



HAL
open science

Synthèse d'un Matériau Hybride Polyimide/Silice - Etude Structure-Proprietes

Benoit Didier

► **To cite this version:**

Benoit Didier. Synthèse d'un Matériau Hybride Polyimide/Silice - Etude Structure-Proprietes. Matériaux. Université de Savoie, 2005. Français. NNT : . tel-00009987

HAL Id: tel-00009987

<https://theses.hal.science/tel-00009987>

Submitted on 26 Aug 2005

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

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

Année 2005

THESE

Présentée devant **L'UNIVERSITE DE SAVOIE**

en vue d'obtenir

Le grade de DOCTEUR

Formation Doctorale **Matériaux Polymères et Composites**

Ecole Doctorale de l'Université de Savoie

par

Benoît DIDIER

Synthèse d'un Matériau Hybride Polyimide/Silice

Etude Structure-Propriétés

Soutenue le 5 juillet 2005 devant le jury :

N.D. ALBEROLA

Directeur de thèse

C. BAS

A. DERATANI

Président, Rapporteur

L. FONTAINE

Rapporteur

R. MERCIER

A. MOMTAZ

*Thèse préparée au Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés
Spécifiques, UMR CNRS 5041 de l'Université de Savoie*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques (LMOPS – UMR 5041, CNRS-Université de Savoie) sur le site de Vernaison pour la partie synthèse et au Bourget du Lac pour les caractérisations morphologiques et les propriétés de perméation gazeuse.

Je tiens à remercier le professeur N. D. Albérola pour avoir endossé la charge de directeur de cette thèse et pour ces conseils éclairés notamment sur les propriétés viscoélastiques des composites.

Mes plus sincères remerciements s'adressent à Régis Mercier, chargé de recherche CNRS au LMOPS, et directeur du laboratoire, pour avoir suivi l'ensemble du travail de cette thèse. Je lui témoigne toute ma gratitude pour ses conseils et son optimisme, vertu indispensable en synthèse.

Je remercie Corine Bas, maître de conférence au LMOPS, pour avoir encadré ce travail et particulièrement la partie caractérisation des matériaux. Je n'oublie pas non plus sa forte implication dans les mesures de perméation gazeuse.

Je remercie particulièrement André Deratani, directeur de recherche à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier, pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse et avoir présidé le jury de la soutenance.

Je remercie Laurent Fontaine, professeur au Laboratoire de Chimie Organique Macromoléculaire de l'Université du Maine, pour avoir également accepté de juger ce travail en qualité de rapporteur et de membre du jury.

Enfin je témoigne toute ma gratitude à Ardeshir Momtaz, directeur de recherche au sein du groupe Solvay, pour avoir accepté d'être présent à mon jury de thèse.

Je remercie toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de ce travail, en particulier le personnel du service de RMN de la Fédération des Polyméristes Lyonnais, Béatrice Vacher du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes pour les analyses préliminaire de MET. Je remercie également Olivier Romeyer du Service Commun d'Analyse du Solide de l'Université de Savoie pour les heures passées à observer mes échantillons par MEB. Que Carine Barbier, Raphaël Brunel et Nicola Chaix soient également remercié pour leur participation à différents stades de cette étude.

Je tiens à remercier tout particulièrement les différents personnels du laboratoire et de l'IUT (actuels et anciens) qui m'ont permis de travailler dans une ambiance agréable et à qui je dois une partie de la réussite de cette thèse. Une pensée toute particulière va à mes collègues de thèse et de paillasse, Karim et Jérémie. Merci à vous deux pour toutes ces heures passées ensemble entre les étuves, les pompes et la centrifugeuse... Pour ceux qui suivent (Ludo, Sam, Julien(s), Ilham, Laurent, Jérémy, Toni, Olfa, Anne-Sophie, Taï, Fabrice) merci et bon courage.

Enfin un dernier merci pour les étudiants que j'ai martyrisés durant ces quatre années et avec qui j'ai pris plaisir à enseigner. J'espère que ce plaisir était partagé et que ces heures n'ont pas été inutiles pour eux.

SOMMAIRE

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale..... | 1 |
| Chapitre 1 : Synthèse de matériaux hybrides polyimide/silice par voie Sol-Gel Etude bibliographique | 5 |
| 1 Introduction..... | 5 |
| 2 Le procédé Sol-Gel | 7 |
| 2.1 Etude mécanistique | 9 |
| 2.2 Effet des substituants du silicium..... | 11 |
| 2.3 Influence du catalyseur..... | 12 |
| 2.4 Influence de l'eau..... | 16 |
| 2.5 Influence du solvant..... | 17 |
| 2.6 Conclusion | 18 |
| 3 Synthèse de matériaux hybrides polyimide/silice par voie Sol-Gel | 19 |
| 3.1 « The site isolation method »..... | 19 |
| 3.2 Méthode par agent de couplage..... | 23 |
| 3.3 Introduction de groupements alcoxysilanes sur le polyimide | 26 |
| 4 Conclusions..... | 32 |
| 5 Références | 33 |
| Chapitre 2 : Synthèse et modification chimique des polyimides... 38 | 38 |
| 1 Introduction..... | 38 |
| 2 Préparation des monomères | 39 |
| 2.1 Synthèse de la 2,4-diamino-1-(2-propényloxy)benzène..... | 39 |
| 2.2 Synthèse de la 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-(2-propényloxy)benzène | 42 |
| 2.3 Synthèse de la 2-(4-aminophénoxy)-5-amino-1-(2-propényl)benzène .. | 48 |
| 2.4 Préparation des monomères commerciaux..... | 54 |
| 3 Synthèse des polyimides..... | 55 |
| 3.1 Rappel sur la synthèse des polyimides | 55 |
| 3.1.1 Synthèse en deux étapes..... | 55 |
| 3.1.2 Formation du polyamide-acide..... | 56 |
| 3.1.3 Conversion du polyamide-acide en polyimide ¹¹ | 57 |
| 3.1.3.1 Imidation thermique..... | 57 |
| 3.1.3.2 Imidation chimique | 58 |
| 3.1.4 Synthèse en une étape..... | 60 |
| 3.2 Synthèse des polyimides | 60 |

| | | |
|---|---|------------|
| 3.3 | Caractérisation des polyimides obtenus | 62 |
| 3.3.1 | Analyse infrarouge..... | 62 |
| 3.3.2 | Analyse RMN ¹ H | 63 |
| 3.3.3 | Analyse RMN ¹³ C | 66 |
| 3.3.4 | Analyse par chromatographie d'exclusion stérique..... | 68 |
| 3.3.5 | Analyses thermogravimétriques..... | 69 |
| 3.3.6 | DSC..... | 71 |
| 3.3.7 | Caractérisation de la microstructure par spectrométrie mécanique..... | 72 |
| 3.3.8 | Densité | 77 |
| 3.4 | Conclusions | 79 |
| 4 | Modification des polyimides | 80 |
| 4.1 | Réaction d'addition radicalaire | 80 |
| 4.2 | Greffage par la réaction d'hydrosilylation..... | 81 |
| 4.2.1 | Analyse RMN ¹ H | 84 |
| 4.2.2 | Analyse RMN ¹³ C | 87 |
| 4.2.3 | ATG..... | 89 |
| 4.2.4 | Caractérisation de la microstructure par spectrométrie mécanique..... | 90 |
| 4.2.5 | Densité | 92 |
| 5 | Conclusions | 93 |
| 6 | Références | 94 |
| Chapitre 3 : Introduction de la silice par voie Sol-Gel et contrôle de | | |
| la morphologie du matériau | | |
| 1 | Introduction..... | 98 |
| 2 | Formation de la silice par procédé Sol-Gel | 99 |
| 2.1 | Conditions expérimentales | 99 |
| 2.2 | Nomenclature utilisée..... | 100 |
| 2.3 | Contrôle de la silice formée | 101 |
| 2.3.1 | Par ATG | 101 |
| 2.3.2 | Densité | 105 |
| 2.3.3 | Analyse infrarouge..... | 111 |
| 2.3.4 | Analyse RMN ²⁹ Si..... | 114 |
| 2.3.5 | Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET)..... | 117 |
| 2.3.5.1 | Effets du catalyseur..... | 117 |
| 2.3.5.2 | Effets des conditions opératoires dans le cas d'une catalyse basique..... | 118 |
| 2.3.5.3 | Effets du greffage sur la morphologie du matériau | 120 |
| ✓ | Effets sur les matériaux préparés avec une catalyse acide | 120 |
| ✓ | Effets sur les matériaux préparés avec une catalyse basique..... | 122 |

| | | |
|---|--|------------|
| 3 | Analyse microstructurale/morphologique par spectrométrie mécanique | 128 |
| 4 | Conclusions | 136 |
| 5 | Références | 137 |
| Chapitre 4 : Influence de la silice sur les propriétés de perméation | | |
| | | 140 |
| 1 | Introduction..... | 140 |
| 2 | Rappel sur les propriétés de perméation aux gaz..... | 140 |
| 2.1 | <i>Introduction</i> | 140 |
| 2.2 | <i>Théorie du transport</i> ¹⁻³ | 141 |
| 2.2.1 | Le coefficient de perméabilité P_e | 141 |
| 2.2.2 | Le coefficient de diffusion D | 142 |
| 2.2.2.1 | <i>Diffusion fickienne</i> | 142 |
| 2.2.2.2 | <i>Diffusion non fickienne</i> | 142 |
| 2.2.3 | Le coefficient de solubilité S | 143 |
| 2.2.4 | La sélectivité..... | 144 |
| 2.3 | <i>Rappel sur les propriétés de perméation gazeuse des polyimides</i> ⁴⁻⁷ . | 144 |
| 2.3.1 | Cas de l'isomérisation de l'ODA | 147 |
| 2.3.2 | Cas du 6-FDA..... | 148 |
| 2.3.3 | Effet des substituants présents sur la diamine | 149 |
| 2.3.4 | Influence des conditions de mise en œuvre | 150 |
| 2.4 | <i>Propriété de perméation des matériaux hybrides polyimide/silice</i> ... | 151 |
| 2.5 | <i>Prédiction des propriétés de perméation d'un composite</i> | 154 |
| 3 | Propriétés de perméation des matériaux hybrides de l'étude..... | 156 |
| 4 | Conclusions | 167 |
| 5 | Références | 168 |
| Conclusion Générale | | 171 |
| Partie Expérimentale | | 176 |
| 1 | Appareillage..... | 176 |
| 1.1 | <i>Résonance magnétique nucléaire du proton, du carbone et du silicium</i> .. | |
| | | 176 |
| 1.2 | <i>Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)</i> | 176 |
| 1.3 | <i>Analyse thermogravimétrique différentielle (ATG)</i> | 176 |
| 1.4 | <i>Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i> | 176 |
| 1.5 | <i>Analyse par chromatographie d'exclusion stérique</i> | 177 |
| 1.6 | <i>Détermination de la densité</i> | 177 |
| 1.7 | <i>Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)</i> | 178 |
| 1.8 | <i>Analyse par microscopie électronique à transmission (MET)</i> | 179 |

| | |
|---|------------|
| 1.9 Spectromètre DMTA..... | 179 |
| 1.10 Montage du perméamètre | 179 |
| 2 Mode opératoire et caractérisation des monomères..... | 181 |
| 2.1 Synthèse du 2,4-diamino-1-(2-propényloxy)-benzène | 181 |
| 2.1.1 Synthèse du 2,4-dinitro-1-(2-propényloxy)-benzène..... | 181 |
| 2.1.2 Synthèse du 2,4-diamino-1-(2-propényloxy)-benzène..... | 182 |
| 2.2 Synthèse du 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-(2-propényloxy) benzène | 185 |
| 2.2.1 Synthèse du 2-(4-nitrophénoxy)-4-nitrophénol | 185 |
| 2.2.2 Synthèse du 2-(4-nitrophénoxy)-4-nitro-1-(2-propényloxy) benzène ... | 187 |
| 2.2.3 Synthèse du 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-(2-propényloxy) benzène | 189 |
| 2.3 Synthèse du 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-propénylbenzène | 191 |
| 2.3.1 Synthèse du N-(4-hydroxyphényl)benzylimine (ou benzylidèneamine).. | 191 |
| 2.3.2 Synthèse du N-(4-propényloxyphényl)benzylimine | 193 |
| 2.3.3 Synthèse du N-(4-hydroxy-3-propénylphényl)benzylimine..... | 195 |
| 2.3.4 Synthèse du 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-propénylbenzène..... | 197 |
| 3 Synthèse et modification des polyimides | 199 |
| 3.1 Synthèse des polyimides | 199 |
| 3.2 Modification des polyimides..... | 202 |
| 4 Procédé Sol-Gel..... | 204 |
| 5 Mise en œuvre des membranes | 204 |

Abréviations

| | |
|------------|---|
| AIBN : | 2,2'-azobis(2-méthylpropionitrile) |
| ATG : | Analyse ThermoGravimétrique |
| DEPT : | Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer |
| DMAC : | Diméthylacétamide |
| DMES : | Diméthyl-diéthoxysilane |
| DMF : | Diméthylformamide |
| DMSO : | Diméthylsulfoxyde |
| DMTA : | Dynamic Mechanical Thermic Analysis |
| DSC : | Differential Scanning Calorimetry |
| 6-FDA : | 4,4'-(héxafluoroisopropylidène)diphthalique anhydride |
| FFV : | Free Fraction Volume (Fraction de volume libre) |
| GOTMS : | γ -glycidioxypropyltriméthoxysilane |
| IRTF : | Infrarouge à Transformée de Fourier |
| MEB : | Microscopie Electronique à Balayage |
| MET : | Microscopie Electronique à Transmission |
| MPTMS : | méthacrylpropyltriméthoxysilane |
| MTMOS : | Méthyltriméthoxysilane |
| NMP : | N-méthyl pyrrolidinone |
| ODA-4,4' : | 4,4'-Oxydianiline |
| PTEOS : | Phényltriéthoxysilane |
| RMN : | Résonance Magnétique Nucléaire |
| TEOS : | Tétraéthoxysilane |
| TMOS : | Tétraméthoxysilane |
| TPTMS : | mercaptopropyltriméthoxysilane |

Introduction Générale

Introduction

Depuis 20 ans, des travaux de recherche sont consacrés à la préparation de matériaux hybrides organique-inorganique¹⁻³. La grande variété de structures organiques combinée avec différents types de charges minérales (particules de silice, argiles, différents oxydes métalliques,...) a permis de préparer de nombreux matériaux pour différents domaines d'applications : l'optique, les adhésifs, la modification de surface, les membranes,... L'objectif d'une telle association est de combiner les propriétés complémentaires de chaque constituant en contrôlant la composition et la microstructure de ces matériaux. Dans ce travail, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux matériaux polyimide/silice. Dans notre cas, la silice sera créée in situ par le procédé Sol-Gel⁴. Celui-ci permet à priori un contrôle de la morphologie obtenue et offre la possibilité de créer des liaisons chimiques entre la phase silice et le polymère du matériau. Ces travaux de recherche ont pour objectif l'analyse et la caractérisation des relations entre microstructure/morphologie et l'étude des propriétés de perméation gazeuse de ces matériaux.

L'utilisation de membranes pour des applications de séparation ou purification de gaz nécessite des caractéristiques spécifiques :

- ✓ Une bonne sélectivité
- ✓ Une bonne perméabilité
- ✓ Une stabilité mécanique
- ✓ Une stabilité thermique
- ✓ Une résistance chimique
- ✓ Un processus de fabrication simple

Les matériaux hybrides préparés par voie Sol-Gel peuvent être de bons candidats pour ce type d'application, et notamment les matériaux polyimide/silice. En effet, les polyimides ont généralement de bonnes propriétés de perméabilité associées à de bonnes résistances chimiques et thermiques. Il reste à savoir si l'introduction de silice

ayant une dimension nanométrique peut modifier l'organisation des chaînes polymère et ainsi favoriser la perméabilité des gaz et améliorer la permselectivité.

L'objectif de ce travail est donc de préparer des matériaux hybrides polyimide/silice avec différentes compositions et d'en étudier les conséquences sur leurs propriétés. La première difficulté a été de préparer un polyimide compatible avec la silice, afin de diminuer la ségrégation de phase existante entre le polymère et la phase inorganique. Pour cela, nous avons choisi une voie de préparation qui permet la création de liaisons chimiques entre le polyimide et la silice. Ce procédé de synthèse comprend trois grandes étapes distinctes. Premièrement, nous synthétisons des polyimides à partir de nouveaux monomères qui sont des diamines aromatiques substituées par des groupements alcènes. Les polymères sont ensuite modifiés en greffant les motifs alcoxysilanes par le biais des motifs alcènes. Enfin, nous créons la phase silice par voie Sol-Gel en présence du polymère modifié.

Ainsi ce manuscrit débutera par l'étude bibliographique du procédé Sol-Gel, ainsi que de la synthèse de matériaux hybrides polyimide/silice et plus particulièrement des méthodes utilisées pour augmenter l'affinité entre les deux phases.

Ensuite, nous présenterons les méthodes de synthèse des diamines utilisées dans le cadre de notre étude ainsi que leur copolymérisation permettant d'obtenir les polyimides. Les caractérisations structurales de nos différents monomères et polymères seront également évoquées. Dans cette même partie, nous présenterons les tentatives de modification des polymères pour fixer les fonctions réactives comme élément de greffage avec la silice. Les résultats obtenus ainsi que les difficultés rencontrées seront discutés.

Les méthodes d'analyse ainsi que les modes opératoires utilisés pour les synthèses et les caractérisations de nos matériaux seront présentés dans une partie expérimentale à la fin du manuscrit. Les données spectroscopiques des produits synthétisés seront également détaillées.

Le chapitre suivant est consacré au mode d'introduction de la silice dans les matériaux ainsi qu'à l'étude de leur morphologie impliquant différentes méthodes de caractérisation, comme l'ATG, l'IRTF, la microscopie mais également le DMTA.

Dans une dernière partie, l'influence de la silice sur les propriétés de perméabilité aux gaz est étudiée. Après un rappel des lois qui décrivent ce phénomène, et une présentation des travaux reportés dans la littérature sur les propriétés de perméabilité aux gaz des polyimides et des hybrides polyimide/silice, nous abordons les résultats obtenus avec différents gaz. Enfin, nous étudierons le modèle de Maxwell en le confrontant à nos résultats.

En conclusion, nous ferons le bilan de ce travail et nous donnerons quelques perspectives.

Références

- 1 - C. Sanchez and F. Ribot; *Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry*, **New J. Chem.** (1994) 18; 1007-1047.
- 2 - C. Sanchez; *Les matériaux hybrides : définition et classification*, in Matériaux hybrides (1996) O. F. d. T. Avancées, Paris, 27-31.
- 3 - J. Wen and G. L. Wilkes; *Organic/inorganic hybrid network materials by the Sol-Gel Approach*, **Chem. Mater.** (1996) 8; 1667-1681.
- 4 - C. J. Brinker and G. W. Scherer; *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (1990) H. B. Jovanovich, San Diego.

Chapitre 1 :

**Synthèse de matériaux hybrides
polyimide/silice par voie Sol-Gel
Etude bibliographique**

SOMMAIRE

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introduction | 5 |
| 2 | Le procédé Sol-Gel | 7 |
| 2.1 | Etude mécanistique | 9 |
| 2.2 | Effet des substituants du silicium..... | 11 |
| 2.3 | Influence du catalyseur..... | 12 |
| 2.4 | Influence de l'eau..... | 16 |
| 2.5 | Influence du solvant..... | 17 |
| 2.6 | Conclusion..... | 18 |
| 3 | Synthèse de matériaux hybrides polyimide/silice par voie Sol-Gel | 19 |
| 3.1 | « The site isolation method »..... | 19 |
| 3.2 | Méthode par agent de couplage..... | 23 |
| 3.3 | Introduction de groupements alcoxysilanes sur le polyimide | 26 |
| 4 | Conclusions..... | 32 |
| 5 | Références..... | 33 |

1 Introduction

Depuis quelques années, les matériaux hybrides organique/inorganique ont fait l'objet de nombreux travaux de recherches, que ce soit dans le domaine des matériaux résistant à l'abrasion, des membranes, ou encore des applications dans l'optique^{1, 2, ...}

Les matériaux hybrides sont des systèmes organominéraux ou biominéraux dans lequel un des constituants (organique ou inorganique) a une taille de l'ordre du nanomètre (de 0.1 à une centaine de nanomètres)³.

Il existe plusieurs façons de classer les différents matériaux obtenus, selon leur mode de synthèse ou les interactions existantes entre les deux phases. Ainsi deux classes de matériaux hybrides sont distinguées¹.

La classe I : ce sont les systèmes hybrides dans lesquels les interactions entre les phases organiques (molécule, oligomère ou polymère) et inorganiques sont de type liaison hydrogène, Van der Waals ou liaison ionique. Ce sont dans tous les cas des interactions relativement faibles.

La classe II : il s'agit de matériaux hybrides dans lesquels les constituants organique et inorganique sont liés par des liaisons fortes (covalentes ou iono-covalentes). Parmi ces matériaux de classe II, nous pouvons trouver plusieurs dénominations, telles que ORMOSILS (ORganically MODified SILicates), ORMOCERS (ORganically MODified CERamics) ou POLYCERAM (POLYmeric CERAMics).

Il existe plusieurs approches pour synthétiser un matériau hybride organique/inorganique :

- ✓ Intercalation de molécules ou macromolécules organiques dans des systèmes lamellaires (ex : montmorillonite).
- ✓ Introduction de particules inorganiques préformées dans une matrice polymère.
- ✓ Imprégnation de verres poreux (ex : Xérogel) par des molécules organiques.
- ✓ Synthèse d'un réseau inorganique par procédé Sol-Gel en présence de polymère pouvant être fonctionnalisé par des alcoxydes métalliques.
- ✓ Synthèse de composés hybrides à partir d'alcoxydes hétérofonctionnels possédant un ou plusieurs substituants organiques non hydrolysables.

Dans le cadre de notre étude, nous allons plus particulièrement nous intéresser aux matériaux de la quatrième catégorie, les matériaux hybrides organique inorganique synthétisés par procédé Sol-Gel en présence d'une matrice polymère.

De nombreux systèmes hybrides organique/inorganique ont été synthétisés^{1, 2} dont les propriétés dépendent de la compatibilité des constituants du système, de la taille des particules, de la dispersité de la phase inorganique dans la matrice polymère, des masses molaires du polymère et du procédé Sol-Gel.

2 Le procédé Sol-Gel

Le procédé Sol-Gel permet à partir de composés natifs d'obtenir des matériaux inorganiques tels que des oxydes métalliques. Comme ce procédé met en jeu des précurseurs qui sont généralement des petites molécules facilement purifiables, il est possible d'obtenir un matériau avec une grande pureté. Toutefois l'intérêt de ce procédé est limité à la préparation de films minces ou de particules.

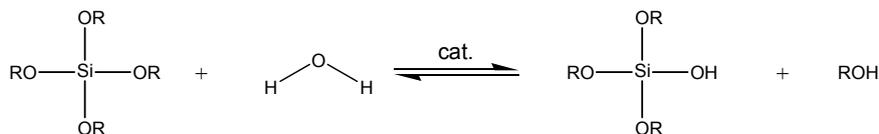
Les premiers travaux sur le procédé Sol-Gel datent de 1846. Ebelman a observé la formation d'oxyde de silicium à partir de tétraéthoxysilanes stockés à température ambiante pendant plusieurs mois. Depuis, de nombreux travaux ont été consacrés à la conception et à la caractérisation de ces systèmes.

Avant d'aborder en détail le procédé Sol-Gel, il n'est pas inutile de définir les termes suivants⁴ :

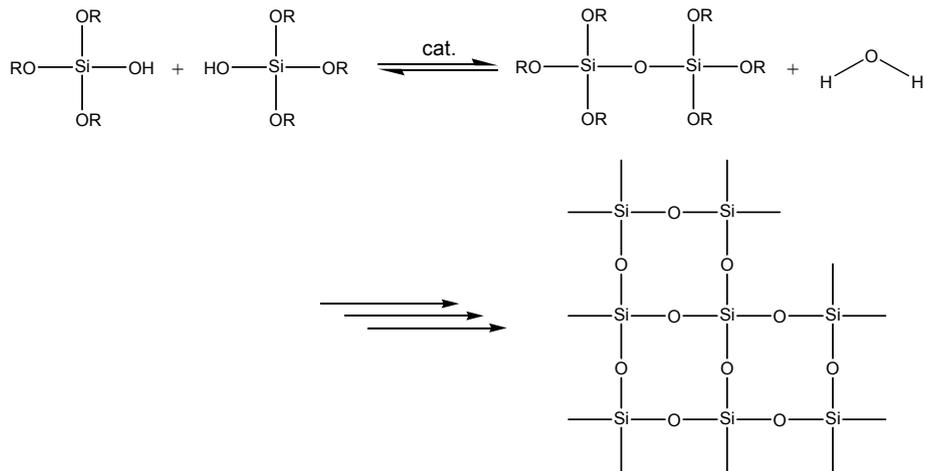
- Le sol : c'est une dispersion de particules colloïdales dans un solvant.
- Les particules colloïdales : ce sont des particules en suspension dans un liquide dont la taille est comprise de 1-1000nm. Les forces de gravitation sur ces particules sont négligeables, et les interactions entre elles sont de type Van der Waals ou interactions de charges.
- Le gel : c'est un réseau rigide et réticulé présentant des pores de taille inférieure aux longueurs de chaîne. Le solvant et les molécules ou macromolécules présents dans le milieu se retrouvent piégés au sein de ce réseau.

La synthèse des particules de silice met en jeu des alcoxy-silanes qui réagissent avec de l'eau en présence ou non d'un catalyseur. Cette réaction qui correspond à une hydrolyse permet l'initiation d'une seconde réaction qui est une condensation entre deux fonctions silanols. Cette dernière correspond à l'étape de polymérisation, dès lors que le nombre de motifs alcoxy pour un atome de silicium est supérieur ou égal à 2. Un réseau tridimensionnel se forme si le nombre de fonction est supérieur à 2.

- Hydrolyse



- Condensation et polycondensation



Ce réseau peut former un gel quand il atteint une dimension critique, c'est la transition Sol-Gel. Cette transition est un processus irréversible. Ensuite, il est possible de sécher le gel puis de densifier le matériau. Cela permet d'obtenir les différents matériaux présentés figure 1 :

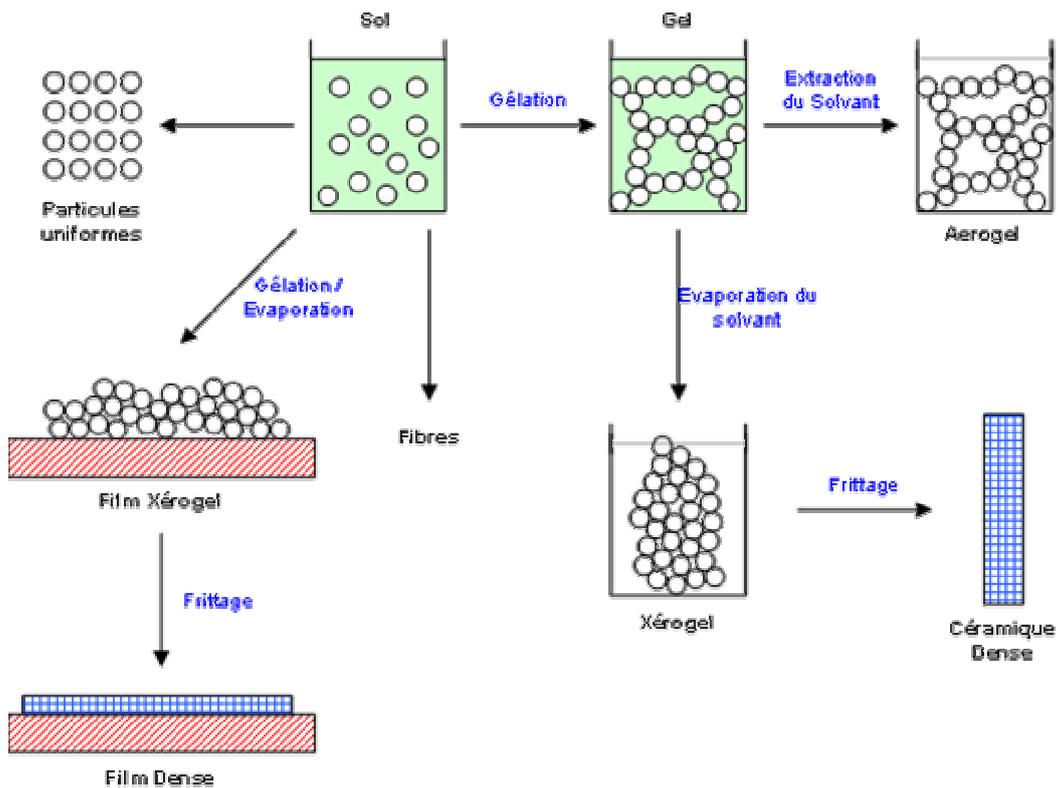


Figure 1 : Exemple des différentes méthodes du procédé sol-gel⁴

Il est donc possible d'obtenir, des particules de petites tailles, des fibres, des gels, des silices poreuses (Aérogel et Xérogel) voire des silices vitreuses denses.

Les deux réactions, d'hydrolyse et de condensation, qui sont réversibles, ont lieu simultanément. Elles peuvent avoir lieu en présence de catalyseur. Les plus couramment utilisés sont des acides ou des bases, mais il est également possible d'utiliser des ions

fluorures. Les nombreux paramètres (tableau 1) qui gouvernent ces réactions, peuvent dépendre de la structure de l'alcoxyde utilisé, mais aussi des conditions de réaction.

| Paramètres de synthèse | paramètres structuraux |
|------------------------|----------------------------------|
| Catalyseur | Nature du métal ou du métalloïde |
| pH | Substituants du métal |
| Stoechiométrie | effets stériques |
| Concentration | effets inductifs |
| Solvant | |
| Température, pression | |

Tableau 1 : Paramètres clés du procédé Sol-Gel

Il est important de noter que chacun de ces paramètres peut avoir un effet spécifique sur les réactions d'hydrolyse et de condensation. Dans la suite de l'étude, nous allons tenter d'expliquer les effets de chacun de ces paramètres sur le procédé Sol-Gel.

2.1 Etude mécanistique

Pour mieux comprendre l'influence des paramètres sur l'évolution de la polymérisation mais aussi sur la structure du composé obtenu, il est important de connaître les mécanismes réactionnels mis en jeu. Les travaux⁵ dédiés à l'étude des mécanismes réactionnels ont montré que les réactions étaient des substitutions nucléophiles dont la cinétique est fonction du mode de catalyse.

En catalyse acide, la première étape est une protonation rapide d'un atome d'oxygène d'un motif alcoxy.

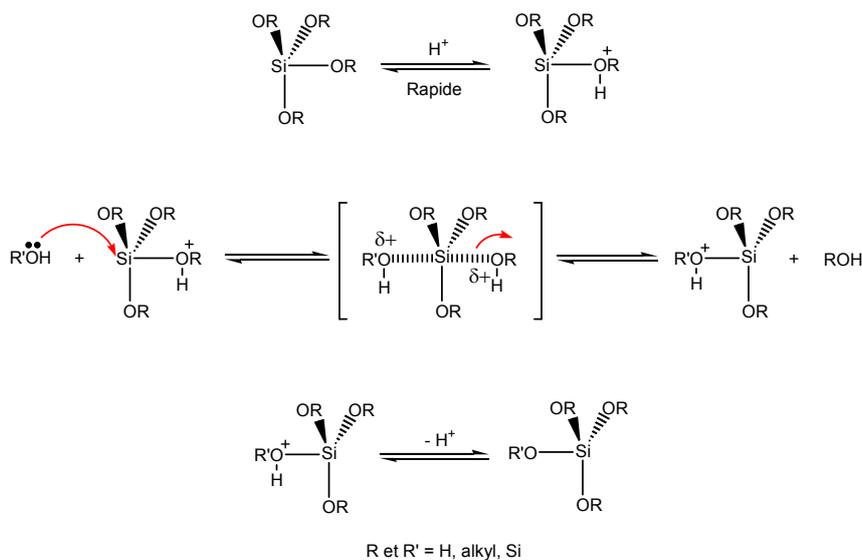


Figure 2 : Mécanisme sous catalyse acide

Cette protonation rend le motif alcoxy plus labile et le silicium plus électrophile. Dans une seconde phase, le nucléophile attaque le silicium selon un mécanisme de type SN_2 -Si. La dernière étape consiste en l'élimination du proton et donc à la régénération du catalyseur.

Dans le cas de la catalyse basique, le mécanisme est légèrement différent. La première étape est l'attaque du nucléophile (OH^- ou R_3SiO^-). L'élimination du groupe partant n'est pas concertée. Il y a passage par un intermédiaire pentacoordonné où le silicium passe d'une hybridation sp^3 à sp^3d de forme trigonale bipyramidale⁵⁻⁷.

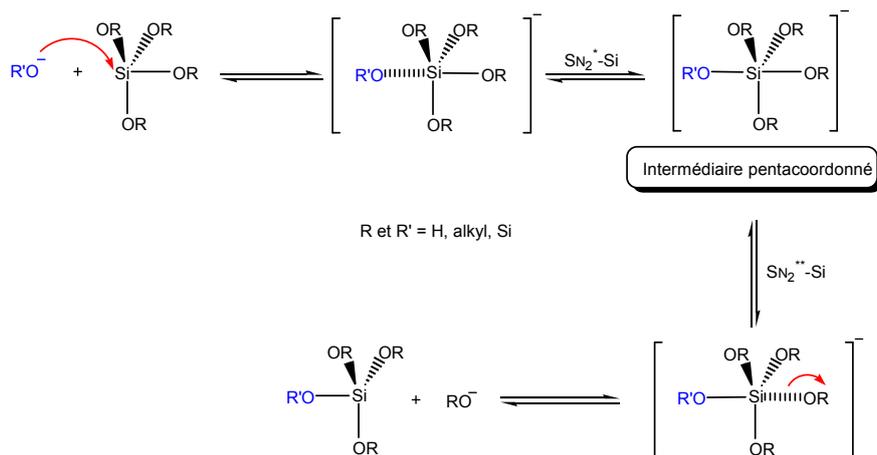


Figure 3 : Mécanisme sous catalyse basique

A partir de cet intermédiaire, la réaction peut soit retourner vers le réactif de départ (SN_2^* -Si), soit éliminer le groupe partant (SN_2^{**} -Si) et aboutir au produit désiré.

En ce qui concerne la catalyse par les ions fluorures, il a été montré⁸ que les structures obtenues et leurs propriétés étaient très proches de celles obtenues avec une catalyse basique. Ceci est dû à un mécanisme très proche, dont la première étape est l'attaque nucléophile d'un ion fluorure sur l'atome de silicium qui substitue un groupement alcoxy. La seconde étape est l'insertion d'eau ou de « silanolate » pour former un intermédiaire pentavalent qui va perdre l'ion fluorure pour régénérer le catalyseur et former soit le silanol, soit le pont siloxane.

Dans ces mécanismes, trois facteurs vont jouer un rôle important :

- la nature du nucléophile
- le caractère électrophile du silicium
- l'encombrement stérique du silicium

Différents paramètres structuraux ou de synthèse influencent ces trois facteurs. Dans les paragraphes qui suivent nous allons discuter de l'effet de ces paramètres en relation avec le type de catalyse utilisé.

2.2 Effet des substituants du silicium

Nous avons vu que le mécanisme de la condensation était de type SN_2 . Cela signifie que les substituants du silicium vont avoir une influence sur la réactivité selon deux effets, électronique et stérique.

Leurs effets inductifs donneurs ou attracteurs vont respectivement enrichir ou appauvrir la densité électronique du silicium. L'influence de ces effets va dépendre du mode de catalyse. Dans le cas de la catalyse basique, le caractère électrophile du silicium est prépondérant pour que la réaction avec le nucléophile soit effective. De fait l'effet inductif attracteur des substituants du silicium favorise la réaction.

Dans le cas de la catalyse acide, l'activation a lieu sur le groupe partant. Si la densité électronique du silicium est augmentée par des effets donneurs des substituants, cela aura pour conséquence d'augmenter la densité électronique sur l'oxygène du groupement alcoxy et donc sa basicité. Ainsi l'oxygène voit sa réactivité s'accroître vis-à-vis des protons.

Brinker a rapporté des études cinétiques qui montrent que nous avons bien une diminution de la vitesse d'hydrolyse en milieu basique en présence de substituants alkyles sur le silicium, qui sont donneurs par effet inductif. Inversement, cette vitesse augmente dans les conditions acides, comme le montre la figure 4⁹.

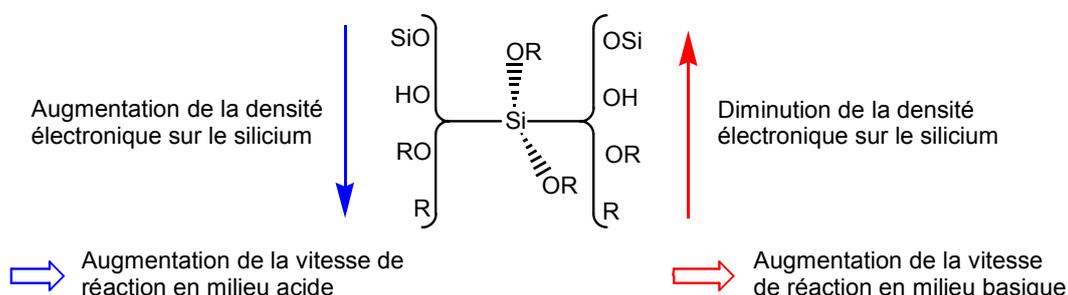


Figure 4 : Effet inductif des substituants fixés sur le silicium sur la vitesse de réaction

Ce schéma montre qu'au cours des réactions d'hydrolyse et de condensation, la réactivité du silicium évolue en fonction du nombre de motifs alcoxy qui lui sont associés. En effet, la densité électronique du silicium diminue avec l'avancement de la réaction de polycondensation. Donc la réactivité du silicium diminue en milieu acide, et inversement en milieu basique¹⁰.

Pohl et Osterholtz⁵ ont montré, par une étude visant à modéliser le comportement cinétique de la réaction, l'influence des effets stériques et inductifs selon le catalyseur utilisé. Ils ont ainsi confirmé l'importance en milieu basique des effets attracteurs des substituants. Sous catalyse acide, le paramètre important est l'effet stérique. Ces études théoriques ont été corrélées par une étude expérimentale avec différents alcoxysilanes présentant des substituants plus ou moins encombrants et des effets inductifs différents.

| R dans $\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ | k_{base} ($\text{mol}^{-1}, \text{s}^{-1}$) | k_{acide} ($\text{mol}^{-1}, \text{s}^{-1}$) |
|--|---|--|
| ClCH_2- | $3,2 \cdot 10^4$ | $7,8 \cdot 10^1$ |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-$ | $6,5 \cdot 10^2$ | $8,8 \cdot 10^1$ |
| CH_3- | $1,7 \cdot 10^2$ | $3,7 \cdot 10^1$ |
| C_6H_5- | $8,0 \cdot 10^1$ | $3,5 \cdot 10^1$ |
| CH_3CH_2- | $4,6 \cdot 10^1$ | $3,7 \cdot 10^1$ |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ | $2,0 \cdot 10^1$ | $2,1 \cdot 10^1$ |
| Cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{11}-$ | 3,4 | 7 |

Tableau 2 : Constante de vitesse d'hydrolyse de $\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ en milieu basique ou en milieu acide⁵

Le tableau 2 montre que sous catalyse basique, les effets inductifs sont plus importants qu'en catalyse acide où les effets stériques jouent un rôle prédominant. Les bouts de chaîne étant moins encombrés que les atomes de silicium du milieu de chaîne, cela conduit à des structures dont la croissance a lieu essentiellement de manière linéaire, et donc faiblement réticulées. Ceci a été confirmé par l'étude de Sakka et al.¹¹, menée sur l'évolution de la viscosité spécifique des matériaux formés.

2.3 Influence du catalyseur

Les catalyseurs des réactions d'hydrolyse et de condensation sont de trois sortes :

- ✓ Acide (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 ,...)
- ✓ Basique (NH_4OH , NaOH ,...)
- ✓ Des ions fluorures (HF , NH_4F ,...)

Nous avons vu que selon le catalyseur, la réaction va être activée de différentes manières. Ceci se traduit par des vitesses de réaction et de gélification du milieu différentes. De même la morphologie du matériau final sera spécifique à la voie de synthèse utilisée

Le tableau 3 présente les temps de gel en fonction du catalyseur employé, la concentration de celui-ci étant la même dans tous les cas.

| Catalyseur | Mole d'acide ou de base par mole de TEOS | pH initial | Temps de gel (heures) |
|--------------------------------|--|------------|-----------------------|
| HF | 0,05 | 1,90 | 12 |
| HCl | 0,05 | <0,05 | 92 |
| HNO ₃ | 0,05 | <0,05 | 100 |
| H ₂ SO ₄ | 0,05 | <0,05 | 106 |
| CH ₃ COOH | 0,05 | 3,70 | 72 |
| NH ₄ OH | 0,05 | 9,95 | 107 |
| Sans catalyseur | - | 5,00 | 1000 |

Tableau 3 : Temps de gélification d'une solution de TEOS en fonction du catalyseur⁸

Il a été montré que les vitesses de réactions d'hydrolyse et de condensation en présence d'acide ou de base varient notamment avec la concentration en catalyseur et donc avec le pH^{4, 5, 8, 9, 12}. Ainsi, la figure 5 nous montre que la réaction d'hydrolyse est rapide à forte concentration en catalyseur acide ou basique, tandis que la réaction de condensation est plus rapide à pH neutre.

