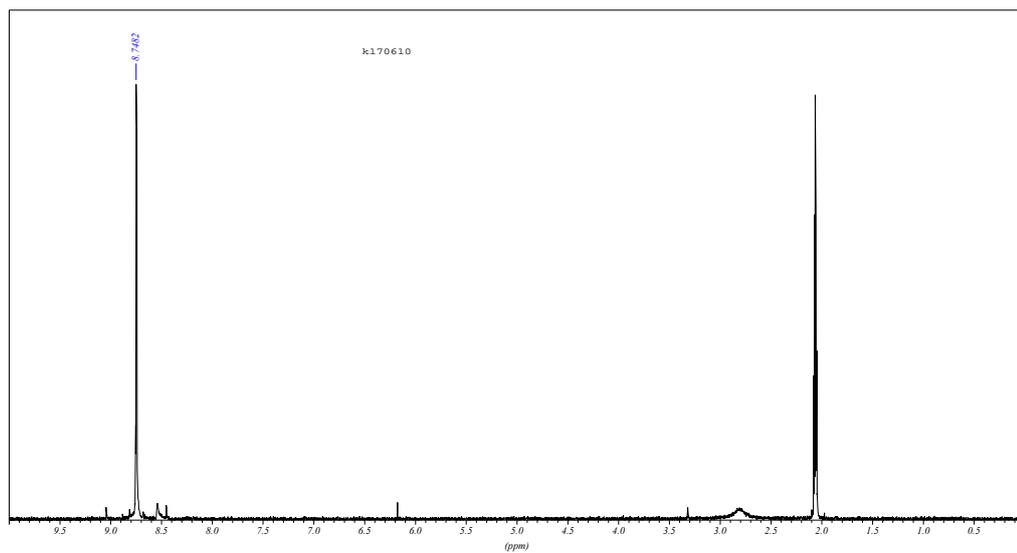
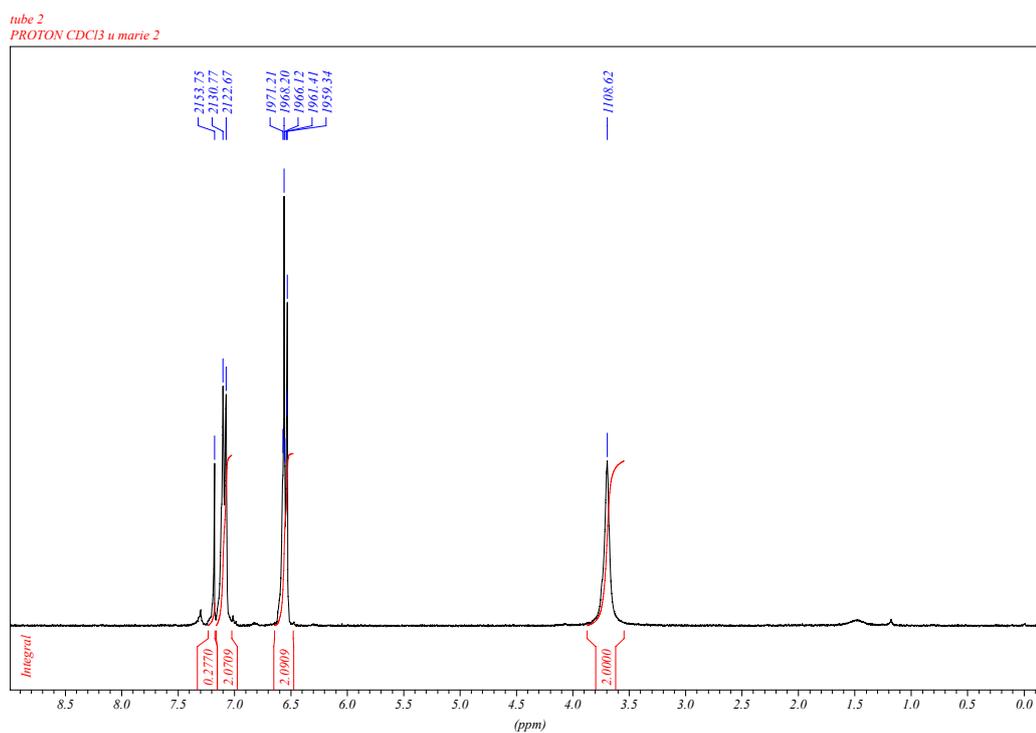


Figure 3 Spectre RMN du proton de l'ODMS A15

Figure 4 Spectre RMN  $^1\text{H}$  du réactif 6FDA

Figure 5 Spectre RMN <sup>1</sup>H du réactif PMDAFigure 6 Spectre RMN <sup>1</sup>H du réactif 6FDA

tube 3  
PROTON CDCl3 u marie 3

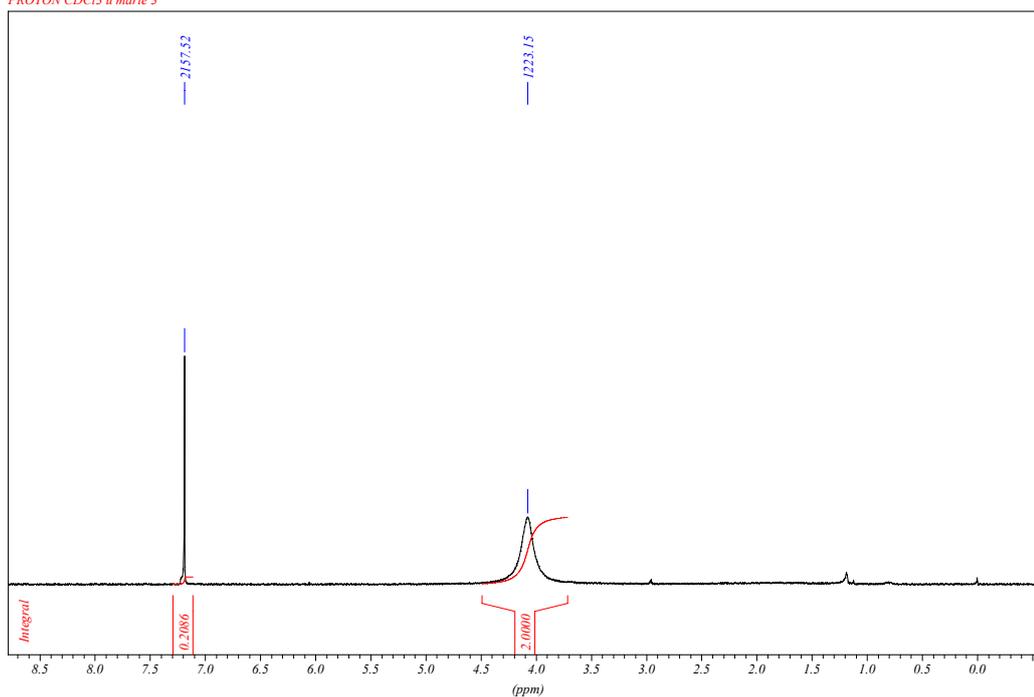


Figure 7 Spectre RMN  $^1\text{H}$  du réactif 8FDA H

PROTON128 Acetone u vicherat 3

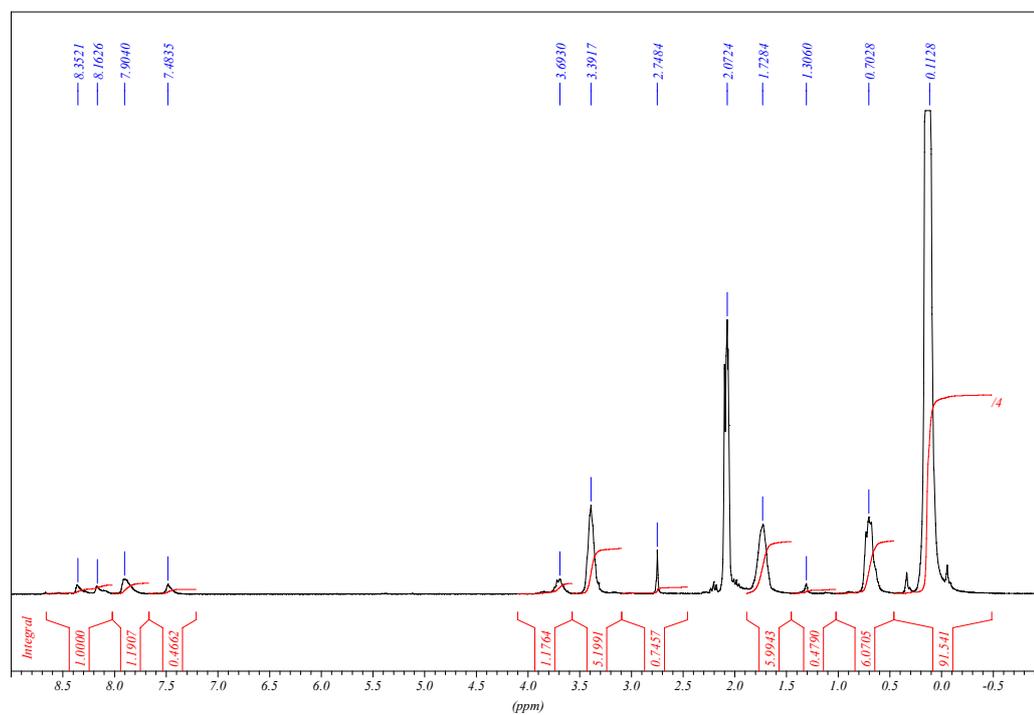


Figure 8 Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'APA correspondant à P900 H

PROTON Acetone u vicherat 1

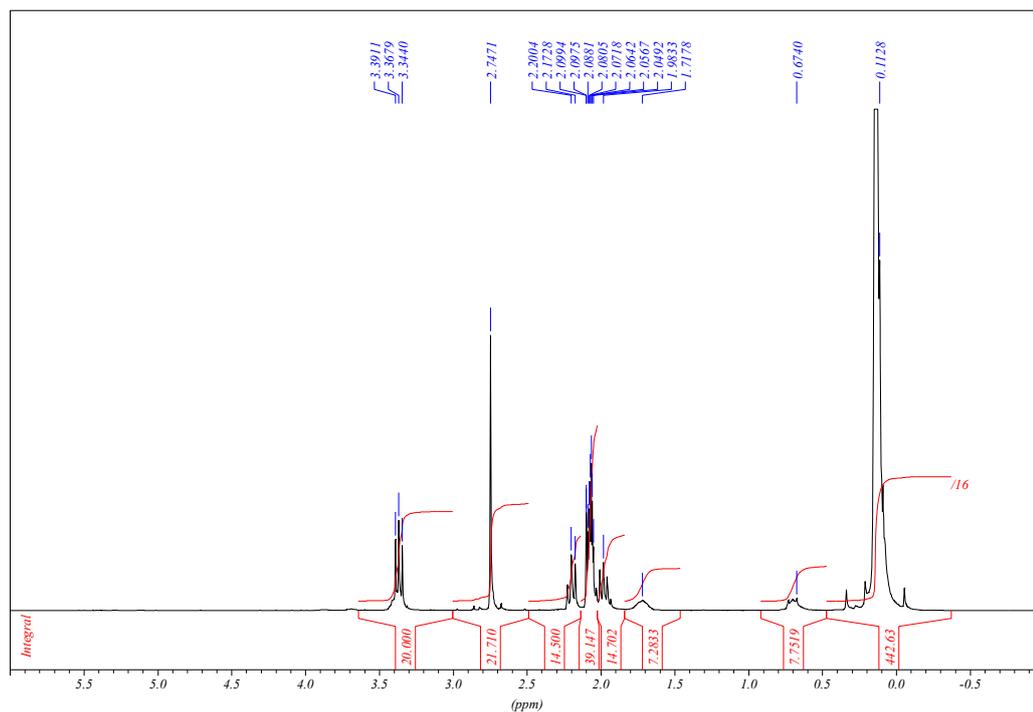


Figure 9 Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'APA correspondant à P1500 H