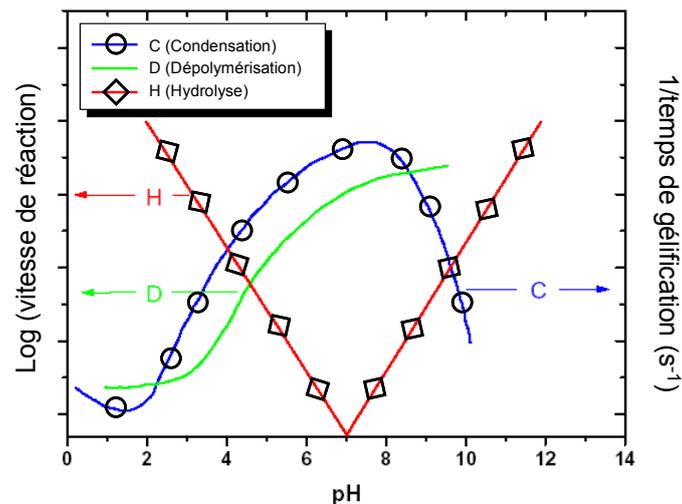


Figure 5 : Evolution des vitesses de réaction en fonction du pH⁴

La réaction de dépolymérisation (hydrolyse ou alcoolyse des ponts siloxane) est beaucoup plus rapide en milieu basique. En effet les espèces déprotonées (OH^- , RO^-), bons nucléophiles, peuvent attaquer les pont siloxanes (Si-O-Si) et provoquer des coupures de liaisons du réseau en formation. Cependant le temps de gel en milieu basique étant équivalent à celui en milieu acide, il est possible que la réaction de condensation soit prépondérante.

Dans le cas de l'acide acétique, la vitesse de gélification est plus rapide. Normalement, le milieu devrait gélifier plus lentement en présence d'acide acétique, la concentration en protons étant plus faible. Pope et Mackenzie⁸ ont expliqué ce phénomène par un mécanisme différent, ne faisant pas intervenir la protonation de l'atome d'oxygène lié au silicium (figure 6).

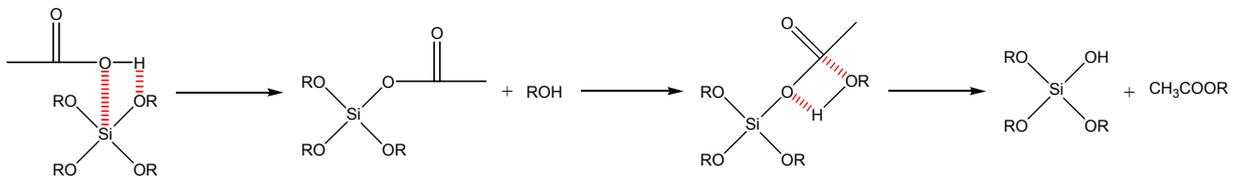


Figure 6 : Mécanisme possible pour la catalyse avec l'acide acétique⁸

Dans ce mécanisme, les protons n'interviennent pas dans la réaction, ce qui explique que la vitesse d'hydrolyse est indépendante du pH. L'acide acétique conduit à la formation d'un intermédiaire silyl ester, qui réagit facilement sur une fonction alcool pour former le silanol. Une fois la réaction d'hydrolyse effectuée, la réaction de condensation est rapide puisque le pH a une valeur de 3,7, comme le montre la figure 5.

En ce qui concerne la catalyse par les ions fluorures, le tableau 3 montre que la réaction est extrêmement rapide. L'efficacité de cette catalyse est due à la grande réactivité des ions fluorures vis-à-vis du silicium.

Nous avons vu que les structures du réseau créé vont dépendre du type de catalyseur utilisé. De fait, la morphologie et les propriétés des matériaux seront dépendantes dans une certaine mesure du type de catalyse.

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la croissance des réseaux. La catalyse basique se caractérise par une structure fortement réticulée. Celle-ci est décrite par un modèle appelé Monomer-Cluster. La catalyse acide aboutit une structure plutôt analogue à celle d'un polymère linéaire ramifié décrit par un modèle Cluster-Cluster. Le tableau 4 montre ce que peuvent donner ces deux modèles selon que la réaction de condensation est limitée par la réactivité ou limitée par la diffusion des espèces⁴.

| | Limitée par la réactivité | Statistique | Limitée par la diffusion |
|------------------|---|---|---|
| Catalyse Basique |  |  |  |
| Catalyse Acide |  |  |  |

Tableau 4 : Structure résultant de simulation à partir de modèles cinétiques de croissance⁴

De réelles différences de structure du squelette macromoléculaire selon le mode de catalyse sont observées.

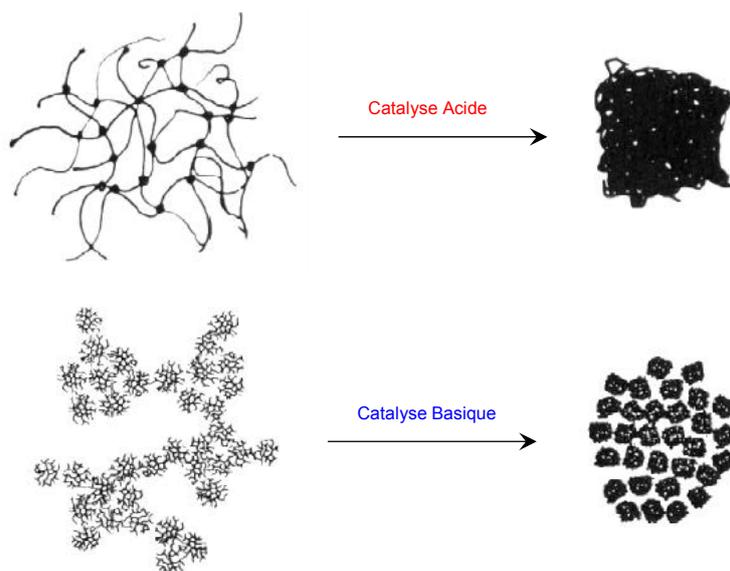


Figure 7 : Représentation schématique de la densification d'un gel obtenu sous condition acide et basique¹³

La figure 7 nous montre que la porosité de la silice est plus élevée pour une catalyse basique et donc la densité est plus faible. En effet avec une catalyse basique, il y a agrégation de plusieurs petites particules laissant des espaces libres entre elles. Au contraire sous catalyse acide, le réseau est constitué par un enchevêtrement de chaînes, donnant un matériau plus dense.

Ces résultats ont été confirmés par Nogami et Moriya¹⁴ qui ont étudié la densité d'un gel de TEOS en fonction de la température sous condition acide (HCl) ou basique (NH₃), avec un rapport H₂O/TEOS identique dans les deux cas. Le matériau obtenu par catalyse basique est moins dense que celui synthétisé sous condition acide.

2.4 Influence de l'eau

Il a été observé que l'eau peut jouer un rôle important dans la cinétique de réaction et dans la morphologie finale du matériau. D'un point de vue cinétique, Aelion¹² a étudié l'hydrolyse de tétraéthoxysilane en présence de différents catalyseurs. Il a montré que cette réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en eau sous condition acide, et indépendante de celle-ci sous catalyse basique.

D'autres études¹⁰ ont confirmé que la concentration en eau a bien un effet sur la cinétique du procédé Sol-Gel sous catalyse acide comme le montrent les courbes de la figure 8. Nous pouvons constater que le temps de gel diminue jusqu'à un minimum avant d'augmenter ensuite en fonction de la quantité d'eau introduite. Cette valeur de minimum varie en fonction de la dilution du milieu, mais il est toujours observé pour un rapport H₂O/TEOS > 4, donc pour une quantité d'eau permettant l'hydrolyse complète de l'alcoxy silane.

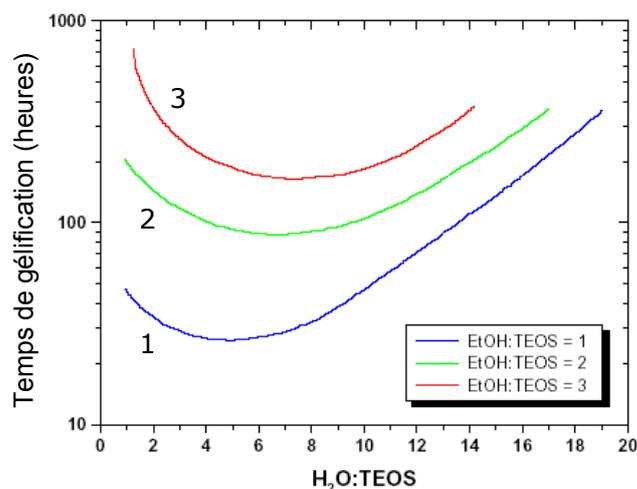


Figure 8 : Influence de l'eau et de l'éthanol dans la vitesse de gélification d'une solution de TEOS sous catalyse acide¹⁰

Dans cette étude, il a aussi été montré que les structures changeaient en fonction de la concentration en eau. Ainsi de faibles concentrations en eau (H₂O/TEOS < 2) favorisent une structure de réseau linéaire, et les fortes concentrations (H₂O/TEOS > 2) conduisent plutôt à une structure ramifiée et réticulée¹⁵.

Brunet¹⁶ a étudié par RMN haute résolution du ²⁹Si la formation des différentes espèces au cours de l'hydrolyse et de la condensation, notamment en faisant varier le rapport $w = \text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ à pH constant. Ainsi à pH = 3, il a montré que pour $w = 0.5$,

l'hydrolyse était très difficile, et il n'y a pas apparition d'espèces entièrement hydrolysées. Ces dernières n'apparaissent que pour $w > 1$. Il a aussi montré qu'en présence d'un excès d'eau ($w = 8$), l'hydrolyse est rapide et complète, tandis que la condensation est plus lente et difficile. Les structures obtenues sont fortement branchées, ou cycliques (ou cage).

Avec des matériaux analogues, Sakka¹¹ a confirmé ces résultats pour une étude de la viscosité des systèmes étudiés.

2.5 Influence du solvant

Artaki¹⁷ a étudié l'influence du solvant sur les vitesses de réaction et la nature des particules synthétisées sans catalyseur. Pour cela, il a choisi différents solvants qu'il a classés en trois catégories :

- les solvants protiques et polaires (méthanol, formamide)
- les solvants aprotiques et polaires (diméthylformamide, acétonitrile)
- les solvants aprotique et apolaire (dioxanne)

| Solvant | Densité (g/cm ³) | Temps de gel (h) | Type |
|--------------------|------------------------------|------------------|--------------------|
| Méthanol | 1,3 | 8 | Polaire-protique |
| Formamide | 0,8 | 6 | Polaire-protique |
| Diméthyl formamide | 1,5 | 28 | Polaire-aprotique |
| Acétonitrile | 1,7 | 23 | Polaire-aprotique |
| Dioxane | 1,6 | 41 | Apolaire-aprotique |

Tableau 5 : Densité après séchage à 210°C et temps de gel à température ambiante dans différents solvants à pH = 6/7¹⁷

Dans cette étude, cet auteur montre que les solvants favorables à la formation d'une phase silice sont les solvants polaires et protiques. En effet en catalyse acide, ces derniers stabilisent d'autant mieux les intermédiaires, qu'ils forment avec eux des liaisons hydrogènes. Cependant en catalyse basique, ils inhibent la réactivité des nucléophiles en les protonant. Dans ces conditions, les solvants les plus appropriés sont ceux aprotiques polaires qui stabilisent l'état de transition chargé, et solvatent les réactifs, notamment les ions servant de catalyseur sans interagir avec eux. Les plus mauvais sont les solvants aprotiques apolaires, qui ne stabilisent pas les intermédiaires réactionnels, et solvatent mal les catalyseurs. Artaki a également montré que la morphologie des réseaux créés était différente selon le solvant. Les solvants polaires donnant des structures plus linéaires et les solvants apolaires des structures plus denses et sphériques, expliquées par une réactivité plus grande au cœur du réseau qu'en périphérie où le solvant la diminue. Ceci conduit à des différences de densité montrées dans le tableau 5 que l'auteur explique par des porosités résiduelles plus importantes

après la phase de séchage. Cette hypothèse semble confirmée par des observations au microscope.

2.6 Conclusion

Nous avons présenté le procédé Sol-Gel en nous intéressant dans un premier temps aux aspects mécanistiques, permettant ainsi de mieux comprendre l'influence des différents paramètres intervenant dans ce procédé. Nous avons reporté plusieurs études de la littérature mettant en évidence l'influence du catalyseur utilisé, la structure du précurseur, le solvant ou encore la concentration en eau dans le milieu, sur la structure du réseau obtenu. Dans une moindre mesure, il est à noter que d'autres paramètres peuvent avoir des effets sur cette structure, tels que la température ou la pression¹⁸.

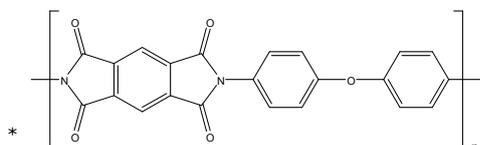
Dans la seconde partie de ce chapitre, différentes approches pour obtenir des matériaux hybrides polyimide/silice reportées dans la littérature vont être présentées et discutées.

3 Synthèse de matériaux hybrides polyimide/silice par voie Sol-Gel

Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe précédent, le procédé Sol-Gel est une méthode de synthèse complexe faisant intervenir de nombreux paramètres. Lors de la synthèse de matériaux hybrides, certains de ces paramètres sont fixés (par exemple le solvant qui doit solubiliser le polymère) et d'autres vont pouvoir être modifiés. Nous allons plus particulièrement nous intéresser aux systèmes polyimide/silice qui sont étudiés depuis une quinzaine d'années. L'un des problèmes qui se pose, est la compatibilité entre silice et polymère. En effet leur faible affinité l'un envers l'autre induit généralement une forte ségrégation qui aboutit à des matériaux inhomogènes dont les propriétés sont médiocres. Pour augmenter cette compatibilité, plusieurs voies ont été envisagées. L'objectif de chacune de ces méthodes est de créer des interactions entre le polymère et la silice et ainsi de diminuer la ségrégation de phase. Ces différentes solutions donnent des matériaux de classe I ou II. Nous allons voir également que les différentes recherches ont eu comme objectif de modifier les paramètres du procédé Sol-Gel afin de favoriser une morphologie et ainsi obtenir les propriétés recherchées.

3.1 « The site isolation method »

Nandi et al. ont été les premiers à préparer des matériaux hybrides polyimide/silice par une voie qu'ils ont intitulée « the site isolation method »¹⁹. Celle-ci consiste à former une phase silice par procédé Sol-Gel dans une solution de polyamide-acide préparée à partir d'un mélange PMDA/ODA* (figure 9). Le polymère présentant une certaine affinité pour les particules de silice en formation permet d'obtenir une bonne dispersité de la silice et diminue les phénomènes d'agrégation.



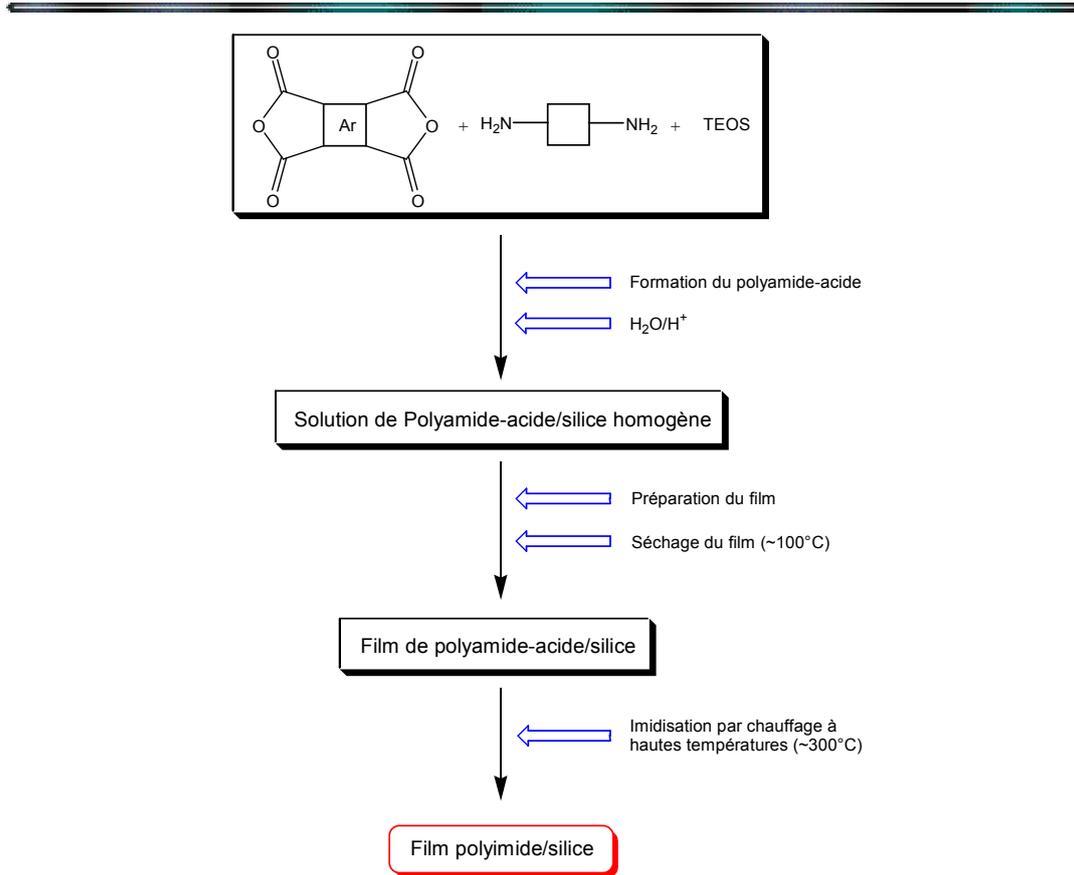


Figure 9 : Schéma de synthèse suivi par Nandi

Cette compatibilité de la silice avec le polyamide-acide résulte de l'interaction entre la fonction acide carboxylique du polymère et le précurseur de silice conduisant à la formation de liaisons silyl ester entre l'acide et le silicium. Cela permet de créer des sites d'amorçage à partir desquels les particules de silice peuvent se former, sans que celles-ci ne s'agrègent.

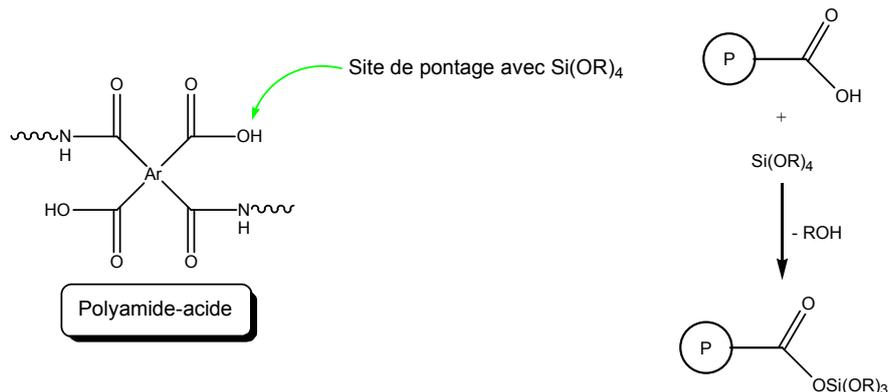


Figure 10 : Site de pontage entre l'amide-acide et l'alcoxy silane

Lors de l'imidation, ces interactions polymère silice tendent à disparaître. Cependant la rigidité des chaînes polyimides en formation est telle que la viscosité augmente au point d'empêcher les particules de s'agglomérer. En procédant de cette manière, les auteurs obtiennent des particules de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Cependant, pour leurs premiers essais, ils n'ajoutent pas d'eau, ni de catalyseur. Ceci

induit un processus de condensation des alcoxy-silanes suffisamment lent pour provoquer une perte importante de précurseur par évaporation durant le cycle thermique (la température de fin de cycle est de 300°C). Par voie de conséquence, le taux de silice obtenu est inférieur à celui attendu (3 à 4 fois moins). En effet, l'eau n'apparaît dans le milieu que lors de la cyclisation thermique du polyamide-acide. Le précurseur s'est donc en partie évaporé, sa température d'ébullition étant de 121°C. L'ajout d'eau et d'une catalyse acide permet de retrouver les taux de silice désirés, mais les tailles de particules sont de l'ordre du micromètre pour des taux de charge de l'ordre de 40% en masse.

Avec cette méthode et le même polymère, Goizet²⁰ a étudié la transformation d'alcoxy-silanes en silice en faisant varier le rapport $w=H_2O/TMOS$ de 0 à 4. Le taux de silice a été déterminé à partir de la quantité de résidu déterminée par ATG sous air après un traitement thermique à 900°C (tableau 6).

| Echantillon | Taux de silice théor. (% en poids) | w = 0 | | w = 2 | | w = 4 | |
|-------------|------------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|--|----------------------------------|--|
| | | Taux de silice exp. (% en poids) | diamètre moyen des particules de silice (µm) | Taux de silice exp. (% en poids) | diamètre moyen des particules de silice (µm) | Taux de silice exp. (% en poids) | diamètre moyen des particules de silice (µm) |
| 14-h | 14 | 9 | non visible | 10 | non visible | 14 | 0,2 |
| 36-h | 36 | 16 | 0,3 | 22 | 0,8 | 32 | 2 |
| 46-h | 46 | 18 | 0,5 | 29 | 2 | 42 | 4 |

Tableau 6 : Taux de silice déterminé par ATG et diamètre moyen des particules de silice (MEB) pour différents rapport $w = H_2O/TMOS$ ²⁰

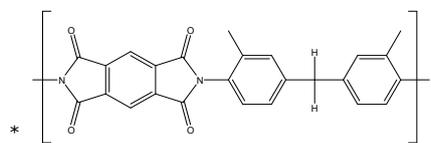
Cet auteur a ainsi confirmé les résultats de Nandi en montrant que le taux de silice formée dépendait de ce rapport, et que le taux désiré est obtenu pour $w=4$. Les observations réalisées par MEB ont montré que les tailles de particules augmentent avec le rapport w . Donc la présence d'eau augmente la réticulation du réseau et la taille des particules obtenues. Ceci est confirmé par les études en RMN du ²⁹Si qui montrent que l'augmentation de la quantité d'eau augmente la présence dans le matériau d'atomes de silicium fortement substitués.

Ceci dit, la méthode pose un problème au niveau de l'imidation qui n'est pas complète. Ce phénomène a été montré par infrarouge. En effet, les auteurs ont observé sur les spectres du composite les bandes caractéristiques de la structure imide, mais aussi celles de la fonction amide. Ainsi, ils ont constaté que le degré d'imidation varie en fonction du taux de silice formée. Il varie de 97% pour un taux de charge de 5% de silice à 84% pour un taux de 46% de silice. Cette imidation incomplète peut être expliquée par des interactions fortes entre le polyamide-acide et la silice comme l'ont montré récemment Musto et al²¹.

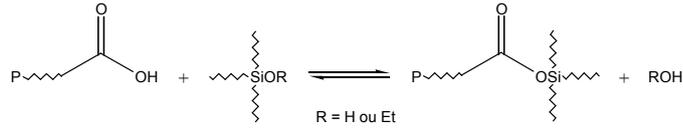
Zhu²² a utilisé des polyamides-acides formés à partir de PMDA/MMDA* et le TEOS. Dans ce cas, l'eau est ajoutée en quantité stoechiométrique ainsi que de l'acide acétique comme catalyseur. Dans ces conditions, les particules obtenues ont un diamètre qui varie de 100 nm à 2 µm selon le taux de silice qui lui varie entre 5 et 20 % en masse. Une densité de 1.66 g.cm⁻³ mesurée pour la phase inorganique est un résultat en accord avec les données reportées par Morikawa²³. L'explication avancée pour justifier cette faible valeur prend en considération une polycondensation incomplète et l'existence de microporosités observées par MEB.

L'étude thermique par DSC de ces composites montre que la température de transition vitreuse augmente avec le taux de renfort. Selon cet auteur, cette augmentation résulte des interactions fortes entre la silice et le polymère dues notamment à des liaisons hydrogènes entre les silanols libres et les carbonyles du polyimide.

Pour diminuer les tailles de particules à de fort taux de charge, Hsiue et al.²⁴ ont synthétisé un matériau hybride à partir du même polymère que Zhu, en utilisant la méthode de Nandi mais en changeant deux paramètres. Tout d'abord, ils ont pris comme alcoxysilane le phényltriéthoxysilane (PTEOS), pour que le réseau inorganique obtenu soit plus compatible avec le polymère du fait de la présence du groupement phényle. Ensuite, il effectue le procédé Sol-Gel sans ajout d'eau dans le milieu. Pour expliquer la formation du réseau silicate, Hsiue propose le schéma réactionnel illustré par la figure 11:



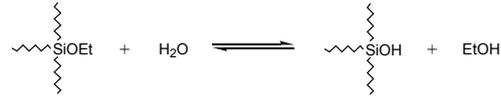
Métathèse



Estérification



Hydrolyse



Condensation

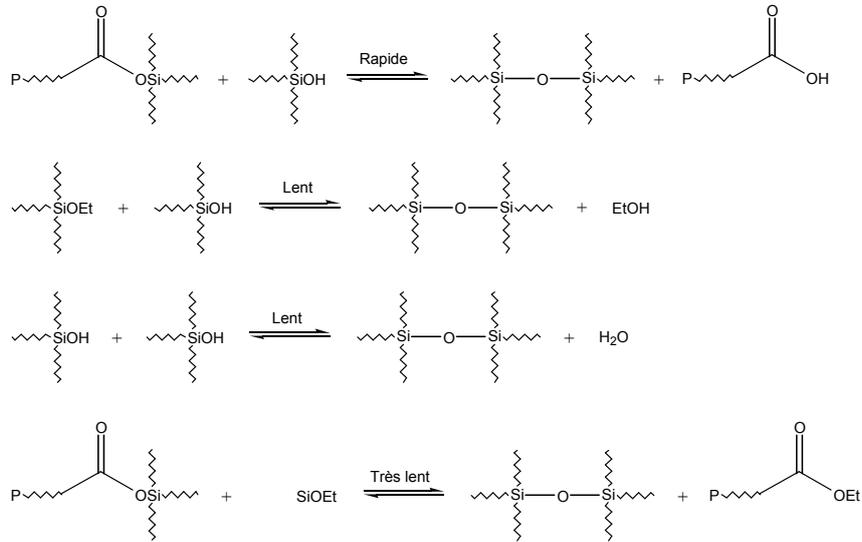


Figure 11 : Réactions mises en jeu dans le procédé Sol-Gel sans eau²⁴

Ce schéma est proche de celui proposé dans le cas d'une catalyse avec l'acide acétique. Hsiue explique que la séparation de phase est fortement diminuée par ce procédé, et que les propriétés du matériau en sont améliorées, notamment les propriétés optiques. En effet, des matériaux transparents sont obtenus pour un taux de charge initialement fixé à 20% de silice. Cependant, ils observent que le taux de silice effectivement obtenu est plus faible que celui attendu. Une étude par RMN du ²⁹Si montre que la condensation n'est pas complète, car le réseau inorganique présente des espèces mono- et dihydroxylées. Par contre, la proportion d'espèces ayant entièrement réagi augmente avec le taux de charge.

3.2 Méthode par agent de couplage

Pour augmenter l'affinité entre le polyimide et la silice, une autre méthode a été développée en utilisant des agents de couplage entre les deux phases organique et inorganique lors l'introduction de la silice par voie Sol-Gel.

Le principe consiste à utiliser un agent de couplage, présentant un motif alcoxysilane et une fonction organique susceptible d'interagir avec le polymère. Cela permet d'augmenter le degré de compatibilité entre le polyimide et le silice et ainsi de diminuer la séparation de phase. Par cette méthode, ce sont des matériaux de classe I qui sont obtenus.

Mascia et Kioul²⁵⁻²⁷ ont utilisé l' γ -glycidyloxypropyltriméthoxysilane (GOTMS), le méthacrylpropyltriméthoxysilane (MPTMS) et le mercaptopropyltriméthoxysilane (TPTMS) comme agents de couplage et deux polymères différents*.

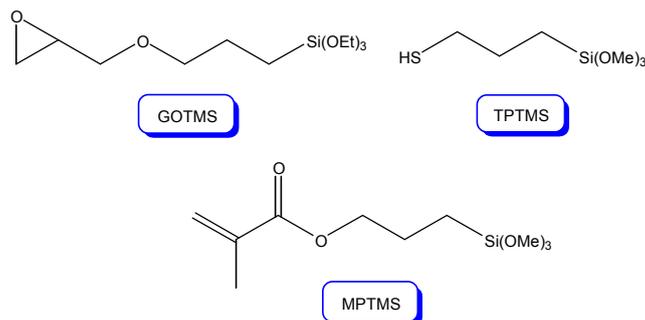
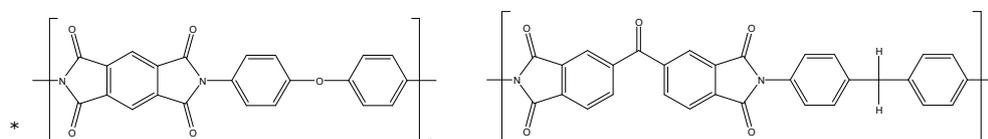


Figure 12 : Agents de couplage utilisés par Kioul et Mascia²⁵⁻²⁷

Ces auteurs ont étudié l'influence de l'agent de couplage sur la structure finale du matériau²⁵, ainsi que l'effet de l'ajout de diméthyl-diéthoxysilane (DMES) avec le TEOS pour contrôler la croissance du réseau inorganique.

L'analyse morphologique montre que l'agent de couplage le plus efficace est le GOTMS. Des films transparents sont obtenus avec des taux de silice pouvant atteindre 25%, alors que sans agent de couplage ou en présence du TPTMS ou du MPTMS, les films sont opaques.

Ils ont également étudié l'influence du temps d'agitation à 60°C ou 80°C. Ils ont ainsi constaté qu'un temps suffisamment long est nécessaire pour obtenir une bonne dispersion de la silice avec une taille de particules suffisamment faible pour obtenir des films transparents. Ils expliquent que ce temps est nécessaire pour avoir une continuité entre les deux phases^{25, 27}. Cette continuité est considérée comme étant le fait de l'existence dans le réseau inorganique d'une phase organique due au GOTMS qui favorise la compatibilité entre les deux phases. Pour ces auteurs, la réaction entre les fonctions époxydes et les fonctions acides du polymère est considérée comme un facteur favorable pour la compatibilité entre les deux phases.



compatibilité entre silice et polymère est augmentée et conduit à une morphologie plus compacte due à l'augmentation des interactions entre la silice et le polyimide via l'agent de couplage. La présence de l'agent de couplage permet également d'augmenter la solubilité du matériau hybride dans différents solvants tels que NMP, DMAC, DMF ou DMSO.

3.3 Introduction de groupements alcoxysilanes sur le polyimide

Une autre méthode envisagée pour augmenter la compatibilité entre polyimide et silice consiste à créer des liaisons covalentes entre les deux phases et ainsi obtenir des matériaux de classe II. Pour cela, il faut fixer le long ou aux extrémités de la chaîne macromoléculaire des motifs capables de réagir avec la silice en croissance. Les fonctions réactives sont des alcoxysilanes, et plusieurs méthodes ont été explorées pour fixer cette fonction sur le polymère.

La première de ces approches a été développée par Spinu et al.²⁹. Ces auteurs ont synthétisé un polyimide oligomère à base de 6-FDA et d'IPDA présentant en bout de chaîne une double liaison de type norbornène. Ensuite par une réaction d'hydrosilylation, un motif trialcoxysilane est fixé sur cette double liaison. En faisant réagir du TMOS en présence d'eau et sans catalyseur, le matériau hybride est obtenu.

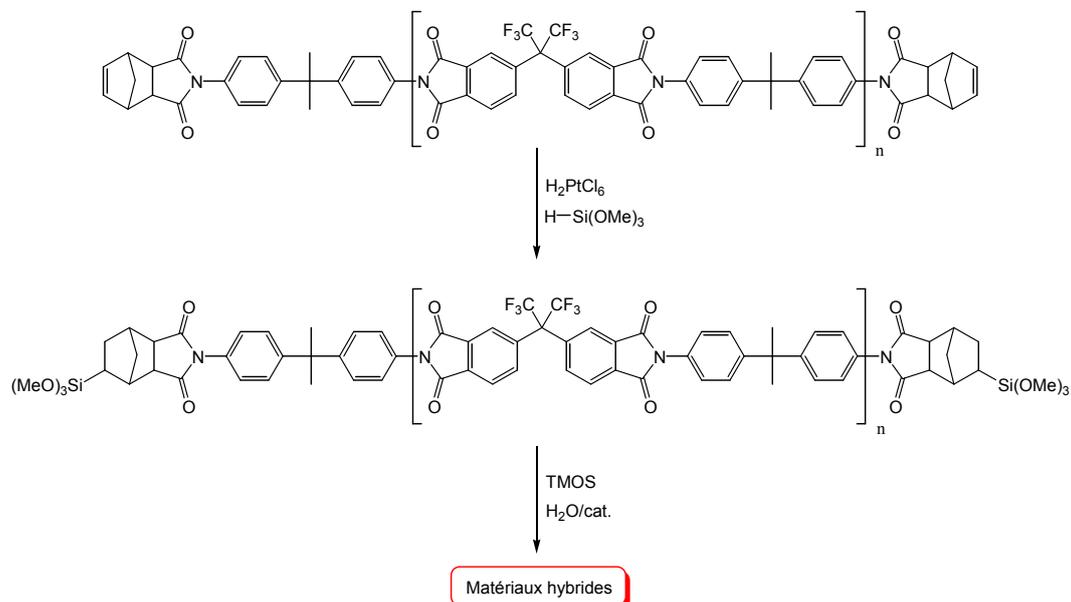


Figure 14 : méthode de synthèse utilisée par Spinu²⁹

D'autres méthodes de pontage entre le polyimide et la silice ont été expérimentées, notamment par Cornelius et Marand³⁰⁻³³. Ainsi des motifs alcoxysilanes sont fixés de deux façons, soit en bout de chaîne, soit le long de la chaîne. Deux types de polyimides différents sont synthétisés. Le premier est à base de 6-FDA/6-FpDA dont les extrémités sont des motifs alcoxysilanes. Ces fonctions sont introduites en utilisant un agent de bout de chaîne : le 3-aminopropyltriéthoxysilane.

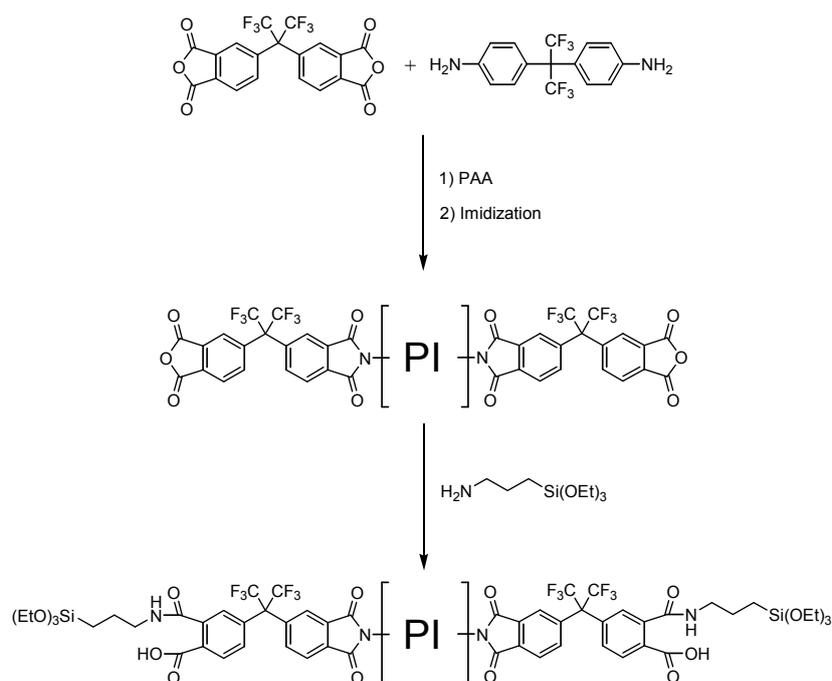


Figure 15 : Première approche de Cornelius et Marand

Pour le second type de polyimide, les oligomères synthétisés dans la première étape contenant l'acide 3,5-diaminobenzoïque permettent de former des polymères présentant comme groupe pendent des fonctions acides carboxyliques. En dernier lieu, ils font réagir la même amine que dans le premier cas, celle-ci va donc se fixer en bout de chaîne et sur les fonctions acides.

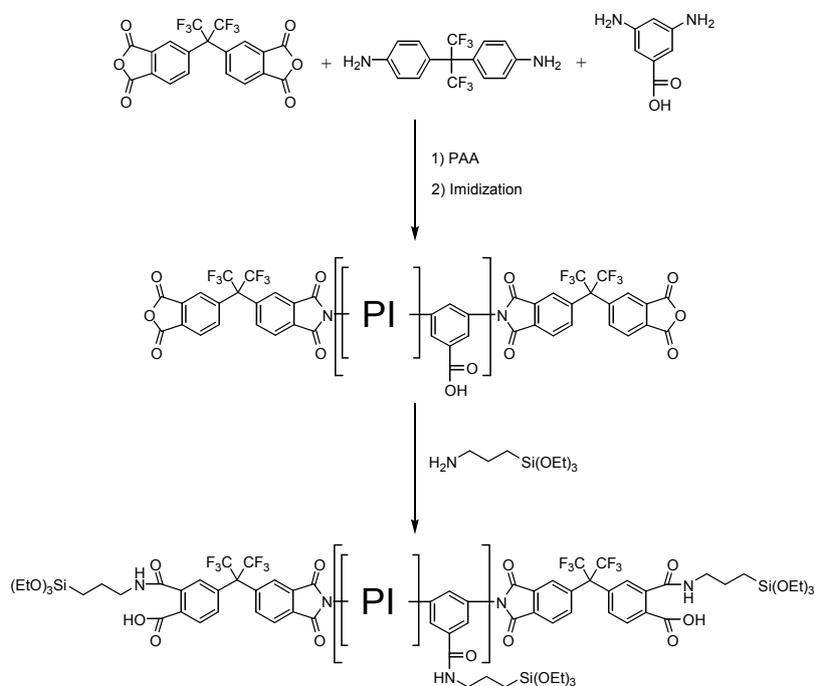


Figure 16 : Seconde approche de Cornelius et Marand

Les auteurs multiplient ainsi les sites de greffage et donc espèrent augmenter d'autant l'affinité du polyimide pour la silice. Quatre alcoxysilanes différents ont été associés à ces polyimides : le tétraméthoxysilane (TMOS), le tétraéthoxysilane (TEOS), le

phényltriméthoxysilane (PTMOS) et le méthyltriméthoxysilane (MTMOS). Des solutions d'alcoxydes pré-hydrolysées ont été réalisées en présence d'eau et d'acide chlorhydrique.

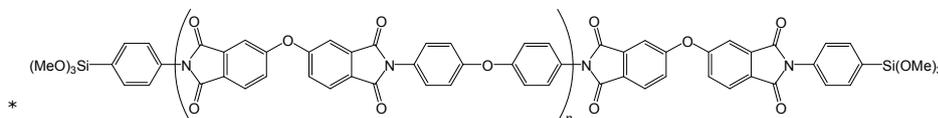
Dans cette étude, Cornélius ne parle que du taux d'alcoxyde introduit lors du procédé Sol-Gel, sans donner le taux de silice effectivement présent dans le matériau.

L'analyse infrarouge permet de montrer la création du réseau silice, les bandes caractéristiques augmentent avec le taux de silice dans le matériau et notamment la bande à 1100 cm^{-1} qui correspond aux liaisons Si-O-Si. De même, les densités augmentent avec le taux de silice lorsque les précurseurs sont des tétraalcoxydes, et diminuent lorsqu'ils utilisent des trialcoxydes. Selon ces auteurs, ces modifications résulteraient de la gêne stérique due aux substituants à la surface des particules de silice ce qui impliquerait plus de volume libre à l'interface polymère/charge.

Les études par MET montrent de grandes différences dans la morphologie des matériaux selon l'alcoxyde utilisé. En effet, avec le MTMOS, les matériaux présentent une importante ségrégation de phase, avec des tailles de particules larges ($>1\mu\text{m}$) qui augmentent fortement avec le taux de charge. Par contre, cette séparation de phase n'apparaît avec le PTMOS qu'à des taux de charge élevés. En effet pour de faible concentration en silane, le matériau apparaît homogène. Lorsque les auteurs utilisent le TMOS ou le TEOS, il n'y a pas d'inhomogénéité dans le matériau pour les taux de silice étudiés. Cette bonne dispersion de la phase inorganique est due au fait que la réactivité du TMOS est très grande et permet d'obtenir le réseau avant que la séparation de phase ne se produise.

Les propriétés thermiques montrent que la présence de la phase inorganique n'a pas d'effet sur la stabilité du polyimide. Par contre, les pertes de masse sont plus importantes. Cela est dû aux groupes silanols qui ne sont pas condensés, et qui réagissent lors de la montée en température et conduisent à une perte d'eau. De plus, les trialcoxydes perdent les groupements méthyles ou phényles, ce qui conduit à une perte supplémentaire de masse.

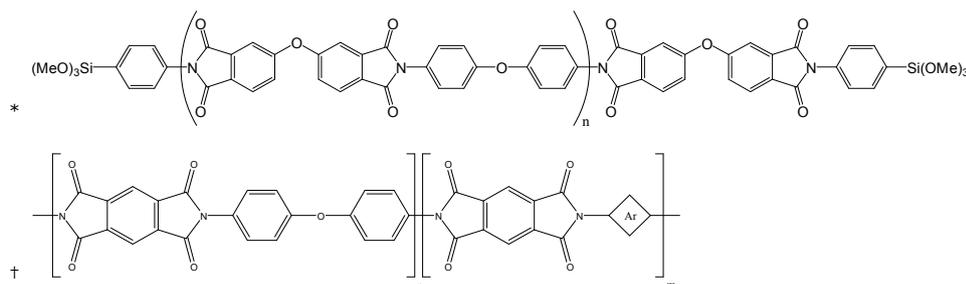
Sysel et al.³⁴ ont repris la stratégie du greffage de motifs alcoxydes en bout de chaîne*. Mais dans leur cas, ils associent le greffage à la méthode développée par Nandi, consistant à effectuer le procédé Sol-Gel en présence d'une solution de polyamide-acide. Dans ce but, la p-aminophényltriméthoxysilane réagit sur des oligomères polyamides-acides (ODA-4,4'/ODPA) dont les bouts de chaîne sont des anhydrides. Le passage par l'intermédiaire du polyamide acide leur permet d'associer l'effet du greffage et la méthode de Nandi. Dans ce cas, le TMOS est ajouté avec une quantité stoechiométrique



d'eau et sans catalyseur. Les premières observations sur les matériaux hybrides montrent que la compatibilité entre les deux phases est améliorée pour les faibles masses molaires du polymère. Ils expliquent cela par le fait que la concentration de ponts covalents entre la silice et le polyimide augmente lorsque les masses molaires diminuent. Ils obtiennent donc une bonne compatibilité entre les deux phases, mais les masses du polymère sont assez faibles (5000 et 7500 g.mol⁻¹). Cela implique de faibles températures de transition vitreuse (environ 200°C) qui semblent augmenter avec le taux de silice.

Tsai et Wang³⁵ ont analysé les propriétés diélectrique de matériaux hybrides. Ainsi, les auteurs ont synthétisé des oligoimides du même type* que Sysel avec des masses molaires de 5000 g.mol⁻¹ et 10000 g.mol⁻¹, en utilisant également la p-aminophényltriméthoxysilane comme bout de chaîne. Cependant l'alcoxysilane utilisé est le phényltriméthoxysilane. Le choix de l'alcoxysilane est guidé par les trois raisons suivantes : d'une part pour augmenter la compatibilité avec le polymère grâce au groupement phényle, d'autre part pour former des petites particules et enfin, obtenir de faibles constantes diélectriques par rapport aux matériaux synthétisés à partir de TEOS. Lors de la synthèse du matériau, ils n'ajoutent pas de catalyseur, laissant la fonction acide du polyamide-acide jouer ce rôle. Les premières observations indiquent que les films sont transparents, ce qui est le signe d'une bonne homogénéité et d'une faible taille des particules de silice. Les mesures de densité montrent que celle-ci diminue avec le taux de charge, ce qui est expliqué par la présence du groupement phényle, qui implique un réseau de silice moins dense que les réseaux créés à partir de tétraalcoxysilane.

Morikawa et al. ont testé une approche différente en préparant des polyimides à base de PMDA/ODA[†] et en introduisant les motifs alcoxysilanes le long de la chaîne par l'intermédiaire de différentes diamines³⁶ (figure 17). Plusieurs paramètres peuvent être modifiés comme le nombre de sites réactifs présents le long de la chaîne ou le nombre de fonctions alcoxydes fixées sur les siliciums.



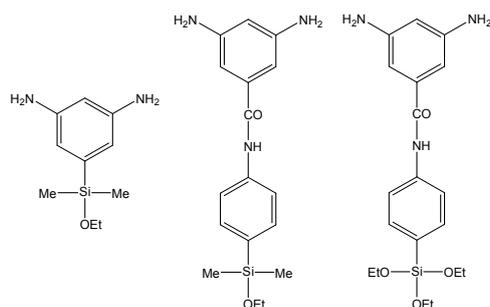
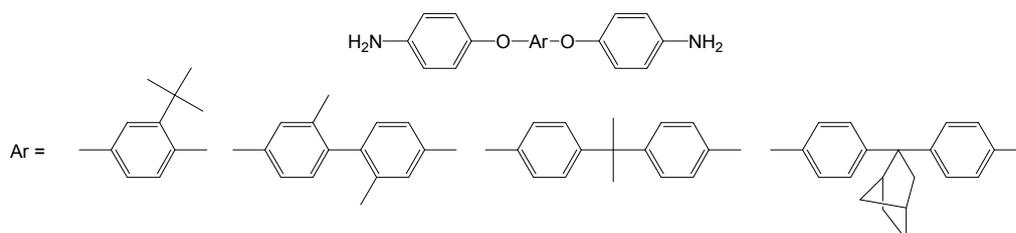


Figure 17 : Diamines utilisées par Morikawa³⁶

Les matériaux sont obtenus en mélangeant le polymère sous sa forme polyamide-acide avec du TEOS en présence d'eau. Ces auteurs proposent également de combiner deux stratégies, puisqu'ils passent par l'intermédiaire d'un polyamide-acide au moment de la synthèse Sol-Gel.

La première observation concerne la transparence des films obtenus. Ils observent pour toutes les diamines, que les films restent transparents pour un taux de silice plus élevé, comparé au polymère sans fonction alcoxyde greffé. Les résultats sont meilleurs lorsque le motif alcoxysilane possède plusieurs fonctions alcoxydes, et lorsqu'il y a un plus grand nombre de sites réactifs le long de la chaîne. Ces observations sont confirmées par MEB, où les particules diminuent de taille en fonction de la présence de sites réactifs le long de la chaîne.

Récemment, Yen et al.³⁷ a associé la méthode consistant à créer des liaisons covalentes entre le polyimide et la silice, et celle utilisant un agent de couplage (le GOTMS). Pour cela, ils synthétisent des polyimides à partir de 6-FDA et de diverses amines aromatiques*, puis ils fixent en bout de chaîne le 3-aminopropyltriéthoxysilane. Dans un premier temps, une solution de TMOS avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique est ajoutée au polyimide en solution. Dans un deuxième temps, ils ajoutent le GOTMS (GOTMS/TMOS = 1/5 en masse).



*

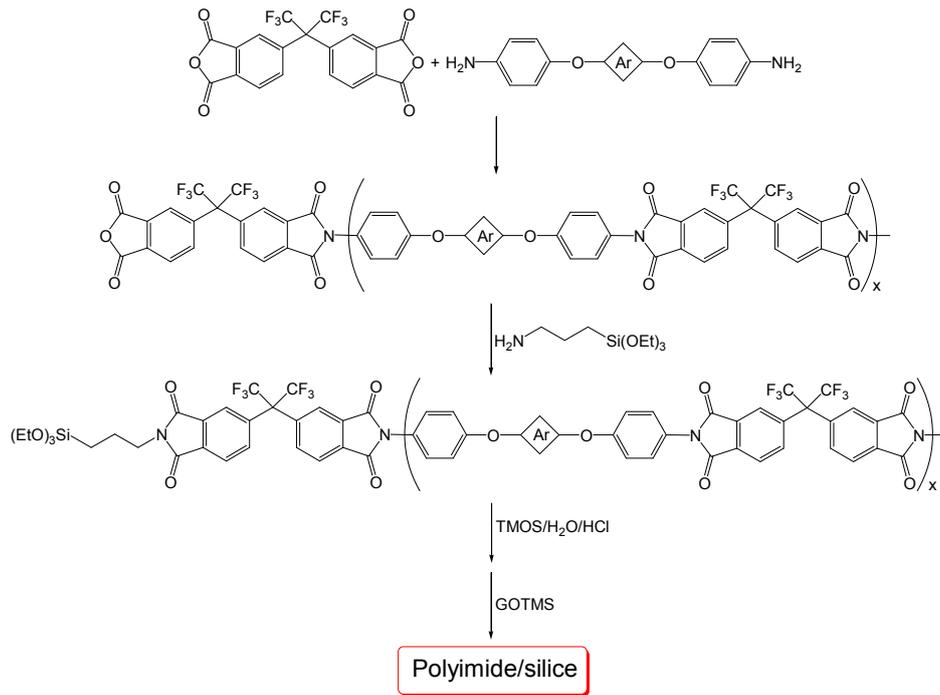


Figure 18 : Méthode utilisée par Yen et al.³⁷

Ils associent ainsi les effets de la liaison covalente entre les deux phases, et les effets des interactions entre le polymère et l'agent de couplage (GOTMS)

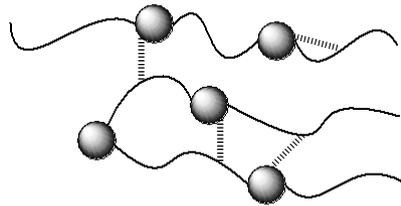


Figure 19 : illustration des différentes interactions entre le polyimide et la silice

Les études infrarouges ne renseignent pas beaucoup sur le réseau de silice car les taux de charge sont assez faibles (au maximum 8% de silice en masse). Pour la même raison, il ne peut pas conclure à partir des observations optiques et par MET.

4 Conclusions

Cette étude bibliographique a porté dans un premier temps sur le procédé Sol-Gel. Après une étude mécanistique, nous avons étudié les paramètres prépondérants de ce procédé. Parmi ces derniers, nous avons montré l'importance du catalyseur utilisé sur les structures tridimensionnelle de la phase silice obtenue. Ainsi, l'effet du catalyseur porte sur le mode de croissance du réseau de silice, sa densité et sa morphologie. Le rapport entre la quantité d'eau et celle du précurseur de silice a aussi un rôle important quant au taux de condensation des fonctions réactives du réseau de silice. Ceci a pour conséquence de modifier la structure finale de la silice obtenue. Nous avons également montré l'influence d'autres paramètres tels que le solvant utilisé, la structure chimique du précurseur. Le procédé Sol-Gel nécessite donc un contrôle strict de nombreux paramètres, pour maîtriser la structure de la phase silice obtenue.

Dans une seconde partie, nous avons étudié les différents travaux portant sur la préparation de matériaux hybrides polyimide/silice. Toutes ces études ont comme objectif d'augmenter l'affinité entre les deux phases, organique et inorganique. Pour cela trois méthodologies ont été développées :

- la synthèse de la silice en présence de polyamide-acide
- l'utilisation d'agents de couplage
- la création de ponts covalents entre la silice et le polyimide

Ces différentes stratégies de synthèse cherchent à créer des interactions plus ou moins fortes entre le polymère et la silice afin de diminuer la ségrégation de phase. Certains auteurs ont associé plusieurs de ces stratégies afin d'avoir une meilleure affinité entre les deux phases. Ces études montrent que la morphologie du matériau final dépend des interactions existant entre les deux phases (liaisons hydrogènes, Van der Waals, covalentes). De grandes différences de morphologies ont été obtenues par la grande variété de structures des polyimides étudiés associée aux différentes méthodes de synthèse. Pour contrôler la morphologie finale du matériau, il est donc nécessaire de contrôler l'importance et le type d'interactions entre les phases, ainsi que les différents paramètres influençant le procédé Sol-Gel.

Cependant dans ces différents travaux, l'influence du mode de catalyse du procédé Sol-Gel n'a pas été étudiée en présence du polymère. Ce point fera l'objet d'une partie de notre étude. Nous allons également nous intéresser à l'importance des interactions entre les deux phases en fonction du mode de catalyse.

5 Références

- 1 - C. Sanchez and F. Ribot; *Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry*, **New J. Chem.** (1994) 18; 1007-1047.
- 2 - J. Wen and G. L. Wilkes; *Organic/inorganic hybrid network materials by the Sol-Gel Approach*, **Chem. Mater.** (1996) 8; 1667-1681.
- 3 - C. Sanchez; *Les matériaux hybrides : définition et classification*, in Matériaux hybrides (1996) O. F. d. T. Avancées, Paris, 27-31.
- 4 - C. J. Brinker and G. W. Scherer; *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (1990) H. B. Jovanovich, San Diego.
- 5 - F. D. Osterholz and E. R. Pohl; *Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes : a review*, in Silanes and Other Coupling Agents (1992) K. L. Mittal, Utrecht, 119-141.
- 6 - R. J. P. Corriu and C. Guerin; *Nucleophilic displacement at silicon : Stereochemistry and mechanistic implications*, **J. Organomet. Chem.** (1980) 198; 231-320.
- 7 - R. J. P. Corriu and C. Guerin; *Nucleophilic displacement at silicon : Recent developments and mechanistic implications*, **Advances in Organomet. Chem.** (1982) 20; 265-312.
- 8 - E. J. A. Pope and J. D. Mackenzie; *Sol-Gel processing of silica II. The role of the catalyst*, **J. Non-Cryst. Sol.** (1986) 87; 185-198.
- 9 - C. J. Brinker; *Hydrolysis and condensation of silicates : Effects on structure*, **J. Non-Cryst. Solids** (1988) 100; 31-50.
- 10 - L. C. Klein; *Sol-Gel processing of silicates*, **Ann. Rev. Mater. Sci.** (1985) 15; 227-248.
- 11 - S. Sakka and K. Kamiya; *The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films*, **J. Non-Cryst. Sol.** (1982) 48; 31-46.
- 12 - R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich; *Hydrolysis of ethyl silicate*, **J. Am. Chem. Soc.** (1950) 72; 5705-5712.
- 13 - C. J. Brinker and G. W. Scherer; *Sol-Gel-Glass : I. Gelation and gel structure*, **J. Non-Cryst. Solids** (1985) 70; 301-322.
- 14 - M. Nogami and Y. Moriya; *Glass formation through hydrolysis of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ with NH_4OH and HCl solution*, **J. Non-Cryst. Sol.** (1980) 37; 191-201.
- 15 - J. Livage and C. Sanchez; *Sol-Gel Chemistry*, **J. Non-Cryst. Solids** (1992) 145; 11-19.
- 16 - F. Brunet, P. Lux and J. Virlet; *New NMR tools for the characterization of hybrid systems*, **New J. Chem.** (1994) 18; 1059-1064.

- 17 - I. Artaki, T. W. Zerda and J. Jonas; *Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process*, **J. Non-Cryst. Sol.** (1986) 81; 381-395.
- 18 - M. W. Colby, A. Osaka and J. D. Mackenzie; *Temperature dependence of the gelation of silicon alkoxides*, **J. Non-Cryst. Solids** (1988) 99; 129-139.
- 19 - M. Nandi, J. A. Conklin, L. J. Salvati and A. Sen; *Molecular level ceramic/polymer composites. 2. Synthesis of polymer-trapped silica and titania nanoclusters*, **Chem. Mater.** (1991) 3; 201-206.
- 20 - S. Goizet, J. C. Schrotter, M. Smahi and A. Deratani; *Sol-gel polyimide-silica composite films : correlation between the microstructure and the synthesis parameters*, **New J. Chem.** (1997) 21; 461-468.
- 21 - P. Musto, G. Ragosta, G. Scarinzi and L. Mascia; *Polyimide-silica nanocomposites: spectroscopic, morphological and mechanical investigations*, **Polymer** (2004) 45; 1697-1706.
- 22 - Z.-K. Zhu, Y. Yang, J. Yin and Z.-N. Qi; *Preparation and properties of organosoluble polyimide/silica hybrid materials by Sol-gel process*, **J. Appl. Polym. Sci.** (1999) 73; 2977-2984.
- 23 - A. Morikawa, Y. Iyoku, M.-a. Kakimoto and Y. Imai; *Preparation of a new class of polyimide-silica hybrid films by sol-gel process*, **Polymer J.** (1992) 24; 107-113.
- 24 - G.-H. Hsiue, J.-K. Chen and Y.-L. Liu; *Synthesis and characterization of nanocomposite of polyimide-silica hybrid from nonaqueous Sol-Gel process*, **J. Appl. Polym. Sci.** (2000) 76; 1609-1618.
- 25 - A. Kioul and L. Mascia; *Compatibility of polyimide-silicate ceramers induced by alkoxysilane coupling agents*, **J. Non-Cryst. Solids** (1994) 175; 169-186.
- 26 - L. Mascia and A. Kioul; *Polyimide-silica hybrid materials by Sol-Gel processing*, **J. Mat. Sci. Lett.** (1994) 13; 641-643.
- 27 - L. Mascia and A. Kioul; *Influence of siloxane composition and morphology on properties of polyimide-silica hybrids*, **Polymer** (1995) 36; 3649-3659.
- 28 - X.-Y. Shang, Z.-K. Zhu, J. Yin and X.-D. Ma; *Compatibility of soluble polyimide/silica hybrids induced by a coupling agent*, **Chem. Mater.** (2002) 14; 71-77.
- 29 - M. Spinu, A. Brennan, J. Rancourt, G. L. Wilkes and J. E. McGrath; *Synthesis of polyimide-silicate hybrids via Sol-Gel Ultrastructure processing*, **Mat. Res. Soc. Symp. Proc** (1990) 175; 179-186.
- 30 - C. J. Cornelius, *Physical and Gas Permeation Properties of a Series of Novel Hybrid Inorganic-Organic Composites Based on a Synthesized Fluorinated Polyimide* (2000)
Thèse du Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg.
- 31 - C. Cornelius, C. Hibshman and E. Marand; *Hybrid organic-inorganic membranes*, **Sep. and Pur. Tech.** (2001) 25; 181-193.

- 32 - C. J. Cornelius and E. Marand; *Hybrid inorganic-organic materials based on a 6FDA-6FpDA-DABA polyimide and silica : physical characterization studies*, **Polymer** (2002) 43; 2385-2400.
- 33 - C. J. Cornelius and E. Marand; *Hybrid silica-polyimide composite membranes : gas transport properties*, **J. Memb. Sci.** (2002) 202; 97-118.
- 34 - P. Sysel, R. Pulec and M. Maryska; *Polyimide-Silica hybrid materials based on p-aminophenyltrimethoxysilane terminated poly(amic acid)s*, **Polym. J.** (1997) 29; 607-610.
- 35 - M.-H. Tsai and W.-T. Whang; *Low dielectric polyimide/poly(silsesquioxane)-like nanocomposite material*, **Polymer** (2001) 42; 4197-4207.
- 36 - A. Morikawa, Y. Iyoku, M.-a. Kakimoto and Y. Imai; *Preparation of new polyimide-silica hybrid materials via the Sol-Gel process*, **J. Mater. Chem.** (1992) 2; 679-690.
- 37 - C.-T. Yen, W.-C. Chen, D.-J. Liaw and H.-Y. Lu; *Synthesis and properties of new polyimide-silica hybrid films through both intrachain and interchain bonding*, **Polymer** (2003) 44; 7079-7087.

Chapitre 2 :

**Synthèse et modification chimique des
polyimides**

SOMMAIRE

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introduction | 38 |
| 2 | Préparation des monomères..... | 39 |
| 2.1 | Synthèse de la 2,4-diamino-1-(2-propényloxy)benzène | 39 |
| 2.2 | Synthèse de la 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-(2-propényloxy)benzène | 42 |
| 2.3 | Synthèse de la 2-(4-aminophénoxy)-5-amino-1-(2-propényl)benzène | 48 |
| 2.4 | Préparation des monomères commerciaux | 54 |
| 3 | Synthèse des polyimides | 55 |
| 3.1 | Rappel sur la synthèse des polyimides | 55 |
| 3.1.1 | <i>Synthèse en deux étapes.....</i> | <i>55</i> |
| 3.1.2 | <i>Formation du polyamide-acide</i> | <i>56</i> |
| 3.1.3 | <i>Conversion du polyamide-acide en polyimide¹¹</i> | <i>57</i> |
| 3.1.3.1 | Imidation thermique..... | 57 |
| 3.1.3.2 | Imidation chimique | 58 |
| 3.1.4 | <i>Synthèse en une étape</i> | <i>60</i> |
| 3.2 | Synthèse des polyimides | 60 |
| 3.3 | Caractérisation des polyimides obtenus | 62 |
| 3.3.1 | <i>Analyse infrarouge</i> | <i>62</i> |
| 3.3.2 | <i>Analyse RMN ¹H.....</i> | <i>63</i> |
| 3.3.3 | <i>Analyse RMN ¹³C.....</i> | <i>66</i> |
| 3.3.4 | <i>Analyse par chromatographie d'exclusion stérique</i> | <i>68</i> |
| 3.3.5 | <i>Analyses thermogravimétriques.....</i> | <i>69</i> |
| 3.3.6 | <i>DSC.....</i> | <i>71</i> |
| 3.3.7 | <i>Caractérisation de la microstructure par spectrométrie mécanique..</i> | <i>72</i> |
| 3.3.8 | <i>Densité.....</i> | <i>77</i> |
| 3.4 | Conclusions | 79 |
| 4 | Modification des polyimides | 80 |
| 4.1 | Réaction d'addition radicalaire | 80 |
| 4.2 | Greffage par la réaction d'hydrosilylation..... | 81 |
| 4.2.1 | <i>Analyse RMN ¹H.....</i> | <i>84</i> |
| 4.2.2 | <i>Analyse RMN ¹³C.....</i> | <i>87</i> |
| 4.2.3 | <i>ATG.....</i> | <i>89</i> |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 4.2.4 | <i>Caractérisation de la microstructure par spectrométrie mécanique..</i> | |
| | | 90 |
| 4.2.5 | <i>Densité</i> | 92 |
| 5 | Conclusions | 93 |
| 6 | Références | 94 |

1 Introduction

Pour synthétiser les matériaux hybrides, nous avons envisagé la formation de liaisons chimiques covalentes entre la phase silice et le polymère. Notre stratégie peut se décomposer en trois phases :

- la synthèse d'un copolyimide présentant des doubles liaisons comme substituants le long de la chaîne.
- la modification de ces doubles liaisons par addition d'une fonction réactive avec la silice.
- la formation d'une phase silice par le procédé Sol-Gel.

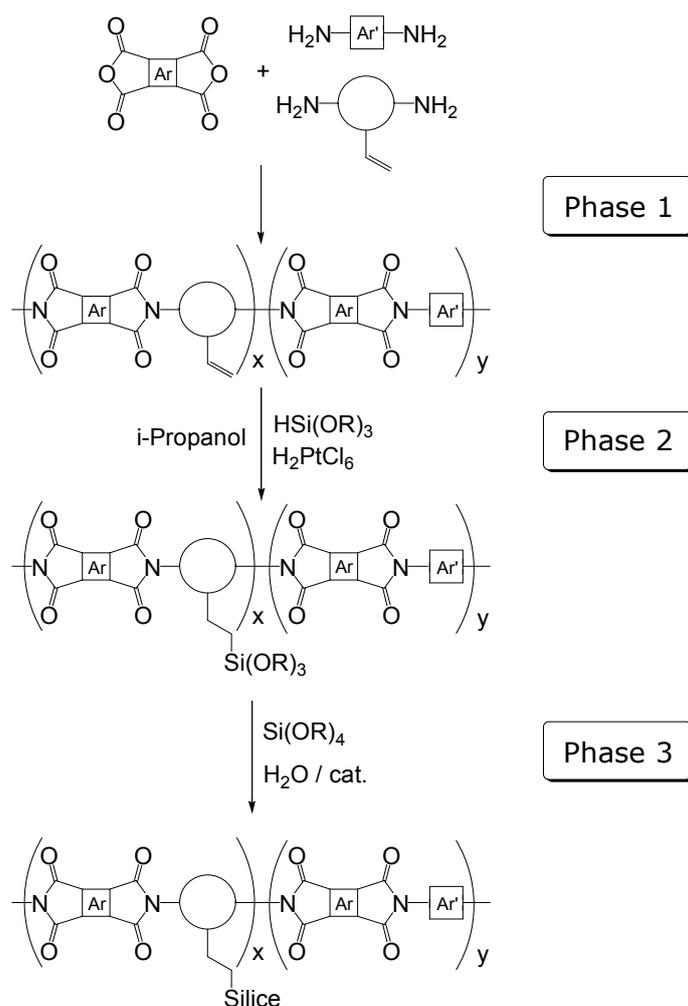


Figure 1 : Schéma général de la synthèse du matériau hybride

En procédant de cette manière, nous obtenons un matériau de classe II que nous avons caractérisé par différentes méthodes d'analyse pour identifier les structures des systèmes composites obtenus.

Comme structure de base pour le copolyimide, nous avons choisi le 6-FDA/ODA-4,4'. En effet, celui-ci présente de bonnes propriétés de solubilité ainsi que de perméation gazeuse.

2 Préparation des monomères

Des groupements de type allyle ou allyloxy ont été envisagés pour la synthèse de nos monomères, dont les structures sont représentées ci-dessous.

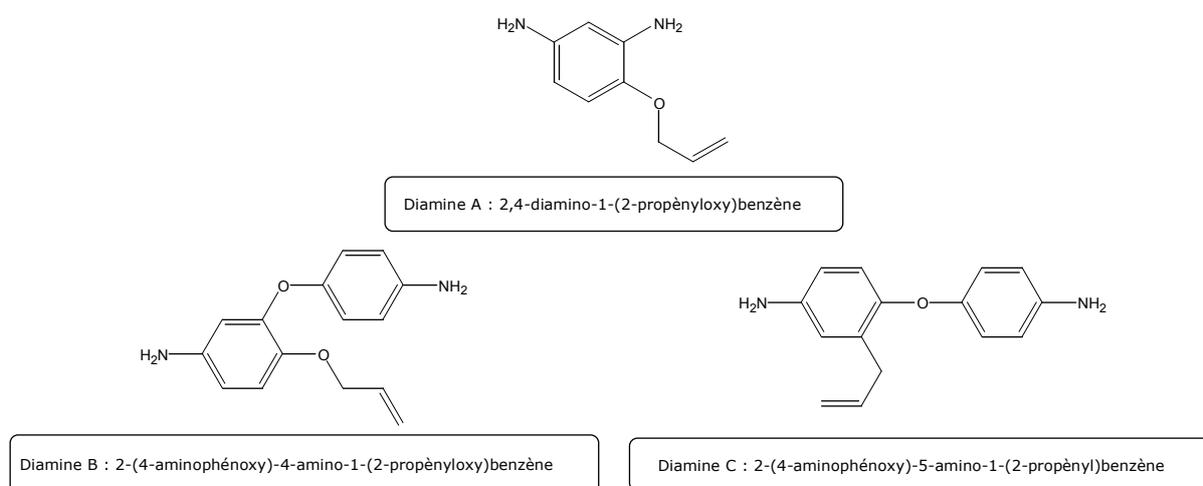


Figure 2 : Diamines synthétisées

Les protocoles expérimentaux et les analyses complètes des produits synthétisés sont présentés dans la partie expérimentale.

2.1 Synthèse de la 2,4-diamino-1-(2-propényloxy)benzène

Le schéma synthétique envisagé est le suivant :

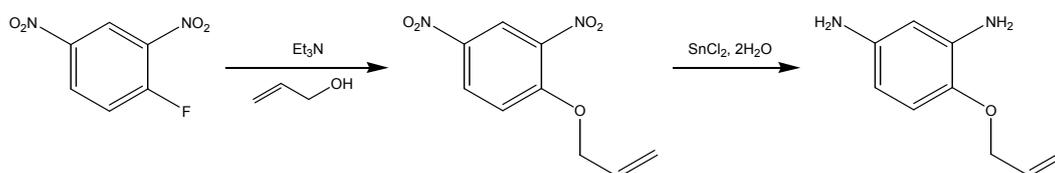


Figure 3 : Schéma synthétique de la 2,4-diamino-1-(2-propényloxy)benzène

La première étape consiste en une réaction de substitution nucléophile aromatique impliquant l'alcool allylique et le 2,4-dinitrofluorobenzène. Cette substitution a lieu à 100°C en présence de triéthylamine. Le mécanisme se fait selon le principe d'addition-élimination.

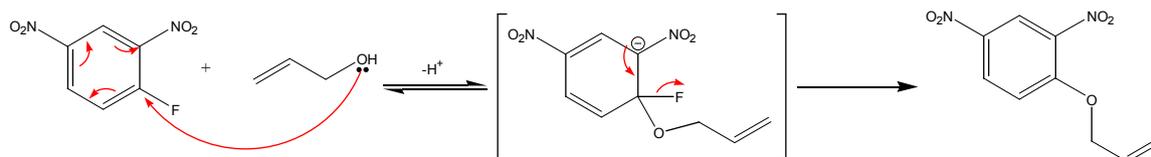


Figure 4 : Mécanisme de la substitution nucléophile aromatique¹

L'alcool allylique s'additionne sur le cycle aromatique entraînant une délocalisation de la charge négative sur le cycle et une perte de l'aromaticité. Pour rétablir celle-ci, il y a élimination de l'ion fluorure. Cette réaction est facilitée par la présence des deux groupements nitro placés en ortho et en para qui favorisent la réaction par leur effet électroattracteur sur l'électronégativité du carbone lié à l'atome de fluor.

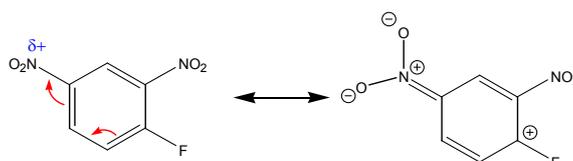


Figure 5 : Effet électroattracteur du groupement nitro en para

La triéthylamine sert à neutraliser l'acide fluorhydrique créé au cours de la réaction. Nous obtenons le 2,4-dinitro-1-(2-propényloxy)benzène avec un rendement de 94 %.

L'étape suivante est la réduction des deux groupements nitro. Cette réaction doit avoir lieu dans des conditions assez douces pour ne pas toucher la double liaison. Il est donc impossible d'utiliser l'hydrogénation par H_2 en présence de palladium sur charbon, car il y aurait réduction de l'alcène en même temps que les substituants nitro. Nous avons donc réalisé la réduction en présence de chlorure d'étain II^2 .

La réaction a lieu à $80^\circ C$ dans l'acétate d'éthyle ou l'éthanol en présence de 6 équivalents de chlorure d'étain II dihydraté. Le rendement de la réaction est faible (49%). Cela peut être dû au fait que les deux groupements amines présents sur le cycle aromatique en méta doivent pouvoir complexer l'étain IV présent dans le milieu.

Le produit final a été caractérisé par RMN 1H et ^{13}C , ainsi que par spectroscopie infrarouge et de masse.

L'analyse RMN confirme la structure attendue. Nous observons les différents protons aromatiques, qui possèdent des couplages bien différenciés. Le système aromatique est facilement différentiable grâce aux différents couplages ortho, méta et para. Ainsi, H1 a un petit couplage de 2.5 Hz avec H2 en méta, et H3 est sous forme d'un doublet de 8.4 HZ par couplage avec H2 en position ortho. Nous retrouvons ces deux constantes sur H2 qui est sous la forme d'un doublet dédoublé.

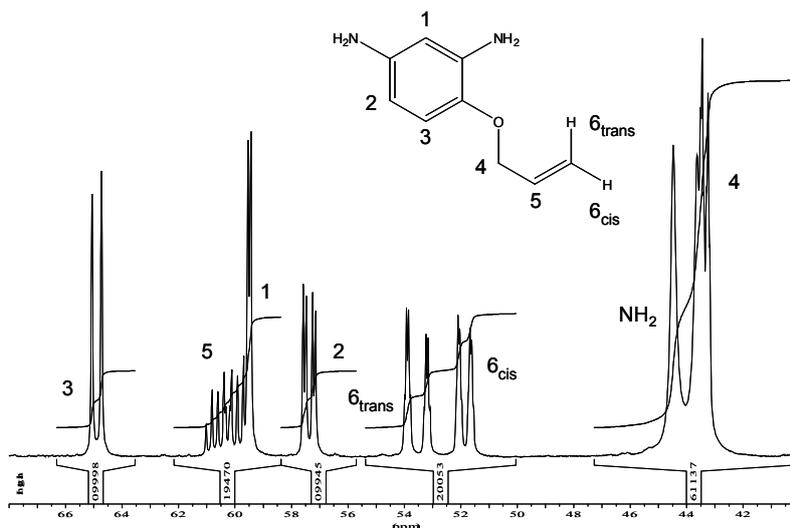


Figure 6 : Spectre RMN ^1H de la 2,4-diamino-1-(2-propényloxy)benzène

Par ailleurs, nous observons bien les pics caractéristiques des protons allyliques. Ainsi H4 est sous forme d'un doublet de triplet par couplage de 5.2 Hz avec H5 et 1.6 Hz avec les deux protons H6. Deux pics apparaissent pour les protons H6 dus à la configuration cis ou trans. Ils sortent sous forme d'un doublet dédoublé, car il existe un couplage entre eux de 1.8 Hz et celui de 1.6 Hz avec les protons H4. Ce système donne un signal compliqué pour le proton H5, qui est un doublet de doublet de triplet, dans lequel nous retrouvons les différents couplages présentés figure 7.

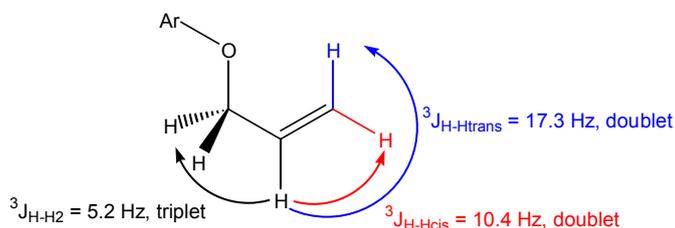


Figure 7 : Illustration du système de couplage de H5

Par ce procédé de synthèse, nous avons pu obtenir cette diamine avec un rendement global de 46%.

2.2 Synthèse de la 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-(2-propényloxy)benzène

Pour la synthèse de la 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-(2-propényloxy)benzène, nous avons envisagé le schéma réactionnel suivant :

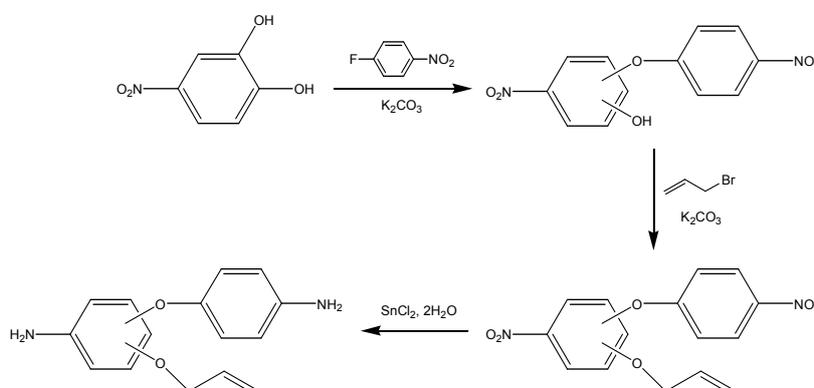


Figure 8 : Schéma réactionnel de synthèse de la 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-(2-propényloxy)benzène

Ce schéma fait intervenir deux substitutions nucléophiles successives. La première implique une réaction entre le 4-nitrocatéchol et le 4-nitrofluorobenzène (rendement : 82%). Le composé issu de cette réaction est ensuite mis en présence du bromure d'allyle (rendement : 84%).

En ce qui concerne la première étape, nous pouvons nous attendre à obtenir les deux régioisomères consécutifs à la réaction possible des deux fonctions phénols du nitrocatéchol. L'analyse RMN proton du produit obtenu montre en fait que nous ne formons qu'un seul composé. En effet, le spectre (figure 9) ne fait apparaître que trois pics caractéristiques (repères 1, 2 et 3) d'un noyau aromatique trisubstitué en 1-2-4 et deux pics (4 et 5) correspondant à un noyau disubstitué en 1-4.

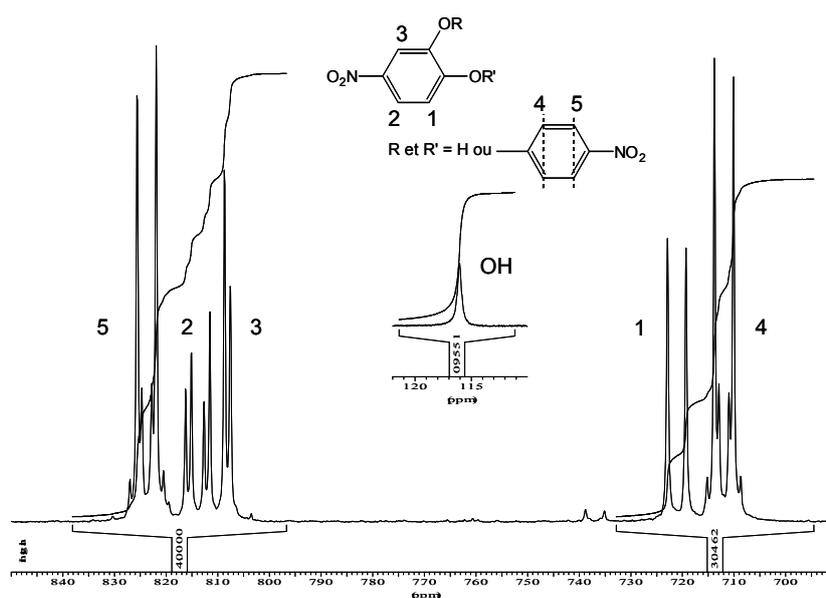


Figure 9 : Spectre RMN ¹H du produit de la première étape

L'analyse du spectre carbone¹³ corrobore cette conclusion, puisque nous obtenons un nombre de pics qui correspond au nombre de carbone d'un seul isomère.

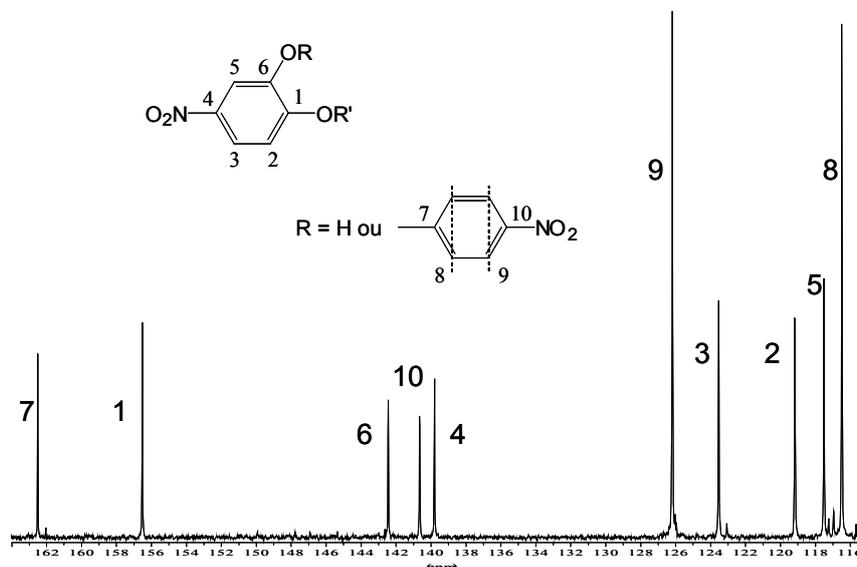


Figure 10 : Spectre RMN ¹³C du produit de la première étape

Nous n'observons pas de dédoublement de pics pouvant correspondre au second produit.

Pour déterminer la structure correspondant au produit réellement obtenu, nous avons utilisé deux méthodes. La première consiste à calculer les incréments en RMN du carbone des deux produits et de comparer les valeurs obtenues avec celle du spectre du produit final.

| Carbone | δ réel (ppm) | Structure 1 (à gauche) | | Structure 2 (à droite) | |
|---------|---------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
| | | δ (ppm) | δ réel - δ | δ (ppm) | δ réel - δ |
| 1 | 156,5 | 151,9 | 4,6 | 151,1 | 5,4 |
| 2 | 119,2 | 118,4 | 0,8 | 122,0 | -2,8 |
| 3 | 123,5 | 120,5 | 3 | 118,5 | 5,0 |
| 4 | 139,8 | 143,4 | -3,6 | 145,4 | -5,6 |
| 5 | 117,5 | 116,4 | 1,1 | 112,8 | 4,7 |
| 6 | 142,4 | 146,2 | -3,8 | 147,0 | -4,6 |

Tableau 1 : Déplacement chimique des carbones des 2 régioisomères

Cette comparaison nous montre que les déplacements calculés du régioisomère méta sont plus proches de la réalité. Cependant, les différences entre les valeurs théoriques et mesurées ne sont pas suffisamment significatives pour pouvoir tirer une conclusion définitive. Nous avons fait de même pour les déplacements en RMN du proton, sans plus de certitude dans la détermination de la structure. Pour confirmer notre première analyse, nous avons donc effectué le spectre ¹³C couplé proton du produit

obtenu dans l'étape suivante que nous avons comparé au spectre du produit de la première étape.