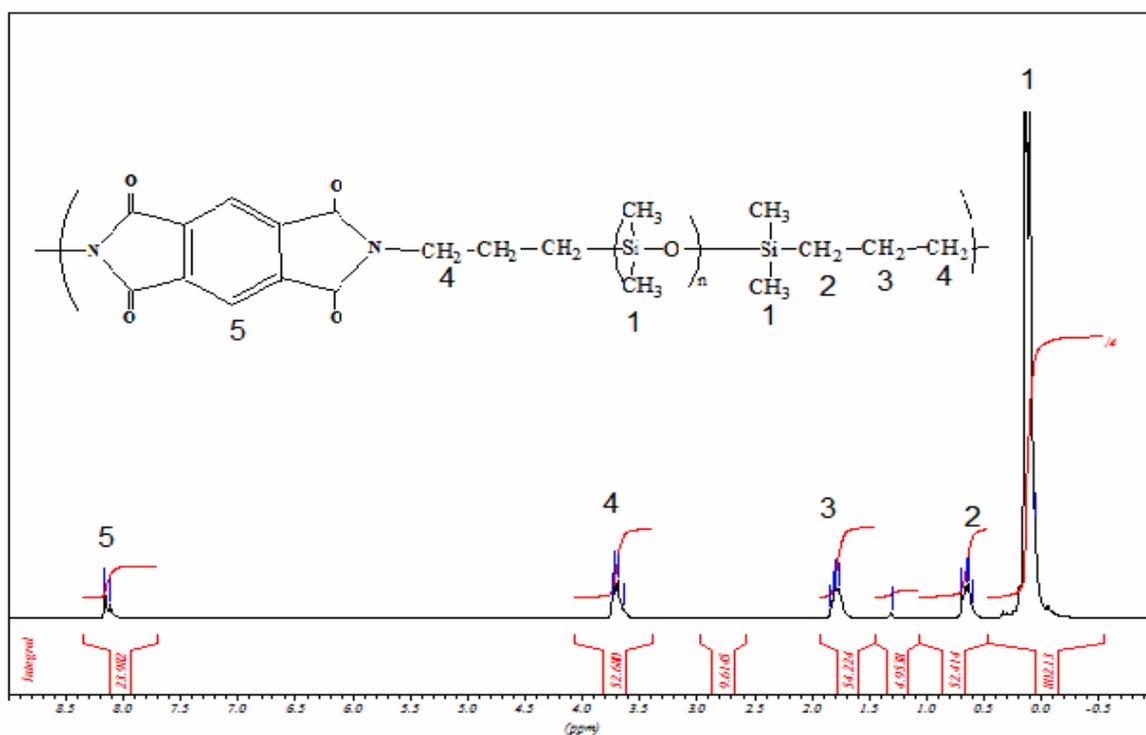


Figure 10 Spectre RMN  $^1\text{H}$  du PSI P900

PROTON Acetone u vicherat 2

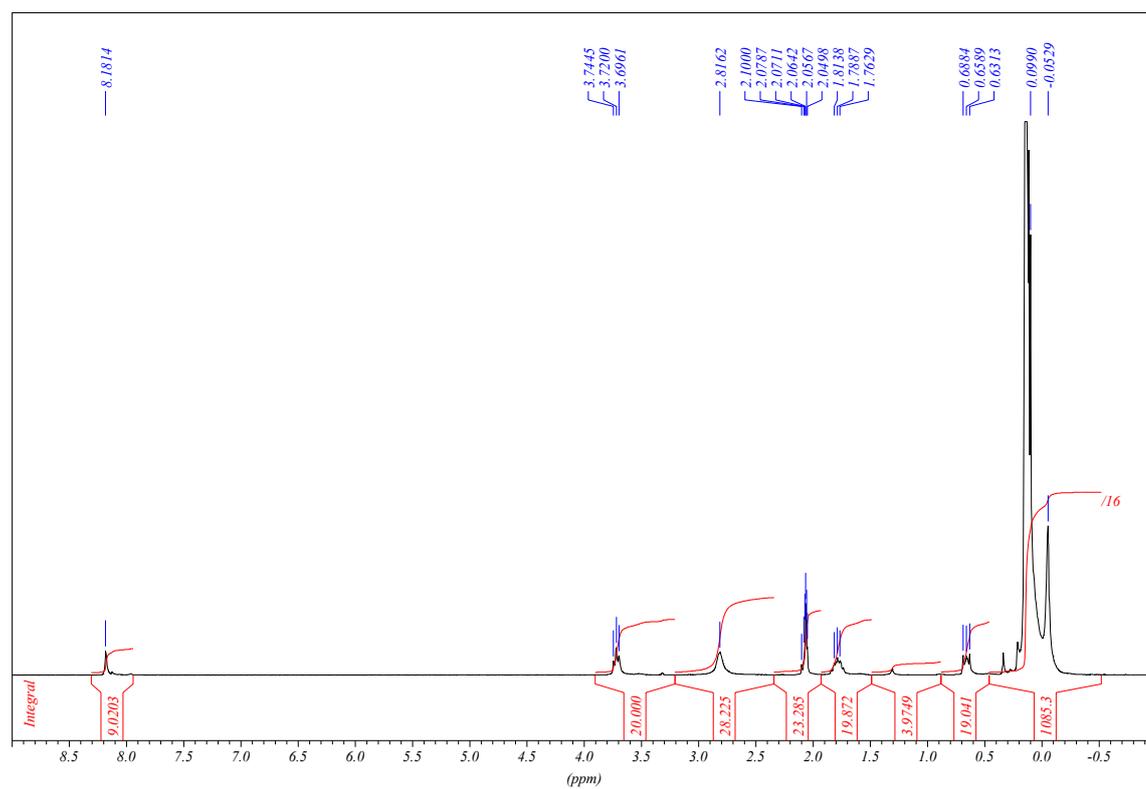


Figure 11 Spectre RMN  $^1\text{H}$  du PSI P1500

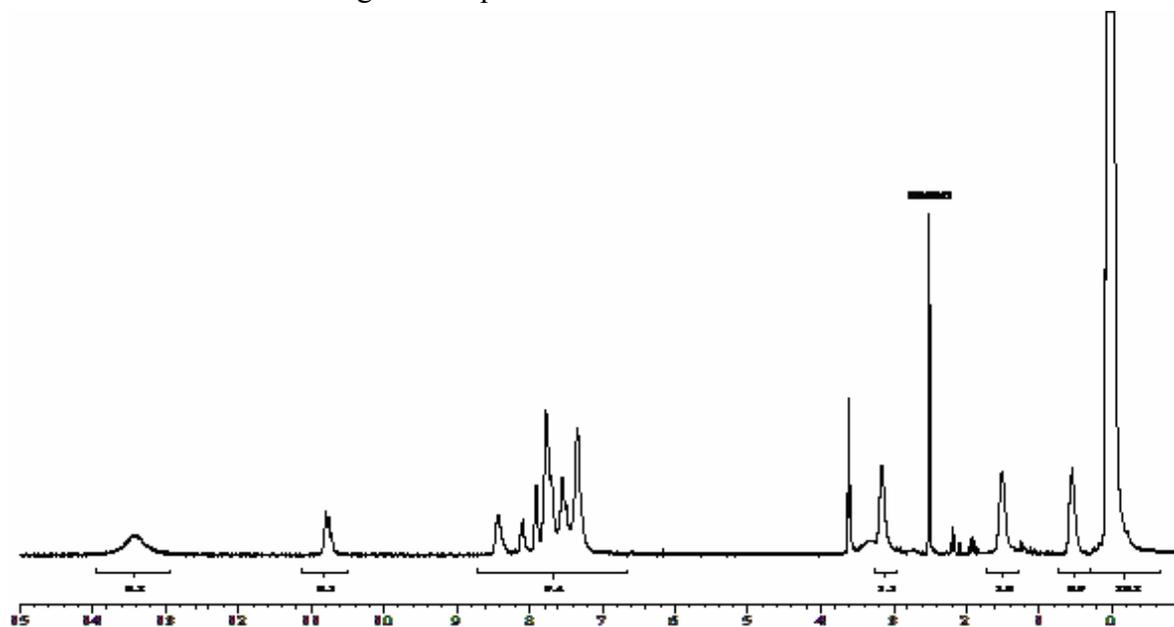
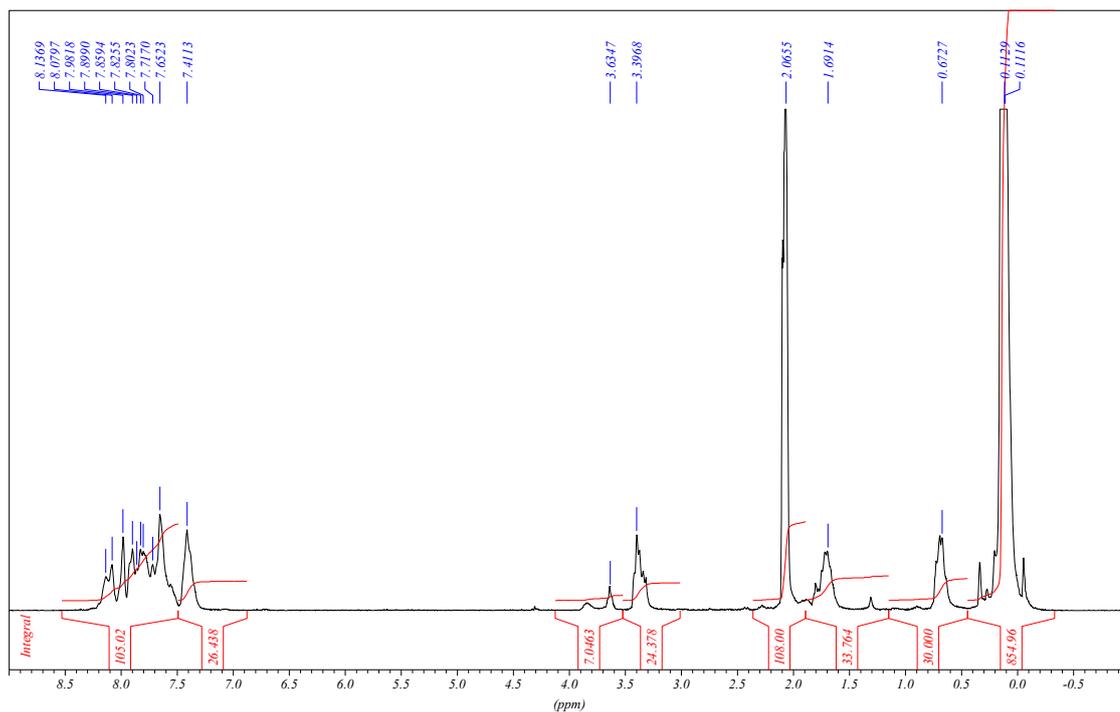
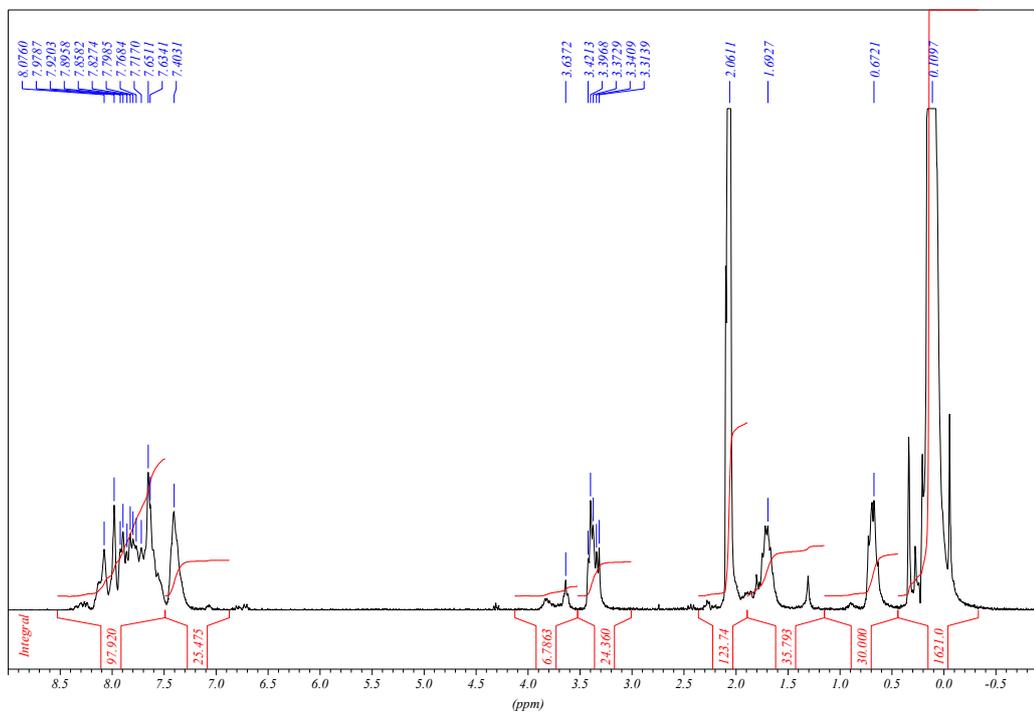