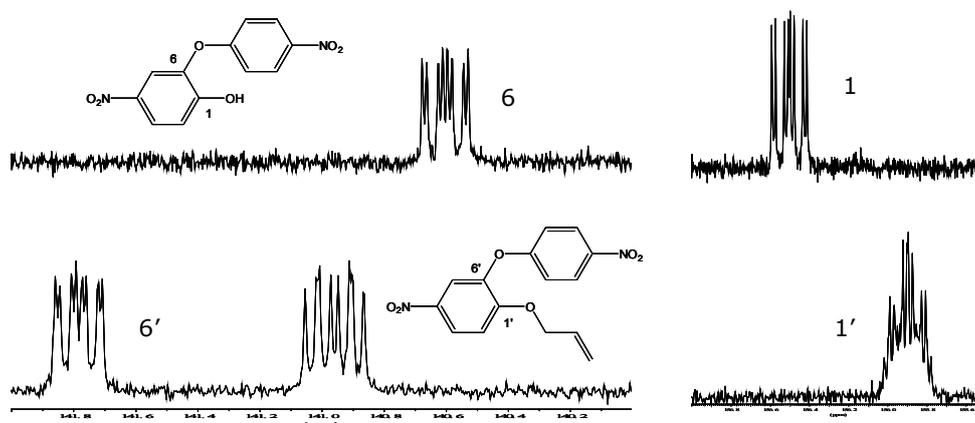


Figure 11 : Agrandissement des spectres RMN ^{13}C couplés proton des deux produits de substitution sur les carbones 1, 1' et 6, 6'.

Après avoir attribué les différents carbones, la fixation du groupement allylique sur l'oxygène a fait apparaître un déplacement vers les champs forts du massif du carbone (noté 1 puis 1') situé en para du groupement nitro accompagné d'un changement de multiplicité de ce signal. Le signal du carbone situé en méta (6 puis 6') est déplacé vers les champs faibles en restant inchangé dans sa multiplicité. La modification du système de couplage du carbone 1 après la fixation du groupement allylique est due à un nouveau couplage entre le carbone et les deux protons en position allylique. Ce couplage est un ^3J via l'oxygène, que nous avons pu estimer à environ 2,8 Hz. Cela donne un système compliqué pour le carbone 1 qui présente quatre couplages différents ; 2 couplage ^3J avec les protons en méta 3 et 5, un couplage ^2J avec le proton en ortho 2 et un couplage ^3J avec les protons allyliques via l'oxygène (figure 12).

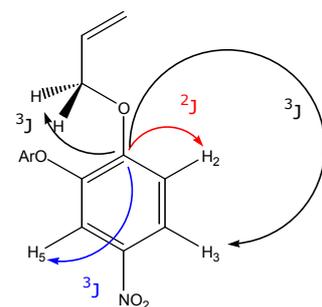


Figure 12 : Système de couplage du carbone 1'

Ce couplage n'étant observé que sur le carbone situé en para du groupement nitro, cela nous prouve que nous avons obtenu sélectivement un seul des deux isomères qui est le 2-(4-nitrophénoxy)-4-nitrophénol, où le 4-nitrofluorobenzène se fixe en méta par rapport au groupement nitro.

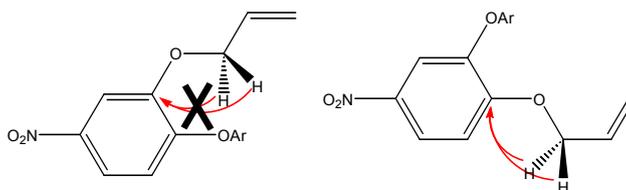


Figure 13 : Couplage entre carbone et hydrogène

L'explication de cette sélectivité réside dans le fait que le phénate en méta est plus réactif que celui en para dont la charge négative de l'oxygène est plus fortement délocalisée dans le cycle aromatique. Ceci est induit par l'effet électroattracteur du groupement nitro.

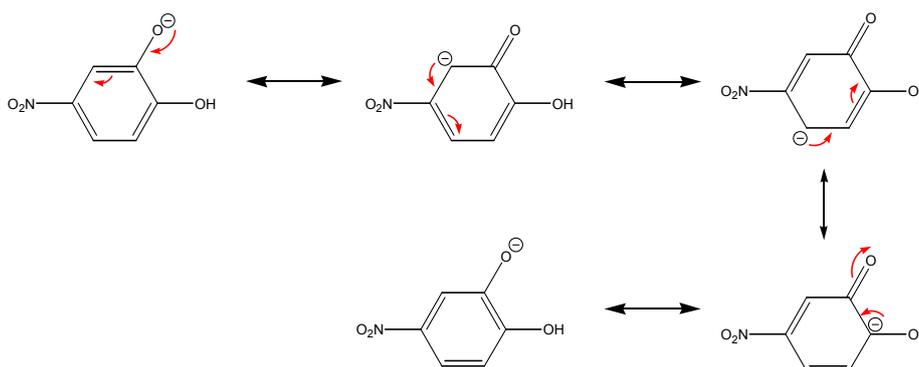


Figure 14 : Formes mésomères du phénate en position méta

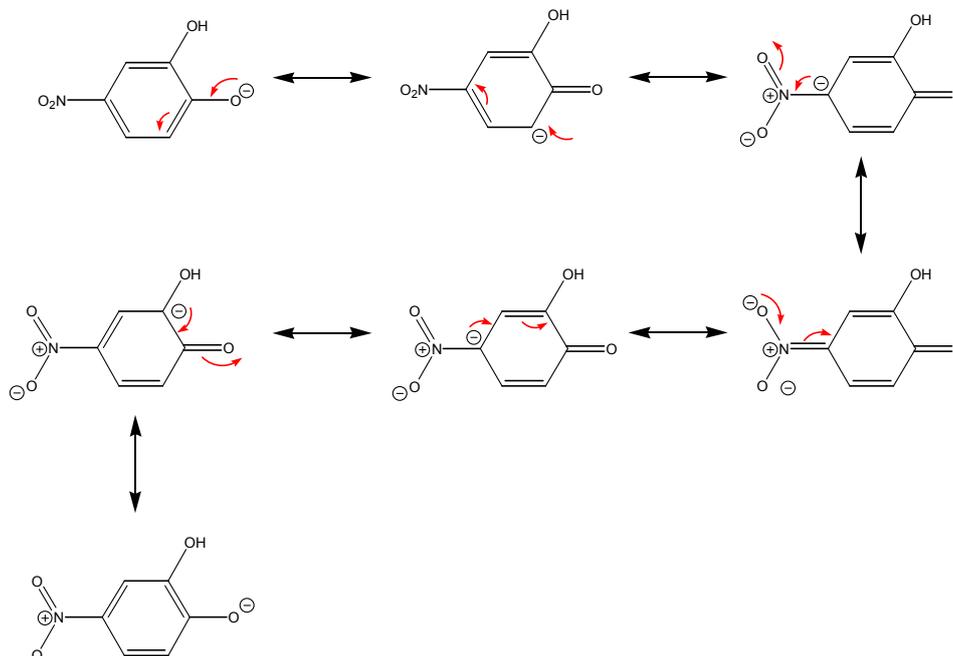


Figure 15 : Formes mésomères du phénate en position para

La figure 14 et la figure 15 nous montrent effectivement que la délocalisation de la charge négative est plus importante dans le cas du phénate formé en para. En conséquence le caractère nucléophile de ce phénate est plus faible et présente donc une réactivité moindre que le phénate situé en méta. Nous obtenons donc uniquement le régioisomère présenté figure 16.

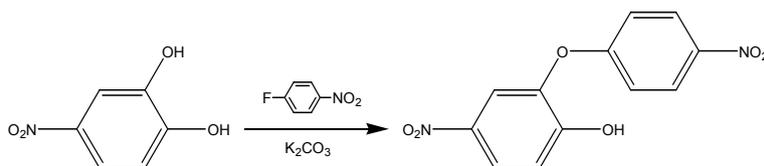


Figure 16 : Première étape de la synthèse de la 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-(2-propényloxy)benzène

Nous avons essayé de synthétiser le second régioisomère en inversant les deux réactions de substitution. Dans ce cas, les deux produits de substitution en méta et en para se forment comme nous le montre le spectre RMN ^1H (figure 17) du produit obtenu après les deux réactions de substitutions.

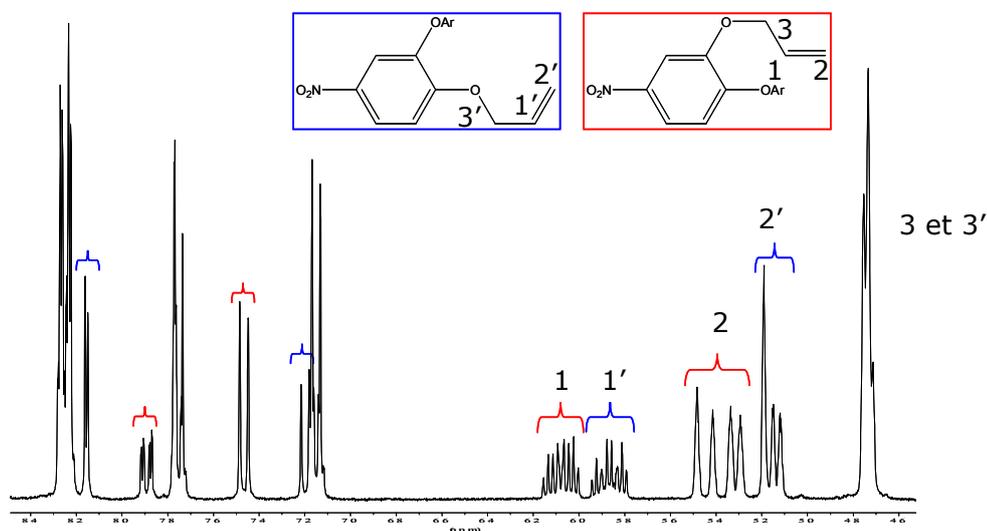


Figure 17 : Spectre RMN 1H du produit d'addition inverse

En inversant les réactions de substitution, nous perdons la sélectivité de la réaction. En effet, nous observons clairement la présence de deux ensembles de pics caractéristiques de deux fonctions allyliques (1, 2, 3 et 1', 2' et 3'). En faisant une intégration des différents pics des protons allyliques, il apparaît que le rapport entre les deux positions de fixation du groupement allylique est de 50/50. Cela signifie que l'influence d'un groupement électroattracteur comme le NO_2 sur la réactivité d'un phénate dans le cas d'une réaction de substitution nucléophile est très faible. Par contre, il n'en va pas de même pour la substitution nucléophile aromatique où l'effet du groupe attracteur en position para annihile la réactivité du phénate.

La dernière étape de la synthèse est la réduction des groupements nitro par le chlorure d'étain II. La réaction a lieu dans les mêmes conditions que lors de la synthèse de la 2,4-diamino-1-(2-propényloxy)-benzène avec un rendement meilleur de 75%. Le rendement est plus élevé, ce qui peut confirmer l'hypothèse émise lors de la synthèse de

la première diamine pour expliquer son faible rendement. En effet, la position des groupements amines sur la 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-(2-propényloxy) benzène est moins favorable pour complexer les sels d'étain.

Le produit a été caractérisé par différentes techniques, dont la spectroscopie RMN du proton (figure 18).

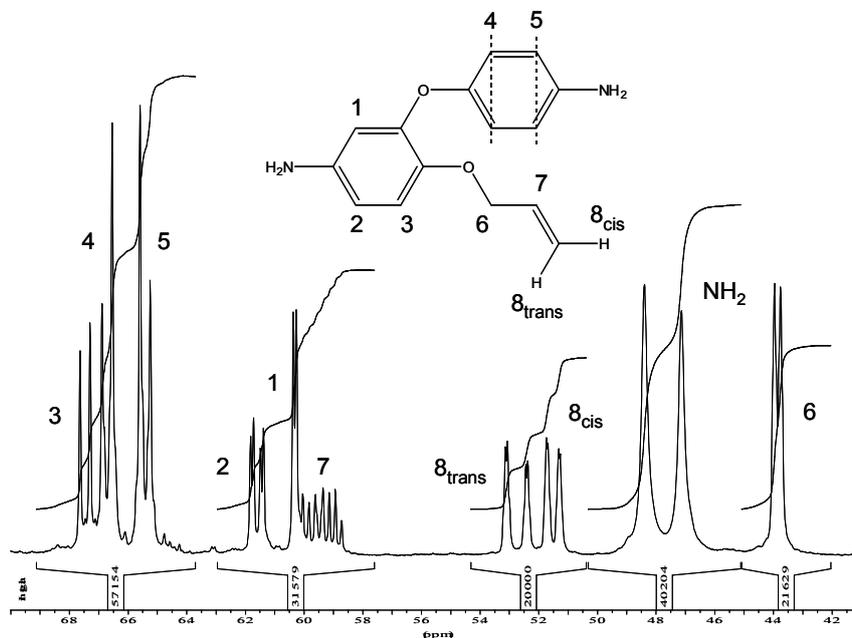


Figure 18 : Spectre proton de la 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-(2-propényloxy)benzène

Dans le spectre, nous retrouvons les quatre pics correspondant aux quatre protons allyliques non équivalents chimiquement. De même, les différents protons aromatiques sont clairement identifiés.

Nous avons ainsi obtenu cette diamine avec un rendement global de 52%.

2.3 Synthèse de la 2-(4-aminophénoxy)-5-amino-1-(2-propènyle)benzène

Pour la 2-(4-aminophénoxy)-5-amino-1-(2-propènyle)benzène, nous avons envisagé le schéma rétrosynthétique suivant :

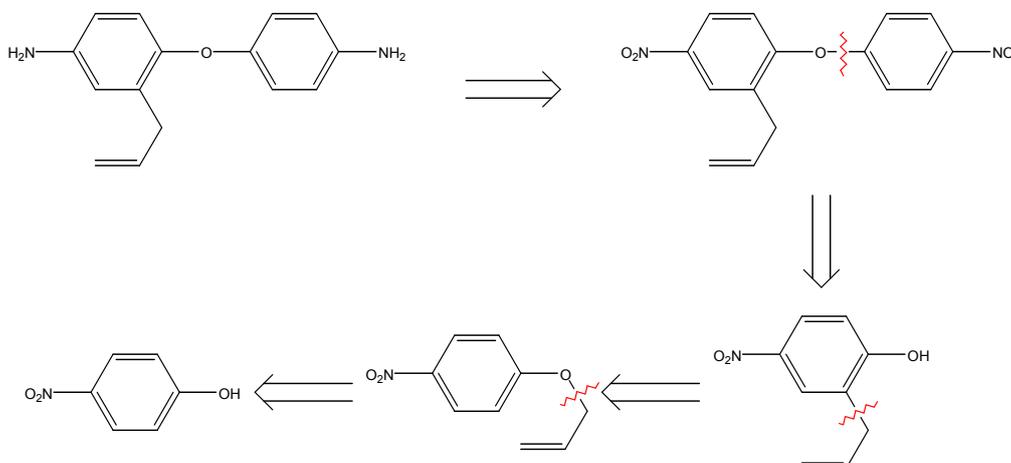


Figure 19 : Rétrosynthèse de la 2-(4-aminophénoxy)-5-amino-1-(2-propènyle) benzène

Ce schéma inclut plusieurs étapes réactionnelles. L'étape clef est la fixation du groupement allylique sur le cycle aromatique en ortho d'un hydroxyle obtenu par un réarrangement sigmatropique [3,3]³ appelé réarrangement de Claisen, c'est-à-dire la migration d'une liaison σ le long d'un système π de la position 1-1' à 3-3' (figure 20).

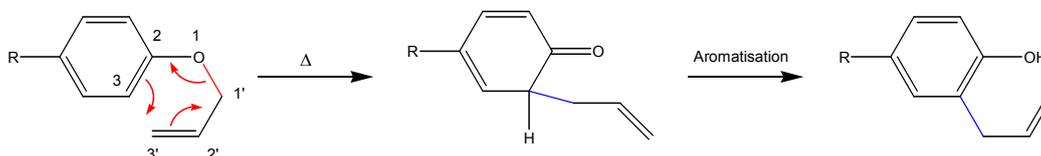


Figure 20 : Mécanisme du réarrangement de Claisen

Nous avons envisagé de réaliser cette réaction avec comme produit le 4-allyloxynitrobenzène, préparé initialement à partir du 4-nitrophénol et du bromure d'allyle. Malheureusement, les diverses tentatives de réarrangement se sont soldées par un échec.

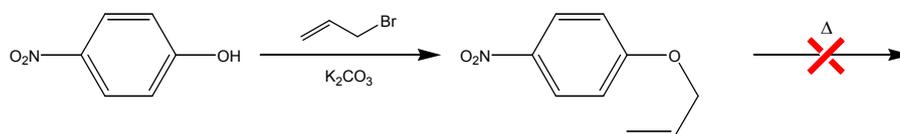


Figure 21 : Première approche de synthèse envisagée

Sachant que ce réarrangement peut s'effectuer avec l'allyloxybenzène, nous pouvons supposer que l'effet électroattracteur du groupement nitro défavorise la réaction en appauvrissant la densité électronique du cycle aromatique. Nous avons alors envisagé une seconde approche en changeant le groupement nitro par une fonction amine qui est électrodonneur, et ainsi bénéficiant d'un effet positif. En effet, il a été montré que la réaction passait par un intermédiaire ionique (figure 22) dans lequel le cycle aromatique

est chargé positivement^{3, 4}. Cet intermédiaire est alors stabilisé par des substituants électrodonneurs, et inversement défavorisé par des substituants électroattracteurs.

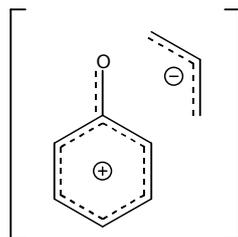


Figure 22 : intermédiaire ionique du réarrangement de Claisen

En partant de l'aminophénol, nous avons dû protéger la fonction amine avant d'introduire le motif allylique, pour éviter une N-alkylation. Pour cela, nous avons fait réagir cette fonction avec le benzaldéhyde pour former l'imine (figure 23).

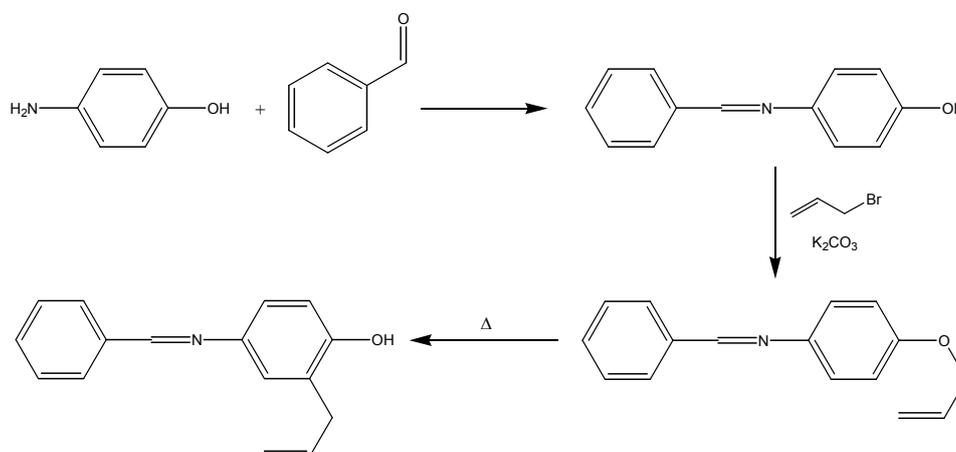


Figure 23 : Seconde approche pour la synthèse de la 2-(4-aminophénoxy)-5-amino-1-(2-propène) benzène

Pour effectuer le réarrangement, nous avons essayé trois conditions reportées dans la littérature⁵. Une première possibilité est d'effectuer la réaction sans solvant, à environ 200°C sous vide. Dans notre cas, cette solution s'est avérée inefficace car notre composé se sublime, comme le montre l'ATG effectuée sous hélium (figure 24).

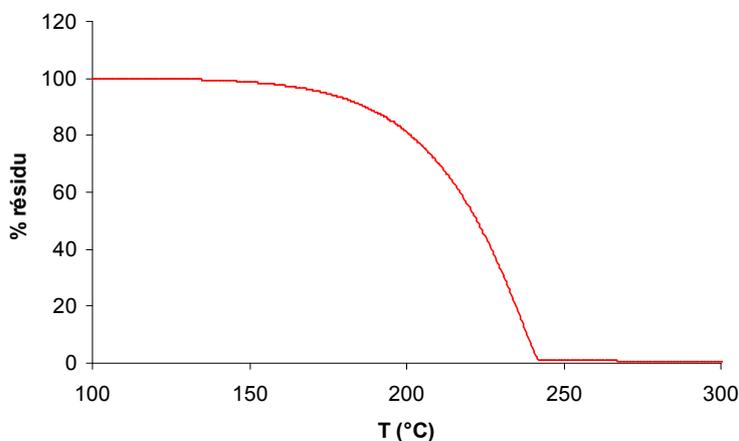


Figure 24 : ATG sous hélium de N-(4-propényloxyphényl)benzylimine.

Nous avons alors envisagé la réaction en solution. Deux solvants différents ont été essayés, la décaline (solvant neutre) et la N,N-diéthylaniline (solvant basique) (figure 25).

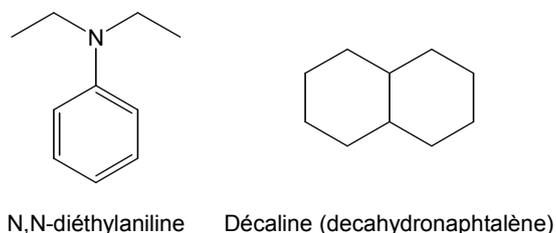


Figure 25 : Solvants utilisés pour effectuer le réarrangement de Claisen

Les expériences effectuées dans ces deux solvants ont été réalisées à la même température soit 230°C. Les résultats que nous avons obtenus montre une plus grande vitesse de réaction dans la N,N-diéthylaniline. Par ailleurs, le produit formé est moins dégradé dans ce solvant. Il apparaît donc qu'un solvant basique est plus favorable et stabilise le produit formé. Ce résultat est en accord avec ceux reportés dans la littérature⁶.

Récemment des travaux ont été publiés faisant état de l'intérêt des micro-ondes pour la réaction de Claisen⁷. Cette approche originale a donc été envisagée. La réaction a lieu dans un four micro-onde monomode, à une puissance maximum de 300W pour une température maximale de 200°C. Après 20 minutes de réaction, le produit s'est entièrement transformé, et le rendement est quantitatif. Le fait de ne pas observer de produits de dégradation est certainement dû à la très grande vitesse de réaction.

Le composé obtenu a été caractérisé par RMN ¹H (figure 26). Nous observons notamment le déplacement des pics de la partie allylique vers les champs forts dû à l'absence de l'effet déblindeur de l'oxygène, et l'apparition du proton phénolique.

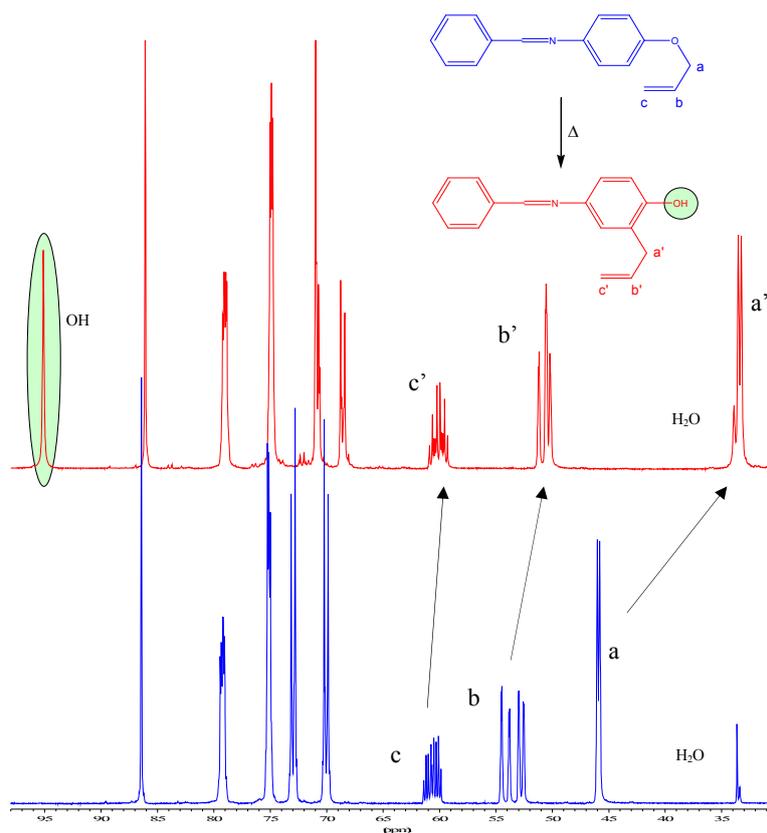


Figure 26 : Spectre RMN 1H du réactif et du produit du réarrangement de Claisen

Les trois dernières étapes sont : une substitution nucléophile impliquant le 4-nitrofluorobenzène, puis la déprotection de l'amine et enfin la réduction du groupement nitro (figure 27). Elles sont réalisées successivement sans purification des produits intermédiaires.

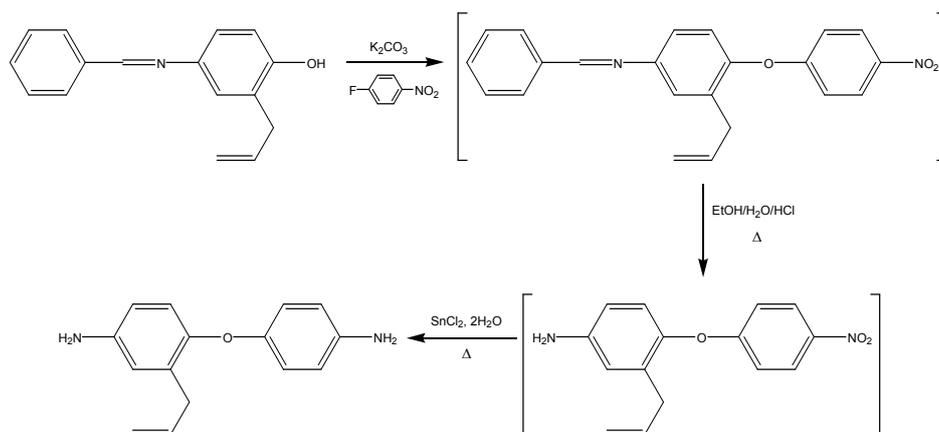


Figure 27 : Dernières étapes de la synthèse de la 2-(4-aminophénoxy)-5-amino-1-(2-propényl)benzène

La réaction de substitution a lieu dans un solvant polaire aprotique en présence de carbonate de potassium. La déprotection de l'amine s'effectue dans un mélange éthanol/eau, en présence d'acide à 80°C. Pour réduire le groupement nitro, nous ajoutons directement dans le milieu le chlorure d'étain dihydraté. Le composé attendu est isolé par un lavage à l'eau acide pour séparer la diamine des autres produits organiques. Le rendement global est de 40% après purification du produit sur colonne chromatographique.

Le spectre du produit final est présenté figure 28.

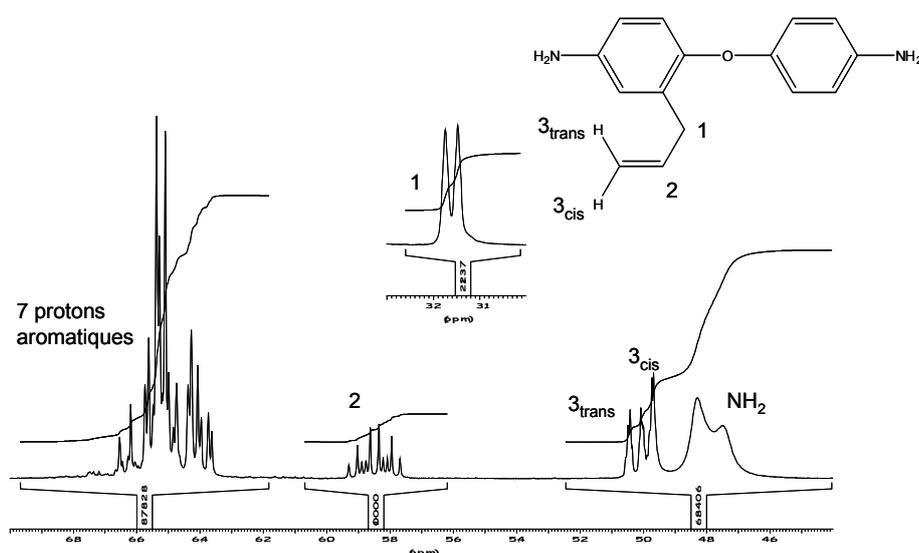


Figure 28 : Spectre proton de la 2-(4-aminophénoxy)-5-amino-1-(2-propènyle) benzène

Bien que l'analyse du spectre, dans la partie 6-7 ppm qui correspond aux protons aromatiques, soit difficile, nous pouvons considérer que les pics ou massif de pics observés sont conformes à la structure attendue. Ainsi nous retrouvons bien les quatre pics relatifs à la fonction allylique, le proton H1, les protons H3 (cis et trans) et le proton H2. Ce dernier se présente sous la forme attendue du doublet de doublet de triplet, où les couplages peuvent être plus facilement déterminés (figure 29).

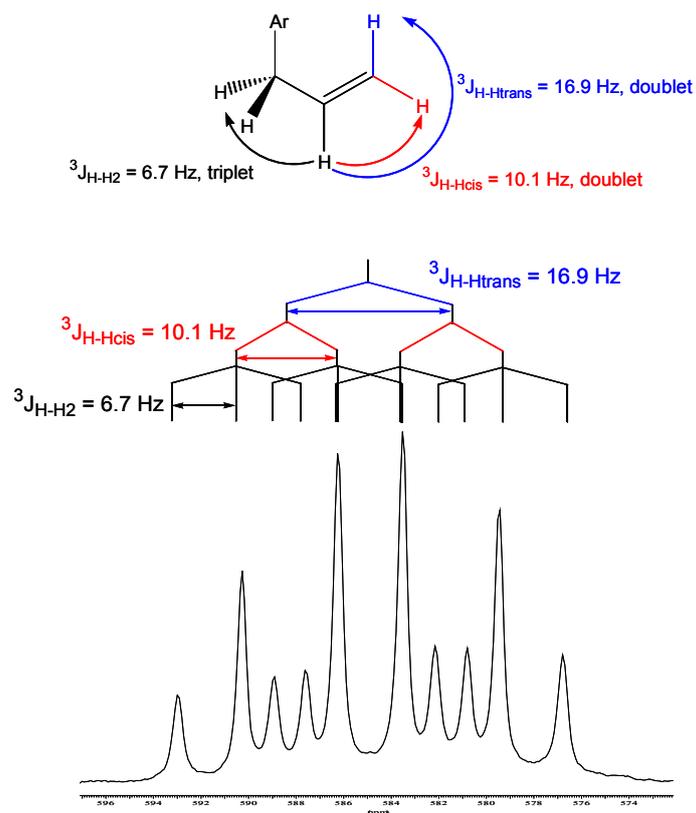


Figure 29 : Agrandissement du spectre proton de la 2-(4-aminophénoxy)-5-amino-1-(2-propènyle) benzène entre 5.97ppm et 5.72 ppm

Le rendement global de la synthèse de cette diamine qui implique 6 étapes avec est de 29%.

2.4 Purification des monomères commerciaux

Pour la synthèse de nos polymères, nous avons utilisé comme comonomère le 4,4'-(héxafluoroisopropylidène)diphthalique anhydride (6-FDA), qui est un produit commercial. De plus afin d'obtenir des polymères avec un nombre variable de motifs allyliques, nous avons du procédé à une copolymérisation en utilisant une diamine ne possédant pas cette fonction allylique. Notre choix s'est porté sur la 4,4'-Oxydianiline (ODA-4,4'). Ce monomère est également disponible commercialement. Ce polymère a été choisi comme structure de base pour deux raisons, d'une part c'est un polymère soluble dans les solvants usuels, et d'autre part il présente de bonnes propriétés de perméation gazeuse^{8, 9}.

Pour s'approcher des conditions idéales de polycondensation (qui permettent d'obtenir des masses molaires suffisamment élevées pour que les polymères aient de bonnes propriétés mécaniques) il est important de réaliser la polymérisation avec des monomères ayant une très grande pureté. Pour cela nous avons purifié les deux monomères commerciaux. L'ODA-4,4' (figure 30) est purifiée par sublimation à 180°C sous vide. Et le 6-FDA (figure 31) est purifié par recristallisation dans l'anhydride acétique puis séché sous vide à 110°C.

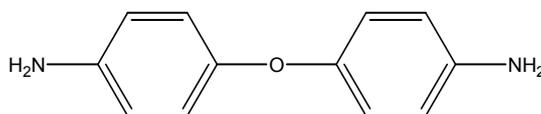


Figure 30 : Schéma de l'ODA-4,4'

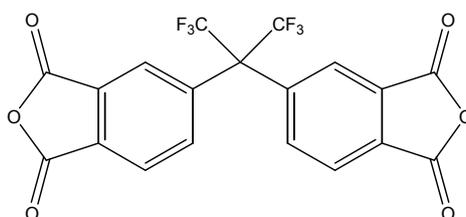


Figure 31 : Schéma du 6-FDA

3 Synthèse des polyimides

Nous avons présenté les travaux concernant la synthèse de trois diamines substituées par un groupement alcène. Nous allons maintenant discuter de la copolymérisation de ces diamines avec l'ODA-4,4' et le 6-FDA, ainsi que le contrôle des polyimides obtenus. Avant la présentation des résultats, nous allons faire un rapide rappel sur la méthode de polymérisation utilisée.

3.1 Rappel sur la synthèse des polyimides

La première synthèse d'un polyimide aromatique a été réalisée en 1908 par Bogert et Renshaw.

Plusieurs voie de synthèse sont connues et impliquent généralement une réaction de polycondensation entre :

- Un dianhydride et une diamine
- Un diester diacide et une diamine
- Un dianhydride et un di-isocyanate
- ...

Compte tenu de notre choix de voie de synthèse pour préparer les polyimides, nous nous intéresserons par la suite uniquement au premier cas, à savoir la polycondensation entre un dianhydride et une diamine.

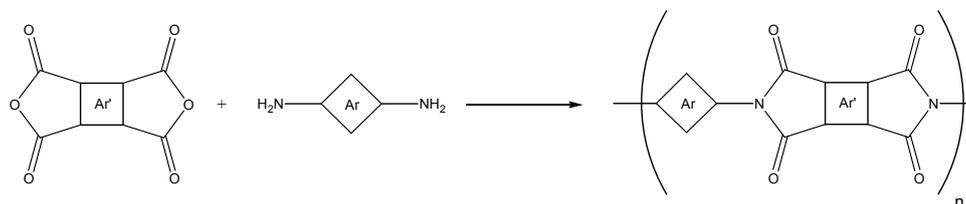


Figure 32 : Schéma général de la polycondensation d'une diamine sur un dianhydride

Pour effectuer cette polycondensation, il est possible de faire la réaction en deux étapes ou en une seule. Plusieurs paramètres jouent un rôle dans la réactivité des monomères, tel que le solvant, la concentration, la température,...¹⁰⁻¹²

3.1.1 Synthèse en deux étapes

Cette méthode consiste à réaliser dans un premier temps la synthèse d'un polyamide-acide, puis de le transformer dans la seconde étape en polyimide selon un processus de cyclisation intramoléculaire^{10, 11} (figure 33). Cette réaction peut être réalisée selon deux voies :

× par voie thermique : chauffage à des températures élevées voisines de 200°C lorsque la réaction est réalisée en solution, ou au-delà de cette température dans le cas où la transformation en polyimide est réalisée pendant la mise en œuvre.

× par voie chimique : traitement avec des agents chimiques permettant la cyclisation. Le système le plus utilisé est l'anhydride acétique avec la triéthylamine.

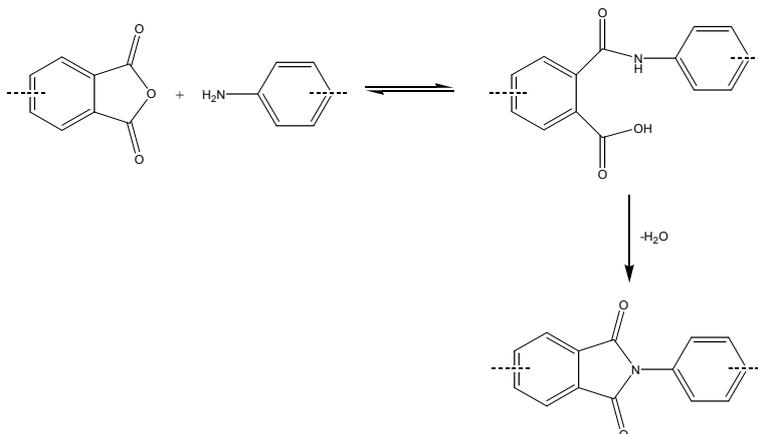


Figure 33 : Schéma général de la synthèse d'un polyimide - synthèse en deux étapes

Nous allons nous intéresser au mécanisme de ces deux étapes en commençant par la formation du polyamide-acide.

3.1.2 Formation du polyamide-acide

Cette réaction est le résultat de l'attaque nucléophile de l'azote de la diamine sur le carbonyle de l'anhydride. Ceci entraîne l'ouverture du cycle, et la formation de l'amide-acide après le transfert d'un proton de l'azote vers l'oxygène de l'acide.

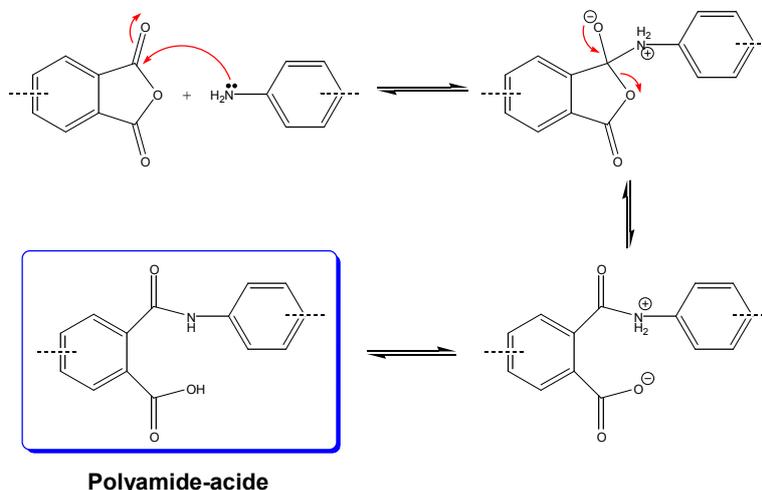


Figure 34 : Mécanisme de formation du polyamide-acide

Cette réaction est rapide et réversible. Elle a lieu à température ambiante et est exothermique. Elle est favorisée d'un point de vue thermodynamique, puisque l'ouverture du cycle à cinq accolé à un noyau benzénique stabilise le système.

La réactivité des monomères est influencée par différents paramètres. Ainsi le solvant favorise la réaction si celui-ci est polaire et possède un caractère basique. La raison avancée pour expliquer cet effet est de considérer des interactions acido-basiques entre le solvant et l'amide-acide (figure 35). Le produit d'arrivée étant stabilisé par ces

interactions, l'équilibre est fortement déplacé vers l'amide-acide. Ainsi les solvants comme le DMF, le DMAC et la NMP sont souvent utilisés.

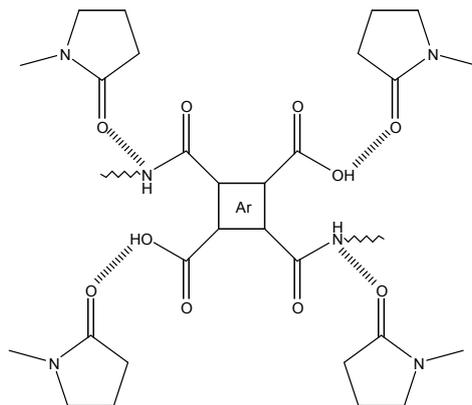


Figure 35 : Interaction entre l'amide-acide et la N-méthylpyrrolidone

Dans le but de diminuer les réactions secondaires dues aux impuretés du solvant, et d'augmenter la rencontre des différents groupes fonctionnels, il est préférable de réaliser la polymérisation en milieu concentré.