Figure 12 Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'APA correspondant au PSI T1 dans le DMSO

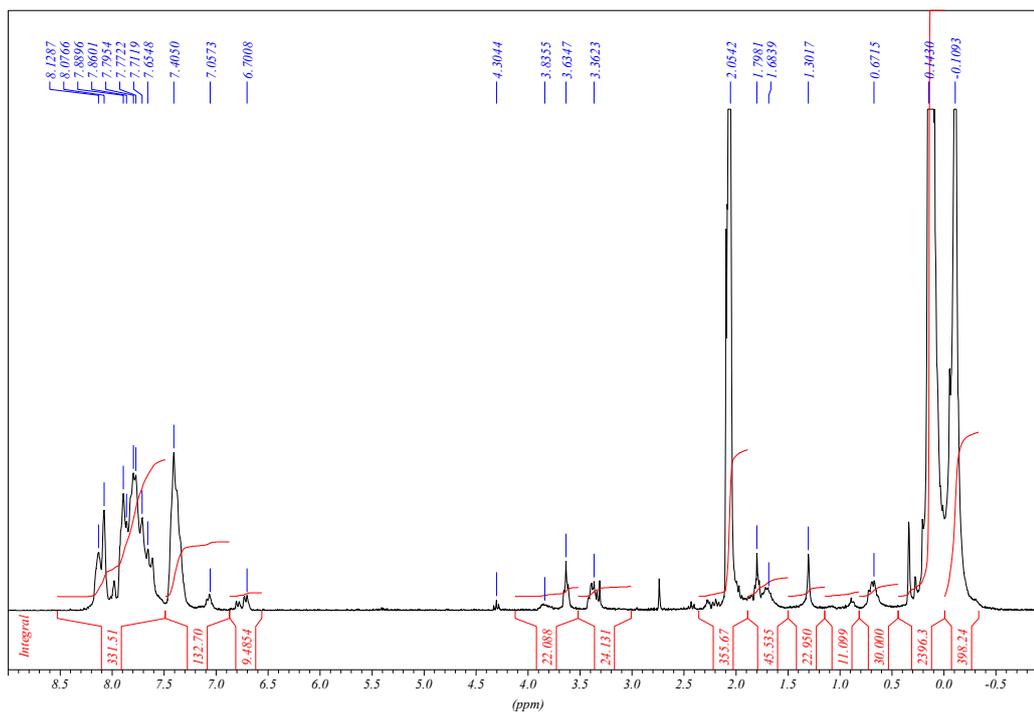
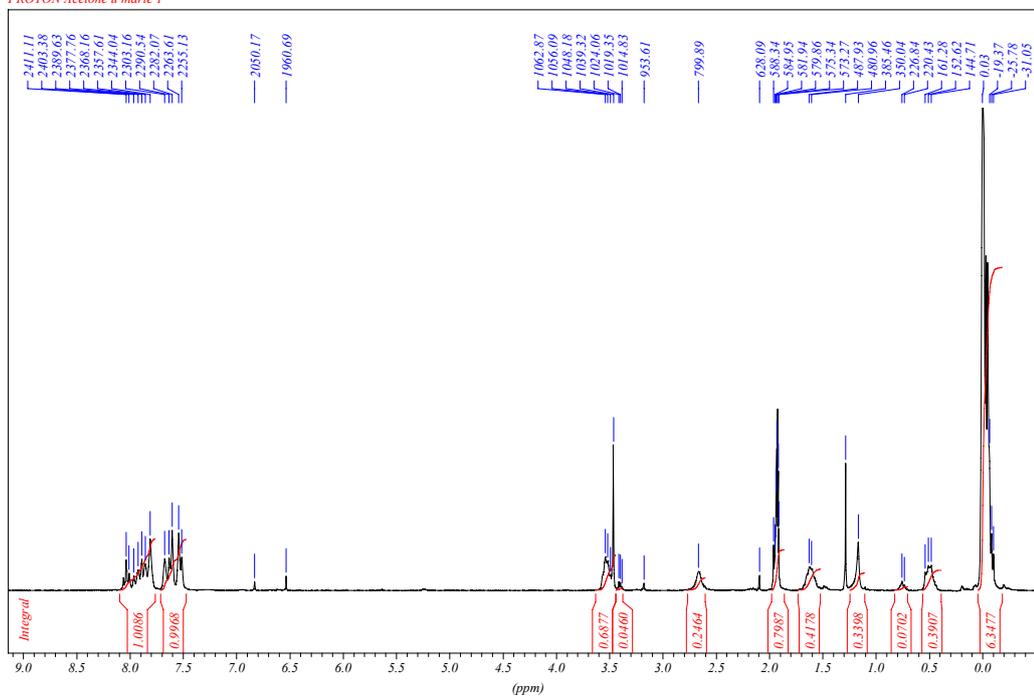
krea3009 10.A12 PROTON CDCl3 u vicherat 5

Figure 13 Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'APA correspondant au PSI T2 dans l'acétone.

krea3009 30.A15 PROTON CDCl3 u vicherat 7

Figure 14 Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'APA correspondant au PSI T3 dans l'acétone.

krea3009 40 A21 PROTON CDCl3 u vicherat 8

Figure 15 Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'APA correspondant au PSI T4 dans l'acétone.tube 1  
PROTON Acetone u marie 1Figure 16 Spectre RMN  $^1\text{H}$  du PSI T1 dans l'acétone.

tube 2  
PROTON Acetone u marie 2

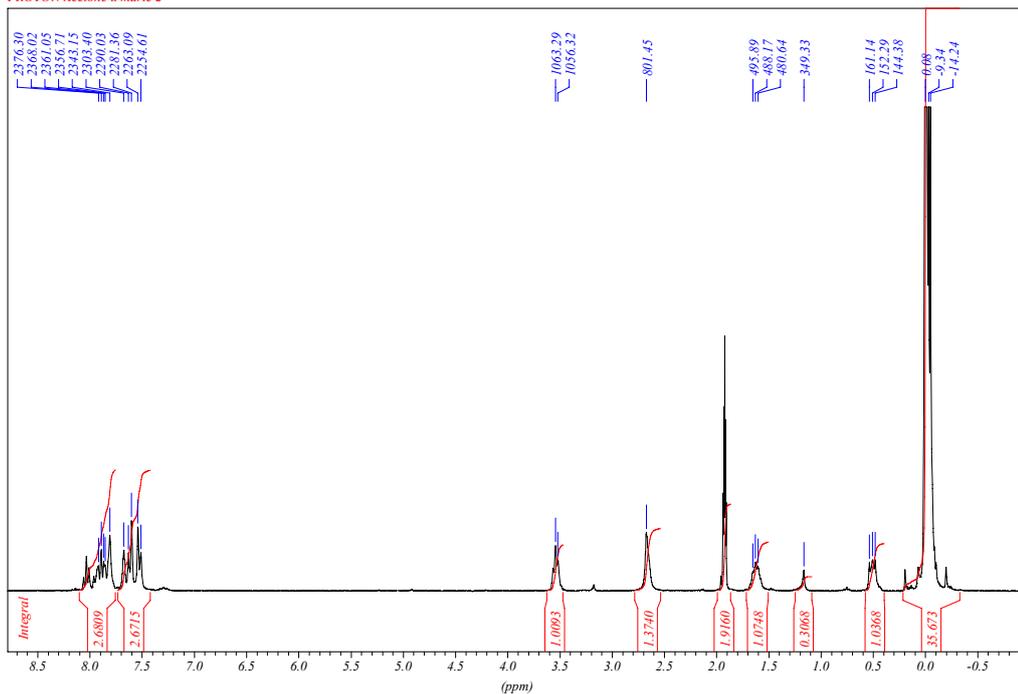


Figure 17 Spectre RMN  $^1\text{H}$  du PSI T2 dans l'acétone.

tube 3  
PROTON Acetone u marie 3

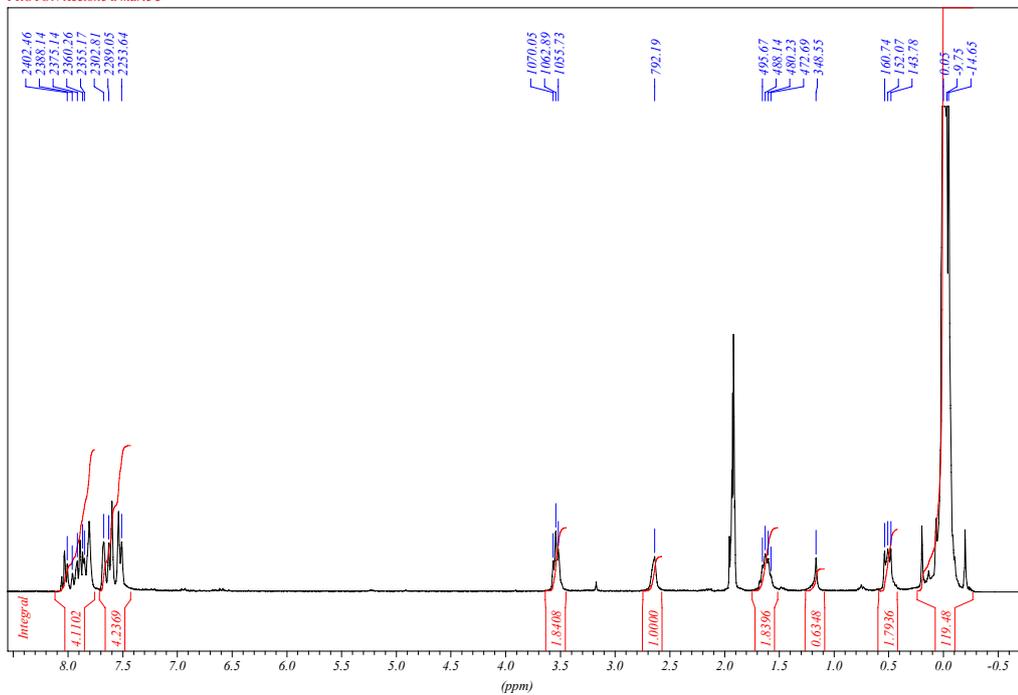


Figure 18 Spectre RMN  $^1\text{H}$  du PSI T3 dans l'acétone.

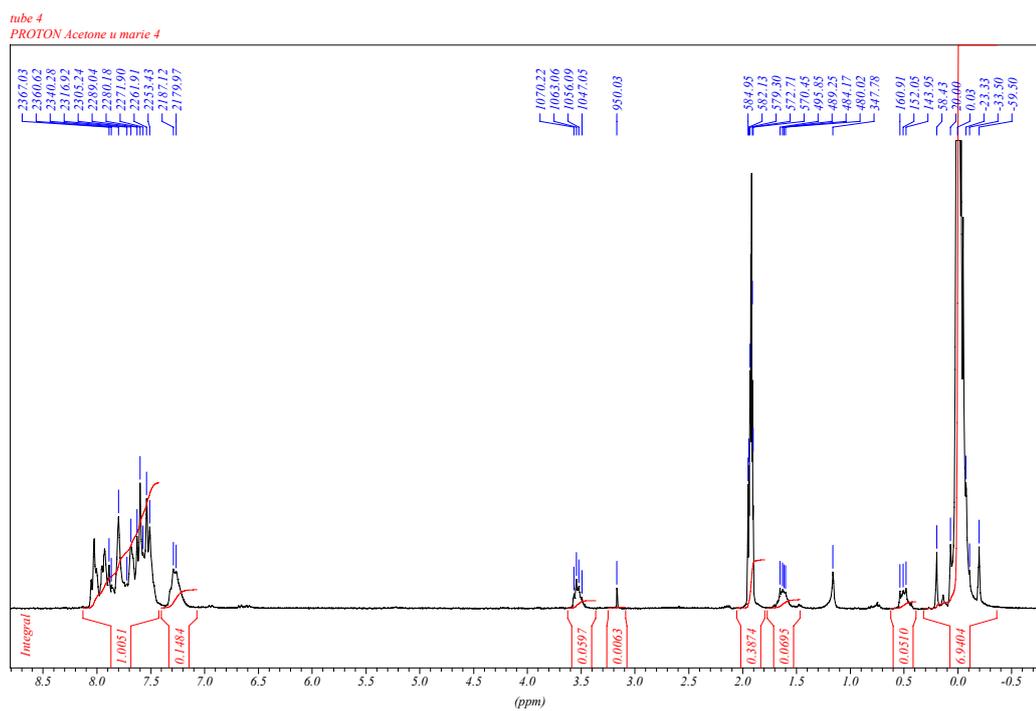


Figure 19 Spectre RMN  $^1\text{H}$  du PSI T4 dans l'acétone.

**APPENDICE D**  
**LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS**

$\overline{M}_n$	Masse molaire en nombre	(g/mol)
$\overline{M}_w$	Masse molaire en poids	(g/mol)
$\Delta H$	Enthalpie	J.mol <sup>-1</sup>
a	Pente	Pa.s <sup>-1</sup>
$\alpha$	facteur de séparation	-
$\sigma_c$	Diamètre cinétique	Å°
$\sigma_k$	Diamètre de collision	Å°
$\sigma_{eff}$	Diamètre cinétique effective	Å°
$\delta$	Paramètre de solubilité d'Hildebrand	J <sup>1/2</sup> .m <sup>-3/2</sup>
[ $\eta$ ]	Viscosité intrinsèque	L.kg <sup>-1</sup>
$\gamma_{sv}$	Energie de surface d'un solide	mN/m
$\gamma_{lv}$	tention superficielle	mN/m
$\theta$	Time-lag (temps retard)	s
$\wp$	Perméabilité	Barrer
$\chi$	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins	-
$\Phi$	Fraction volumique	-

## REFERENCES

1. Scott, K., Hughs, R., "Industrial Membrane Separation Technology", Chapman and Hall, Bishopbriggs, Glasgow, Great Britain, (1996).
2. Koros, W. J., and Fleming, G. K., "Membrane-Based Gas Separation", *Journal of Membrane Science* V. 83, n°1, (1993), 1-80.
3. Rautenbach, R., Albrecht, R. "Membrane Processes", John Wiley and Sons Ltd., Bath, Avon, Great Britain, (1989).
4. Koros, W.J., Chern, R.T., "Handbook of Separation Process Technology", Wiley-Interscience, New York, (1987).
5. Léger, C. "Conception de Membranes de Pervaporation et Etude des Relations Structures-propriétés - Membranes Denses de Type réseaux Semi-polymères Interpénétrés Basées sur les Esters Cellulosiques Utilisables pour Extraire l'Ethanol de l'Ethyle Tertiobutyle Ether", Thèse de Doctorat de l'INPL, Nancy (1994).
6. Billard, P., "Mise au Point et Etudes de Structures-Propriétés de Matériaux Polymères Semi-Interpénétrés pour la Séparation de Mélanges Organiques par Pervaporation - Application aux cas des Mélanges Aromatique-Alcane et Alcool Ether", Thèse INPL, Nancy (1999).
7. Kréa M., Aouak T., Tahraoui A., Dehbaoui M., "Synthèse des Polymères à Réseaux Interpénétrés par Micro-ondes, Application au cas PDMS/PS et PVC/PS", JEGP, 12/04/ Médéa 2001
8. Hillaire, A., Mattioli, V., Favre, E., Lochon P., "Recovery of Volatile Organic Compounds from Gaseous Streams by Membrane Processes : an Evaluation of Model Efficiency Based on Experimental Results with Acetone", Conference Series, ECCE 1, V. 2, Florence, Italy, May (1997).
9. Belet, F., Roizard, D., Lenda, H., "Preparation and Characterisation Of Copolysiloxane-Ureas Highly Permeable for VOC's", *Entropie*, V. 235-236, (2001), 28-35.
10. Schnabel, S., Roizard, D., Nguyen, T., Lochon, P., and Aptel, P., "Synthesis of Novel Block Siloxane Polymers for the Removal of Butanols From Aqueous Feed Solutions", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V.138, n°2-3, (1998), 335-343.

11. Takegami, S., Yamada, H. and Tsujii, S., "Pervaporation of Ethanol/Water Mixtures Using Novel Hydrophobic Membranes Containing Polydimethylsiloxane", *Journal of Membrane Science*, V.75, n°1-2, (1992), 93-105.
12. Yilgor, E., Yilgor, I., "Hydrogen Bonding: a Critical Parameter in Designing Silicone Copolymers YILGOR2001", *Polymer*, V.42, n°19, (September 2001), 7953-7959.
9. Samseth, J., Mortensen, K., Burns, J.L., Spontak, R.J., "Effect of Molecular Architecture on Microstructural Characteristics in some Polysiloxaneimide Multiblock Copolymers", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 44, (1992), 1245-1256.
14. Sormani, P. M., Minton, R. J., Yilgor, I., Brandt, P. J., Riffle, J. S., Tran, C., McGrath, J.E., "Ring-Opening Polymerization of Cyclic Siloxanes in the Presence of Functional Disiloxanes", *Polymer Preprint*, V. 25, n°1, (1984), 227-229.
15. Lai, J. Y., Chen, S. H., Lee, M. H., "Polysiloxaneimide membranes Gas transport properties", *European Polymer Journal* V. 32, (1996), 1403-1408.
16. Furukawa, N., Yuasa, M., Kimura, Y., "Characterization of Polysiloxane-Block-Polyimides With Silicate Group in the Polysiloxane Segments 4", *Polymer*, V.40, n°7, (March 1999), 1853-1862.
17. Sysel, P., Hobzova, R., Sindelar, V., Brus, J., "Preparation and Characterization of Crosslinked Polyimide-Poly(Dimethylsiloxane)s", *Polymer*, V.42, n°26, (2001), 10079-10085.
18. O'Brien C., Koros, W. J., Husk, G. R., "Polyimide Materials Based on Pyromellitic Dianhydride for the Separation of Carbon Dioxide and Methane Gas Mixture", *Journal of Membrane Science* V. 35, (1988), 217-230.
19. Kim, T.H., Koros W.J., Husk G.R., O'Brien K.C., "Relationship Between Gas Separation Properties and Chemical Structure in a Series of Aromatic Polyimides", *Journal of Membrane Science*, V. 37, (1988), 45.
20. Stern, S.A., Mi, Y., Yamamoto H., "Structure/Permeability Relationships of Polyimide Membranes. Applications to the Separation of Gas Mixtures", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 27, (1989), 1887.
21. Stern, S. A., "Polymer for Gas Separation : the Next Decade", *Journal of Membrane Science* V. 49, (1990), n°1, 1-14.
22. Noshay A, McGrath J.E, "Block Copolymers Overview and Critical Survey", Academic Press, New York, (1977).

23. Kuckertz, V. H., "Siloxanmodifizierte Polypyromellitimide", *Die Makromolekulare Chemie*, V. 98, (1966), p101-108.
24. Greber, G., *Journal fur Praktische, Chem Band*, V. 313, (1971), n°3, 461.
25. Hoback, J.T., Holub F. "Siloxane –Containing Prepolymers for Making Poly(amide imide)". US Patent 3723385, p5, (1971).
26. Hoback, J.T., Holub, F., "Composite Materials Bonded with Siloxane Containing Thermoplastic Polyimide", US Patent 3740305, (1971).
27. Maudgal, S., St Clair, T.L., "Preparation and Characterization of Siloxane-Containing Thermoplastic Polyimide"s, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, V. 4, 1984, n°2, 87-90
28. Maudgal, S., ST Clair T.L., "Siloxane Containing Addition Polyimides Acetylene-Terminated Polyimide", *SAMPE Quarterly* V.16, n°1, (1984), 6-12,
29. Yilgor, I., Yilgor, E., Johnson, B.J., Eberle J., "Segmented Polysiloxane-Polyimide Copolymers", *Polymer Preprints*, V. 24, n°2, (1983), 78.
30. I, Yilgor E, Johnson B.J., Eberle J., Tyagi D., Wilkes GL, Mc Grath J.E, "Novel Segmented Elastomers from Amino Alkyl Terminated Dimethylsiloxane Oligomers *Polymer Preprints*, V. 24, n°1, (1983), 167-170.
31. Bruce C. Johnson, Yilgor I, Mc Grath J.E, "Synthesis of Poly(Imide)-Polysiloxane Segmented Copolymers", *Polymer Preprints*, V.25, n°2, (1984), 54-56
32. Yilgor I., McGrath J.E., "Polysiloxane Containing Copolymers: A Survey of Recent Developments" *Advances in Polymer Science.*, V.86, (1988), 1-86
33. Furukawa, N., Yuasa, M., Yamada, Y., Kimura, Y, "Synthesis and Properties of Novel Thermosetting Polysiloxane-Block-Polyimides With Vinyl Functionality", *Polymer*, V.39, (1998), 2941-2949.
34. Simionescu, M., Marcu, M., Cazacu, M., Racles, C., "Poly(siloxaneimide)s 2. Polycondensation of Some Imidic Diacid Chlorides With Aminoalkylsiloxanes", *European Polymer Journal*, V.38, (2002), 229-233,.
35. Park, H.B., Kim,J.K., Nam,S.Y. Lee,Y.M., "Imide-Siloxane Block Copolymer/Silica Hybrid Membranes: Preparation, Characterization and Gas Separation Properties 2", *Journal of Membrane Science*, V.220, n°1-2, (August 2003), 59-73
36. Chang, T.C., Wu,K.H., "Characterization and Degradation of Some Silicon-Containing Polyimides", *Polymer Degradation and Stability*, V.60, n°1, (April 1998), 161-168.

37. Shi, L.T., "Characterization of a Polyimide Siloxane by Thermal Analysis", *Thermochimica Acta*, 1990, 166, p 127-136
38. Lai, J.-Y., Chen,S.-H., Lee,M.-H., "Polysiloxaneimide Membranes: Gas Transport Properties ", *European Polymer Journal*, V.32, n°12, (December 1996), 1403-1408.
39. Smaïhi, M., Schrotter,J.C., Lesimple,C., Prevost,I. and Guizard,C., "Gas Separation Properties of Hybrid Imide-Siloxane Copolymers With Various Silica Contents ", *Journal of Membrane Science*, V.161, n°1-2, (August 1999), 157-170.
40. Nakagawa, T., Nishimura, T., Higuchi,A., "Morphology and Gas Permeability in Copolyimides Containing Polydimethylsiloxane Block ", *Journal of Membrane Science*, V.206, n°1-2, (August 2002), 149-163.
41. Koerner, G., Schulze, M., Weis, J., Eds., "Silicones, Chemistry and Technology", CRC Press, Boca Raton, (1991).
42. Friedel, C., Crafts, J. M., *Liebigs Annalen der Chemie*, V. 127, , (1863), 31.
43. Friedel, C., Crafts, J. M., *Liebigs Annalen der Chemie*, V. 136, (1865), 302.
44. R. J. Voorhoeve, "Organosilanes, Precursors to Silicones", Elsevier, Amsterdam (1967).
45. Kipping, F. S., Abraham, J. T., "Organic Derivatives of Silicon. Part LI (and last). Bis-Dihydroxytetraphenylethane Orthosilicate" *Journal of the Chemical Society*, V. 81,(1944), 222-235.
46. Rochow, E. G., "Polymeric Methyl Silicon Oxides", U. S. Pat. 2380995, (1941) (to General Electric Co.)
47. Müller, R., German (East) Pat. 5348, (1942)
48. Yilgor I., McGrath J. E., "Advances in Polymer Science No. 86": Polysiloxane Copolymers / Anionic Polymerization; Springer-Verlag: New York, (1988).
49. Rochow E.G., Gilliam W.F., "The Direct Synthesis of Organosilicon Compounds", *Journal of the American Chemical Society*, V. 6, (1945), 963
50. Noll,W., "Chemistry and Technology of Silicones", Academic Press, N.Y. (1968).
51. Bruins, P. F., "Silicone Technology", Wiley, New York, (1970).
52. Eaborn, C., "Organosilicon Compounds", Butterworths Sci. Publ., London (1960).
53. Polmanteer, K.E., "Current Perspectives On Silicone Rubber Technology", *Rubber Chemistry and Technology*, V.54, (1981), 1051.
54. Tyagi, D., McGrath, J. E., Wilkes, G.L., "Small Angle X-Ray Studies of Siloxane-Urea Segmented Copolymers", *Polymer Engineering and Science* V.26, n°20, (1986), 1371