3.1.3 Conversion du polyamide-acide en polyimide¹¹

3.1.3.1 Imidation thermique

Un traitement thermique du polyamide acide entre 250 et 400°C est utilisé pour assurer la cyclisation en polyimide. Généralement, celui-ci est précédé par la mise en forme du polyamide-acide en solution sous forme de film ou de fibre par exemple. Cependant, des moulages de poudre de polyamide-acide précipité peuvent être aussi effectués. En procédant de cette manière, il est très difficile d'obtenir une conversion totale des fonctions amide-acide en imide. Par contre, il en va différemment lorsque la réaction est effectuée en solution. Dans ce cas, les traitements thermiques s'effectuent par palier (ex : 1h à 100°C, 1h à 200°C et 1h à 300°C). Des rendements d'imidation supérieurs à 99% peuvent ainsi être obtenus dans les meilleurs cas. Cependant, le taux d'imidation peut être inférieur pour différentes raisons. Une chute de taux d'imidation peut être observée lors d'un traitement thermique poussé, due à une évaporation du solvant trop rapide avant que la réaction d'imidation ne soit achevée¹⁰. De plus, lors du processus d'imidation, la température de transition vitreuse du polymère augmente. Lorsque celui-ci passe d'un état caoutchoutique à un état vitreux, la diminution de mobilité des chaînes peut entraîner une diminution du taux d'imidation.

Deux mécanismes d'imidation thermique ont été proposés (figure 36 et figure 37).

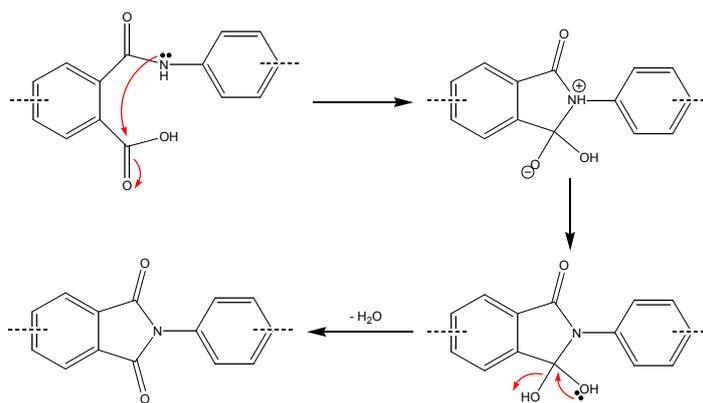


Figure 36 : Mécanisme réactionnel de la cyclisation thermique - méthode 1

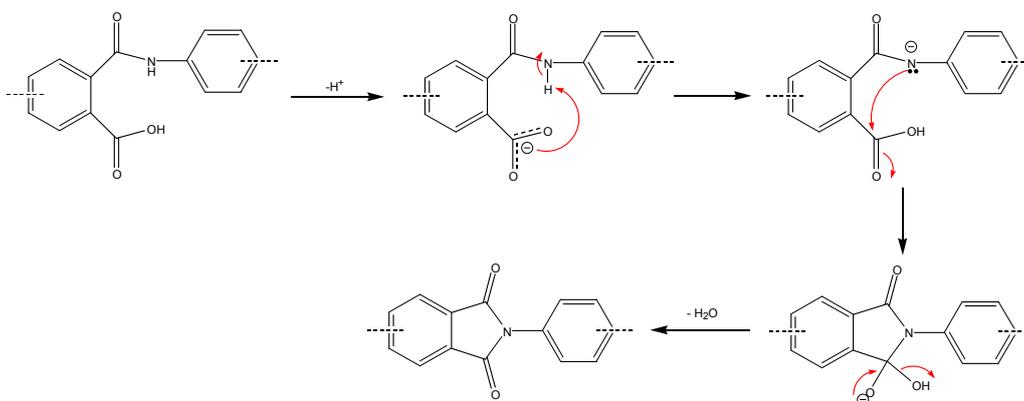


Figure 37 : Mécanisme réactionnel de la cyclisation thermique - méthode 2

Cette réaction de cyclisation est plus rapide dans les solvants de type amide. Pour expliquer ce résultat, il est généralement admis que les molécules de solvant amide permettent aux motifs amide-acide d'adopter une conformation favorable à la cyclisation. Par ailleurs, ces solvants favoriseraient la déprotonation de l'acide carboxylique. En absence de solvant, la formation du cycle imide intervient directement par attaque du groupe amide sur l'acide non dissocié.

3.1.3.2 Imidation chimique

Les polyamides-acides peuvent également être convertis en polyimides à température ambiante en utilisant un anhydride aliphatique (souvent l'anhydride acétique), dont le rôle est d'accroître la réactivité de la fonction acide par la formation d'un anhydride mixte, et un catalyseur basique (souvent la triéthylamine). Pour un polymère complètement soluble, le taux d'imidation est très élevé. Dans le cas de polyimides de hautes masses molaires, un traitement thermique léger est souvent envisagé pour s'assurer d'une complète conversion en polyimide.

Le mécanisme de l'imidation chimique généralement proposé est présenté figure 38.

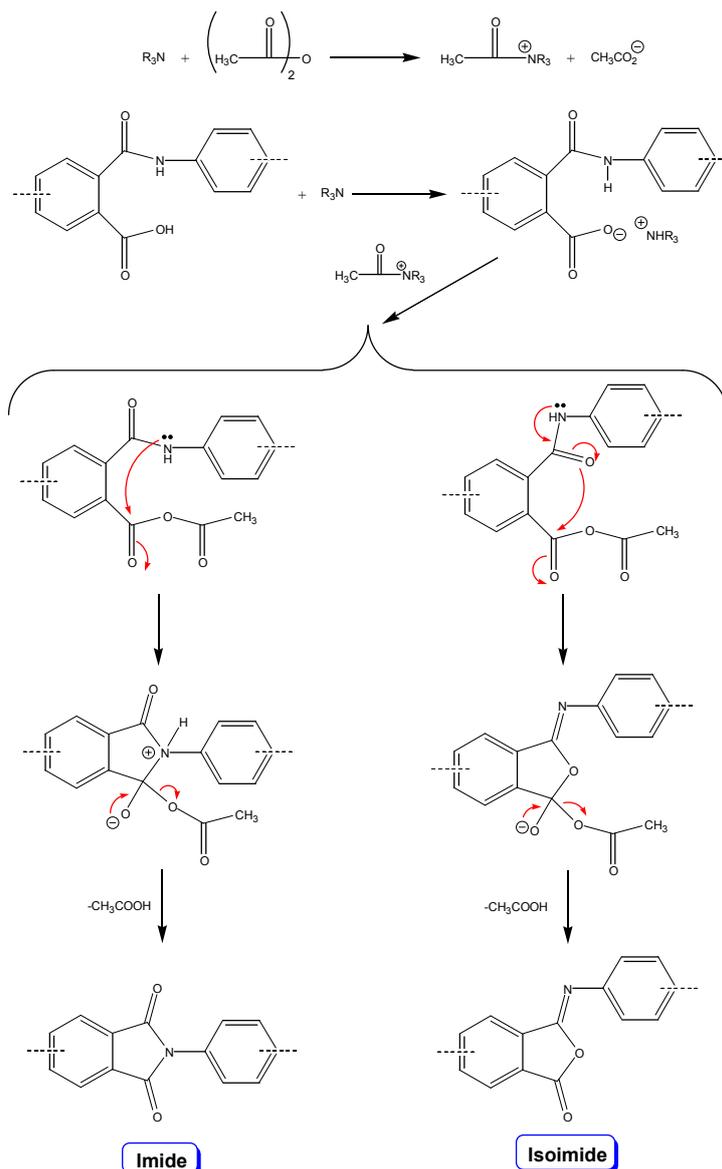


Figure 38 : Mécanisme d'imidation chimique

S'agissant de l'amine tertiaire, celle-ci semble jouer plusieurs rôles dans le processus réactionnel. Elle activerait l'anhydride acétique favorisant ainsi l'attaque nucléophile de la fonction acide carboxylique, et par ailleurs transformerait le groupe acide carboxylique de l'amide acide en carbonate d'ammonium qui est un meilleur agent nucléophile.

La cyclisation peut s'effectuer de deux façons. Si l'atome d'azote du groupement amide attaque le carbone du carbonyle de l'anhydride mixte, l'imide se forme directement. Si l'atome d'oxygène du groupement amide assure la cyclisation, l'isoimide se forme. Cependant, l'isoimide se réarrange facilement en imide en présence de l'ion acétate (figure 39) qui semble jouer le rôle de catalyseur :

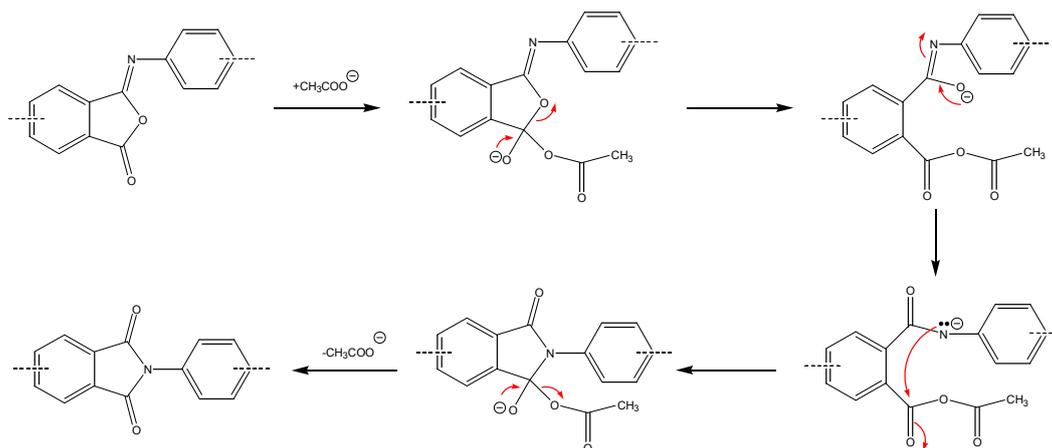


Figure 39: Mécanisme de réarrangement de l'isoimide en imide

Ce réarrangement peut s'effectuer également par un traitement thermique.

3.1.4 Synthèse en une étape

Dans la procédure en une étape, le dianhydride et la diamine aromatique sont mis en présence dans un solvant à haute température entre 180°C et 220°C. Dans ce cas, l'intermédiaire polyamide acide a une durée de vie extrêmement courte. Par cette méthode, l'imidation est quasi totale. Les solvants les plus largement utilisés sont le m-crésol, le nitrobenzène et l' α -chloronaphtalène.

Cette méthode est très intéressante pour polymériser des dianhydrides et des diamines peu réactifs.

Dans notre cas, les monomères sont suffisamment réactifs pour utiliser la méthode en deux étapes. Nous utiliserons la cyclisation chimique en présence de triéthylamine et d'anhydride acétique, afin d'éviter les problèmes de cyclisation incomplète observée dans les autres cas.

3.2 Synthèse des polyimides

Nous avons effectué la synthèse des polyimides en utilisant la méthode de la polycondensation entre un dianhydride et deux diamines, afin d'obtenir un copolymère statistique. Comme nous l'avons expliqué précédemment, nous utiliserons comme monomères commerciaux le 6-FDA et l'ODA-4,4'. Dans cette structure de base, nous introduisons les différentes diamines synthétisées dans des proportions différentes par rapport à l'ODA-4,4'. Ces proportions sont 0, 5, 10 et 15% en moles de diamine portant une double liaison carbone-carbone. Nous avons choisi comme taux maximum de doubles liaisons réparties le long de la chaîne, la valeur de 15% pour ne pas avoir trop de nœuds de réticulation qui pourraient engendrer une gélification précoce du milieu lors de la formation de la silice.

Nous avons synthétisé nos différents polymères en utilisant la méthode de synthèse en deux étapes par la préparation d'un polyamide-acide puis la cyclisation par voie chimique pour obtenir les fonctions imides en présence de triéthylamine et d'anhydride acétique (figure 40). Les détails du protocole sont indiqués dans la partie expérimentale.

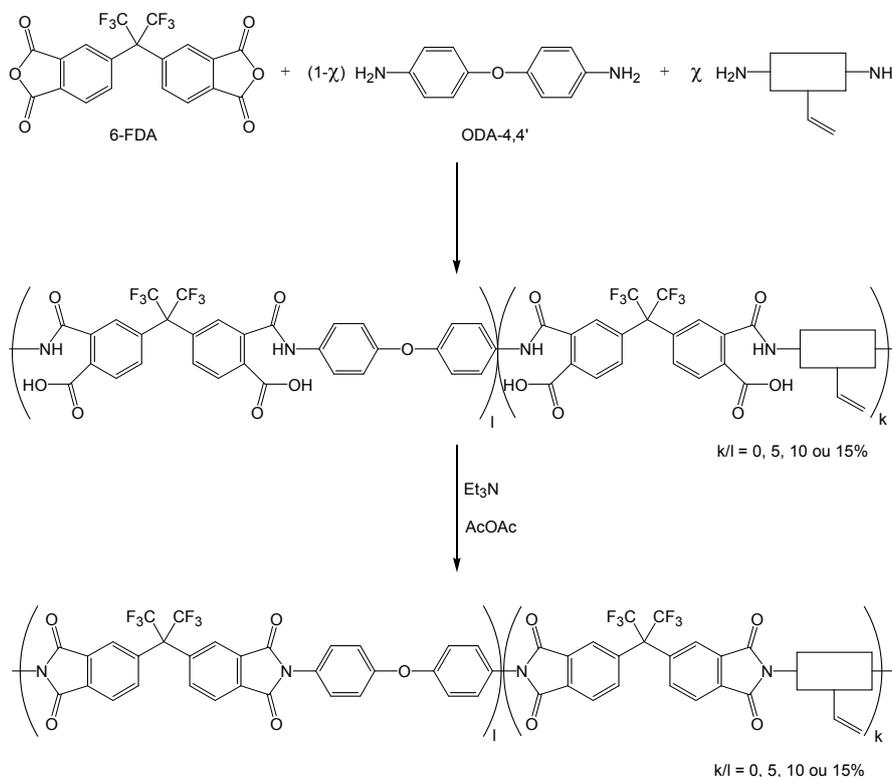


Figure 40 : Schéma de synthèse des polyimides

Pour effectuer cette synthèse, nous mélangeons les trois monomères en respectant la stoechiométrie entre les fonctions diamines et dianhydrides afin d'obtenir des masses molaires élevées. Pour déterminer le nombre de moles de chaque constituant du mélange réactif, nous utiliserons la formule suivante où χ est la proportion de diamine substituée par rapport au 6-FDA :

$$n_{(6-FDA)} = \chi n_{(diamine\ substituée)} + (1-\chi) n_{(ODA-4,4')}$$

Avec : $n_{(6-FDA)}$, le nombre de moles de 6-FDA

$n_{(diamine\ substituée)}$, le nombre de mole de diamine substituée

$n_{(ODA-4,4')}$, le nombre de mole d'ODA-4,4'

χ , la proportion de diamine substituée par rapport au 6-FDA

A partir d'un mélange stoechiométrique des monomères, le polyamide-acide est obtenu à l'issue de 15 heures de réaction à température ambiante. Au cours de cette réaction, l'accroissement de la viscosité est tel qu'une dilution est nécessaire durant la réaction et ainsi aboutir à une concentration de 10 %. La cyclisation par voie chimique est menée en ajoutant au milieu trois équivalents (par rapport au 6-FDA) d'anhydride

acétique et un équivalent de triéthylamine. L'ajout est opéré goutte-à-goutte pour éviter toute précipitation du polymère dans le milieu réactionnel. Nous terminons en chauffant à 60°C pendant 3 heures pour s'assurer de la complète cyclisation du polyimide. La précipitation a lieu dans le méthanol. Le polymère est lavé plusieurs fois puis séché sous vide à 100°C. A partir de cette poudre, le polymère peut être mis en œuvre sous forme de film. Pour cela des solutions diluées à 10% de matière sèche sont préparées et mises en forme par le procédé de coulée-évaporation. Pour limiter toutes inclusions dans les films préparés, la solution du mélange final est filtrée sur 30 µm. Le cycle thermique utilisé pour évaporer le solvant des solutions déposées sur un support en verre a été appliqué pour chaque mélange. Ce dernier a été défini à partir d'essais préliminaires :

- 20 minutes à 80°C
- 1 heure à 130°C
- 1 heure à 180°C
- 1 heure à 230°C
- 30 minutes à 280°C

Ce cycle permet une évaporation progressive du solvant par une montée en température par palier de 50°C. La température finale de 280°C permet une élimination complète du solvant. Ce cycle thermique a été fixé et conservé tout au long de l'étude. En effet, il a été montré que les propriétés d'un film peuvent changer selon le cycle thermique utilisé pour évaporer le solvant^{13, 14}.

Les films sont ensuite décollés des plaques de verre par immersion dans l'eau, puis séchés. Les films obtenus ont des épaisseurs de l'ordre de 20 µm.

3.3 Caractérisation des polyimides obtenus

3.3.1 Analyse infrarouge

L'infrarouge nous montre que la cyclisation est totale, car nous observons la bande caractéristique des carbonyles de la fonction imide (1785 cm⁻¹ et 1729 cm⁻¹), sans observer celle des fonctions acides carboxyliques (1690 cm⁻¹). De plus, nous pouvons également attribuer^{15, 16} les bandes caractéristiques des cycles aromatiques (1624 cm⁻¹, 1598 cm⁻¹, 1501 cm⁻¹, 1436 cm⁻¹), de l'ensemble C-N-C (1380 cm⁻¹, 723 cm⁻¹), des liaisons carbone-fluor (1111 cm⁻¹) et des éthers aryliques (1243 cm⁻¹).

ppm regroupe les protons de l'ODA-4,4' et ceux de la partie aromatique des diamines synthétisées. Les pics restant sont les protons du groupement allylique (4,6 à 6 ppm).

Pour vérifier nos attributions, et notamment celles des protons aromatiques, nous avons préparé les homopolymères 6-FDA/ODA et 6-FDA/B (synthétisé avec 100% de diamine substituée B). En superposant les deux spectres (figure 43), nous retrouvons le spectre de notre produit final, et nous pouvons vérifier que dans la partie correspondant aux protons du 6-FDA, il n'y a pas de protons de la diamine substituée.

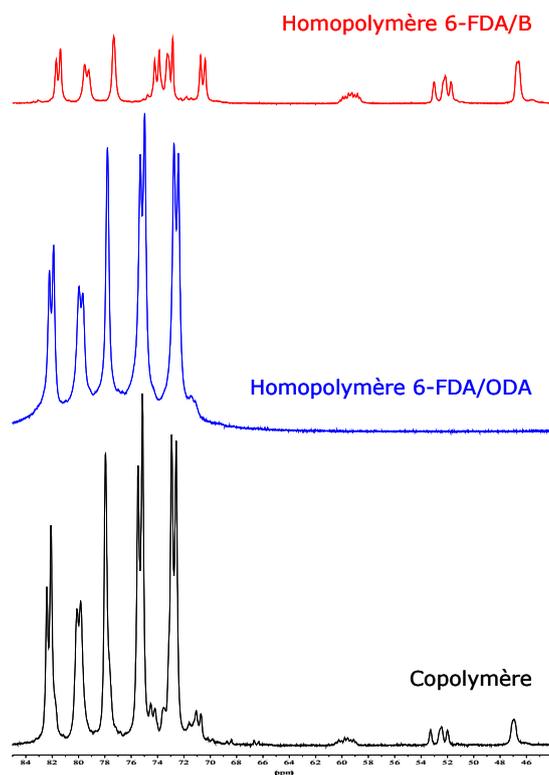


Figure 43 : Comparaison entre les spectres proton des homopolymères et du copolymère

La bonne séparation entre les protons de la double liaison et les protons aromatiques, ainsi qu'entre les protons aromatiques du 6-FDA et ceux des deux diamines, nous permet de doser la diamine substituée dans le polymère (figure 44).

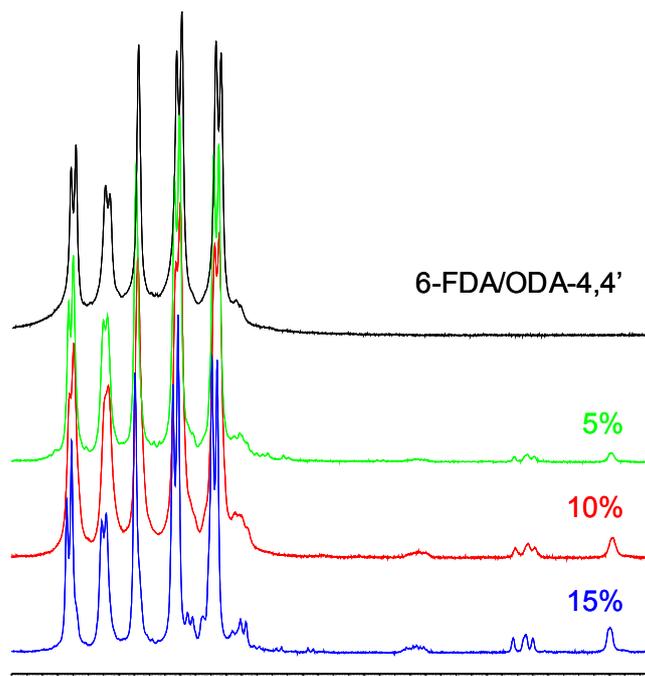


Figure 44 : Spectres des polyimides à 0, 5, 10 et 15 % de diamine 1

L'intégration des protons de la double liaison peut donc être comparée à celle du 6-FDA, qui représente la totalité des motifs répétitifs. Nous en déduisons le pourcentage de diamine réellement introduite par la formule suivante :

$$\chi = \frac{6 \times H_{(\text{allylique})}}{5 \times H_{(6\text{-FDA})}}$$

Avec : χ , la proportion de diamine substituée par rapport au 6-FDA

$H_{(\text{allylique})}$, la valeur de l'intégrale des protons allyliques

$H_{(6\text{-FDA})}$, la valeur de l'intégrale des protons du 6-FDA

Pour les différents polymères synthétisés, nous obtenons les résultats suivants.

| Diamine | χ théorique (%) | χ réel (%) |
|---------|----------------------|-----------------|
| A | 10 | 9,0 ± 0,7 |
| | 15 | 12,2 ± 0,9 |
| B | 5 | 4,6 ± 0,4 |
| | 10 | 8,4 ± 0,6 |
| C | 15 | 13 ± 1 |
| | 10 | 7,7 ± 0,6 |
| | 15 | 11,8 ± 0,9 |

Tableau 2 : Pourcentage de motifs allyliques dans les différents polyimides

A la simple lecture du tableau, nous pouvons considérer que nous avons une bonne concordance entre le taux de fonctions réel et celui visé. La différence entre les valeurs est inhérente à la méthode de mesure. En effet, Le choix des bornes des intégrales induit des incertitudes. Par ailleurs, la détermination de la valeur de l'intégrale correspondant aux protons du motif 6-FDA n'était pas évidente du fait de la proximité d'autres pics aromatiques.

3.3.3 Analyse RMN ^{13}C

Dans notre cas, l'analyse RMN ^{13}C est également un outil performant pour la caractérisation de la structure chimique de nos polymères. La figure 45 et la figure 46 illustrent l'attribution des pics pour chaque carbone du polymère comportant 15 % de diamine B.

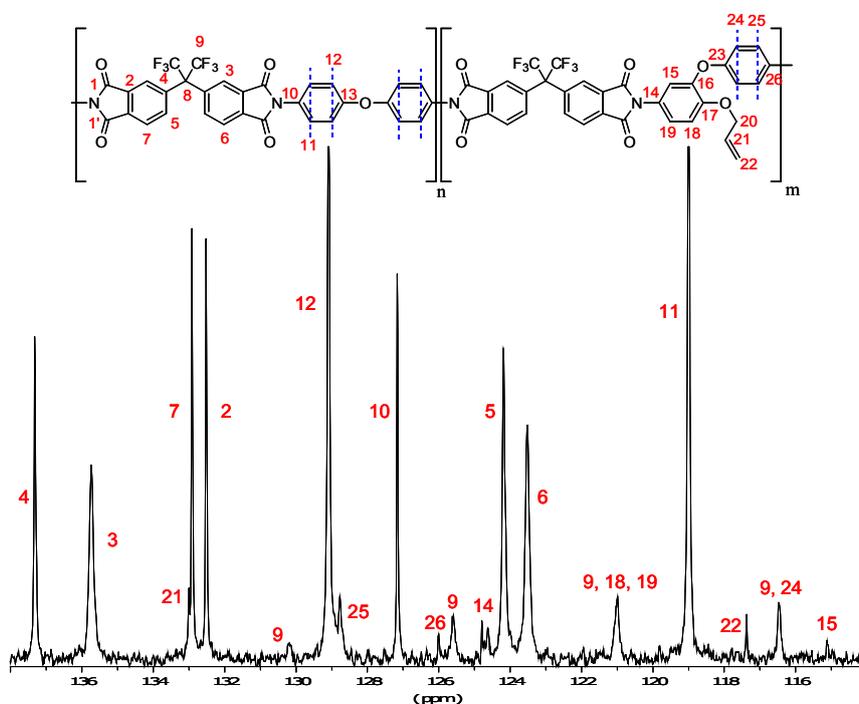


Figure 45 : Spectre carbone du polyimide contenant 15 % de diamine 2 de 139 ppm à 114 ppm

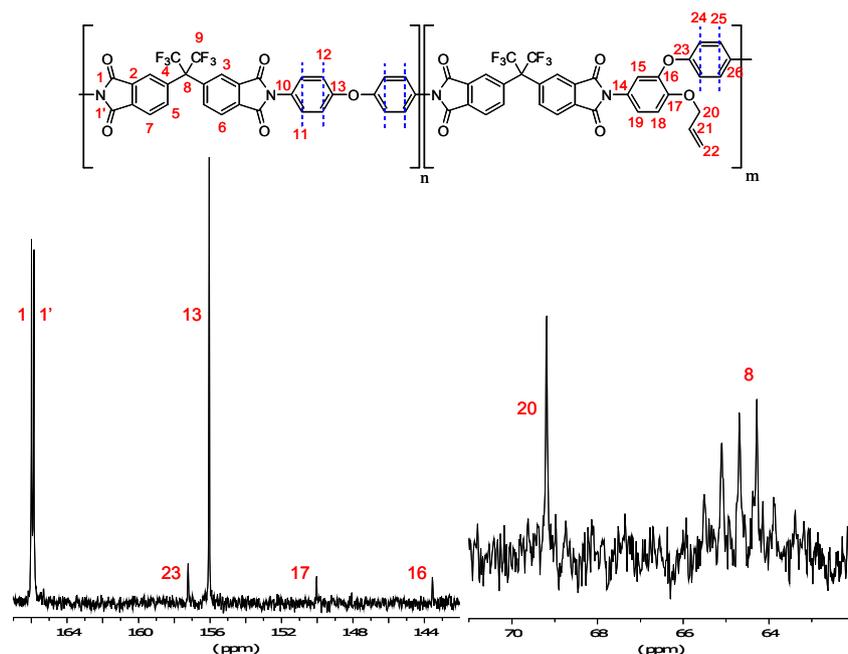


Figure 46 : Spectre carbone du polyimide contenant 15 % de diamine 2 de 168 ppm à 140 ppm et de 70 ppm à 62 ppm

Nous remarquons que les carbones notés 8 et 9 sortent respectivement sous forme d'un septuplet et d'un quadruplet. Ceci est du au couplage avec les fluorés ($^2J_{C8-F} = 25\text{Hz}$ et $^1J_{C9-F} = 286\text{ Hz}$).

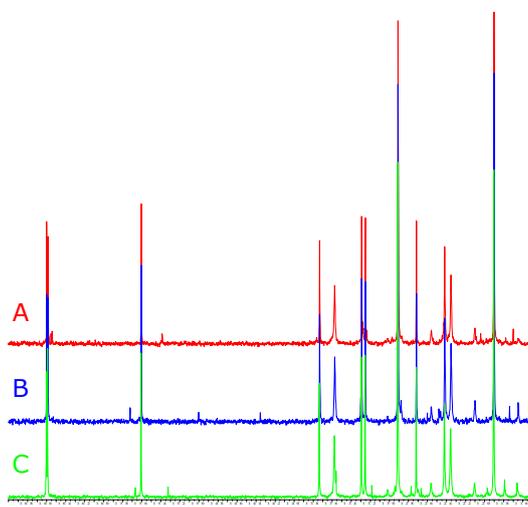


Figure 47 : Spectre carbone des polyimides contenant 15 % de diamine

Nous pouvons comparer les déplacements des trois polymères obtenus avec les différentes diamines. Nous retrouvons les pics principaux correspondant à l'ODA-4,4' et au 6-FDA. Les différences proviennent des pics de la diamine, principalement des déplacements des carbones quaternaires. Nous trouvons également une différence pour le carbone situé en position vinylique, qui a son déplacement modifié en fonction de la diamine, et notamment de la présence ou non d'un oxygène en α (figure 48). En effet le

carbone vinylique de la diamine C sort à 33 ppm contrairement aux deux autres diamines qui ont un signal pour ce carbone à environ 68 ppm.

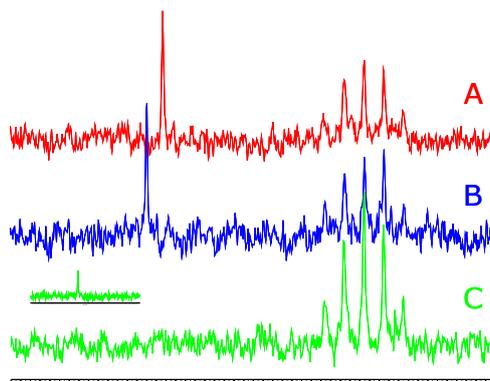


Figure 48 : Agrandissement des spectres carbones entre 62 et 72 ppm

L'analyse du spectre RMN du carbone nous confirme l'imidation complète du polymère par la présence des pics caractéristiques des carbonyles imides cycliques à 165 ppm et l'absence de pics aux environs de 172 ppm caractéristiques des carbonyles d'acide carboxylique (figure 49).

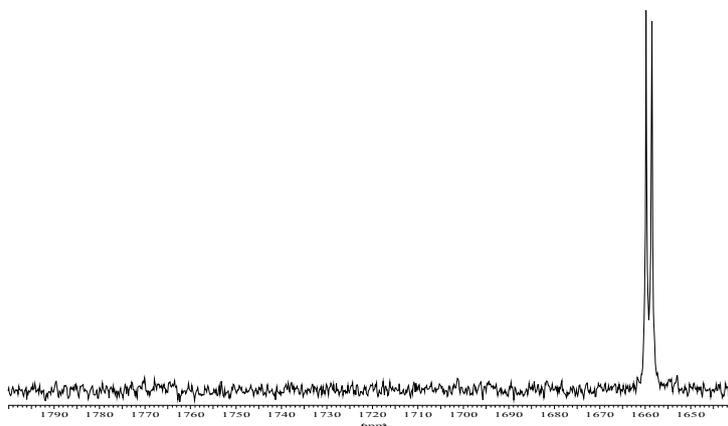


Figure 49 : Agrandissement du spectre carbone entre 180 et 164 ppm

Nous ne pouvons pas faire d'analyse quantitative des carbones du fait de la faiblesse du signal des pics associés à la diamine introduite en défaut. De plus lorsque le taux d'introduction est trop faible (5%), certains carbones deviennent difficilement détectables, notamment les carbones quaternaires qui ont un signal beaucoup plus faible du fait de leur difficulté à se relaxer.

3.3.4 Analyse par chromatographie d'exclusion stérique

Nous avons déterminé les masses de nos polyimides par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant comme référence le toluène. La colonne a été étalonnée

par rapport à des échantillons de polystyrène. Nous trouvons les résultats dans le tableau suivant.

| Diamine | % de diamine | Mn | Mw | Mz | Ip |
|----------------|--------------|-------|--------|--------|------|
| 6-FDA/ODA-4,4' | 0* | 78500 | 151800 | 224000 | 1,93 |
| A | 10 | 21900 | 57700 | 128200 | 2,63 |
| | 15 | 41800 | 138800 | 391300 | 3,32 |
| B | 5* | 72200 | 144000 | 223900 | 1,99 |
| | 10* | 74800 | 139500 | 201600 | 1,87 |
| | 15 | 36500 | 73100 | 111400 | 2,00 |
| C | 10 | 36800 | 76400 | 125700 | 2,08 |
| | 15 | 41500 | 90400 | 153400 | 2,18 |

Tableau 3: Masses molaires des polyimides déterminées par chromatographie d'exclusion stérique

Nous observons des différences entre les masses molaires moyennes mesurées, qui peuvent être dues à des différences entre les conditions de réactions. En effet certains polymères (marqué d'un astérisque) ont été synthétisés en laissant un temps plus grand pour la formation du polyamide-acide et avant la cyclisation chimique en polyimide (15 heures au lieu de 3 heures). De ce fait, nous observons des masses molaires plus élevées pour ces polymères et des indices de polymolécularité plus faibles. De plus pour certains polymères dont les masses molaires moyennes sont faibles, il a été observé quelques problèmes de solubilité. Cependant, il est bon de rappeler que l'étalonnage de la colonne est effectué à partir d'échantillon de polystyrène. La mesure par chromatographie est réalisée en se basant sur le rayon hydrodynamique de l'échantillon. Nos polymères étant de structure chimique très différente de l'étalon, les mesures des masses molaires moyennes sont indicatives, et les écarts de masses ne présentent pas de conséquence sur les propriétés de solubilité et la formation des films.

3.3.5 Analyses thermogravimétriques

Lors de cette étude thermogravimétrique, nous ne considérerons que les polymères préparés à partir de la diamine B. L'analyse ATG sous hélium des différents polymères nous montre (figure 50) que les polyimides possédant des groupements alcènes ont un début de dégradation prématuré par rapport au 6-FDA/ODA.

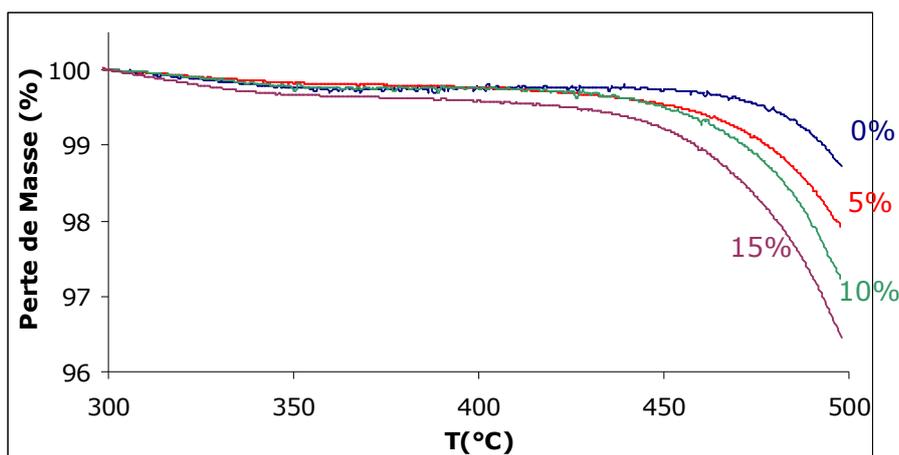


Figure 50 : Courbe d'ATG sous hélium des différents polyimides

Ce résultat est confirmé par l'évolution des températures de début de dégradation correspondant à la perte de 5% de la masse initiale en fonction du taux de diamine B (figure 51).

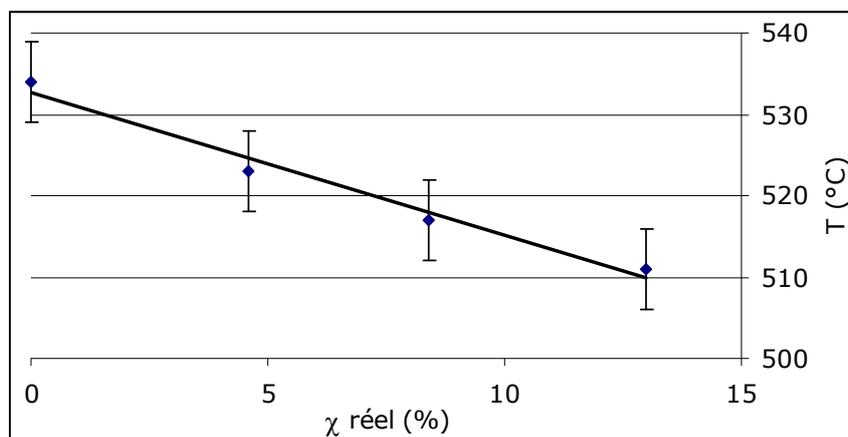


Figure 51 : Température de début de dégradation sous hélium en fonction du taux de diamine

Cette différence observée est proportionnelle à la quantité de diamine synthétisée introduite. Nous pouvons donc penser que la partie allylique des polymères se dégrade avant le reste du polyimide.

Nous nous attendons à retrouver un comportement identique sous air, mais la température de début de dégradation ($T(5\%)=483^{\circ}\text{C}$) est identique pour tous les polymères dans ce cas là. Cependant, nous observons (figure 52) que la chute de la perte de masse est plus rapide pour les polyimides présentant des alcènes. Nous retrouvons donc la même évolution que les température de dégradation sous hélium pour de plus grande perte de masse.

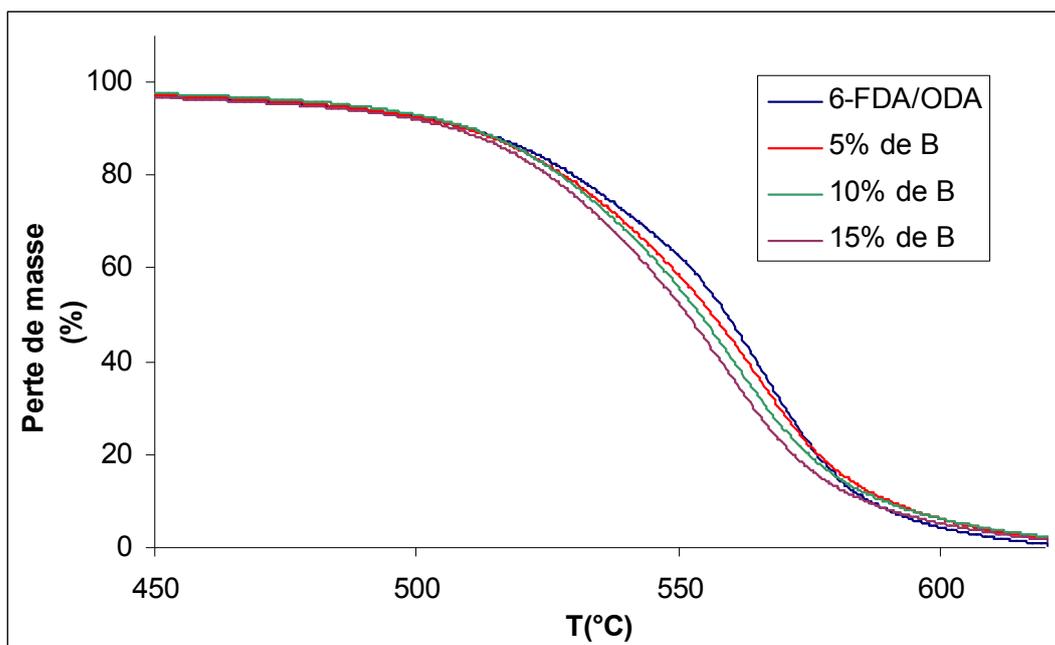


Figure 52 : Courbe d'ATG sous air des différents polyimides

Ce résultat montre que la partie allylique fragilise la structure vis-à-vis de la température et conduit à une dégradation plus rapide du polymère.

3.3.6 DSC

Les mesures de température de transition vitreuse des différents polymères sont reportées dans le tableau 4. Ces mesures ont été effectuées sur des poudres de polymères.

| | χ (%) | Tv (°C) |
|----------------|------------|---------|
| 6-FDA/ODA-4,4' | 0 | 299 |
| Diamine A | 10 | 290 |
| | 15 | 278 |
| Diamine B | 5 | 298 |
| | 10 | 295 |
| | 15 | 292 |
| Diamine C | 10 | 288 |
| | 15 | 288 |

Tableau 4 : Températures de transition vitreuse déterminées par DSC

Nous observons des différences de température de transition vitreuse selon le polymère considéré. Tout d'abord, la température de transition vitreuse du 6-FDA/ODA-4,4' est conforme aux valeurs reportées dans la littérature^{9, 17-19} ($293^{\circ}\text{C} < T_v < 304^{\circ}\text{C}$).

Dans le cas des polymères préparés avec la diamine C, les températures de transition vitreuse diminuent par rapport au polyimide de base (6-FDA/ODA-4,4'), et ne semblent pas varier avec le taux d'introduction de la diamine. La structure chimique de la

diamine C présente la même isomérisation que l'ODA-4,4'. Donc le seul paramètre qui peut avoir un effet dans ce cas là est la présence du groupement allylique le long de la chaîne. Comme nous l'avons expliqué précédemment, ce groupement induit un encombrement entre les chaînes qui conduit à une diminution des interactions interchaînes et donc de la température de transition vitreuse.

Les polymères préparés à partir de la diamine B présentent également une diminution de la température de transition vitreuse par rapport au 6-FDA/ODA-4,4'. Nous retrouvons les mêmes paramètres influençant ces évolutions : l'augmentation de la dissymétrie de la chaîne, et la présence du groupement allylique. La littérature^{18, 20} confirme l'évolution de la température de transition vitreuse par une diminution de celle-ci entre le 6-FDA/ODA-4,4' et le 6-FDA/ODA-3,4'. Le changement d'isomérisation de la diamine est responsable de cette diminution, par son influence sur la dissymétrie de la chaîne polymère.