55. Yilgör I., Riffle J.S., McGrath J. E. in: "Reactive Oligomers", Chap. 14, (eds) F. W. Harris, H. J. Spinelli, ACS Symp. Ser., No. 282, Washington D.C., (1985).
56. "Silicon Compounds Register and Review", Petrarch Systems, Inc., Bristol, PA, (1984).
57. Riffle J. S., Yilgör I., Tran C., Wilkes G. L., McGrath J. E., Banthia A. K. in: Epoxy Resin Chemistry II", (eds) R. S. Bauer, ACS Symp. Ser. No. 221, Washington D. C., 1983
58. Saam, J. C., Spie, J. L., "Notes. Preparation of 3-Triethoxysilylpropylamine and 1,3-Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane", The Journal of Organic Chemistry, V.24, (1959), 119.
59. Mc Grath, J. E., Sormani, P. M., Elsbernd, C. S., Kilic, S., "Kinetics, Mechanisms and Synthesis Studies of Difunctional Aminopropyl Terminated Polydimethyl Siloxane Oligomers," Makromolucular Chemie., Macromol. Symp. V.6, (1986),67-80.
60. Hurd D. T., Osthoff R. D., Corrin M. L., "The Mechanism of the Base-catalyzed Rearrangement of Organopolysiloxanes", Journal of the American Chemical Society, V.76, (1954), 249-252.
61. Hurd, D. T., "On the Mechanism of the Acid-catalyzed Rearrangement of Siloxane Linkages in Organopolysiloxanes", Journal of the American Chemical Society, V.77, 2998.
62. Cornelius, C.J., "Physical and Gas Permeation Properties of a Series of Novel Hybrid Inorganic-Organic Composites Based on a Synthesized Fluorinated Polyimide", thesis, Blacksburg, Virginia ,(2000)
63. Pravednikov, A.N., Kardash, I.Y., Glukhoyedov, N.P., Ardashnikov, A.Y., Polymer Science USSR, , V.15, n°2, (1973), 399.
64. Ardashnikov, A.Y., Kardash, I.Y. and Pravednikov, A.N., "The Nature of the equilibrium in the Reaction of Aromatic Anhydrides With Aromatic Amines and Its Role in Synthesis of Polyimides", Polymer Science U.S.S.R., V.13, n°8, (1971), 2092-2100.
65. Takekoshi, T., "Polyimides- Fundamentals and Applications", Ed. Ghosh, M.K. and Mittal, K.L., Marcel Dekker, New York, Chapter 2, (1996).
66. Svetlichnyi, V.M., Kalnin'sh, K.K., Kudryavtsev, V.V., Koton, M.M., Dokl. Acad. Nauk SSSR 237 (3): 612 (1977), English transl., , V.237, n°3, (1977) 693.
67. Brekner, M.J. and Feger, C., Journal of Polymer Science Part A., V.25, (1987), 2005.

68. Kardash, I.Y., Ardashnikov, A.Y., Yakushin, F.S., Pravednikov, A.N., "Influence of the Nature of Solvents on the Kinetics of Cyclization of Polyamic Acids to Polyimides", *Polymer Science U.S.S.R.*, V.17, n°3, (1975), 689-697.
69. Koton, M.M., Kudriavtsev, V.V., Svetlichny, V.M. "Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications", V.1 & 2. Ed. Mittal, K.L., Plenum, New York, (1984).
70. Solomin, V.A., Kardash, I.E., Snagovskii, Y.S., Messerle, P.E., Zhubanov, B.A. and Pravednikov, Dokl. Akad. Nauk USSR, English transl., V.236, n°1, (1977), 510.
71. Harris, F.W., Polyimides, Ed. Wilson D., Stenzenberger, H.D., Hergenrother, P.M., Chapman and Hall, New York, Chapter 1, (1990).
72. Odian, G. "Principles of Polymerization", 2 ed., Wiley, New York, (1981).
73. Frost, L.W. and Kesse I. *Journal of Applied Polymer Science*, V.8, (1964), 1039.
74. Sroog, C.E., "Polyimides. *Macromol. Rev*", *Journal of Polymer Science*, V.11, (1976), 161.
75. Brink, M.H., Bandom D.K., Wilkes G.L., McGrath J.E., "Synthesis and Characterization of a Novel '3F'-based Fluorinated Monomer for Fluorine-Containing Polyimides", *Polymer*, V. 35, n°23, (1994), 5018-5023.
76. Bell, V.L., Stump, B.L., Gager, H. *Journal of Polymer Science*, V.12, (1976), 2275.
77. Bandom D.K. and Wilkes G.L., "Influence of Thermal Imidization on the Crystallization and Melting Behaviour of the Aromatic Polyimide, LaRC CPI-2", *Polymer*, V.36, n°21 (1995), 4083-4089..
78. Lavrov, S.V., Talankina, O.B., Vorob'yev, V.D., Izyumnikov, A.L., Kardash, I.Y. and Pravednikov, A.N., "Kinetics of Ring Formation of Aromatic Polyamido-Acids With Different Structure of the Dianhydride Component", *Polymer Science U.S.S.R.*, V.22, n°8, (1980), 2069-2074
79. Kreuz, J.A., Endrey, A.L., Gay, F.P., Sroog, C.E., *Journal of Polymer Science, Part A-1*, V.4, (1966), 2607
80. Ghosh, M.K., Mittal, K.L. (eds.) in "Polyimides: Fundamentals and Applications", Marcel Dekker, (1996).
81. Volksen, W. *Advances in Polymer Science* , V.117, (1994), 111.

82. Lee, Y.B., Park H.B., Shim J.K., Lee Y.M., "Synthesis and Characterization of Polyamideimide-Branched Siloxane and its Gas-Separation", *Journal of Applied Polymer Science*, V.74,(1999), 965-973.
83. Arnold, C.A., Summers,J.D. , Chen,Y.P., Bott,R.H., Chen,D., McGrath,J.E., "Structure-Property Behaviour of Soluble Polyimide-Polydimethylsiloxane Segmented Copolymers", *Polymer*, V.30, n°6, (June 1989), 986-995
84. Lee, Y.J., Gungor, A., Yoon, T.H., McGrath, J.E., "Adhesive and Thermomechanical Behavior of Phosphorus-Containing Thermoplastic Polyimides" *The Journal of Adhesion*, V.55, (1995), 165.
85. Kim Y.J., Glass T.E., Lyle G.D., McGrath J.E., "Kinetic And Mechanistic Investigations of The Formation of Polyimides Under Homogeneous Conditions", *Macromolecules*, V.26, n°6, (1993), 1344-1358.
86. Furukawa, N., Yuasa, M., Kimura, Y., " Structure Analysis of a Soluble Polysiloxane-Block-Polyimide and Kinetic Analysis of the Solution Imidization of the Relevant Polyamic Acid ", *Journal of Polymer Science Part A*, V.36, (1998), 2237-2245.
87. Edwards, W.M. and Robinson, I.M., "Polyimide of Pyromellitic Acide" US patent 2,710,853 (1955) to Du Pont Co.
88. Polotskaya, G.A, et al., *Russian Journal of Applied Chemistry*, V. 70, n°2,(1997), 307-312
89. Endrey, A.L., "Aromatic Polyimide Particles from Polycyclic Diamines" US Patent, 3,179,631, (1965), to Dupont Co.
90. Hendrix, W.R., "Process for Preparing Polyimides by Treating Polyamic Acids with Aromatic Monocarboxylic Anhydrides", US Patent, 3,179,632, (1965), to Dupont Co.
91. Vinogradova, S.V., Vygodskii,Y., Vorob'ev,V.D., Churochkina,N.A., Chudina,L.I., Spirina,T.N. and Korshak,V.V., "Chemical Cyclization of Poly(Amido-Acids) in Solution", *Polymer Science U.S.S.R.*, V.16, n°3, (1974), 584-589.
92. Landis, A.L., "Isoimide Containing Oligomers", US patent 4,495,342 (1985) to Hughes Aircraft Co.
93. Cotts, P.M. in "Polyimides: Synthesis, Characterization and Properties", Vol. 1, Ed. Mittal K.L., Plenum New York, , (1984), 223-226.
94. Bessonov, M.I., Koton, M.M., Kudryavtsev, V.V., Laius, L.A. "Polyimides:Thermally Stable Polymers", 2nd edition, Plenum, New York, (1987).

95. Angelo, R.J., Golike, R.C, Tatum, W.E., Kreuz, J.A., Proc. "2nd Int. Conf. on Polyimides", V.67, Ellenville, NY (Oct. 30-Nov.1, 1985).
96. Angelo, R. J., Golike, R. C., Tatum, W. E., Kreuz, J. A., Eds. "Recent Advances in Polyimide Science and Technology", Society of Plastic Engineers: Poughkeepsie, New York, (1987), 67.
97. Endrey, A.L., "Aromatic Polyimides from Meta-Phenylenediamine and Para-Phenylène Diamine", US Patent, 3,179,633, (1965), to Dupont Co.
98. Serafini, T.T., Delvigs, P., and Lightsey, G.R.: "Thermally Stable Polyimides From Solutions on Monomeric Reactants", Journal of Applied Polymer Science, V.16, (1972), 905-915.
99. Huang W., Gao L., Yang Z., Zhang X., Xu J., Ding M., "<sup>1</sup>H n.m.r. Study on the Ring Opening Selectivity of Aromatic Dianhydrides towards Methanol", Polymer, V.38, n°9,(1997), 2033-2039.
100. Hedrick J.L., Brown H.R., Volksen W., Sanchez M., Plummer C.J.G., Hilborn J.G., "Low-stress polyimide block copolymers", Polymer, V.38, n°3, (1997), 605-613.
101. Garcia, D., and Serafini T.T. "FTIR studies of PMR-15 polyimides" Journal of Polymer Science Part A, V. 25, (1987), 2275-2282.
102. Takekoshi, T., Kochanowski, J.E., Manello, J.S., Webber, M.J., Journal of Polymer Science Part A.: Polymer Symposium V.74, (1986), 93.
103. Moy, T.M., DePorter C.D., McGrath J.E., "Synthesis of Soluble Polyimides and Functionalized Imide Oligomers via Solution Imidization of Aromatic Diester-Diacids and Aromatic Diamines", Polymer, V.34, n°4, (1993), 819-824
104. Smith, S.D., "Synthesis and Characterisation of Perfectly Alternating segmented copolymers comprised of polydimethylsiloxanes and Engineering Thermoplastics", Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, MS thesis, (1991).
105. Keohan, F.L. Hallgren J.E. "Novel Poly(imide-siloxane)Polymers and Copolymers" Advanced Chemical Series V. 224 (Silicone-Based Polymer Science) (1990), 65.
106. Takekoshi, T. "Methode for making polyetherimide", US Patent 3,847,870 (to General Electric) (1974).
107. Rogers, M.E., Glass T.E., Mecham S.J., Rodrigues D., Wilkes G.L. and McGrath J.E., "Perfectly Alternating Segmented Polyimide-Polydimethylsiloxane Copolymers via Transimidization", Journal of Polymer Science: Part A, V.32, (1994), 2663-2675.

108. Debra L.D., "Synthesis and Characterization of Thermosetting Polyimide Oligomers for Microelectronics Packaging" Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, MS thesis, (2000).
109. NCL communication N°3481, 'Studies in the Synthesis of Diisocyanates and polyimide therefrom', J. of Applied Polymer Science, V. 30, (1985), 3505-3514.
110. Meyers, R.A., "A Novel Copolymerization Reaction" Journal of Polymer Science Part A, V.7, (1969), 2757.
111. Avadhani, C.V., Wadgaonkar, P.P., Vernekar, S.P. "Synthesis and Characterization of Oxyethylene Containing Diisocyanates and Polyimides Therefrom", Journal of Polymer Science Part A, V.28, (1990), p 1681.
112. Onder, B.K., "Preparation of Polyimide from Organic Diisocyanate with Alkali Metal Salt of Alcohol as Catalyst", US patent ,4,001,186 (1977) to Upjohn Co.
113. Onder, B.K., "Preparation of polyamideimide from organic diisocyanate with alkali metal salt of alcohol as catalyst 2nd", US patent 4,061,623 (1977) to Upjohn Co.
114. Bernhard, S., Edres U, Mösges G., Geibel K., "Synthesis of imide siloxane prepolymer using blocked isocyanate", Polymer, V. 33, n°20, (1992), 4425-4427
115. Ulrich, H., "Chemistry and Technology of Isocyanates" Willey (1996).
116. Ghadir, M., Zimonyi E., Nagy J., "Preparation and Investigation of Silicone Rubber Containing Imide-Siloxane Copolymers", Die angewandte Makromolekulare chemie, V.214, (1994),123-136.
117. Elderfield, R.C., Mertel H.E., Mitch R.T., Wepmen I.M., Werble E., "Synthesis of Primaquine and Certain of its Analogs", Journal of the American Chemical Society 1955,77, p 4816 - 4819
118. Pryde, C.A., Journal of Polymer Science.: Part A, V.27, (1989), 711.
119. Snyder, R.W., Thomson, B., Bartges, B., Czerniawski, D., Painter, P.C., "FTIR Studies of Polyimides: Thermal Curing", Macromolecules, V.22, (1989), 4166.
120. Navarre, M. "Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications", 1& 2. Ed. Mittal, K.L., Plenum, New York, (1984).
121. Park, H.B. and Lee Y.M., "Separation of Toluene/Nitrogen Through Segmented Polyurethane and Polyurethane Urea Membranes With Different Soft Segments", Journal of Membrane Science, ,V.197, n°1-2, (2002), 283-296.

122. Konas, M., Moy, T.M., Rogers, M.E., Shultz, A.R., Ward, T.C., McGrath, J.E., "Molecular Weight Characterization of Soluble High performance Polyimides. 1. Polymer-Solvent-Stationary Phase Interactions in Size Exclusion Chromatography", *Journal of Polymer Science Part B*, V.33, (1995),p 1429.
123. Matsuura, T., Hasuda, Y., Nishi, S., Yamada, N., *Macromolecules*, V.24, (1991), 1.
124. Ando, S., Matsuura T., Nishi S., "<sup>13</sup>C N.M.R. Analysis of Fluorinated Polyimides and Poly (Amic Acid)s", *Polymer*, V. 33, n°14, (1992), 2934-2939.
125. Szesztay, M. Ghadir M., GPC "Investigation of Polyimide-Siloxane Copolymers. Calibration Procedure", *Angewandte Makromolekulare Chemie*, V. 209 , (1993), 111.
126. Arnold, C.A. Summers, J.D., McGrath, J.E, "synthesis and physical behavior of siloxane modified polyimides", *Polymer Engineering and Science*, V.29, n°20, (1989,), 429-1439.
127. Konas, M., Moy, T.M., Rogers, M.E., Shultz, A.R., Ward, T.C., McGrath, J.E., "Molecular Weight Characterization of Soluble High Performance Polyimides. 2. Validity of Universal SEC Calibration and Absolute Molecular Weight Calculation", *Journal of Polymer Science Part B*, V.33, (1995), 1441-1448.
128. Young, P.R. and Chang, A.C., *SAMPLE Preprints*, V.32, (1987), 1051.
129. Young, P.R., Davis, J.R.J., Chang, A.C., *SAMPLE Preprints*, V.34, n°2, (1989), 1450.
130. Summers, J.D., Elsbernd, C.S., Sormani, P.M. Brandt, PJA, Arnauld C.A. Yilgor I, Riffle J.S., Killic S., McGrath J.E, "Recent Advances in Organosiloxane Copolymers". In : M Zeldin, KJ Wynne, HR Allcok(eds) "Inorganic and Organometallic Polymers: Macromolecules Containingsilicon Phosphorus and Others Inorganic Elements", ACS Symposium Series V.360, 1988, 180-198
131. Yamada Y., Furukawa N., "Preparation and Characterization of Siloxane-Imide Block Copolymers based on 3,3',4,4'-Benzophenonetetracarboxylic Dianhydride", *Polymer Journal* V. 29, n°11, (1997), 923-930.
132. Spontak, R.J., Williams, M.C., "Microstructural Response of SiIm and SBS Block Copolymers to Heat Treatment", *Polymer Journal*, V. 20, (1988), 649-667.
133. Spontak, R.J., Williams, M.C., "Microstructural and Bulk Characterization of Two Poly(siloxane-Imide) Multiblok Copolymers", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 38 (1989), 1607-1640.

134. Samseth J., Mortensen K., Burns J.L., Spontak R.J., "Effect of Molecular Architecture on Microstructural Characteristics in some Polysiloxaneimide Multiblock Copolymers", *Journal of Applied Polymer Science*, V.44,(1992), 1245-1256
135. Spontak, R.J, Samseth J., Bedford S.E., "Structure in Cast Films of Poly(siloxane-imide) Copolymers", *European Polymer Journal* , V.27, n°2, (1991), 109-113.
136. Samseth, J., Spontak, R. J., Mortensen, K., "The Response of Microstructure to Processing in a Series of Poly(siloxane-imide) Copolymers", *Journal of Polymer Science: Part B* V.31,(1993), 467-473.
137. Mc Grath, J.E., Dunson D.L, Mecham S.J and Hedrick J.L, "Synthesis and Characterization of Segmented Polyimide-Polyorganosiloxane Copolymers", *Advances in Polymer Science*, V.140, (1999), 61-105.
138. York, G. A., "Structure Property Relationships of Multiphase Copolymers", Ph.D. Dissertation, VPI&SU, (1990).
139. Saraf R.F., Feger C., Cohen Y.C ., "Structure of Polyimidesiloxane", *Advanced Polymer Science And Tech. Proc. Of the 4th Intl Conf on Polyimides*.Feger C, Khojasteh M.M., MS Htoo (eds) Ellenville New York , 433-440
140. Dwight, D., McGrath, J. E., Lawson, G., Patel, N., York, G., "Surface And Bulk Microphase Separation In Siloxane-Containing Block Copolymers And Their Blends: The Roles Of Composition And Kinetics From Multiphase Macromolecular Systems", *Contemp. Topics in Plym, Sci.*, Vol. 6, B. M. Culbertson, Ed., Plenum, 265-288.
141. Cassidy, P.E., Aminabhavi, T.M., Farley, J.M. *Journal of Macromoleclar Science-Rev. Macromol. Chem. Phys.* C29(2&3), (1989), 365.
142. Sato, M. "Polyimides", In *Plast. Eng.: "Handbook of Thermoplastics"*, V. 41, Marcel Dekker: (1997).
143. Brink M.H., Bandom D.K., Wilkes G.L., and McGrath J. E., "Novel Semicrystalline Fluorinated Polyimides Based on Trifluoroacetophenone," *Polymer Preprints*, 1993, 34(1), p391-392.
144. Matsuura, T., Hasuda, Y., Nishi, S., Yamada, N., "Polyimide Derived From 2,2'-Bis(Trifluoromethyl)-4,4'-Diaminobiphenyl. 1. Synthesis And Characterization Of Polyimides Prepared With 2,2'-Bis(3,4-Dicarboxyphenyl)Hexafluoropropane Dianhydride or Pyromellitic Dianhydride "*Macromolecules*, V. 24, (1991), 5001- 5005.

145. Hougham G., Tesoro G., Shaw J., "Synthesis and Properties of Highly Fluorinated Polyimides", *Macromolecules*, V.27,n°13, 1994, 3642 - 3649.
146. Spillman, R.W., "Economic of Gas Separation by membranes", *Chemical Engineering Progress*, V. 85, (1989), 41.
147. Agrawal, R., Auvil, S.R., Choe J.S., Woodward D.W., "Membrane/cryogenic hybrid scheme for argon production", *Gas Separation and Purification*, 4 n°2, (1990), 65.
148. Stannett,V., "The Transport of Gases in Synthetic Polymeric Membranes -- an Historic Perspective", *Journal of Membrane Science*, V.3, n°2, (1978), 97-115.
149. Wijmans, J. G., Baker, R. W. "The solution-diffusion model: a review", *Journal of Membrane Science*, V. 107, n°1-2, (1995), 1-21
150. Barrer, R.M., "Permeation, Diffusion and Solution of Gases in Organic Polymers", *Transactions of Faraday Society* V. 35, (1939), 628.
151. Van Amerongen, G.L., "Influence of Structure of Elastomers on Their Permeability to Gases", *Applied Polymer Science* V. 5, (1950), 307
152. Stern, S.A, "Polymers for Gas separation: The Next Decade", *Journal of Membrane Science*, V. 94, (1994), 1-65.
153. Loeb, S., Sourirajan S., US Patent n° 3 133 132, 1964.
154. Sourirajan, S., Matsura T., "Encyclopedia of Fluid Mechanics", Gulf Publishing Co., Houston, TX (1986).
155. "Hydrogen Separation Systems, PRISM Separators", Monsanto, Company Brochure,(1981).
156. Baker, R.W., "Membrane Technology and Applications", McGraw-Hill 1st Edition 2000.
157. Vu, D.Q., Koros,W.J. and Miller,S.J., "Mixed Matrix Membranes Using Carbon Molecular Sieves: I. Preparation and Experimental Results", *Journal of Membrane Science*, V.211, n°2, (January 2003), 311-334.
158. Park, H.B., Kim,Y.K., Lee,J.M., Lee,S.Y., Lee,Y.M., "Relationship Between Chemical Structure of Aromatic Polyimides and Gas Permeation Properties of Their Carbon Molecular Sieve Membranes", *Journal of Membrane Science*, V.229, n°1-2, (February 2004), 117-127.
159. Kesting, R.E., Fritzsche, A.K., "Polymer Gas Separation Membranes", John Wiley and Sons Inc. New York, (1993), 26p.

160. Uhlhorn, R.J.R., Keizer, K. and Burggraaf, A.J., "Gas and Surface Diffusion in Modified Gamma.-Alumina Systems", *Journal of Membrane Science*, V.46, n°2-3, (October 1989), 225-241.
161. Baker R.W., Yoshioka N., Mohr J.M., and Khan. A.J., "Separation of Organic Vapors from Air", *Journal of Membrane Science*, V. 31, n°2-3 (1987), 259–271.
162. Vieth, W.R., Howell, J.M. and Hsieh, J.H., "Dual Sorption Theory", *Journal of Membrane Science*, V.1, (1976), 177-220
163. Frisch, H.L., "Sorption and Transport in Glassy Polymers - A Review", *Polymer Engineering and Science* V. 20, 1980, 2-13.
164. Koros, W.J., Walker D.R.B., "Gas Separation Material Selection Criteria : Weakly and Strongly Interacting Feed Component Situation", *Polymer Journal*, V. 23, n°5, (1991), 481.
165. Van den Berg, G.B., and Smolders, C.A., "Diffusional Phenomena in Membrane Separation Processes", *Journal of Membrane Science*, V. 73, n°2-3, (1992), 103-118.
166. Crank, J. "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford, (1975).
167. Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., Gomes de Azevedo, E. "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", 2nd Ed., P T R Prentice-Hall, Inc., Englewoods, NJ, (1986).
168. MAUVIEL, G., "Transport Multi-composants dans les Polymères: Separation Hydrocarbures / Hydrogène par Membrane à Sélectivité Inverse, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, ENSIC, France (2003)
169. Pace, R.J., Datyner, A., "Statistical Mechanical Model for Diffusion of Simple Penetrants in Polymers", *Journal of Polymer Science Part B*, V. 17, (1979), 437-465.
170. DiBenedetto, A.T., "Molecular Properties of Amorphous High Polymers, 1. A cell Theory for Amorphous High Polymers", *Journal of Polymer Science Part A*, V.1, (1963) 3459.
171. Brandt, W. W., "Model Calculation of the Temperature Dependence of Small Molecule Diffusion in High Polymers", *Journal of Physical Chemistry*, V. 63, (1959), 1080.
172. Meares, P., "The Diffusion of Gases Through Polyvinyl Acetate" ,*Journal of the American Chemical Society*, V. 76, (1954), 3415.
173. Freeman, B.D., "Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes", *Macromolecules*, V. 32, (1999), 375-380.

174. Van Krevelen, D. W. Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure, Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions, Elsevier Amsterdam, (1990).
175. Pandey, P. and Chauhan, R.S., "Membranes for Gas Separation ", Progress in Polymer Science, V.26, n°6, (August 2001), 853-893.
176. Crank, J. and Park G. S. (editors), "Diffusion in Polymers", Academic Press, New York, (1968).
177. Stern, S. A., Fang, S. M. and Frisch, H. L., "Effect of Pressure on Gas Permeability Coefficients A New Application of "Free Volume" Theory, Journal of Polymer Science: Part A, V.10, (1972), 201.
178. Fang, S. M., Stern, S. A., Frisch, H. L., "A "Free Volume" Model of Permeation of Gas and Liquid Mixtures through Polymeric Membranes", Chemical Engineering Series, V. 30, (1975), 773.
179. Peterlin, A., "Dependence of Diffusive Transport on Morphology of Crystalline Polymers", Journal of Macromolecular Science, Physics, V. B11, n°1, (1975), 57-87
180. Barrer, R.M., Barrie, J.A., and Slater, J., "Sorption and Diffusion in Ethyl Cellulose. Part III. Comparison Between Ethyl cellulose and Rubber", Journal of Polymer Science, V. 27, 1958, 177-198.
181. Zhang, Z., and Handa, Y.P., "An in Situ Study of Plasticization of Polymers by High-Pressure Gases", Journal of Polymer Science Part B, 36, (6 ), p 977-98
182. Assink, R. A., "Dual Mode Sorption of Ammonia in Polystyrene by NMR", Journal of Polymer Science: Part B, V. 13, 1975, 1665-1673.
183. Paul, D. R., and Koros, W. J., "Effect of Partial Immobilizing Sorption on Permeability and the Diffusion Time Lag", Journal of Polymer Science: Part B, V.14, (1976), p 675-685 .
184. Koros, W. J., Chan, A. H., Paul, D. R., "Sorption and Transport of Various Gases in Polycarbonate", Journal of Membrane Science, V. 2, (1977), 165-190.
185. Petropoulos, J.H., "Polymeric Gas Separation Membranes", Paul, D.R. and Yampol'skii, Y.P., CRC Press, Boca Raton, (1994) , p17 .