Les polymères préparés avec la diamine A présentent des températures de transition vitreuse à basse température par rapport au 6-FDA/ODA-4,4'. Deux paramètres peuvent avoir une influence sur ces valeurs, d'une part la grande différence de structure chimique de la diamine introduite avec l'ODA-4,4', d'autre part la présence du groupement allyloxy. La présence de la diamine introduit une plus grande dissymétrie dans la chaîne ; ceci a pour conséquence une diminution de la température de transition vitreuse comme la littérature l'a reportée²¹. Le groupement allyloxy induit un encombrement entre les chaînes, qui conduit à une diminution des interactions entre elles. Ceci a également pour conséquence une diminution de la transition vitreuse, comme cela a été montré dans plusieurs études^{18, 20}.

3.3.7 Caractérisation de la microstructure par spectrométrie mécanique

Dans la suite de l'étude, nous ne considérerons que les polymères préparés à partir de la 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-(2-propényloxy)benzène (Diamine B). Nous noterons ces polymères en fonction de leur taux de diamine présente le long de la chaîne. Ainsi, le 6-FDA/ODA-4,4' sera noté 0, le polymère présentant 5% de diamine substitué le long de la chaîne sera noté 5 et il en sera de même pour les deux autres polymères qui seront nommés 10 et 15.

Nous rappelons que les mesures sont effectuées sur des films dont l'épaisseur est de l'ordre de 20 μm .

Les courbes de $\tan \delta$ en fonction de la température pour les polymères sont présentées figure 53

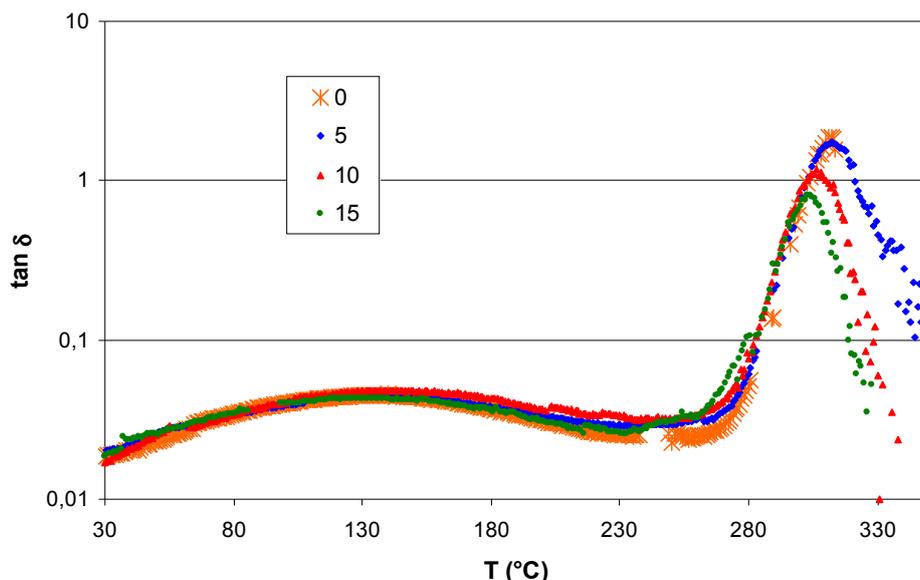


Figure 53 : Evolution de $\tan \delta$ des 4 polyimides en fonction de la température pour une fréquence de 3Hz

Nous observons plusieurs relaxations. La première est la transition sous vitreuse β située à environ 130°C à une fréquence de 3 Hz, suivie par la transition principale α associée à la transition vitreuse à des températures supérieures à 300°C variant en fonction du polymère considéré. Les caractéristiques de la transition β ne semblent pas être affectées de manière significative par la nature des polymères (figure 54).

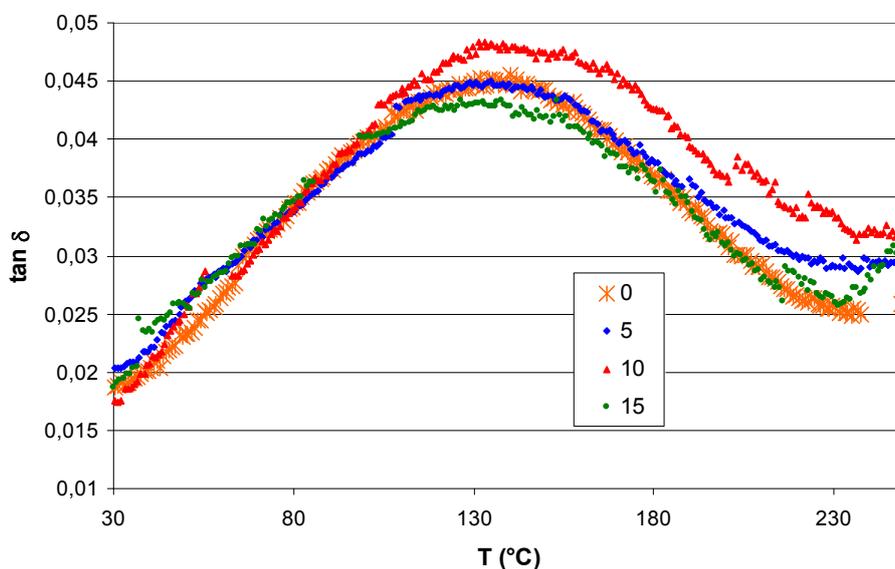


Figure 54 : Evolution de $\tan \delta$ des 4 polyimides entre 30 et 250°C pour une fréquence de 3Hz

Rappelons que la transition β a été attribuée à des mouvements localisés de segment rigide du polymère^{22, 23} représenté figure 55.

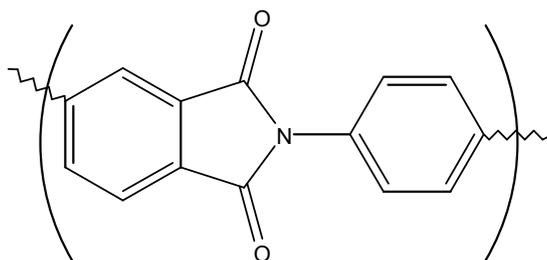


Figure 55 : Structure responsable de la transition β

Le taux de diamine substituée répartie le long de la chaîne n'influence donc pas de façon significative cette transition. Les changements d'isomérisie de la diamine induisent peu de modifications dans la microstructure des segments rigides responsables de cette transition. De plus, la diamine est faiblement présente dans la chaîne, ce qui induit des modifications sur un nombre restreint de groupements responsables de la transition β . En effet, la structure de la diamine B présente une partie identique à l'ODA-4,4' et donc les modifications réelles des enchaînements ne représentent qu'une modification inférieure à 8% de la chaîne polymère.

En revanche, nous observons des modifications importantes de la transition principale α de nos matériaux (figure 56). Ces évolutions sont à comparer avec celles du module élastique en fonction de la température (figure 57).

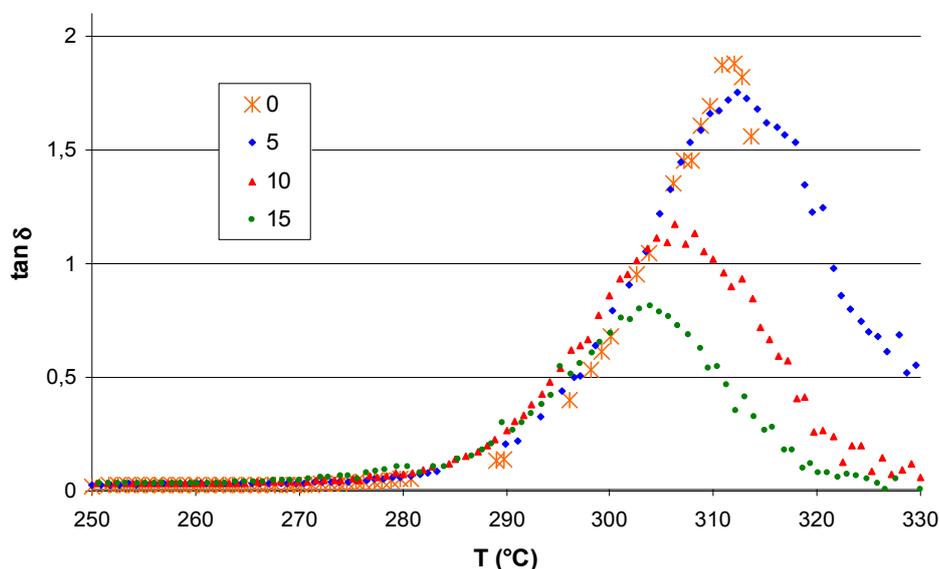


Figure 56 : Evolution de $\tan \delta$ des 4 polyimides entre 250 et 330°C pour une fréquence de 3Hz

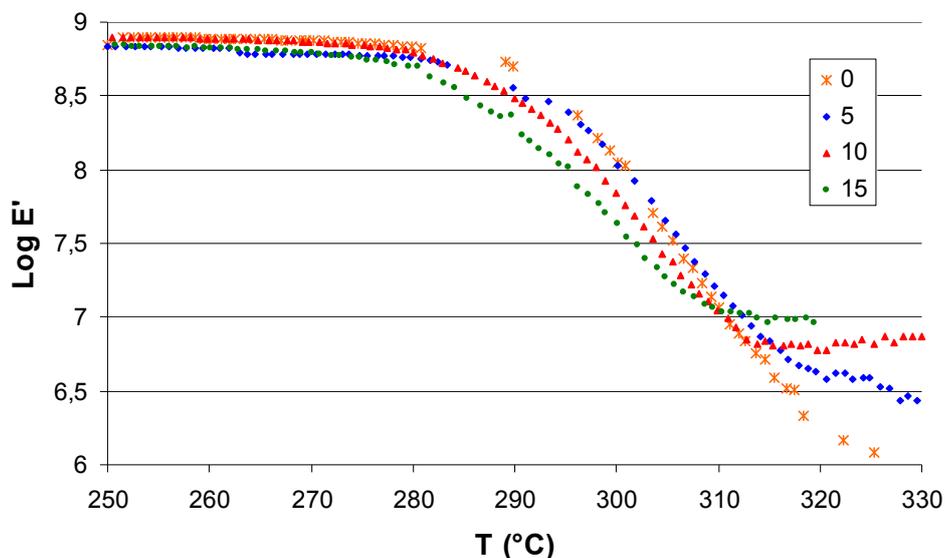


Figure 57 : Evolution de $\log E'$ des 4 polyimides en fonction de la température pour une fréquence de 3Hz

Sur ces courbes, nous observons deux phénomènes : d'une part, la chute du module élastique qui tend vers les basses températures avec l'augmentation de nombre de diamines substituées présentes le long de la chaîne macromoléculaire et d'autre part, les évolutions de la transition principale α en fonction des polymères considérés. En effet, la température de la transition α diminue avec l'augmentation de la présence de diamines substituées au sein du polymère. Cette évolution est accompagnée d'une diminution de l'intensité du pic de $\tan \delta$ caractéristique de la transition α . L'évolution de la température du début de la chute du module élastique est en corrélation avec les températures de la transition α . De même, ces résultats sont confirmés par les mesures de DSC qui montrent une évolution similaire des températures de transition vitreuse (figure 58).

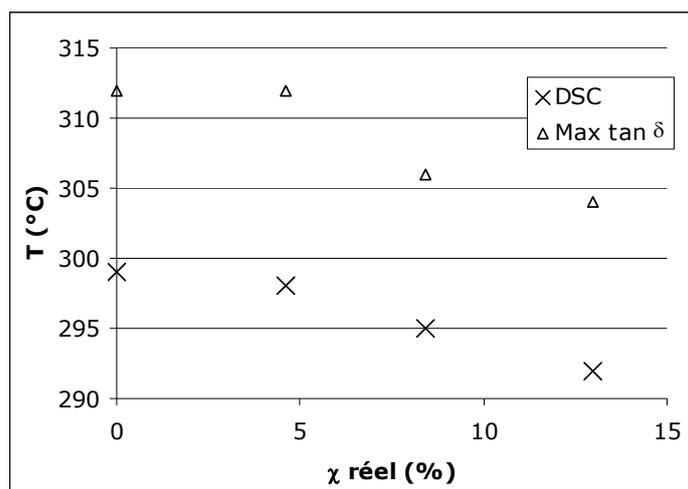
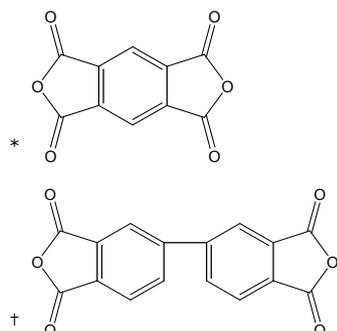


Figure 58 : Comparaison entre les mesures de T_v par DSC et la température du maximum de $\tan \delta$ pour les polyimides non modifiés

L'évolution des températures de transition vitreuse en fonction du taux de diamines introduites est expliquée par le fait que la diamine substituée présente une isomérisation différente de l'ODA-4,4'. En effet, l'introduction de la diamine B modifie l'enchaînement des cycles aromatiques en méta-para au lieu de para-para. Ce changement d'isomères induit une évolution dans les températures de transition vitreuse comme cela a été montré pour différents exemples^{18, 24}. Dans ces études, différents polyimides à base de PMDA*, de BPDA[†] et de 6-FDA ont été étudiés en faisant varier la diamine, entre l'ODA-4,4' et l'ODA-3,4'. Les matériaux présentent une diminution de la température de transition vitreuse lorsqu'ils passent de l'ODA-4,4' à l'ODA-3,4'. Ces différences ont été attribuées à une modification de la flexibilité de la chaîne due aux changements d'isomère de position. La diminution de ces températures caractéristiques est fonction du taux de diamine B présente le long de la chaîne.

La diminution de l'intensité du pic de $\tan \delta$ caractéristique de la transition α est à mettre en relation avec les différences observées sur le module élastique dans la zone caoutchoutique. Plus le polymère contient de diamine substituée, plus le module élastique caoutchoutique est élevé. Cette augmentation est à associer à la diminution de l'intensité de pic de $\tan \delta$ caractéristique de la transition principale α . Ces évolutions



peuvent être imputées à la réticulation des chaînes polymères. En effet, nous avons observé que les polyimides substitués devenaient insolubles après le traitement thermique subi au cours de l'analyse DMTA. Ainsi, la diminution de l'intensité de la relaxation principale α et l'augmentation du module caoutchoutique seraient liées à l'augmentation du nombre de nœuds de réticulation à taux de diamine croissant. Nous faisons donc l'hypothèse que la fonction responsable de cette réticulation serait la double liaison carbone-carbone. Les films étant solubles après la mise en œuvre dont la température maximale est de 280°C, la température de réticulation est donc supérieure. Un essai de cuisson à 300°C a conduit à des matériaux non solubles. Donc la température de réticulation est de l'ordre de 300°C.

3.3.8 Densité

Le tableau suivant reporte les mesures de densité effectuées par flottaison et leurs écart-types pour les polymères synthétisés à partir de la diamine 2.

| χ (%) | Densité |
|------------|---------------|
| 0 | 1,429 ± 0,002 |
| 5 | 1,425 ± 0,002 |
| 10 | 1,425 ± 0,004 |
| 15 | 1,431 ± 0,004 |

Tableau 5 : Evolution de la densité en fonction du taux de diamine 2

Nous observons que la densité varie peu selon le taux d'introduction de la diamine (figure 59). Les modifications induites par le changement de diamine (et notamment son isomérisation) ne semblent pas avoir d'incidence importante sur les mesures de densité. Il est possible que le nombre de diamines introduites ne soit pas suffisamment important pour avoir un effet sur ces mesures. En effet, les densités reportées dans la littérature¹⁹ pour des polyimides 6-FDA/ODA montrent une augmentation de ces valeurs lors de la modification d'isomérisation de la diamine, de 1,425 pour l'isomère 4,4', à 1,445 pour l'isomère 3,4'.

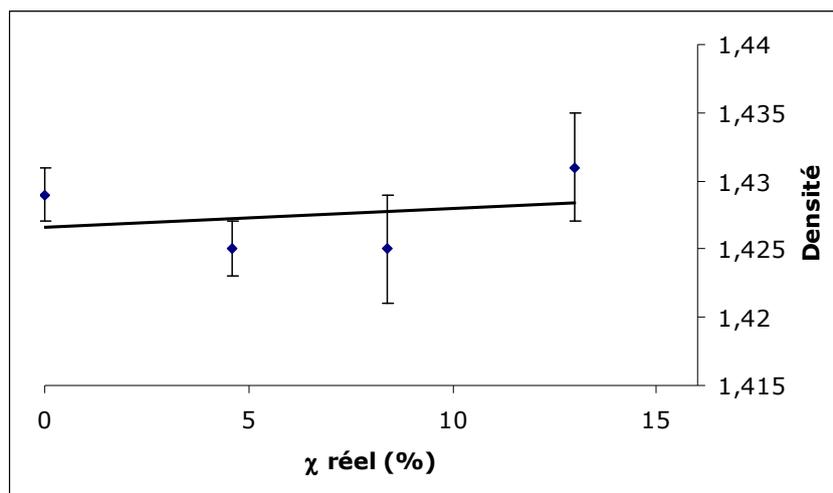


Figure 59 : Evolution de la densité en fonction du taux de diamine introduite

A partir des données expérimentales, nous avons calculé la fraction de volume libre (FFV) par la méthode de Bondi (la méthodologie utilisée est reportée en annexe 1). Les résultats obtenus sont représentés figure 60.

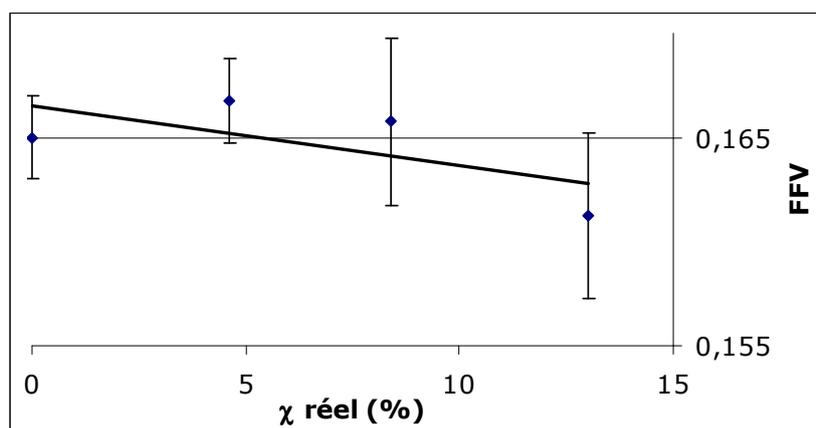


Figure 60 : Evolution de la fraction de volume libre des polyimides en fonction du taux de diamine introduite

Nous pouvons observer une tendance légère à la diminution de la fraction de volumes libres qui peut sembler non significative du fait des incertitudes. Les données de la littérature¹⁹ montrent une diminution de la fraction de volume libre lors du changement d'isomérisation de la diamine. Cependant, nos polymères présentent un substituant qui joue aussi un rôle dans l'évolution de la fraction de volume libre.

3.4 Conclusions

Nous avons synthétisé trois nouvelles diamines en faisant appel à différentes méthodologies de la synthèse organique. Ces diamines présentent des structures chimiques différentes par leur isomérisation, leur substituant ou encore leur nombre de cycles aromatiques. Ces diamines ont été copolymérisées en présence de 6-FDA et d'ODA-4,4' en contrôlant le taux de présence dans le copolymère final. La structure chimique exacte de ces polymères a été déterminée par des analyses de RMN. Puis, nous avons caractérisé leurs propriétés physico-chimiques et microstructurales par différentes techniques d'analyse nous permettant de décrire le comportement de ces polyimides. Nous avons ainsi montré l'influence de l'introduction d'une diamine de structure différente par rapport à l'ODA-4,4' au sein de notre polymère de base (6-FDA/ODA-4,4'). Notamment, nous avons observé une diminution des températures caractéristiques du polymère (température de transition vitreuse et température de dégradation) de ces membranes. Nous avons également montré que ces matériaux réticulaient à une température proche de 300°C.

Dans le chapitre suivant, nous allons décrire les méthodes de modification du groupement allylique afin de fixer la fonction alcoxysilane sur les polyimides. Nous étudierons également les propriétés physico-chimiques des matériaux obtenues.

4 Modification des polyimides

L'objectif est de pouvoir fixer un motif alcoxysilane sur les doubles liaisons carbone-carbone présentes sur nos polymères. Pour cela, deux voies ont été envisagées (figure 61). D'une part, la réaction d'addition radicalaire d'un thiol substitué par un alcoxysilane, et d'autre part la fixation directe du silicium sur la double liaison par une réaction d'hydrosilylation.

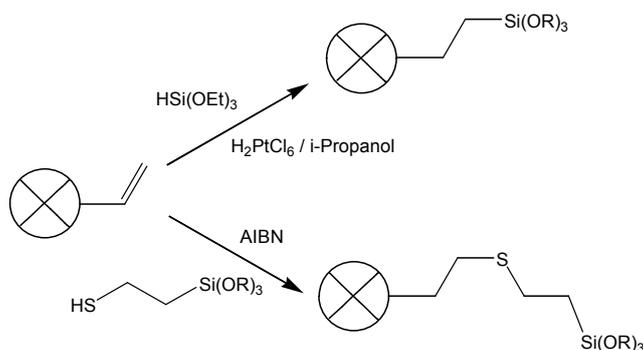


Figure 61 : Voies envisagées pour la fixation du motif alcoxysilane sur la double liaison

Nous avons testé les deux réactions, en essayant d'optimiser les paramètres de réaction pour obtenir le plus de conversion, et le moins possible de produits secondaires (ex : résidu de catalyseur) dans les membranes.

4.1 Réaction d'addition radicalaire

La première voie envisagée est l'addition d'un thiol par addition radicalaire. Cette réaction met en jeu un thiol en présence d'un amorceur radicalaire le 2,2'-azobis(2-méthylpropionitrile) (AIBN)^{25, 26}.

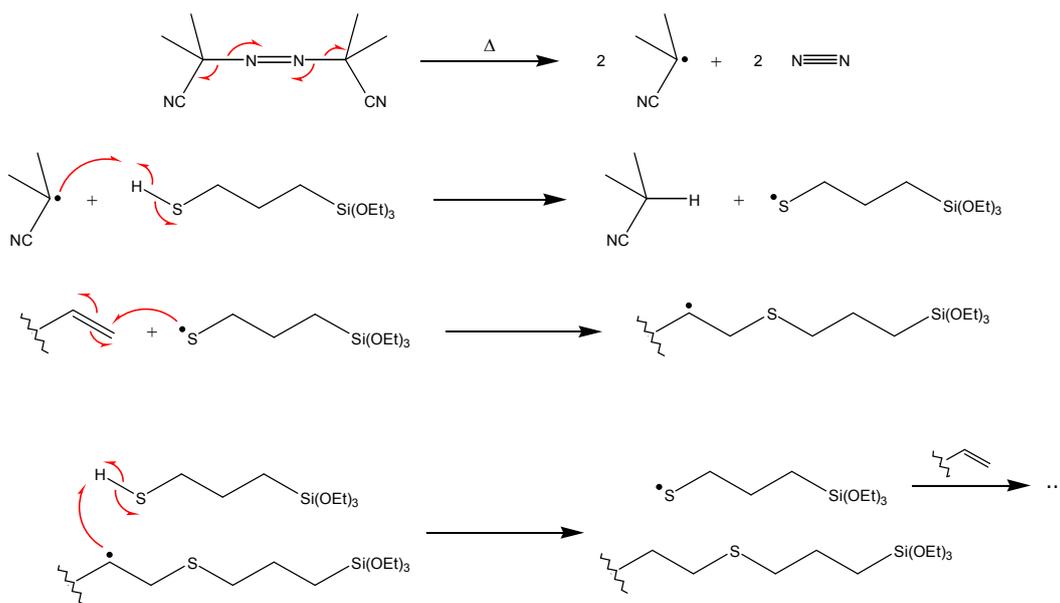


Figure 62 : Mécanisme de l'addition radicalaire d'un thiol

Sous l'effet de la chaleur, l'AIBN se décompose en formant du diazote et deux radicaux carbonés. Par un processus de transfert à la fonction mercaptan de notre alcoxysilane, un radical sur le thiol va être créé. Celui-ci va attaquer la double liaison carbone-carbone pour former une liaison carbone-soufre. La réaction a lieu sur le carbone le moins substitué, pour former le radical carboné le plus stable, donc le plus substitué. Ce radical va arracher un hydrogène au thiol du milieu et ainsi la réaction va se propager.

Les premiers essais montrent que la réaction a bien lieu, et nous observons la fixation du thiol sur la double liaison. Cependant, celle-ci n'est pas totale, et pour des temps de réaction plus long, nous observons une gélification du milieu. Ce phénomène est probablement dû à une réticulation des chaînes de polymère. En effet, il est possible que les radicaux carbonés issus de l'addition des thiols se combinent pour former une liaison carbone-carbone et ainsi créer des ponts covalents entre les chaînes de polymère. Cela constitue une des réactions de terminaison possible. Après plusieurs tentatives infructueuses de modifications des conditions opératoires afin d'empêcher cette réaction secondaire, nous avons abandonné cette méthode et envisagé comme solution alternative le greffage de la fonction alcoxysilane via la réaction d'hydrosilylation.

4.2 Greffage par la réaction d'hydrosilylation

La réaction d'hydrosilylation est connue depuis longtemps pour la création de liaisons carbone-silicium²⁶. Elle consiste à fixer un silane sur une insaturation en présence d'un catalyseur métallique. Plusieurs catalyseurs ont été étudiés dans la littérature²⁷⁻³², les plus utilisés étant ceux à base de platine. Dans notre cas, nous avons utilisé le catalyseur de Speier²⁷, soit de l'acide hexachloroplatinique dihydraté ($H_2PtCl_6, 2 H_2O$) en solution dans l'éthanol (en général, l'isopropanol est utilisé). Plusieurs études ont porté sur l'étude du mécanisme de cette réaction^{31, 33-35}. Celui-ci peut être illustré par le cycle catalytique présenté sur la figure 63.

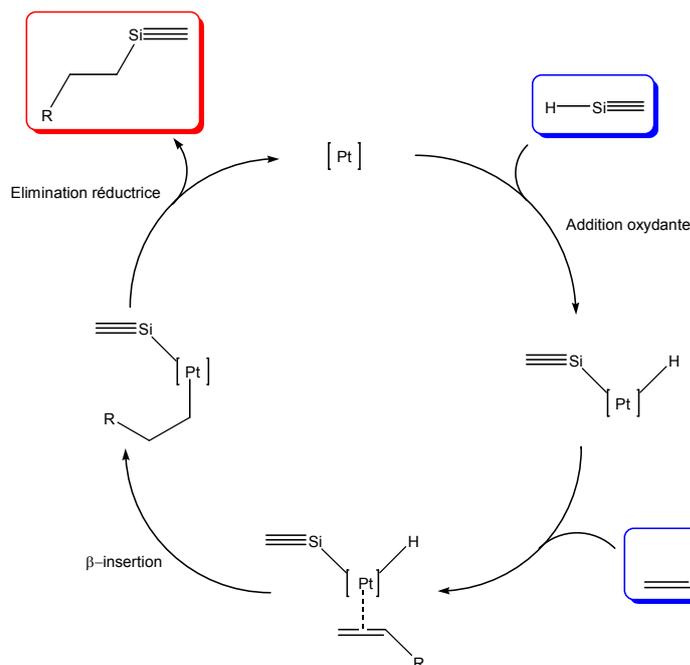


Figure 63 : Cycle catalytique du platine lors de la réaction d'hydrosilylation

Le cycle débute par une addition oxydante du silane sur le platine (dont le degré d'oxydation est +4 en début de cycle), par insertion du métal entre l'hydrogène et le silicium. Ensuite, l'alcène se fixe sur le platine par formation d'une liaison de coordination. Puis, l'hydrogène migre sur la double liaison par une réaction de β -insertion. La dernière étape consiste en une élimination réductrice qui régénère le catalyseur avec son degré d'oxydation +IV, et en libérant le produit d'addition du silane sur la double liaison.

Dans notre cas, la réaction a lieu dans la NMP, en présence de trois équivalents de silane (par rapport à la double liaison) et d'une quantité catalytique d'acide hexachloroplatinique en solution dans l'éthanol, soit 0.022 mmol de catalyseur par mmol d'alcène. Pour introduire la quantité adéquate de réactifs, nous devons calculer le nombre exact de double liaison présente dans notre échantillon. Il faut donc connaître la masse molaire du motif répétitif du polymère. Les diamines ayant des masses différentes, nous avons dû en tenir compte pour faire le calcul. Pour cela, nous avons considéré que le motif répétitif était constitué du 6-FDA et d'une diamine équivalente à la contribution des deux diamines présentes le long de la chaîne macromoléculaire. La masse molaire de cette diamine équivalente est donnée par la formule suivante, où χ est la proportion de diamine substituée.

$$M' = (1-\chi) \cdot M_{(\text{ODA-4,4}')} + \chi \cdot M_{(\text{diamine substituée})}$$

Avec : M' , la masse molaire de la diamine équivalente
 $M_{(\text{ODA-4,4}')}$, la masse molaire de l'ODA-4,4'
 $M_{(\text{diamine substituée})}$, la masse molaire de la diamine substituée
 χ , la proportion de diamine substituée présente dans la chaîne polymère.

Cette relation permet de tenir compte des deux masses molaires différentes des diamines et de leur proportion respective dans le polymère.

Nous en déduisons la masse molaire du motif répétitif :

$$M_{(\text{motif répétitif})} = M_{(6\text{-FDA})} + M' - 2 M_{(\text{H}_2\text{O})}$$

Avec : $M_{(\text{motif répétitif})}$, la masse molaire du motif répétitif
 $M_{(6\text{-FDA})}$, la masse molaire du 6-FDA
 $M_{(\text{H}_2\text{O})}$, la masse molaire de l'eau

Cette relation nous donne les valeurs suivantes pour la masse molaire du motif répétitif en fonction de la proportion de diamine substituée introduite.

| diamine | Taux de diamine (%) | | |
|---------|---------------------|--------|--------|
| | 5 | 10 | 15 |
| A | 606,65 | 604,85 | 603,05 |
| B | 611,26 | 614,06 | 616,86 |
| C | 610,46 | 612,46 | 614,46 |

Tableau 6 : Masse molaire des motifs répétitifs en fonction des diamines introduites et de leur proportion (en g.mol⁻¹)

A partir de ces masses molaires, nous pouvons calculer le nombre de moles de doubles liaisons présentes dans un échantillon de masse donnée en utilisant la relation suivante.

$$n_{(\text{double liaison})} = \chi \left(\frac{m_{(\text{échantillon})}}{M_{(\text{motif répétitif})}} \right)$$

Avec : $n_{(\text{double liaison})}$, le nombre de mole de doubles liaisons présentes dans l'échantillon

χ , la proportion de diamine substituée présente dans la chaîne polymère

$m_{(\text{échantillon})}$, la masse de l'échantillon considéré

$M_{(\text{motif répétitif})}$, la masse molaire du motif répétitif du polymère.

Nous trouvons les résultats repris dans le tableau suivant pour un gramme de polyimide utilisé lors de la réaction.

| Diamine | taux de diamine | | |
|---------|-----------------|------|------|
| | 5 | 10 | 15 |
| A | 8,2 | 16,5 | 24,9 |
| B | 8,2 | 16,3 | 24,3 |
| C | 8,2 | 16,3 | 24,4 |

Tableau 7 : Nombre de mole ($\times 10^5$) de groupements alcènes présents dans 1 gramme de polyimide

Nous pouvons remarquer que le nombre de moles varie peu notamment en raison du faible taux d'introduction de la diamine substituée. A partir de ces résultats, nous pouvons trouver les quantités de silane et de catalyseur à introduire dans le milieu. La réaction a lieu à 100°C pendant 15 heures. La modification chimique de notre polymère est aisément suivie par spectroscopie RMN du proton et du carbone. Nous ajoutons préalablement à la mise en forme des films de polymère modifié de l'eau acide dans notre milieu réactif. Les films sont réalisés suivant le même protocole que lors de la préparation des films de polymères non modifiés. Les détails de ce protocole sont présentés en partie expérimentale. Il est à remarquer que nos films sont insolubles après la mise en forme du film en raison de la réticulation du matériau par réaction des fonctions alcoxysilane entre elles.

4.2.1 Analyse RMN 1H

Pour réaliser les analyses RMN en solution, nous avons utilisé les polymères modifiés, après précipitation de ceux-ci dans le méthanol. Nous avons dû agir rapidement lors de cette étape, afin d'éviter au maximum la réticulation du polymère.

Par RMN du proton, nous voyons, en fonction du temps de réaction, disparaître les pics compris entre 4.5 et 6 ppm caractéristiques de la fonction allylique (figure 64)

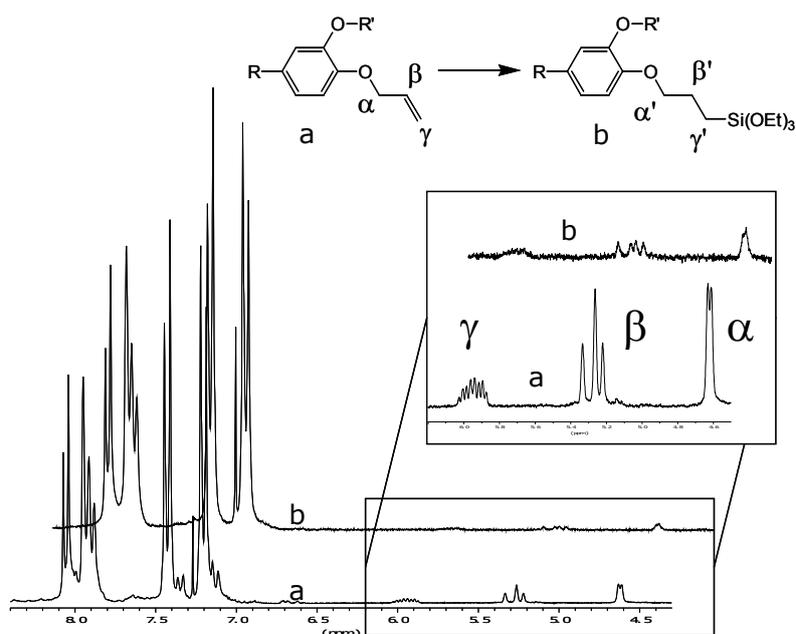


Figure 64 : Comparaison des spectres proton du polyimide avant et après la réaction d'hydrosilylation

Différentes conditions expérimentales ont été évaluées au cours de travaux préliminaires afin de définir un protocole qui puisse nous assurer une conversion quasi-totale. Malheureusement, nous n'avons jamais obtenu un tel résultat. Il est possible que certaines doubles liaisons restent inaccessibles aux réactifs, ou que le catalyseur perde son activité prématurément. En utilisant la RMN, nous avons pu déterminer le degré de conversion de la double liaison. Avec la même formule que nous avons utilisée pour vérifier le taux de diamine introduite lors de la synthèse, nous calculons le taux de diamine n'ayant pas réagi.

Ensuite, le rapport entre le taux restant et le taux présent au départ dans le polyimide nous donne le taux de conversion de la réaction.

$$\text{Taux}_{(\text{conversion})} = \frac{\%_{(\text{alcène résiduel})}}{\chi}$$

Avec : $\text{Taux}_{(\text{conversion})}$, le taux de conversion de la réaction

χ , le taux de diamines présentes dans le polymère

$\%_{(\text{alcène résiduel})}$, le taux de fonctions alcènes n'ayant pas réagi
(déterminé de la même façon que le taux de diamine)

Les résultats pour les trois polymères sont reportés dans le tableau 8 :

| Diamine | Taux de conversion (en %) |
|---------|---------------------------|
| A | 75 |
| B | 86 |
| C | 53 |

Tableau 8 : Taux de conversion de la double liaison lors de la réaction d'hydrosilylation en fonction de la diamine utilisée

Dans ce tableau, nous n'avons rapporté que les résultats concernant les polyimides contenant 15% de diamine possédant une double liaison. Ces résultats correspondent à ceux que nous pouvons trouver dans la littérature²⁶, où les taux de conversion varient de 35 à 100% sur des composés modèles. Les résultats que nous trouvons diffèrent selon le polymère. Il semble que le groupement allylique soit moins réactif que le groupement allyloxy puisque nous trouvons un taux de conversion d'environ 50% avec la diamine C alors que celui-ci dépasse les 70% avec les deux autres diamines. Il est donc possible que la présence de l'oxygène en β de la double liaison, active la réactivité de ces dernières.

En parallèle de la disparition des pics allyliques, nous observons l'apparition de trois pics principaux (figure 65), à 3.98 ppm pour α' , 1.71 ppm pour β' et 0.86 ppm pour γ' . Ces changements correspondent à la transformation des protons de la double liaison en protons aliphatiques. γ' et β' sont fortement blindés par la fixation du silicium et la perte de la liaison π . α' est pour sa part peu déplacé vers les champs forts, du fait de la présence de l'oxygène, et l'éloignement du silicium qui a par conséquent peu d'influence sur ce proton.

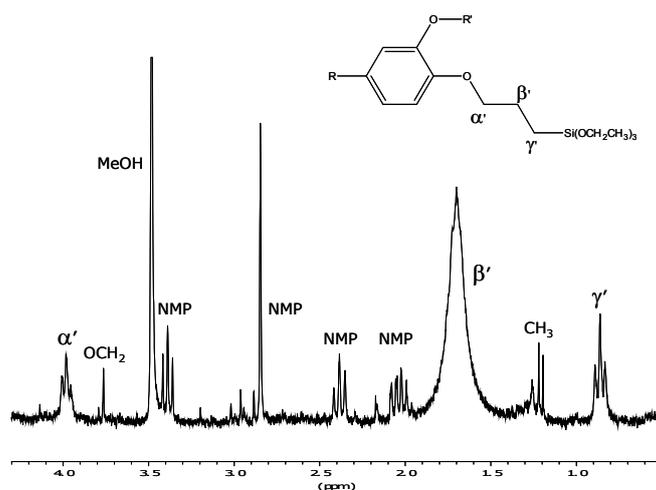


Figure 65 : Agrandissement du spectre ^1H du polyimide modifié entre 4.3 et 0.5 ppm.

Nous observons également les deux pics à 3.76 et 1.21 ppm des groupements éthoxy portés par le silicium. Cependant ceux-ci ont des intensités faibles dues probablement au fait qu'ils sont partiellement hydrolysés au cours du traitement (précipitation dans le méthanol et séchage) effectué pour analyser le produit. Ils seraient donc transformés en silanol, ce qui expliquerait également la forte intensité du pic à 1.71 ppm, qui correspondrait aux protons β' et à ceux des hydroxyles.

4.2.2 Analyse RMN ^{13}C

Nous observons également sur le spectre de RMN du carbone la disparition des pics caractéristiques de la fonction allylique à 69 ppm pour le carbone secondaire α , à 116 ppm pour le carbone secondaire de la double liaison γ et à 132.5 ppm pour le carbone tertiaire β (figure 66).

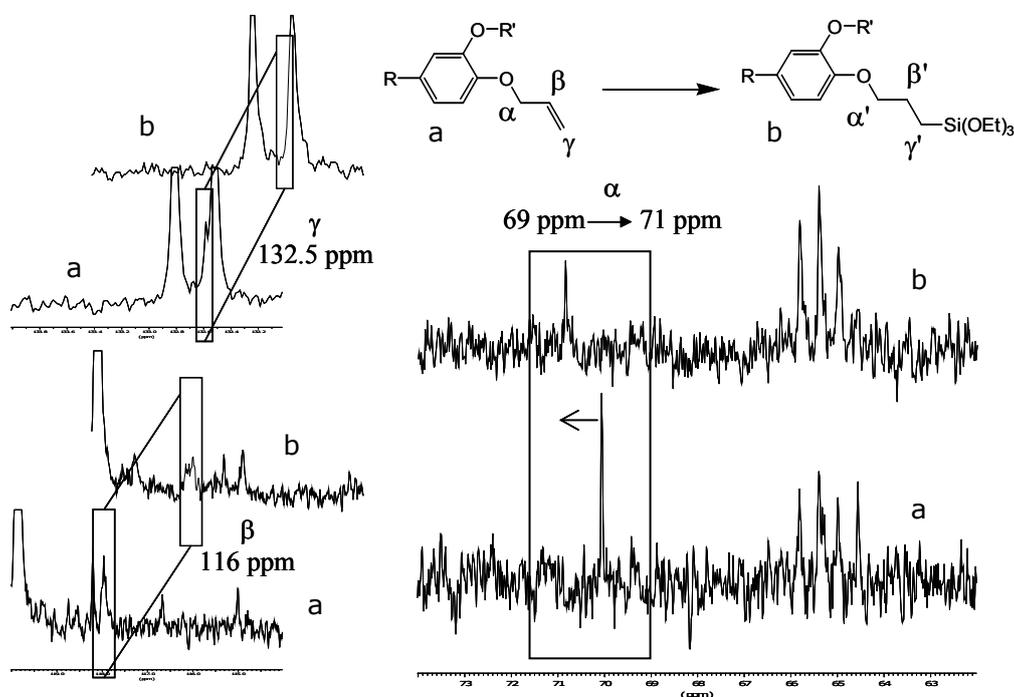


Figure 66 : Comparaison des spectres carbone du polyimide avant et après la réaction d'hydrosilylation

Les deux carbones β' et γ' sont fortement déplacés vers les champs forts (respectivement à 22.5 et 10.5 ppm) du fait de la perte de leur hybridation sp^2 et de l'influence du silicium (figure 67). Le carbone α' est faiblement influencé par les changements de fonctionnalité, il est légèrement déblindé (déplacement de 69 à 71 ppm) par la disparition de la double liaison et n'est pas influencé par la présence du silicium.