186. Klopffer, M.H. and Falconnèche, B., "Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic: Review", *Oil & Gas Science and Technology*, V. 56, n°3, (2001), 223-244
187. Chan, A. H., Koros, W. J., & Paul, D. R., "Analysis of Hydrocarbon Gas Sorption and Transport in Ethyl Cellulose Using the Dual Sorption/Partial Immobilization Models", *Journal of Membrane Science*, V. 3, (1978), 117–130.
- 188.. Koros, W.J. and Madden,W., "Comments on "Gas Permeation Through a Glassy Polymer Membrane: Chemical Potential Gradient or Dual Mobility Model?" by M.A. Islam and H. Buschatz *Chemical Engineering Science* 57 (2002) 2089-2099.", *Chemical Engineering Science*, V. 58, n°11, (June 2003), 2461-2463.
189. Natio ,Y., "Pressure Dependence of Gas Permeability in a Rubbery Polymer", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 61, (1996), 945-950
190. Bendjelloun-Dabaghi, Z., Klopffer, M.H., Falconnèche, B., "Analyse de Quelques Modeles de Diffusion 1D non Lineaire des Gaz dans les Polymères : Identification à Partir de Données Experimentales", *Oil & Gas Science and Technology*, 56, (2001), n°3, 279-293
191. Benali, A., Bendjelloun-Dabaghi, Z., Klopffer, M.H., Falconnèche, B., Martin, J., « "Analyse et Simulation de l'influence de la Pression sur les Coefficient de Transport du CO2 dans du PVDF", *Oil & Gas Science and Technology*, V. 56, n°3, (2001), 305-312.
192. Bendjelloun-Dabaghi, Z., Benali, A., "Mathematical Modelling of the Permeation of Gases in Polymers", *Oil & Gas Science and Technology*, 56, (2001), (3),p 295-303.
193. Felder, R.M., "Estimation of Gas Transport Coefficients from Differential Permeation, Integral Permeation, and Sorption Rate Data", *Journal of Membrane Science*, V. 3, n°1, 1978, p15-27.
194. Comyn, J. "Introduction to Polymer Permeability and the Mathematic of Diffusion , Polymer Permeability", Comyn, J.(ed), Elsevier Applied Science, (1985), 1-11
195. Daynes, H.A., "The Process of Diffusion Through a Rubber 604 Membrane" *Proceeding Rendus Society. London, Series A*, V. 97, (1920), 286.
196. Ash R., "A Note on the Time-Lags for the Transport of Gas Mixtures", *Journal of Membrane Science*, V. 161, n°1-2, (1999), 139-142

197. Ash, R., "Transient-State Transport in Some Finite Systems. Part III: Some Historical and Hitherto Largely-Unexplored Aspects of Time-Lag Theory", *Journal of membrane Science* V.117, n°1-2, (1996), 79-108.
198. Favre, E., Morliere, N., Roizard, D., "Experimental Evidence and Implications of an Imperfect Upstream Pressure Step for the Time-lag Technique", *Journal of Membrane Science*, V. 207, n°1, 2002, 59-72.
199. Lee, W.M., "Selection of Barrier Material from Molecular Structure", *Polymer Engineering and Science.*, V. 20, (1980), 2065.
200. Park, J.Y., Paul, D.R., "Correlation and Prediction of Gas Permeability in Glassy Polymer Membrane Materials via a Modified Free Volume Based Group Contribution Method", *Journal of Membrane Science*, V. 125, 1997, n°1, 23-39.
201. Salame, M., "Prediction of Gas Barrier Properties of High Polymers", *Polymer Engineering and Science* 1986, 26, p1543-1546
202. Kesting RE, Fritzsche AK, Murphy MK, Handermann AC, Malon RF, Moore MD. J , "The Second-Generation Polysulfone Gas-Separation Membrane. I. The Use of Lewis Acid: Base Complexes as Transient Templates to Increase Free Volume", *Applied Polymer Science*, V. 40, n° 9-10, (1990), 1557-1574.
203. Teplyakov, V., Meares,P., "Correlation Aspects of the Selective Gas Permeabilities of Polymeric Materials and Membranes\*1", *Gas Separation & Purification*, V.4, n°2, (June 1990), 66-74.
204. Robeson, L.M., Smith,C.D. and Langsam,M., "A Group Contribution Approach to Predict Permeability and Permselectivity of Aromatic Polymers ", *Journal of Membrane Science* , V.132, n°1, (August 1997), 33-54.
205. Laciak, D.V., Robeson, L.M., Smith, C.D., "Polymeric Materials Science and Engineering , V.76, (1997), 283.
206. Alentiev, A.Y., Loza,K.A. and Yampolskii,Y., "Development of the Methods for Prediction of Gas Permeation Parameters of Glassy Polymers: Polyimides As Alternating Co-Polymers", *Journal of Membrane Science*, V.167, n°1, (March 2000), 91-106.
207. Matsumoto, K., Xu,P. and Nishikimi,T., "Gas Permeation of Aromatic Polyimides. I. Relationship Between Gas Permeabilities and Dielectric Constants", *Journal of Membrane Science*, V.81, n°1-2, (June 1993), 15-22.

208. Leemann, M., Eigenberger, G. and Strathmann, H., "Vapour Permeation for the Recovery of Organic Solvents From Waste Air Streams: Separation Capacities and Process Optimization", *Journal of Membrane Science*, V.113, n°2, (May 1996), 313-322.
209. George, S.C. and Thomas, S., "Transport Phenomena Through Polymeric Systems 13", *Progress in Polymer Science*, V.26, n°6, (August 2001), 985-1017.
210. Baker, R.W., and Wijmans, J.G., "Membrane Separation of Organic Vapors from Gas stream, in Polymeric Gas Separation Membranes", Ed. by D. R. Paul and Y. P. Yampol'skii, CRC Press Inc., Chapter 8 (1994).
211. Baker R.W., J.G. Wijmans, J.H. Kaschemekat, "The Design of Membrane Vapor-Gas Separation Systems", *Journal of Membrane Science*, V. 151, (1998), 55-62.
212. Jonquieres, A., Clement, R., Lochon, P., Neel, J., Dresch, M. and Chretien, B., "Industrial State-of-the-Art of Pervaporation and Vapour Permeation in the Western Countries", *Journal of Membrane Science*, V.206, n°1-2, (August 2002), 87-117.
213. Wijmans, J. G. "Process for Removing Condensable Components from Gas Streams", U.S. Patents 5,199,962, Apr 1993, and 5,089,033, Feb 1992.
214. Favre, E., Nguyen, Q.T., Clement, R. and Neel, J., "The Engaged Species Induced Clustering (ENSIC) Model: a Unified Mechanistic Approach of Sorption Phenomena in Polymers", *Journal of Membrane Science*, V.117, n°1-2, (August 1996), 227-236.
215. Jonquieres, A., Perrin, L., Durand, A., Arnold, S. and Lochon, P., "Modelling of Vapour Sorption in Polar Materials: Comparison of Flory-Huggins and Related Models With the ENSIC Mechanistic Approach", *Journal of Membrane Science*, V.147, n°1, (August 1998), 59-71.
216. Abrams, D.S., and Prausnitz, J.M. "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: a New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems", *AIChE Journal* V. 21, (1975), 116.
217. Heintz, A. and Stephan, W., "A Generalized Solution-Diffusion Model of the Pervaporation Process Through Composite Membranes Part I. Prediction of Mixture Solubilities in the Dense Active Layer Using the UNIQUAC Model", *Journal of Membrane Science* V. 89, n°1-2, (1994), 143-151.

218. Castro, E. F., Gonzo E. E., and Gottifredi J. C., "The Analysis of Sorption Data of Organic Vapors in Polymeric Membranes Through Novel Theories", *Journal of Membrane Science* V. 113, (1996), (1) p 57-64.
219. Doong S. J., Ho W. S., and Mastondrea R. P., "Prediction of Flux and Selectivity in Pervaporation Through a Membrane", *Journal of Membrane Science*, V. 107, n°1-2 (1995), 129-146.
220. Favre E., and al. "Sorption of organics Solvents into Dense Silicone Membranes II. Development of a New Approach on a Clustering Hypothesis for Associated Solvents", *Journal of Chemical Society Faraday Transaction*, V.89, (1993), 4347-4353.
221. Huang, R.Y.M. , "Pervaporation membrane separation processes", Ed. Elsevier Science Publishers (1991).
222. Shabtai, Y , Chaimovitz, S., Freeman, A., Katchalski-Katzik, -E., Linder, C., Nemas, M., Perry, M- and Kedem, O., "Continuous Ethanol Production by Immobilized Yeast Factor Coupled with Membrane Pervaporation Unit", *Biotechnology & Bioengineering*, V. 38, (1988), p 869-876.
223. Kober P.A., "Pervaporation, perstillation and percrystallisation", *Journal of the American Chemical Society*, V. 36, (1917) , 944.
224. Koops G.H. and Smolders C.A., "Estimation and evaluation of polymeric membranes materials for pervaporation membranes", "Pervaporation membrane separation processes", R.Y.M. HUANG ED., Elsevier Science Publishers, (1991).
225. Neel, J., "Introduction to pervaporation", in "Pervaporation Membranes Separation Processes", Huang, R- Y M- (Ed.) Elsevier Science Publishers B.V , Amsterdam, The Netherlands. 1991, 1 109.
226. Marin, M., Hammami,C. and Beaumelle,D., "Separation of Volatile Organic Compounds From Aqueous Mixtures by Pervaporation With Multi-Stage Condensation", *Journal of Food Engineering*, V.28, n°3-4, (1996), 225-238.
227. Schnabel, S., Moulin,P., Nguyen,Q.T., Roizard,D. and Aptel,P., "Removal of Volatile Organic Components (VOCs) From Water by Pervaporation: Separation Improvement by Dean Vortices", *Journal of Membrane Science*, V.142, n°1, (April 1998), 129-141.
228. Jonquieres, A., Roizard,D., Cuny,J. and Lochon,P., "Solubility and Polarity Parameters for Assessing Pervaporation and Sorption Properties. A Critical Comparison for Ternary

- Systems Alcohol/Ether/Polyurethaneimide", *Journal of Membrane Science*, V.121, n°1, (November 1996), 117-133.
229. Ren, J., Staudt-Bickel, C. and Lichtenthaler, R.N., "Separation of aromatics/Aliphatics With Crosslinked 6FDA-Based Copolyimides", *Separation and Purification Technology*, V.22-23, (2001), 31-43.
230. Matsui, S. and Paul, D.R., "Pervaporation Separation of Aromatic/Aliphatic Hydrocarbons by Crosslinked Poly(Methyl Acrylate-Co-Acrylic Acid) Membranes", *Journal of Membrane Science*, V.195, n°2, (January 2002), 229-245.
231. Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S. and Ramakrishna, M., "Separation of Organic-Organic Mixtures by Pervaporation--a Review", *Journal of Membrane Science*, V.241, n°1, (September 2004), 1-21.
232. Baker, R.W., "Membrane Technology and Applications", McGraw-Hill 1st Edition 2000.
233. Bøddeker K. W., Bengtson G., Selective "Pervaporation of Organics From Water", "Pervaporation Membrane Separation processes", R.Y.M. HUANG ED., Elsevier Science Publishers, (1991).
234. Favre E., "Swelling of Crosslinked Polydimethylsiloxane Networks by Pure Solvents: Influence of Temperature", *European Polymer Journal*, V.32, n°10, (1996), 1183-1188.
235. Favre, E., Schaetzel, P., Nguyen, Q.T., Clement, R. and Neel, J., "Sorption, Diffusion and Vapor Permeation of Various Penetrants Through Dense Poly(Dimethylsiloxane) Membranes: a Transport Analysis", *Journal of Membrane Science*, V.92, n°2, (July 1994), 169-184.
236. Clement, R., Jonquieres, A., Sarti, I., Sposata, M.F., Custal Teixidor, M.A. and Lochon, P., "Original Structure-Property Relationships Derived From a New Modeling of Diffusion of Pure Solvents Through Polymer Membranes", *Journal of Membrane Science*, V.232, n°1-2, (March 2004), 141-152.
237. Billard, P., Nguyen, Q.T., Leger, C. and Clement, R., "Diffusion of Organic Compounds Through Chemically Asymmetric Membranes Made of Semi-Interpenetrating Polymer Networks", *Separation and Purification Technology*, V.14, n°1-3, (August 1998), 221-232.

238. Koros W.J., Fleming G.K., Jordan S.M., Kim T.H., Hoehn H.H., "Polymeric Material for Solution-Diffusion Based Permeation Separation", *Progress in Polymer Science* V. 13, (1988), 339-401
239. Robeson L. M., Burgoyne W. F., Langsam M., Savoca A. C., and Tien C. F., "High Performance Polymers for Membrane Separation", *Polymer*, V. 35, n°23, (1994), 4970-4978
240. Robeson L. M., "Polymer Membranes for Gas Separation", *Current Opinion in Solid State and Materials Science* V. 4, n°6, (1999), 549-552.
241. Husk, R.G., Cassidy, P.E., Grebert, K.L., "Synthesis and Characterization of a Series of Polyimides Derived from 4,4'- 2,2,2-trifluoro-1-(trifluoromethyl)ethylidene.bis 1,3-isobenzofurandione.", *Macromolecules*, V. 21, (1988), 1234.
242. Wyatt, P. J., "Light Scattering and the Absolute Characterization of Macromolecules", *Analytica Chimica Acta*, V. 272, (1993), 1-40.
243. Perrin, L., et al., "Sorption and Diffusion of Solvent Vapors in Poly(vinylalcohol) Membranes of Different Crystallinity Degrees", *Polymer International*, V. 39, (1997), 251-260.
244. Reid, R. C., Sherwood, T.K., and Prausnitz, J.M., "The properties of gases and liquids", McGraw Hill Book Compagny (1977).
245. Gmehling, J., Onken, U., and Arlt, W., "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection - Organic Hydroxy Compounds: Alcohols and Phenols", Dechema, Chemistry Data Series, Vol. I, Part 2b (1977).
246. Kwok, D.Y. and Neumann,A.W., "Contact Angle Interpretation: Re-Evaluation of Existing Contact Angle Data", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V.161, n°1, (January 2000), 49-62.
247. Svetlichnyi, V.M., Kalnin'sh, K.K., Kudryavtsev, V.V., Koton, M.M., *Dokl. Acad. Nauk SSSR* V. 237, n°3,(1977), 612, English transl., 1977, V. 237, n°3, 693.
248. Arnold, C.A., Summers,J.D. , Chen,Y.P., Bott,R.H., Chen,D. and McGrath,J.E., "Structure-Property Behaviour of Soluble Polyimide-Polydimethylsiloxane Segmented Copolymers", *Polymer*, V.30, n°6, (June 1989), 986-995
249. Nagase, Y., Mori, S., Egawa, Mr., Matui, K., *Macromolecules* 1990, 191, 2413

250. Chang, T.C. and Wu, K.H., "Characterization and Degradation of Some Silicon-Containing Polyimides", *Polymer Degradation and Stability*, V.60, n°1, (1998), 161-168.
251. Yamada Y., Furukawa N., "Preparation and Characterization of Siloxane-Imide Block Copolymers based on 3,3',4,4'-Benzophenonetetracarboxylic Dianhydride", *Polymer Journal* V. 29, n°11, (1997), 923-930.
252. Facinelli, J. F. "The Preparation of High Performance Polymer for Composites and Blends: a) Thermally Stable Ion Containing Polymers b) Epoxy and Hydroxy Functional Polyolefin Macromers", Ph.D. dissertation, Virginia U.S, (1996).
253. Facinelli, J. V., Gardner, S. L., Dong, L., Sensenich, C. L., Davis, R. M. and Riffle, J. S., *Macromolecules*, V. 29, n°23, (1996), 7343.
254. Kim, K.J., Park, S.H., So, W.W., Ahn, D.J. and Moon, S.J., "CO<sub>2</sub> Separation Performances of Composite Membranes of 6FDA-Based Polyimides With a Polar Group", *Journal of Membrane Science*, V.211, n°1, (January 2003), 41-49.
255. Wang, R., Cao, C. and Chung, T.S., "A Critical Review on Diffusivity and the Characterization of Diffusivity of 6FDA-6FpDA Polyimide Membranes for Gas Separation", *Journal of Membrane Science*, V.198, n°2, (April 2002), 259-271.
256. Staudt-Bickel, C. and Koros, W.J., "Olefin/Paraffin Gas Separations With 6FDA-Based Polyimide Membranes", *Journal of Membrane Science*, V.170, n°2, (May 2000), 205-214.
257. St.Clair, T.L., "Polyimides", Wilson, D., Stenzenberger, H.D., Hergenrother, P.M. (Editors), Blackie and Son Ltd., 58 (1990).
258. Noll, W., "Chemistry and technology of silicones", Chap. 8., Academic press Ed., New York, 1968,
259. Zisman, W.A., "Contact angle, Wettability and Adhesion", in: *Advances in Chemistry Series*, Vol. 43, American Chemical Society, Washington, DC, (1964).
260. Mykhaylyk, T.A., Evans, S.D., Fernyhough, C.M., Hamley, I.W. and Henderson, J.R., "Surface Energy of Ethylene-Co-1-Butene Copolymers Determined by Contact Angle Methods", *Journal of Colloid and Interface Science*, (February 2003).
261. R.J. Good, C.J. van Oss, "The Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen Bond Components of Surface Energies", in: M. Schrader, G. Loeb Eds., "Modern

- Approaches to Wettability: Theory and Applications", Plenum Press, New York, (1992), 1-27.
262. Dupre, A., "Théorie Mécanique de la Chaleur", Gauthier-Villars, Paris, (1969).
263. Fowkes, F.M.. "Attractive forces", *Industrial and Chemical Engineering Chemistry*, V. 56, n°8, (1964), 40-52
264. Owens D.K., Wendt R.C., "Estimation of the Surface Free Energy of Polymers", *Journal of Applied Polymer Science*, V. 13, (1969), 1741-1747.
265. Wu, S. "Polymer Interface and Adhesion". In "Determination of Surface Tension and Polarity", Chap. 5., Marcel Dekker Inc., New York, (1982), 169–213.
266. Kwok, D.Y. and Neumann, A.W., "Contact Angle Measurement and Contact Angle Interpretation", *Advances in Colloid and Interface Science*, V.81, n°3, (September 1999), 167-249.
267. Feng, X., and Huang, R. Y. M., " Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review ", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, V.36,( 1997), 1048-1066.
268. Khorasani M.T. and Mirzadeh H., "Cells Behaviour on Laser Treated Polydimethylsiloxane Surface", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, V. 35, n° 1, (2004), 67-71
269. Miyata, T., Higuchi, J., Okuno, H., Uragami, T., "Preparation of Polydimethylsiloxane/Polystyrene Interpenetrating Polymer Network Membranes and Permeation of Aqueous Ethanol Solutions Through the Membranes by Pervaporation", *Journal of Applied Polymer Science* V. 61, (1996), 1315–1324.
270. Kwok, D.Y., Lam,C.N.C., Li,A., Leung,A., Wu,R., Mok,E. and Neumann,A.W., "Measuring and Interpreting Contact Angles: a Complex Issue", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V.142, n°2-3, (December 1998), 219-235.
271. Chang, Y.H., Kim, J.H., Lee, S.B, Rhee, H.W., "Polysiloxaneimide Membranes for Removal of VOCs from Water by Pervaporation", *Journal of Applied Polymer Science*, V.77, (2000), 2691-2702.
272. Cho, C.K., Kang,J.H., An,Y.T., Cho,K., Park,C.E. and Huh,W., "Investigation of the Surface Rearrangement of Poly(Imide-Siloxane) Using Dynamic Contact Angle Measurements", *Journal of Adhesion Science and Technology*, V.14, n° 1, (January 2000), 107-121.

273. Bos, A., Punt, I.G.M., Wessling, M. and Strathmann, H., "CO<sub>2</sub>-Induced Plasticization Phenomena in Glassy Polymers", *Journal of Membrane Science*, V.155, n°1, (March 1999), 67-78.
274. Staudt-Bickel, C. and Koros, J., "Improvement of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation Characteristics of Polyimides by Chemical Crosslinking", *Journal of Membrane Science*, V.155, n°1, (March 1999), 145-154.
275. Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot, E.N., "Transport Phenomena". New York: Wiley, (1960).
276. Breck, D.W., "Zeolite Molecular Sieves". New York: Wiley, (1974).
277. Stannett V., "Simple gases". In: Crank J, Park GS, editors. "Diffusion in Polymers". New York: Academic Press, (1968).
278. Shieh, J.J, Chung, TS. *Journal of Polymer Science, Part B*, V.37, n°20, (1999), 2851-61.
279. Auercach, J., Miller, W., Kuryla, W., Gehman, S. *Journal of Polymer Science*, V. 281,(958),129.
280. Takada, K., Matsuya, H., Masuda, T., Higashimura, T. *Journal of Polymer Science*, V. 30, (1985), 1605.
281. Stern, S.A, "Polymers for Gas Separation: The Next Decade", *Journal of Membrane Science*, V. 94, (1994), 1-65.
282. Brandt, W. W., "Model Calculation of the Temperature Dependence of Small Molecule Diffusion in High Polymers", *Journal of Physical Chemistry*, V. 63, (1959),1080.
283. Ashworth, A.J. , Brisdon, B.J., England, R., Reddy, B.S.R., Zafar, I., "The Permselectivity of Polyorganosiloxanes Containing Ester Functionalities", *Journal of Membrane Science* v. 56, (1991), 217.
284. Merkel, T.C., Bondar, V.I., Nagai, K., Freeman, B.D., and Pinnau, I. "Gas Sorption, Diffusion, and Permeation in PDMS". *Journal of Polymer Science*, V. 38, (2000),415-434.
285. Drioli, E. and Romano, M, "Progress and New Perspectives on Integrated Membrane Operations for Sustainable Industrial Growth", *Industrial Engineering and Chemical Research*, V. 40,( 2001), 1277-1300.
286. Mauviel, G., Favre, E., Roizard, D., Vallières, C., Krea, M. "Modeling Copermeation Effect for Organic Vapor / Permanent Gas Mixtures Separation by

- Polydimethylsiloxane Membranes". Proceedings of AIChE 2003 Annual meeting (2003).
287. Stern, S.A., Shah, V.M., and Hardy, B.J., "Structure-Permeability Relationship in Silicone Rubbers", *Journal of Polymer Science, part B.*, V.25, (1987), 263-1298.
288. Nitsche, V., Ohlrogge, K., and Sturken, K., "Separation of Organic Vapors by Means of Membrane". *Chemical Engineering Technology*, V.21, (1998),12.
289. Robb, W.L., "Thin Silicone Membranes - Their Permeation Properties and Some Applications". *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, V.146, (1968),119–137.
290. Baker, R.W., Goakey, S., and Gottschlich. D., "Membrane Process for Argon Purging from Ethylene Oxide Reactors", US 5817841, (1998).
291. Morlière, N. "Récupération des COV par Perméation de Vapeur à Travers le PTMSP ", These de doctorat, INPL-ENSIC, Nancy France (2003),
292. Favre, E., Morliere,N., Roizard,D., "Experimental Evidence and Implications of an Imperfect Upstream Pressure Step for the Time-Lag Technique", *Journal of Membrane Science*, V.207, n°1, (September 2002), 59-72.
293. Krea, M., Roizard, D., Moulai-Mostefa, N., Sacco,D., "New Copolyimide Membranes With High Siloxane Content Designed to Remove Polar Organics From Water by Pervaporation", *Journal of Membrane Science*, V.241, n°1, (September 2004), 55-64.
294. Gupta, T., Narayan, C. Pradhan, B. A., "Synthesis and Performance of a Novel Polyurethaneurea as Pervaporation Membrane for the Selective Removal of Phenol from Industrial Waste Water", *Bulletin of Material Science*, V. 25, n°6, (2002), 533-536.
295. Wu, P., Field, R.W., England, R., Brisdon, B. "A Fundamental Study of Organofunctionalised PDMS Membranes for the Pervaporative Recovery of Phenolic Compounds from Aqueous Streams", *Journal of membrane Science* V. 190, (2001), 147-157.
296. Bøddeker, K. W., Bengtson, G.,"Pervaporation of Low Volatility Aromatics from Water", *Journal of Membrane Science* V. 53 (1990) 143-158.