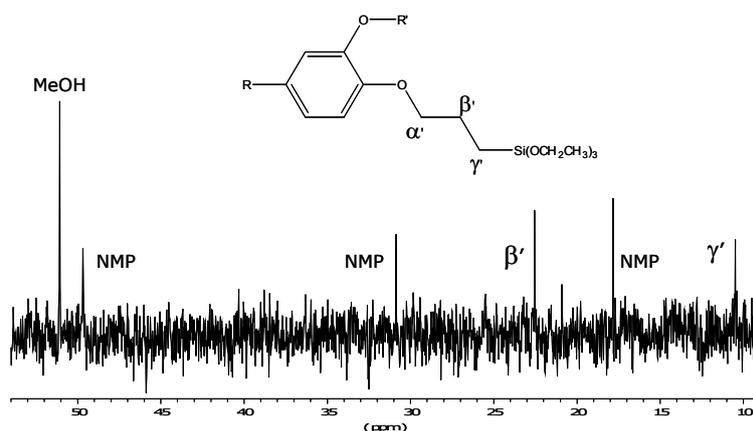


Figure 67 : Agrandissement du spectre ^{13}C du polyimide modifié entre 54 et 9 ppm.

Sur le spectre carbone, nous n'avons pas décelé la présence des carbones appartenant aux groupements éthoxy du silicium. Ceux-ci peuvent être superposés aux raies des solvants (NMP et méthanol), et nous avons vu par RMN du proton que leur signal était faible du fait de leur hydrolyse partielle.

Lors d'une réaction d'hydrosilylation sur un groupement allyloxy, Bes et al.²⁶ ont observé l'addition du silicium sur les deux carbones de la double liaison (figure 68). L'isomère obtenu par addition sur le carbone le plus substitué ne représentait que 10% de produit d'addition.

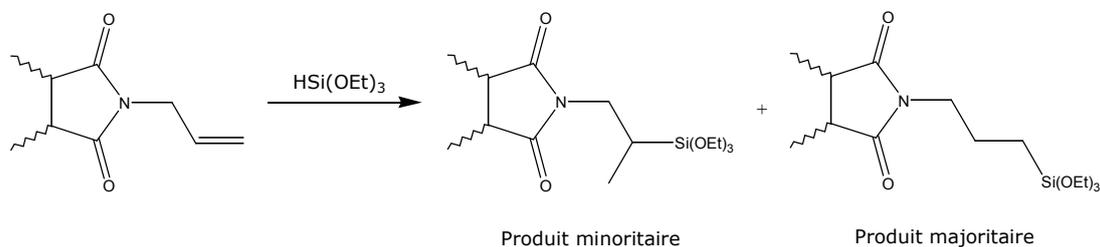


Figure 68 : Produit obtenu par Bes et al.²⁶

Dans notre cas, nous n'observons qu'un seul produit d'addition, qui correspond au composé avec l'alcoxysilane additionné sur le carbone le moins substitué. Nous avons pu l'observer par une expérience de RMN ^{13}C DEPT, qui permet de différencier les carbones d'un produit selon leur degré de substitution (carbone primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire). Cependant, l'absence de pic correspondant à l'addition sur le carbone le plus substitué ne nous permet pas de conclure que celui-ci n'existe pas du fait de la résolution de l'appareil.

4.2.3 ATG

Dans la suite de cette étude, nous ne discuterons que de l'analyse des produits préparés à partir de la diamine B. Nous reprendrons la nomenclature précédente, à savoir la dénomination des polymères par leur taux de diamine présent le long des chaînes macromoléculaires ; 0, 5, 10 et 15. Lorsque ceux-ci seront modifiés, le chiffre sera suivi de la lettre « t », soit 5t, 10t et 15t.

Nous avons effectué des mesures d'ATG sous air sur nos films de polymère modifié. Nous obtenons une valeur de résidu final et une température de début de dégradation correspondant à 5% de perte de la masse initiale. Les résultats sont reportés dans le tableau 9.

| film | χ (%) | Résidu | Temp. 5% de perte (°C) |
|------|------------|--------|------------------------|
| 0 | 0 | 0,3 | 483 |
| 5 | 5 | 0,6 | 483 |
| 5t | 5 | 2,1 | 449 |
| 10 | 10 | 0,9 | 488 |
| 10t | 10 | 3,4 | 415 |
| 15 | 15 | 0,6 | 478 |
| 15t | 15 | 2,3 | 416 |

Tableau 9 : Valeurs des résidus et des température de début de dégradation obtenus par ATG sous air

Nous observons pour les matériaux modifiés l'existence de résidus après la dégradation totale du polymère. De plus après modification, les températures de début de dégradation sont plus basses comparées à celles des polymères non modifiés.

Le résidu observé provient de la présence des alcoxysilanes (ceux greffés et ceux en excès) qui ont réagi entre eux par condensation afin de former des petits réseaux de silice. Si nous estimons la quantité théorique présente dans le matériau, nous trouvons des valeurs de 1 à 4% selon le taux de greffage. Ces valeurs sont comparables à celles déterminées par ATG, à l'incertitude de mesure près.

La baisse de température observée après la modification peut être attribuée à la transformation de la fonction alcène insaturée en groupe aliphatique, moins stable thermiquement.

4.2.4 Caractérisation de la microstructure par spectrométrie mécanique

L'évolution de $\tan \delta$ en fonction de la température à la fréquence de 3 Hz est représentée pour les trois polymères après modification sur la figure 69. Dans ce cas, les polymères sont réticulés par réaction des motifs alcoxysilanes entre eux. Ces matériaux sont donc insolubles comme nous l'avons vérifié par des tests de solubilité, notamment dans le THF, qui est un bon solvant des polyimides non modifiés. Les chaînes des polymères modifiés présentent des mobilités différentes selon le taux de diamine, comme le montre l'évolution des courbes de $\tan \delta$ en fonction de la température.

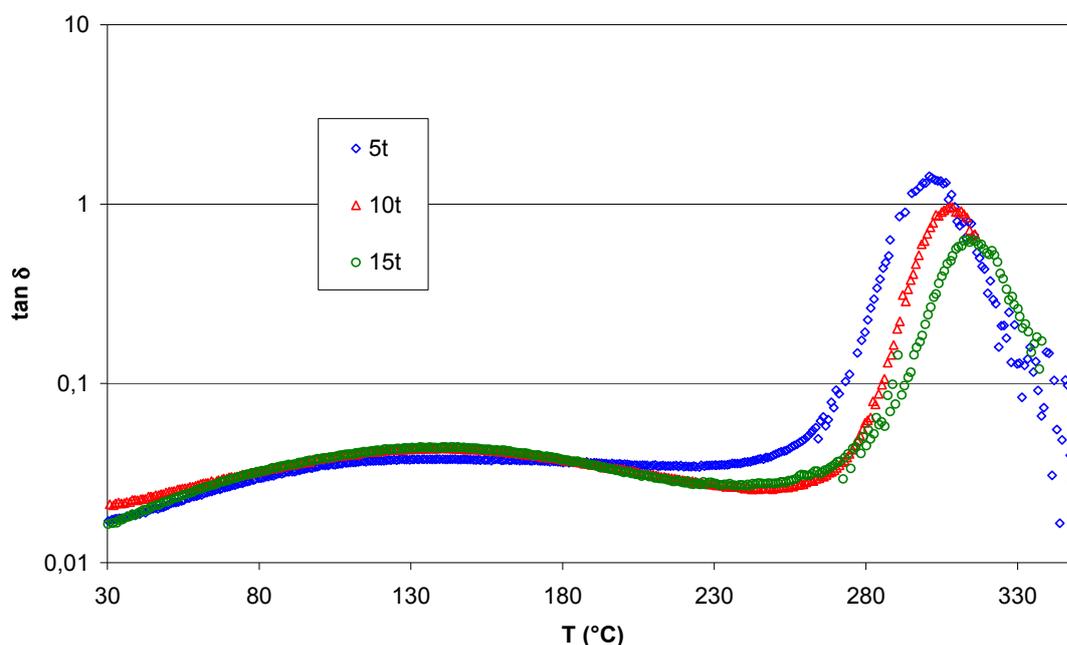


Figure 69 : Evolution de $\tan \delta$ des polyimides 5t, 10t et 15t en fonction de la température pour une fréquence de 3Hz

Les courbes présentent tout comme les polymères non modifiés deux relaxations, la transition β et la transition principale α . Comme précédemment, la transition β ne présente pas de modification en fonction du taux de réticulation. La réticulation ne modifie pas de manière significative la structure rigide responsable de cette transition sous-vitreuse comme nous l'avons vu sur les polyimides non modifiés. En revanche, nous observons une diminution du maximum de $\tan \delta$ et une augmentation de la transition α avec l'augmentation du taux de réticulation du polymère. Ces évolutions sont caractéristiques de l'augmentation du taux de réticulation présent initialement dans le polymère. Nous n'observons plus d'influence due à la différence d'isomère. Ceci s'explique par le fait que les noeuds de réticulation sont associés aux diamines méta-para. Les portions de chaîne participant à la mobilité ne sont donc composées que d'isomère para-para. Sur la figure 70, nous avons reporté l'évolution du module élastique

en fonction de la température. Sur ce graphique, nous observons la même évolution avec la température de début de chute du module élastique associée à la transition vitreuse. En effet, le polymère modifié contenant 5% de diamine voit son module chuter à des températures inférieures à celles des autres polymères. Nous observons également que le module dans la zone caoutchoutique est plus élevé pour le polymère ayant le taux de diamine le plus élevé et donc étant le plus réticulé.

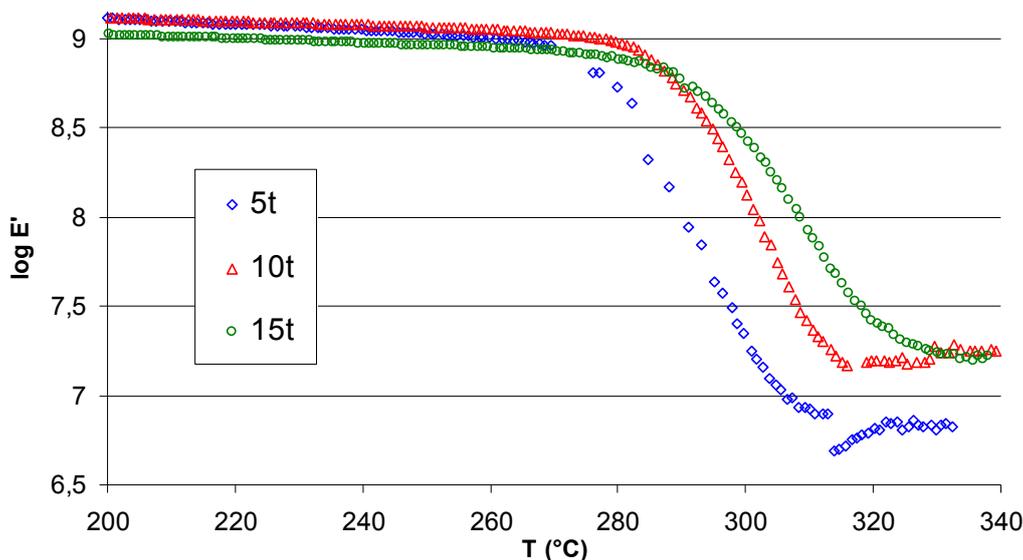


Figure 70 : Evolution de $\log E'$ des polyimides avant et après modification en fonction de la température pour une fréquence de 3Hz

Comme précédemment, l'évolution des températures du maximum de $\tan \delta$ est confirmée par les mesures de DSC (tableau 10). Nous observons bien une augmentation de la température de transition vitreuse en fonction du taux de réticulation.

| | DSC | Max $\tan \delta$ |
|-----|-----|-------------------|
| 5t | 279 | 303 |
| 10t | 295 | 308 |
| 15t | 296 | 313 |

Tableau 10 : Comparaison entre les mesures de température de transition vitreuse par DSC et la température de la transition α pour les polyimides après modification

4.2.5 Densité

Dans le tableau suivant, les mesures de densité effectuées par flottaison et leurs écart-types sont reportées pour les polymères modifiés. Pour rappel, nous avons reporté également les valeurs des polyimides avant modification.

| film | χ | densité | Ecart-type |
|------|--------|---------|------------|
| 0 | 0 | 1,429 | 0,002 |
| 5 | 5 | 1,425 | 0,002 |
| 5t | 5 | 1,438 | 0,003 |
| 10 | 10 | 1,425 | 0,004 |
| 10t | 10 | 1,453 | 0,003 |
| 15 | 15 | 1,431 | 0,004 |
| 15t | 15 | 1,444 | 0,003 |

Tableau 11 : Valeur des densités des polymères avant et après modification

Nous remarquons que les densités des matériaux modifiés sont significativement supérieures à celles des polyimides de départ. Cette évolution est due à la réticulation des chaînes macromoléculaires, qui conduit à une meilleure compacité des chaînes, diminuant ainsi la fraction de volume libre pour des taux de diamines croissants (figure 71).

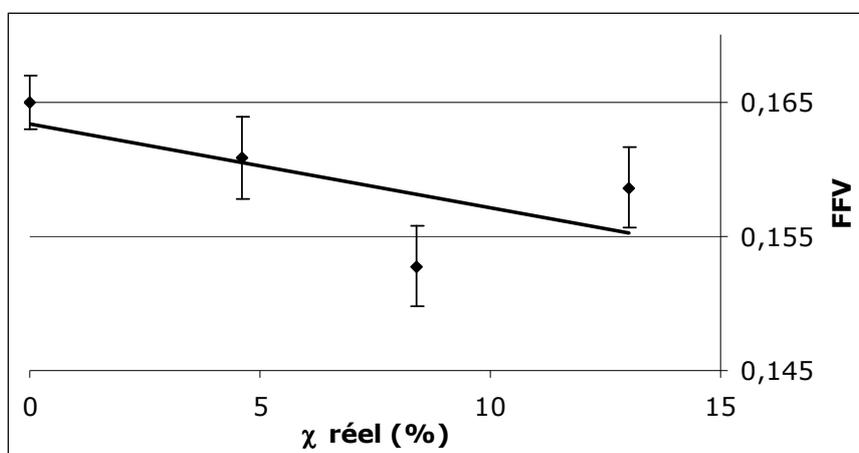


Figure 71 : Evolution de la fraction de volume libre en fonction du taux de réticulation

5 Conclusions

Nous avons préparé des polyimides en copolymérisant du 6-FDA, de l'ODA-4,4' avec des diamines aromatiques substituées par des groupements alcènes. La préparation de ces diamines a fait l'objet de la mise au point de conditions réactionnelles pour les synthétiser de manière efficace. Nous avons contrôlé la quantité de diamine introduite par une étude RMN du proton. Les polymères ont ensuite été analysés afin de déterminer leurs propriétés physico-chimiques et microstructurales. Nous avons ainsi montré l'influence de l'introduction le long de la chaîne macromoléculaire d'une diamine dont la structure est différente de celle de l'ODA-4,4'. Ainsi la modification de la dissymétrie de la chaîne polymère induite par cette nouvelle diamine conduit à des modifications des propriétés du polymère telles que la diminution des températures de transition vitreuse. Ces matériaux réticulent au passage de la transition vitreuse à une température d'environ 300°C.

Les doubles liaisons carbone-carbone ont été ensuite modifiées sur le polyimide afin de greffer une fonction alcoxysilane par l'intermédiaire de la réaction d'hydrosilylation. La réaction a été suivie par RMN afin de caractériser le produit final et calculer le taux de conversion de la réaction. Ces matériaux font l'objet d'une réticulation par réaction des fonctions alcoxysilanes entre elles. Les matériaux obtenus après cette réticulation ont été caractérisés par différentes méthodes. Nous avons ainsi montré qu'ils présentent une moins bonne stabilité thermique que les polyimides non modifiés. Nous avons montré que leurs propriétés physico-chimiques étaient caractéristiques de matériaux réticulés. Ainsi leurs températures de transition vitreuse et de relaxation α augmentent avec le taux de réticulation. De même, nous avons observé la diminution de la fraction de volume libre accompagnée de l'augmentation de la densité avec le taux de réticulation.

Nous allons à présent présenter les travaux concernant l'introduction de la silice par voie Sol-Gel et la caractérisation des matériaux obtenus.

6 Références

- 1 - F. A. Carey and R. J. Sundberg; *Chimie Organique Avancée* (1996) Bruxelles.
- 2 - F. D. Bellamy and K. Ou; *Selective reduction of aromatic nitro compounds with stannous chloride in non acidic and non aqueous medium*, **Tetrahedron Lett.** (1984) 25; 839-842.
- 3 - A. M. M. Castro; *Claisen rearrangement over the past nine decades*, **Chem. Rev.** (2004) 104; 2939-3002.
- 4 - W. N. White, D. Gwynn, R. Schlitt, C. Girard and W. Fife; *The ortho-Claisen rearrangement. I. The effect of substituents on the rearrangement of allyl p-X-phenyl ethers*, **J. Am. Chem. Soc.** (1958) 80; 3271-3285.
- 5 - K.-S. Huang and E.-C. Wang; *A novel synthesis of substituted naphthalenes via Claisen rearrangement and RCM reaction*, **Tetrahedron Lett.** (2001) 42; 6155-6157.
- 6 - R. P. Lutz; *Catalysis of the Cope and Claisen Rearrangement*, **Chem. Rev.** (1984) 84; 205-247.
- 7 - P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey and J. Westman; *Microwave assisted organic synthesis- a review*, **Tetrahedron** (2001) 57; 9225-9283.
- 8 - K. Matsumoto and P. Xu; *Gas permeation properties of hexafluoro aromatic polyimides*, **J. Appl. Pol. Sci.** (1993) 47; 1961-1972.
- 9 - K. Tanaka, M. Okano, H. Kita, K.-I. Okamoto and S. Nishi; *Effect of trifluoromethyl side groups on gas permeability and permselectivity in polyimides*, **Polym. J.** (1994) 26; 1186-1189.
- 10 - B. Sillion; *polyimides and other heteroatomic polymers*, in Comprehensive Polymer Science G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo and P. Sigwalt, 499-532.
- 11 - T. Takekoshi; *Synthesis of polyimides*, in Polyimides, fundamentals and applications (1996) M. K. Ghosh and K. L. Mittal, New York, 7-48.
- 12 - F. Piroux, *Transport de petites molécules (eau, gaz) dans les polyimides naphthaléniques sulfonés - application à la pile à combustible H₂/O₂* (2002) Thèse de l'Université de Savoie, Chambéry.
- 13 - C. Joly, *Films denses d'un polyimide fluoré :Relation entre la caractérisation en solution, les conditions d'élaboration et les propriétés en perméation gazeuse* (1997) Thèse de l'Université de Rouen, Rouen.
- 14 - E. Pinel, R. Mercier, J. G. Sanchez-Marcano, S. Neyertz, N. D. Alberola and C. Bas; *Influence du solvant de mise en oeuvre sur la microstructure et les propriétés perméométriques de membranes denses copolyimides*, **C. R. Chimie** (2003) 6; 493-499.
- 15 - H. Ishida and T. Huang; *Molecular level study of the cristallization of a thermoplastic polyimide by infrared spectroscopy*, **J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.** (1994) 32; 2271-2282.

- 16 - R. R. Cheng and S. L. Wunder; *NMR and FTIR investigation of the solution imidization kinetics of model compounds of PMDA/ODA polyamic ethyl ester.*, **J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.** (1996) 34; 435-448.
- 17 - M. R. Coleman and W. J. Koros; *Isomeric polyimide based on fluorinated dianhydrides and diamines for gas separation applications*, **J. Memb. Sci.** (1990) 50; 285-297.
- 18 - K. Tanaka, H. Kita, M. Okano and K. Okamoto; *Permeability and permselectivity of gases in fluorinated polyimides*, **Polymer** (1992) 33; 585-592.
- 19 - K. Matsumoto, P. Xu and T. Nishikimi; *Gas permeation of aromatic polyimide. I. Relationship between gas permeabilities and dielectric constants*, **J. Memb. Sci.** (1993) 81; 15-22.
- 20 - K. Matsumoto and P. Xu; *Gas permeation of aromatic polyimide. II. Influence of chemical structure*, **J. Memb. Sci.** (1993) 81; 23-30.
- 21 - H. Yamamoto, Y. Mi, S. A. Stern and A. K. S. Clair; *Structure / permeability relationships of polyimide membranes*, **J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.** (1990) 28; 2291-2304.
- 22 - Z. Sun, L. Dong, Y. Zhuang, L. Cao, M. Ding and Z. Feng; **Polymer** (1992) 33; 4728-4731.
- 23 - C. Bas, C. Tamagna, T. Pascal and N. D. Alberola; *On the dynamic mechanical behavior of polyimides based on aromatic and alicyclic dianhydrides*, **Polym. Eng. Sci.** (2003) 43; 344-355.
- 24 - S.-H. Hsiao and Y.-J. Chen; *Structure-property study of polyimides derived from PMDA and BPDA dianhydrides with structurally different diamines*, **Eur. Polym. J.** (2002) 38; 815-828.
- 25 - N. A. Lebel, R. F. Czaja and A. D. Boer; *The stereochemistry of free-radical additions of thiols to substituted cyclohexenes*, **J. Org. Chem.** (1969) 34; 3112-3126.
- 26 - L. Bes, A. Rousseau, B. Boutevin, R. Mercier and B. Sillon; *Syntheses and characterizations of bis(trialkoxysilyl)oligoimides, I. Synthesis of model compounds and study of the thermal self-crosslinking*, **Macromol. Chem. Phys.** (2001) 202; 933-942.
- 27 - J. L. Speier, J. A. Webster and G. H. Barnes; *The addition of silicon hydrides to olefinic double bonds. Part II. The use of group VIII metal catalysts*, **J. Am. Chem. Soc.** (1957) 79; 974-979.
- 28 - B. Marciniec and J. Gulinski; *Recent advances in catalytic hydrosilylation*, **J. Organomet. Chem.** (1993) 446; 15-23.
- 29 - M. F. Lappert and F. P. A. Scott; *The reaction pathway from Speier's to Karstedt's hydrosilylation catalyst*, **J. Organomet. Chem.** (1995) 492; C11-C13.
- 30 - A. Hopf and K. H. Dötz; *Quinone platinum complex catalyzed hydrosilylation of alkenes and alkynes*, **J. Mol. Cat. A : Chem.** (2000) 164; 191-194.

- 31 - Y. Maruyama, K. Yoshiuchi and F. Ozawa; *Hydrosilylation of 1,4-bis(trimethylsilyl)-1-buten-3-yne using late transition metal hydrides as catalyst precursors*, **J. Organometal. Chem.** (2000) 609; 130-136.
- 32 - Y. Nishihara, M. Itazaki and K. Osakada; *Platinum complex-catalyzed hydrosilylation of 2,2-diaryl-1-methylenecyclopropane affording (silylmethyl)cyclopropane*, **Tetrahedron Lett.** (2002) 43; 2059-2061.
- 33 - A. J. Chalk and J. F. Harrod; *Homogenous catalysis. II. The mechanism of the hydrosilylation of olefins catalyzed by group VIII metal complexes*, **J. Am. Chem. Soc.** (1965) 87; 16-21.
- 34 - L. N. Lewis; *On the mechanism of metal colloid catalyzed hydrosilylation : proposed explanations for electronic effects and oxygen cocatalysis*, **J. Am. Chem. Soc.** (1990) 112; 5998-6004.
- 35 - B. Marciniak, H. Maciejewski, W. Duczmal, R. Fiedorow and D. Kitynski; *Kinetics and mechanism of the reaction of allyl chloride with trichlorosilane catalyzed by carbon-supported platinum*, **Appl. Organometal. Chem.** (2003) 17; 127-134.

Chapitre 3 :

**Introduction de la silice par voie Sol-Gel
et contrôle de la morphologie du
matériau**

SOMMAIRE

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | Introduction | 98 |
| 2 | Formation de la silice par procédé Sol-Gel | 99 |
| 2.1 | Conditions expérimentales | 99 |
| 2.2 | Nomenclature utilisée | 100 |
| 2.3 | Contrôle de la silice formée | 101 |
| 2.3.1 | <i>Par ATG</i> | 101 |
| 2.3.2 | <i>Densité</i> | 105 |
| 2.3.3 | <i>Analyse infrarouge</i> | 111 |
| 2.3.4 | <i>Analyse RMN ²⁹Si</i> | 114 |
| 2.3.5 | <i>Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET)</i> | 117 |
| 2.3.5.1 | Effets du catalyseur | 117 |
| 2.3.5.2 | Effets des conditions opératoires dans le cas d'une catalyse basique. | 118 |
| 2.3.5.3 | Effets du greffage sur la morphologie du matériau | 120 |
| ✓ | Effets sur les matériaux préparés avec une catalyse acide | 120 |
| ✓ | Effets sur les matériaux préparés avec une catalyse basique..... | 122 |
| 3 | Analyse microstructurale/morphologique par spectrométrie mécanique | 128 |
| 4 | Conclusions..... | 136 |
| 5 | Références..... | 137 |

1 Introduction

Comme il a été mentionné précédemment, nous avons fait le choix de générer in situ la silice par le procédé Sol-Gel, à partir de tétraéthoxysilane (TEOS). Cette technique a été choisie afin d'éviter les phénomènes d'agrégation possible comme dans le cas d'un mélange physique de particules préformées avec un polymère. Pour cette étude, nous avons décidé de n'utiliser comme polymères que ceux synthétisés à partir de la diamine B, 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-(2-propényloxy) benzène. Les conditions d'obtention de la phase inorganique dans le matériau sont présentées. Nous discuterons de l'influence des conditions opératoires, et notamment du catalyseur utilisé, sur la microstructure du matériau obtenu.

2 Formation de la silice par procédé Sol-Gel

2.1 Conditions expérimentales

Le procédé d'élaboration des matériaux hybrides est inspiré de ceux décrits dans la littérature^{1, 2} (figure 1). Une solution composée de TEOS, d'eau, de catalyseur et de NMP est préparée puis ajoutée à une solution de polyimide modifié. Maintenu sous agitation durant 24 heures, nous obtenons un mélange homogène. Cette solution est utilisée afin de préparer une membrane selon la technique dite de coulée/évaporation.

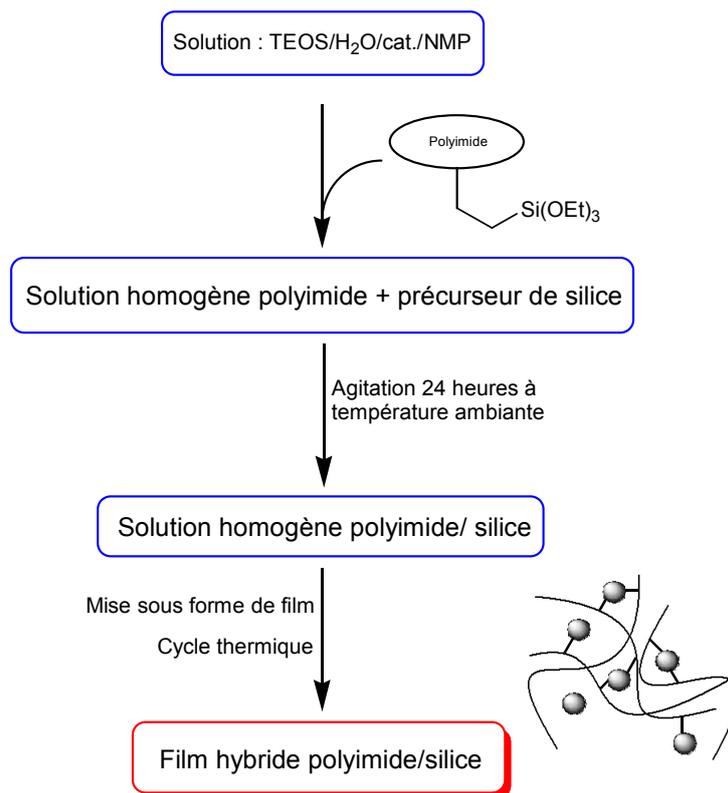


Figure 1 : Mode opératoire suivi pour la synthèse des films polyimide/silice

Etant donné que le polymère modifié n'est pas isolé, et que la solution de précurseur de silice est directement ajoutée au milieu réactionnel, il reste donc l'excès de d'alcoxysilane de la réaction d'hydrosilylation, que nous considérons comme négligeable devant la quantité de TEOS ajoutée.

Le TEOS est mélangé avec l'eau et le catalyseur dans les proportions suivantes (pour une mole de TEOS):

- 4 moles d'eau
- 0.1 mole de catalyseur

Ces proportions ont été conservées pour la suite de l'étude. Nous avons choisi d'ajouter au TEOS une quantité stœchiométrique d'eau pour que la réaction d'hydrolyse ne soit pas limitée et donc que la quantité et la structure finale de la silice formée ne soient pas influencées comme cela a été montré dans la littérature³. Un catalyseur

basique, l'hydroxyde d'ammonium, et un catalyseur acide, l'acide chlorhydrique, ont été utilisés pour la conception des matériaux hybrides. Nous avons utilisé ces deux catalyseurs car ils sont communément utilisés et que leurs vitesses de réaction sont proches dans la littérature⁴. Dans les deux cas, le pH de la solution d'hydrolyse a été mesuré. Pour la solution sous catalyse basique, le pH est d'environ 8-9, et il a une valeur de 3-4 sous catalyse acide. La concentration et le temps d'agitation de la solution durant laquelle s'opère l'hydrolyse du TEOS sont deux paramètres ajustables. Dans un premier temps, nous avons fixé la dilution à 2 moles de NMP par mole de TEOS. Le temps d'agitation de la solution d'hydrolyse du TEOS a été fixé à 20 minutes à température ambiante.

La quantité de TEOS nécessaire pour atteindre le taux de charge en silice désiré dans le matériau final est déterminée à partir de la relation suivante :

$$n_{\text{TEOS}} = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} \quad \text{avec} \quad m_{\text{SiO}_2} = \frac{\%_{\text{SiO}_2} * m_{\text{polym.}}}{1 - \%_{\text{SiO}_2}}$$

Avec :

- n_{TEOS} , le nombre de mole de TEOS à introduire dans le mélange
- m_{SiO_2} , la masse de silice que nous désirons obtenir dans le matériau
- M_{SiO_2} , la masse molaire de la silice
- $\%_{\text{SiO}_2}$, le pourcentage en masse de silice que nous désirons obtenir dans le matériau
- m_{polym} , la masse de polymère mis en solution.

Dans cette relation, nous considérons que la condensation de la phase silice est totale et que la masse molaire de la silice formée est identique à celle de SiO_2 (60.08 g.mol^{-1}).

Pour la mise en forme des films, nous utilisons le même cycle thermique que pour les exemples précédents.

2.2 Nomenclature utilisée

Après ajout de la silice, les matériaux seront nommés en utilisant la nomenclature représentée figure 2.

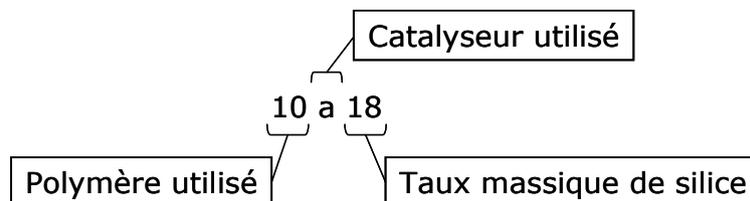


Figure 2 : Nomenclature utilisée pour nommer les matériaux hybrides

Le premier chiffre représente le polymère utilisé pour préparer le matériau en le nommant comme précédemment par le pourcentage de diamine B théoriquement incorporée dans la chaîne macromoléculaire. La lettre qui suit représente le catalyseur utilisé pour le procédé Sol-Gel (« a » pour acide et « b » pour basique). Enfin un dernier

chiffre concerne le taux de silice. Dans un premier temps, ce taux de silice exprimé sera celui désiré dans le matériau, et non celui réellement présent.

2.3 Contrôle de la silice formée

2.3.1 Par ATG

Les expériences d'ATG sont réalisées de 25 à 700°C sous air (donc sous atmosphère oxydante). Les incertitudes de mesures de l'ATG sont celles de la balance de l'appareil. Les incertitudes mesurés sont de l'ordre de 0.02 mg. Cela signifie que pour de faible résidu obtenu après le traitement thermique, l'incertitude relative est très importante et proche de 100%. Tandis que pour un résidu final de masse plus grande (par exemple ~1mg), cette incertitude est de l'ordre de 1%. Les thermogrammes obtenus ont un profil similaire à ceux illustrés figure 3.

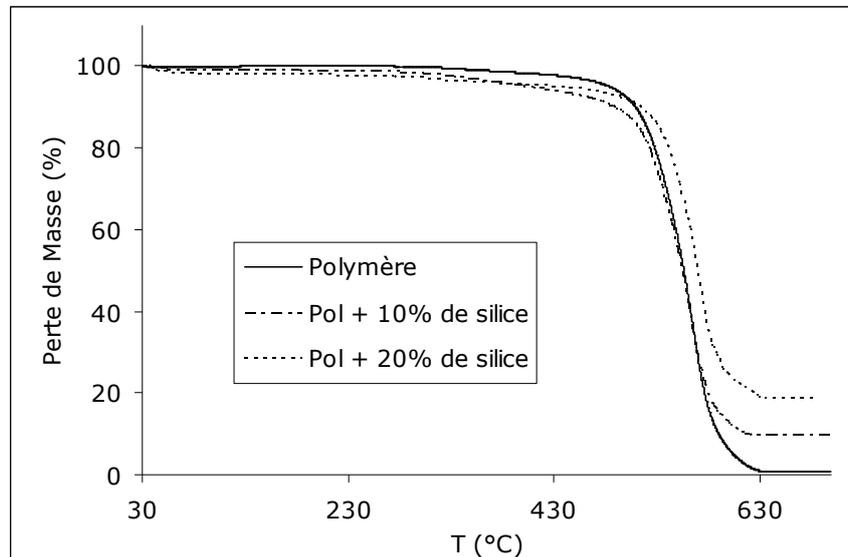


Figure 3 : Courbes ATG des matériaux présentant 5% de sites de greffage seul et avec 10 et 20% de silice

L'analyse de ces courbes nous donne comme première information, la proportion de silice présente dans le film. Compte tenu de la température finale du traitement thermique, nous pouvons considérer que la masse finale de l'échantillon correspond à celle de la silice. Le reste du matériau formé de composé organique est considéré comme totalement dégradé pour donner des composés gazeux (H_2O , CO_2 ,...). Les résultats obtenus pour les matériaux synthétisés sous condition acide sont reportés dans le tableau 1.

| | | | | | | |
|------------|-----|------|------|-----|------|------|
| film | 0 | 0a10 | 0a20 | 5 | 5a10 | 5a20 |
| Résidu (%) | 0,3 | 9,4 | 18,3 | 0,6 | 10,4 | 18,1 |

| | | | | | | |
|------------|-----|-------|-------|-----|-------|-------|
| film | 10 | 10a10 | 10a20 | 15 | 15a10 | 15a20 |
| Résidu (%) | 0,9 | 10,9 | 18,1 | 0,6 | 13,8 | 18,5 |

Tableau 1 : Valeurs des taux de silice obtenus par ATG pour les matériaux synthétisés sous catalyse acide

Les valeurs de taux de silice ainsi mesurées sont en assez bonne adéquation avec ceux désirés.

Pour les premiers essais de préparation de nos matériaux dans les conditions basiques, nous avons utilisé le même protocole que pour la réaction en milieu acide. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 2.

| | | | | | | |
|------------|-----|------|------|-----|------|------|
| film | 0 | 0b10 | 0b20 | 5 | 5b10 | 5b20 |
| Résidu (%) | 0,3 | 2,1 | 4,1 | 0,6 | 6,1 | 3,3 |

| | | | | | | | |
|------------|-----|-------|-------|-------|-----|-------|-------|
| film | 10 | 10b10 | 10b20 | 10b20 | 15 | 15b10 | 15b20 |
| Résidu (%) | 0,9 | 4,4 | 4,1 | 14,2 | 0,6 | 3,6 | 8,7 |

Tableau 2 : Valeurs des taux de silice obtenus par ATG pour les matériaux synthétisés sous catalyse basique

Dans ce cas, les valeurs de taux de silice déterminées sont largement inférieures à celles désirées excepté dans le cas d'un matériau préparé avec le polymère contenant 10% de greffage. Afin de tenter d'expliquer ce résultat, nous avons réalisé une expérience en utilisant une ATG couplée avec un spectromètre infrarouge. Ceci nous permet d'analyser les pertes de matière durant le cycle thermique mené sur le mélange utilisé pour la coulée des films (solution du polyimide modifié + solution d'hydrolyse du TEOS). Les détails et les courbes obtenues sont présentées en annexe 2. Lors de cette expérience, l'analyse infrarouge nous révèle l'évaporation de tétraéthoxysilane au cours du cycle thermique, révélant une hydrolyse partielle du TEOS. Il semblerait donc qu'en milieu basique la vitesse de l'hydrolyse ne soit pas aussi importante que celle escompté. Afin de favoriser cette réaction, nous avons donc doublé la concentration de la solution de TEOS en ajoutant qu'une mole de NMP par mole de TEOS, et en doublant le temps de réaction de ce mélange soit 40 minutes d'agitation avant d'ajouter le polymère modifié. Les résultats obtenus sont repris dans le tableau 3. Pour nommer les matériaux préparés par cette seconde méthode, le b sera suivi d'une apostrophe.

| | | | | | | |
|------------|-----|-------|-------|-----|-------|-------|
| film | 0 | 0b'10 | 0b'20 | 5 | 5b'10 | 5b'20 |
| Résidu (%) | 0,3 | | | 0,6 | 9,6 | 18,7 |

| | | | | |
|------------|-----|--------|-----|--------|
| film | 10 | 10b'20 | 15 | 15b'20 |
| Résidu (%) | 0,9 | 13,7 | 0,6 | 12,4 |

Tableau 3 : Valeurs des taux de silice obtenus par ATG pour les matériaux synthétisés sous catalyse basique après modification des conditions réactionnelles

Les surfaces grisées correspondent à des produits que nous n'avons pas préparés. En procédant de cette manière, nous obtenons des résultats beaucoup plus proches des valeurs désirées. Cependant le taux de silice synthétisé dans les matériaux n'a pas été complètement maîtrisé.

De l'analyse de nos matériaux par ATG, nous avons pu également évaluer leur stabilité thermique. Sur la figure 4, nous avons reporté les valeurs de température pour une perte de 5% de la masse initiale de la matrice, pour trois taux de silice différents, 5, 10 et environ 20% en masse. Les taux de silice indiqués sont déterminés par ATG. Pour ces matériaux, nous n'observons pas de différence significative entre les deux modes de catalyse, acide et basique. Par contre, nous observons que cette température de dégradation diminue lorsque nous considérons les matériaux hybrides greffés par rapport aux systèmes non greffés.

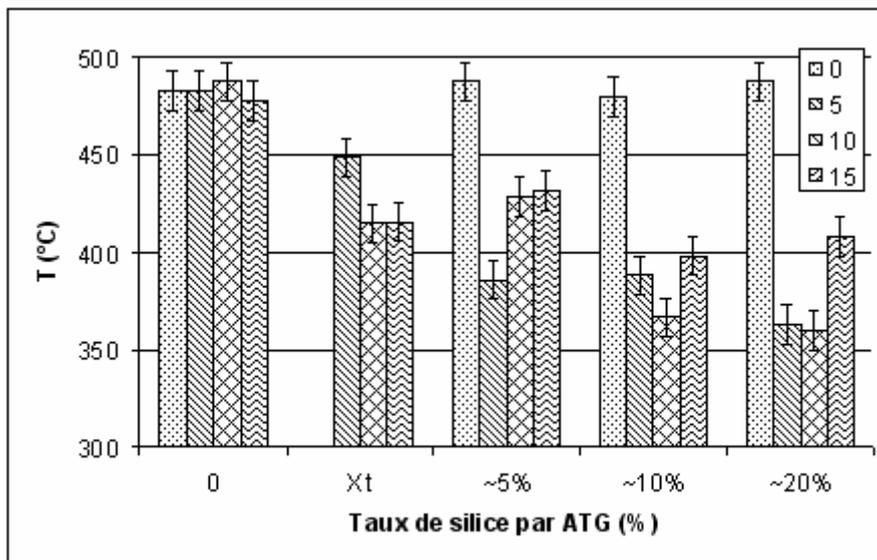


Figure 4 : Température pour une perte de 5% de la masse initiale de matrice en fonction du taux de silice et du taux de greffage

Par ailleurs, nous remarquons que les matériaux non greffés ont des températures de dégradation voisines quel que soit le taux de silice. Sur la base d'une simple étude ATG en dynamique des matériaux, nous ne pouvons sérieusement conclure quant à l'évolution de la stabilité thermique entre les différents matériaux hybrides. Cependant, il

semble raisonnable d'admettre que la présence des séquences aliphatiques des polymères modifiés favorise la dégradation thermique, comme cela a été observé sur les polymères. De plus, nonobstant le taux de greffage du polymère sur la silice, cette dégradation semble apparaître à plus basse température quand le taux de silice croît dans le matériau.

Pour prolonger cette étude, nous avons effectué des analyses ATG couplées à un spectromètre infrarouge à partir de films et sous air. Ces analyses ont été menées sur les matériaux préparés par catalyse acide et basique. Nous avons reporté les courbes obtenues en annexe 3. Ces analyses ont révélé différents produits de dégradation du matériau (figure 5). Dès 250°C, nous observons un dégagement de CO₂ et d'H₂O. La présence de CO₂ nous confirme que la dégradation correspond à une partie carbonée du polymère. Lorsque le polymère n'a pas été modifié, l'apparition de ces deux produits de dégradation a lieu à plus haute température (310°C).

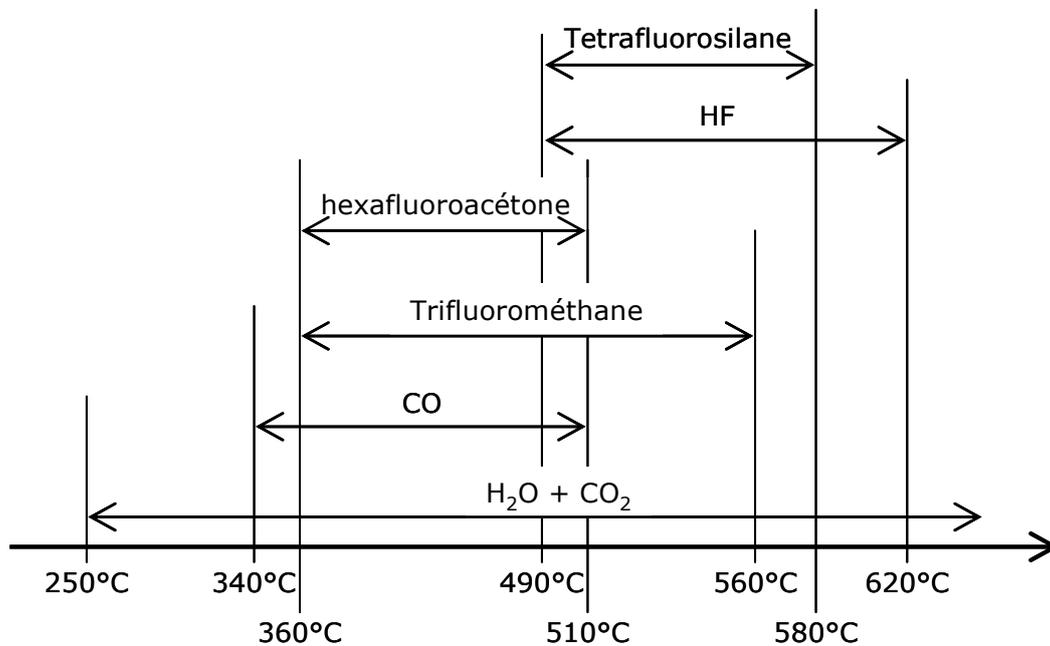


Figure 5 : Produits issus de la dégradation des matériaux hybrides

Ensuite, le polymère se dégrade en produisant différents produits carbonés selon la température à laquelle se trouve le film. A partir de 360°C, la dégradation concerne l'ensemble de la chaîne macromoléculaire avec notamment l'apparition de produits fluorés (hexafluoroacétone, et trifluorométhane). Enfin dès 490°C, l'analyse infrarouge révèle un dégagement d'acide fluorhydrique et de tétrafluorosilane. Ces deux produits ont été repérés par leurs bandes caractéristiques respectivement à 3919 et 1026 cm⁻¹. Le HF provient de la dégradation des groupements fluorés du polymère. L'observation du tétrafluorosilane est probablement la conséquence de la réaction de HF avec la silice selon le schéma de la figure 6.

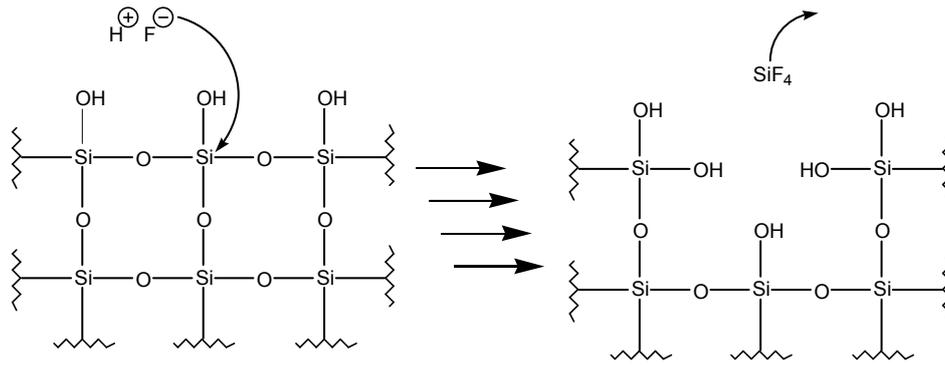


Figure 6 : Réaction d'attaque du HF sur la silice

Aussi, cette réaction conduit donc à une sous estimation de la quantité de silice déterminée par ATG.

2.3.2 Densité

Nous avons effectué des mesures de densité de nos matériaux pour caractériser d'une part les taux de silice et d'autre part la porosité éventuelle.

Le taux massique de silice peut être calculé à partir de la relation donnée ci-dessous en considérant une densité de la silice⁵ formée de 2.01. Nous supposons que dans un premier temps notre matériau ne présente pas de porosité fermée.

$$\%_{\text{SiO}_2} = \frac{\frac{1}{\rho_{\text{Tot}}} - \frac{1}{\rho_{\text{mat}}}}{\frac{1}{\rho_{\text{sil}}} - \frac{1}{\rho_{\text{mat}}}}$$

Avec : $\%_{\text{SiO}_2}$, le pourcentage en masse de silice présente dans le matériau

ρ_{Tot} , la densité du composite

ρ_{mat} , la densité de la matrice non réticulée

ρ_{sil} , la densité de la silice (2.01).

Le tableau 4 reprend les valeurs trouvées pour les différents matériaux hybrides obtenus par la voie acide, ainsi que les taux obtenus par ATG.

| film | χ | densité | Tx de silice (densité) | Taux de silice (ATG) (%) |
|-------|--------|---------------|------------------------|--------------------------|
| 0 | 0 | 1,429 ± 0,002 | 0,0 | 0,3 |
| 0a10 | 0 | 1,384 ± 0,002 | (-11,2 ± 0,2) | 9,4 |
| 0a20 | 0 | 1,422 ± 0,002 | (-2 ± 1) | 18,3 |
| 5 | 5 | 1,425 ± 0,002 | 0,0 | 0,6 |
| 5a10 | 5 | 1,479 ± 0,002 | 12,5 ± 0,2 | 10,4 |
| 5a20 | 5 | 1,507 ± 0,002 | 18,7 ± 0,1 | 18,1 |
| 10 | 10 | 1,425 ± 0,004 | 0,0 | 0,9 |
| 10a10 | 10 | 1,486 ± 0,001 | 14,1 ± 0,2 | 10,7 |
| 10a20 | 10 | 1,511 ± 0,002 | 19,5 ± 0,2 | 18,1 |
| 15 | 15 | 1,431 ± 0,004 | 0,0 | 0,6 |
| 15a10 | 15 | 1,489 ± 0,003 | 13,5 ± 0,3 | 13,8 |
| 15a20 | 15 | 1,523 ± 0,002 | 21,0 ± 0,2 | 18,5 |

Tableau 4 : Densité et taux de silice pour les matériaux préparés par catalyse acide

Dans la majorité des cas, nous observons une faible différence entre les valeurs déduites de la mesure de densité et celles obtenues par ATG. Cependant, nous observons des écarts plus importants pour les matériaux ne présentant pas de greffage entre la silice et le polyimide, puisque les taux de silice déduits par densité n'ont pas de sens physique (négatif). Nous en déduisons qu'il doit exister dans ces matériaux un fort taux de porosité, que nous avons calculé en utilisant la relation suivante :

$$Tx_{\text{porosité}} = \frac{\rho_{\text{théorique}} - \rho_{\text{expérimental}}}{\rho_{\text{théorique}}}$$

avec :

$$\frac{1}{\rho_{\text{théorique}}} = \%_{\text{polymère}} \times \frac{1}{\rho_{\text{polymère}}} + \%_{\text{silice}} \times \frac{1}{\rho_{\text{silice}}}$$

Les résultats sont présentés tableau 5.

| film | χ | Tx de porosité |
|-------|--------|------------------|
| 0a10 | 0 | $5,8 \pm 0,8$ |
| 0a20 | 0 | $5,8 \pm 0,8$ |
| 5a10 | 5 | $(-0,6 \pm 0,8)$ |
| 5a20 | 5 | $(-0,2 \pm 0,8)$ |
| 10a10 | 10 | $(-1,0 \pm 0,7)$ |
| 10a20 | 10 | $(-0,4 \pm 0,8)$ |
| 15a10 | 15 | $(-0,2 \pm 0,9)$ |
| 15a20 | 15 | $(-0,7 \pm 0,8)$ |

Tableau 5 : Taux de porosité calculés à partir des densités pour les matériaux préparés par catalyse acide

Ces résultats nous montrent l'existence d'une porosité d'environ 6% dans les matériaux non greffés. Lorsque les deux phases sont liées de manière covalente, nous n'observons pas de porosité. Ceci nous montre que la cohésion entre les deux phases est augmentée par la modification du polymère.

Une étude similaire a été réalisée dans le cas des matériaux préparés sous catalyse basique, dont les résultats sont présentés dans le tableau 6.

| film | χ | densité | Tx de silice (densité) | Taux de silice (ATG) (%) |
|--------|--------|-------------------|------------------------|--------------------------|
| 0 | 0 | $1,429 \pm 0,002$ | 0,0 | 0,3 |
| 0b10 | 0 | $1,447 \pm 0,003$ | $4,3 \pm 0,6$ | 2,1 |
| 0b20 | 0 | $1,458 \pm 0,002$ | $6,8 \pm 0,3$ | 4,1 |
| 5 | 5 | $1,425 \pm 0,002$ | 0,0 | 0,6 |
| 5b10 | 5 | $1,459 \pm 0,006$ | $8,0 \pm 0,5$ | 6,1 |
| 5b20 | 5 | $1,451 \pm 0,001$ | $6,2 \pm 0,4$ | 3,3 |
| 5b'10 | 5 | $1,479 \pm 0,001$ | $12,5 \pm 0,1$ | 9,6 |
| 5b'20 | 5 | $1,530 \pm 0,001$ | $23,6 \pm 0,1$ | 18,7 |
| 10 | 10 | $1,425 \pm 0,004$ | 0,0 | 0,9 |
| 10b10 | 10 | $1,457 \pm 0,003$ | $7,5 \pm 0,5$ | 4,4 |
| 10b20 | 10 | $1,510 \pm 0,001$ | $19,3 \pm 0,1$ | 14,2 |
| 15 | 15 | $1,431 \pm 0,004$ | 0,0 | 0,6 |
| 15b10 | 15 | $1,460 \pm 0,001$ | $6,9 \pm 0,4$ | 3,6 |
| 15b20 | 15 | $1,475 \pm 0,003$ | $10,4 \pm 0,3$ | 8,7 |
| 15b'20 | 15 | $1,503 \pm 0,001$ | $16,6 \pm 0,2$ | 11,2 |

Tableau 6 : Densité et taux de silice pour les matériaux préparés par catalyse basique

Pour ces composites, nous trouvons systématiquement des taux de silice estimés par densité supérieurs à ceux obtenus par ATG, comme cela a déjà été observé dans une moindre mesure pour les matériaux greffés synthétisés par catalyse acide. De telles différences peuvent s'expliquer par les hypothèses de calcul, à savoir :

- le choix de la densité de la matrice
- Une mauvaise estimation de fraction massique de silice par ATG
- Une mauvaise estimation de la densité de la silice

Pour la densité de la matrice, nous avons pris comme valeur celle du polyimide non modifié. Nous aurions pu prendre la densité de la matrice modifiée. Les calculs obtenus dans ce cas conduisent à des écarts plus importants entre les deux techniques, notamment en ce qui concerne les faibles taux de silice. Ceci est dû à la silice déjà présente dans les membranes de polyimide modifié, et qui ne sont pas pris en compte en utilisant cette valeur.

Nous avons vu que la fraction massique de silice déterminée par ATG était sous-estimée, du fait de l'attaque au cours du traitement thermique du réseau inorganique par l'acide fluorhydrique. Cette réaction a été mise en évidence par les mesures d'ATG couplées à un spectromètre infrarouge révélant le dégagement de l'acide et de tétrafluorosilane durant la dégradation de nos polymères.

L'estimation de la densité de la silice peut aussi expliquer les différences de résultats obtenues dans notre calcul de taux de silice. Nous avons pris cette valeur qui était reportée dans la littérature pour des silices préparées par voie Sol-Gel. Nous avons donc tenté de vérifier la valeur de densité de la silice que nous avons préparée.

Nous avons reporté sur des graphiques (figure 7) l'évolution de l'inverse de la densité de nos matériaux en fonction du taux de silice trouvé par ATG en séparant les matériaux selon leur différent taux de greffage entre la silice et le polyimide, et en comparant les deux modes de catalyse.

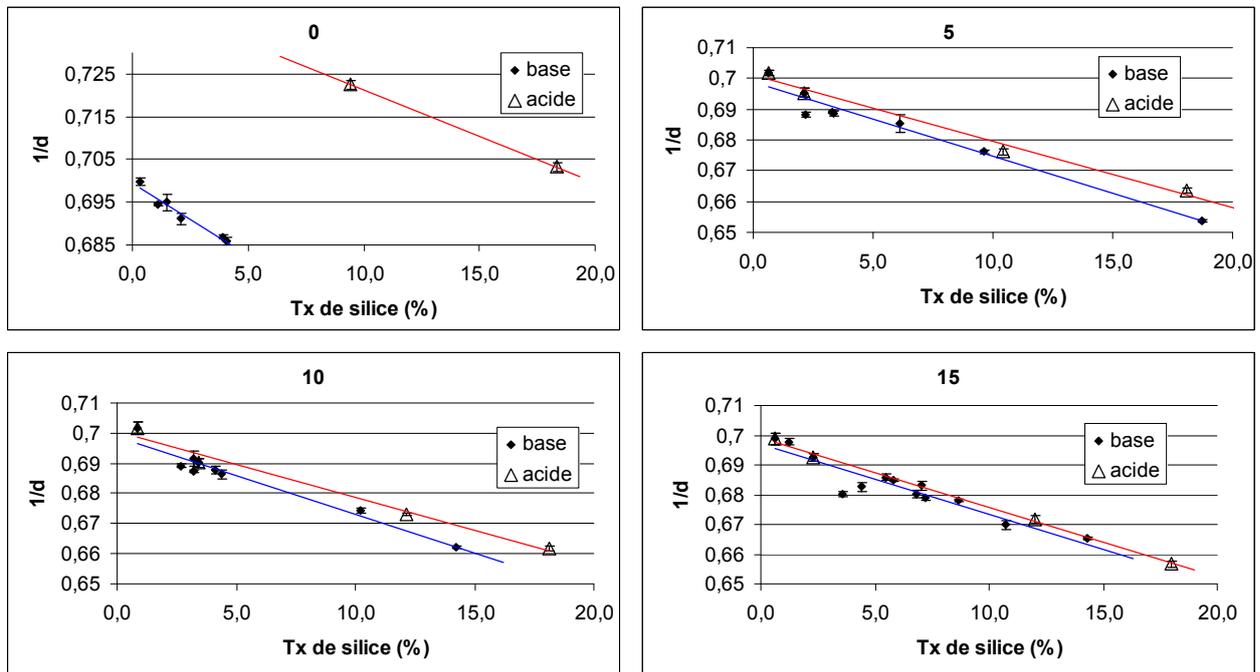


Figure 7 : Graphiques de 1/densité en fonction du taux de silice (ATG) pour les différents taux de greffage (0, 5, 10 et 15).

Nous observons sur l'ensemble de ces quatre graphiques que plus le taux de greffage augmente, plus le comportement des matériaux vis-à-vis de la densité est proche entre ceux préparés sous catalyse acide et ceux sous catalyse basique. Le greffage permet donc une diminution de la ségrégation de phase qui conduit à une homogénéisation des propriétés quel que soit le catalyseur utilisé. Nous observons ainsi que pour un greffage de 15%, le comportement des deux modes de catalyse est quasiment identique. A partir de ces courbes, nous avons extrapolé la densité de la matrice polymère (figure 8) et celle de la silice (figure 9). Pour ces calculs, nous n'avons pas tenu compte des matériaux non greffés préparés sous catalyse acide du fait de la forte porosité. Nous obtenons une valeur de 1.43 pour tous les polymères. Cette valeur est très proche de la réalité (comprise entre 1.425 et 1.431) et non conforme à celle de la matrice réticulée (1.44-1.45). Ceci montre que la méthode est cohérente avec nos précédentes mesures.

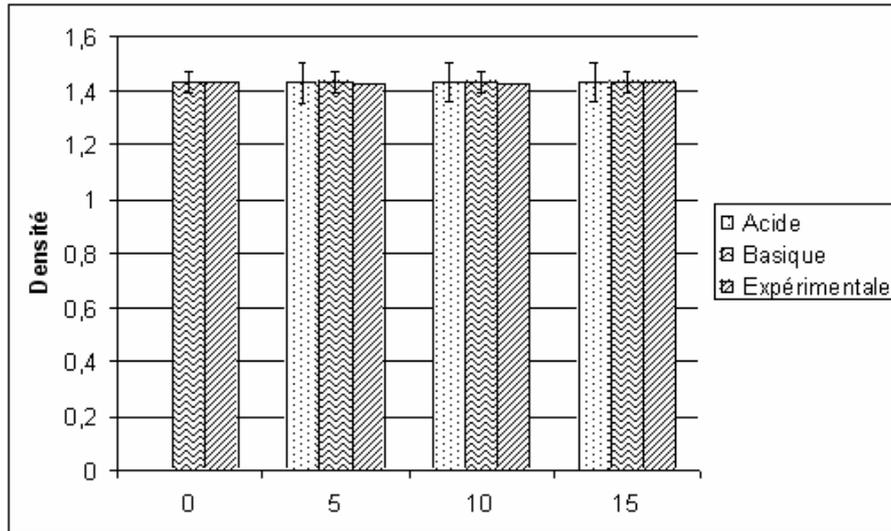


Figure 8 : Densité calculée de la matrice polymère présente dans nos matériaux

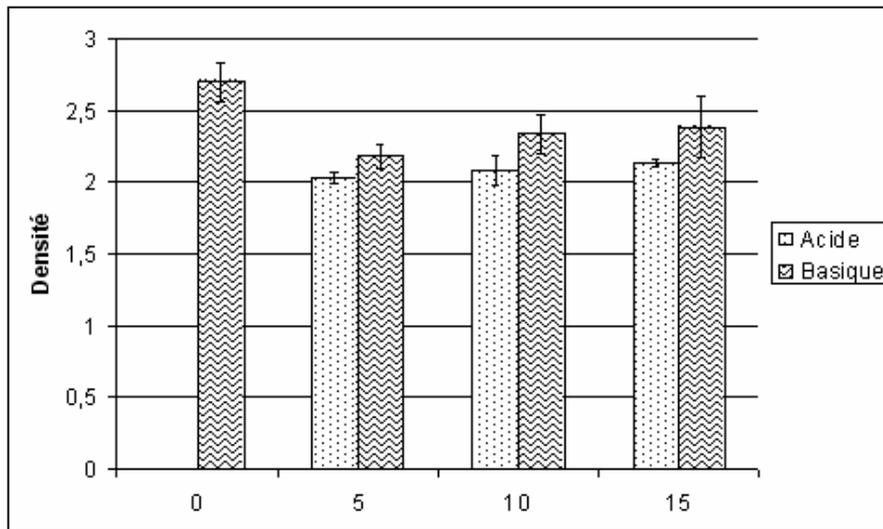


Figure 9 : Densité calculée de la silice présente dans nos matériaux

En ce qui concerne la densité de la silice, nous trouvons des valeurs de densité de la silice (~ 2.1 en catalyse acide, et ~ 2.2 en mode basique) supérieures à la valeur que nous avons trouvée dans la littérature (2.01). Nous avons donc apparemment une silice plus dense que celle donnée dans la littérature.

Nous avons donc confronté nos résultats avec les données de la littérature. L'étude bibliographique a révélé que les morphologies des silices obtenues sous les deux catalyses étaient entièrement différentes, induisant des différences de densité de la silice, comme l'ont montré Nogami et Moriya⁶ (figure 10).

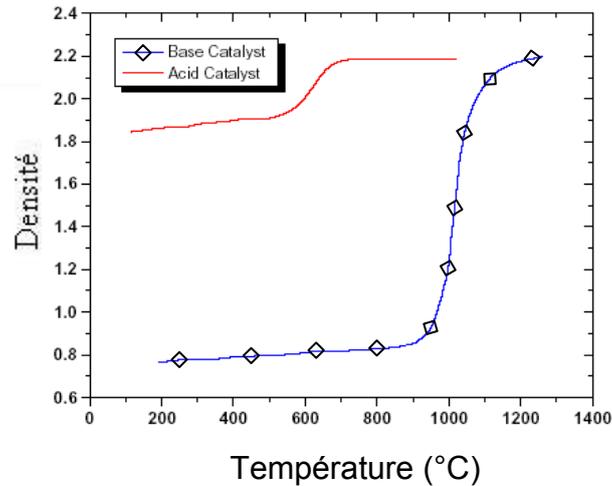


Figure 10 : Evolution de la densité de la silice en fonction de la température et selon le mode de catalyse du procédé Sol-Gel.

Nous constatons que ces variations sont l'inverse de ce que nous observons, avec une densité plus élevée sous catalyse acide. Toutefois, la densité de la silice sous catalyse acide est proche de celle que nous avons déterminée, et celle sous catalyse basique est surestimée dans notre cas. Une explication possible de cette surestimation de densité de la silice sous catalyse basique pourrait provenir d'une sous-estimation du pourcentage de silice comme signalé précédemment. En effet, il pourrait y avoir une plus grande influence de l'attaque de l'acide fluorhydrique sur cette silice du fait d'une plus grande surface spécifique. Cette différence de surface proviendrait d'une différence de taille de particules formées en fonction du catalyseur utilisé (comme nous le verrons plus tard dans l'étude).

2.3.3 Analyse infrarouge

Afin de faciliter la compréhension, la notation tiendra compte désormais du taux déterminé expérimentalement. Selon la nomenclature, le dernier nombre représentera le taux réel de silice (celui déterminé par ATG) et non plus le taux désiré. Ainsi, le matériau 5b9 représentera le matériau préparé avec le polymère avec 5% de site de greffage, et contenant 9% en masse de silice déterminée par ATG et obtenue par catalyse basique.

Nous avons effectué une analyse infrarouge sur nos films que nous avons comparés avec celle des films de polymère sans charge.

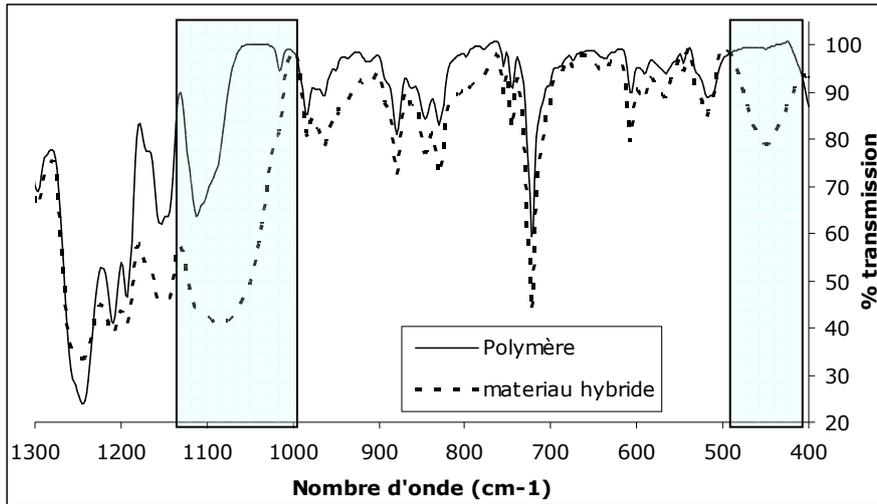


Figure 11 : Spectre infrarouge d'un film de polyimide seul et d'un hybride contenant 20% de silice (de 1350 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹)

Nous observons l'apparition de deux bandes caractéristiques de la silice à 1100 cm⁻¹ et à 460 cm⁻¹. Ces deux bandes correspondent à deux des modes de vibration des liaisons Si-O-Si^{7, 8}. La fréquence à 460 cm⁻¹ est due à une vibration de déformation de symétrie en ciseaux dans le plan (scissoring) Si-O-Si. La bande présente à 1100 cm⁻¹ est une bande de vibration symétrique de déformation (wagging).

Nous observons que l'intensité de ces deux bandes semble varier proportionnellement à la quantité de silice présente dans le matériau et ce quel que soit le catalyseur utilisé (figure 12 et figure 13).

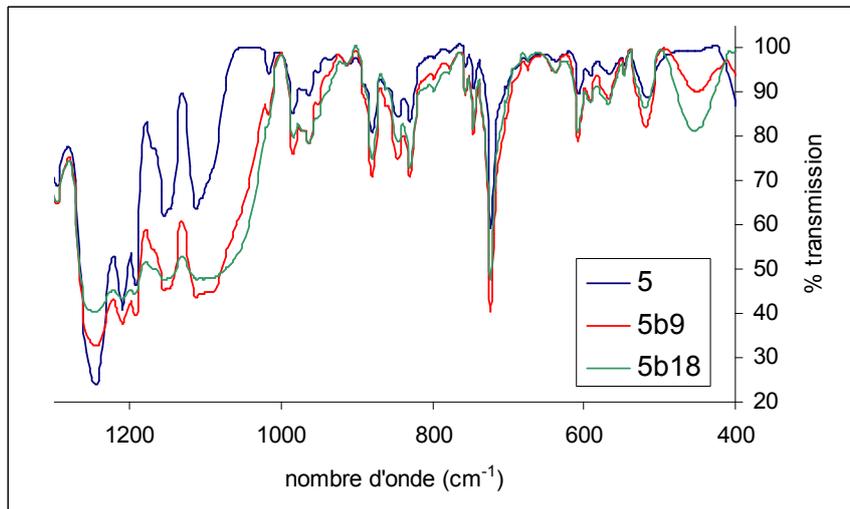


Figure 12 : Agrandissement de spectres infrarouge de 1300 à 400 cm⁻¹ de matériaux hybrides synthétisés sous catalyse basique, avec 9% et 18% de silice

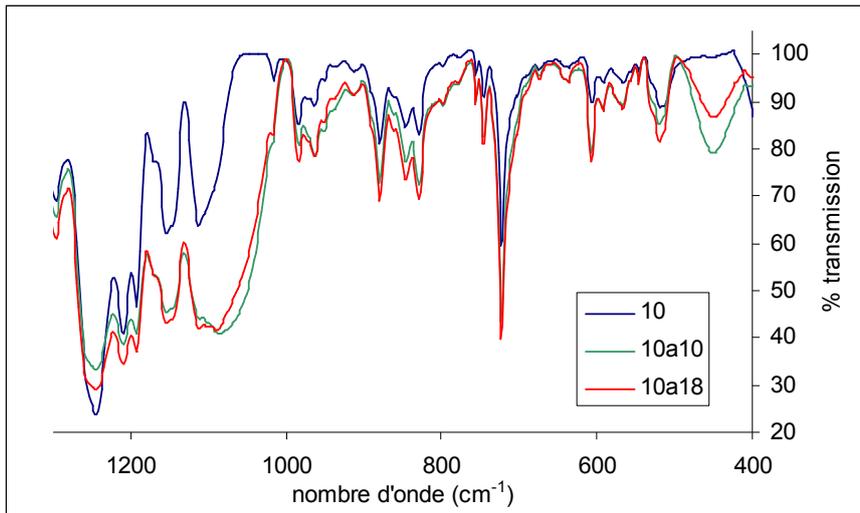


Figure 13 : Agrandissement de spectres infrarouge de 1300 à 400 cm^{-1} de matériaux hybrides synthétisés sous catalyse acide, avec 20% et 10% de silice

Nous pouvons remarquer que la bande à 460 cm^{-1} apparaît dans une zone où le polymère n'absorbe pas. Il devrait donc être possible de vérifier la proportionnalité entre l'intensité de cette bande caractéristique et la quantité de silice présente dans le matériau. Nous avons donc comparé l'intégration du pic à 460 cm^{-1} et celle de deux autres bandes caractéristiques du polymère. Pour cela nous avons choisi deux régions où la silice n'intervient pas et où les bandes sont suffisamment nettes pour être intégrées. Ce sont les bandes à 530 et 1380 cm^{-1} (figure 14). La bande à 1380 cm^{-1} est caractéristique de la fonction imide, et plus particulièrement de l'ensemble C-N-C. Celle à 530 cm^{-1} correspondrait à une vibration due aux aromatiques substitués en para.

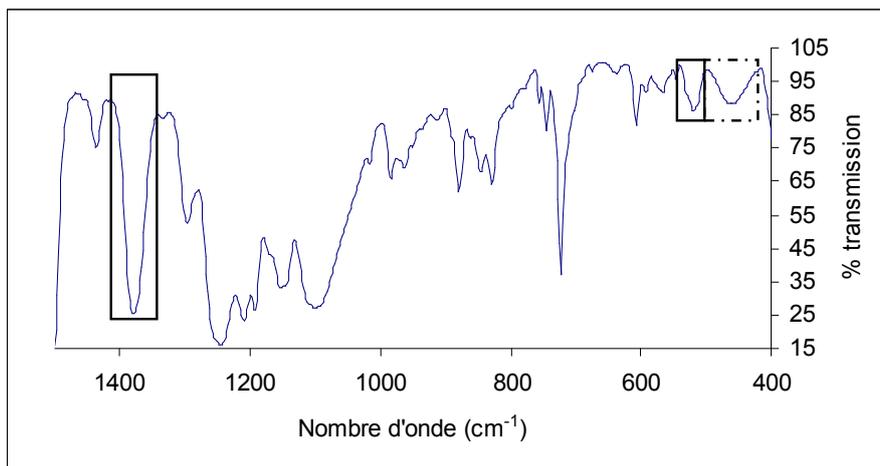


Figure 14 : Bandes choisies pour quantifier la silice

Nous avons donc fait le rapport entre l'intégrale de la bande de la silice à 460 cm^{-1} et la somme des intégrales des 3 bandes (460 cm^{-1} , 530 cm^{-1} et 1380 cm^{-1}). En reportant ces valeurs par rapport au taux de silice obtenus par ATG, nous obtenons le graphique présenté figure 15.

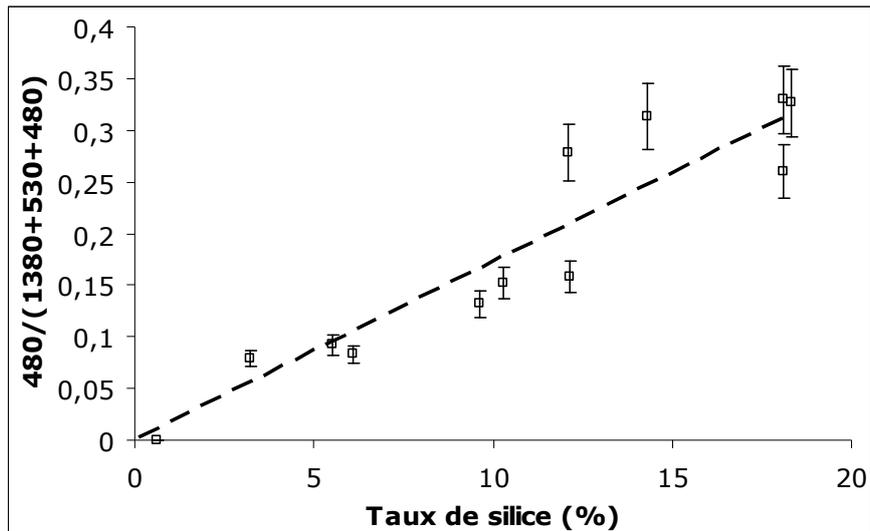


Figure 15 : Rapport de l'intégrale de la bande caractéristique de la silice sur la somme des intégrales de 3 bandes du spectre en fonction du taux de silice

Il semble que ces valeurs augmentent linéairement par rapport au taux de silice. La dispersion des points autour de la droite peut être expliquée par les incertitudes dues à la détermination des intégrales des bandes et à l'estimation du taux de silice. Sur ce graphique, les valeurs des matériaux acide et basique ne présentent pas de différence significative. Cette évolution montre bien qu'il y a proportionnalité entre les intensités des bandes caractéristiques de la silice et le taux de charge du matériau. Toutefois, il n'a pas été possible à partir de cette technique de déterminer avec précision le taux de silice réel.

2.3.4 Analyse RMN ^{29}Si

Pour tenter de préciser la nature du réseau de silice formé, nous avons effectué des analyses de RMN solide du ^{29}Si .

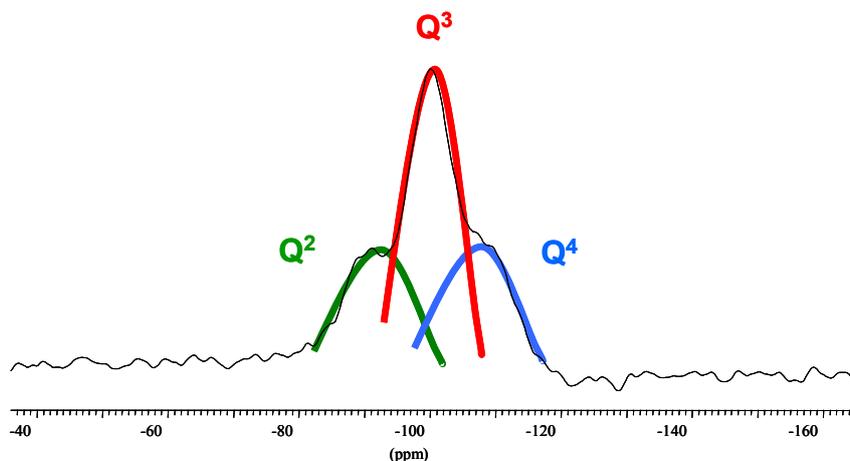


Figure 16 : Spectre caractéristique de RMN ^{29}Si CPMAS de nos échantillons

Les spectres obtenus (figure 16) présentent un massif large avec deux épaulements. Ce massif peut être décomposé en trois pics dont les déplacements

chimiques sont respectivement de -90, -100 et -110 ppm. La superposition de ces pics est due à la faible résolution, conséquence de la difficulté des atomes à relaxer dans l'état solide. Ces massifs correspondent aux espèces Q^2 , Q^3 et Q^4 qui représentent les siliciums substitués 2, 3 et 4 fois par des ponts silyloxy^{9, 10}, comme représenté sur la figure 17.

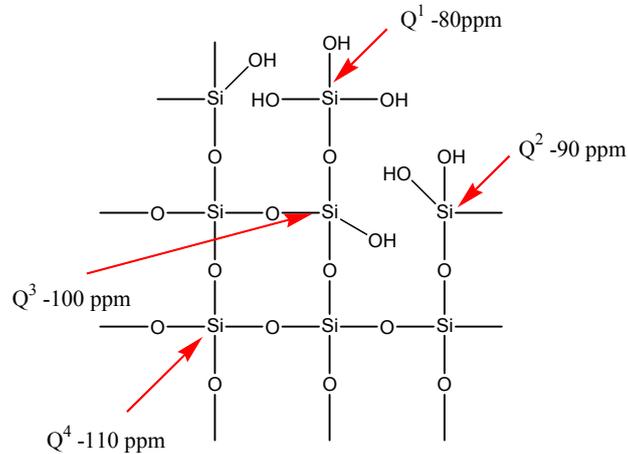


Figure 17 : Représentation d'un réseau silylé

Quel que soit le mode de catalyse, l'espèce Q^1 (monosubstituée, -80 ppm) est absente du spectre. De même, il n'apparaît pas d'atome de silicium portant des groupements alcoxy non hydrolysés. La réaction d'hydrolyse peut donc être considérée comme quasi totale.

Nous n'observons pas dans la zone des -65 ppm¹¹ les pics des atomes de silicium qui contribuent au greffage entre la silice et le polyimide. Ceci est la conséquence d'un manque de résolution de la technique et de la faible quantité d'atomes à détecter.

Les deux figures suivantes représentent les spectres obtenus pour un matériau synthétisé sous condition acide (figure 18) et sous condition basique (figure 19).

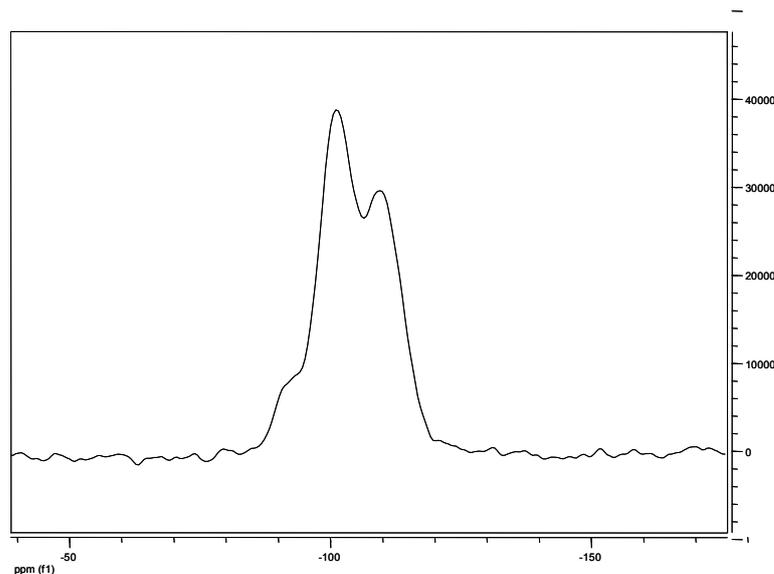


Figure 18 : Spectre RMN ^{29}Si (CPMAS) de 10a18

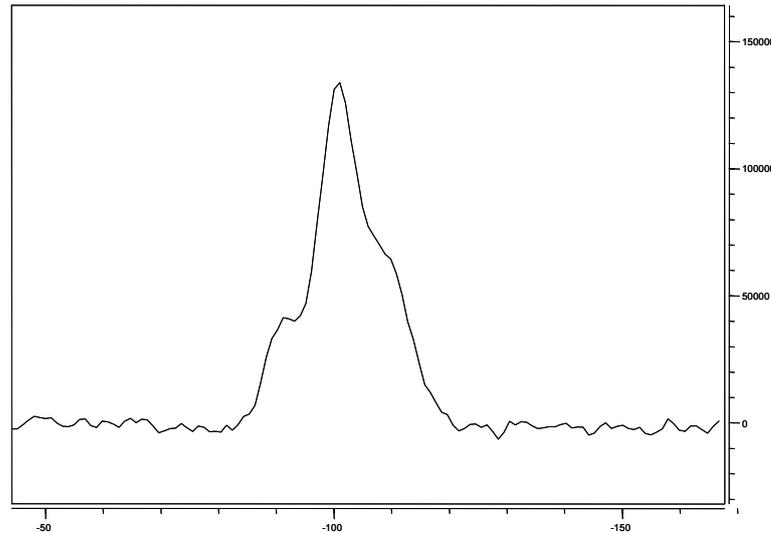


Figure 19 : Spectre RMN ^{29}Si (CPMAS) de 10b14

Malheureusement à partir de ce type de spectre, il est impossible de procéder à une analyse quantitative des motifs présents dans la structure. Cependant, nous pouvons constater que l'espèce majoritaire est de type Q^3 dans les deux cas. Nous observons également l'existence d'espèce Q^2 qui traduit la présence de partie linéaire dans le réseau de silice. Cependant la proportion d'espèce Q^2 est faible, et donc le taux de condensation de notre réseau silice peut être considéré comme élevé. Par ailleurs, il est intéressant de constater que la proportion d'espèce Q^4 semble plus importante dans le cas de la catalyse acide que dans celui de la catalyse basique. Comme l'espèce Q^4 est un élément constituant les nœuds du réseau, cela signifie que la densité de réticulation de la silice dans les conditions acides serait plus importante que celle obtenue par voie basique. Cette analyse est toutefois contradictoire avec plusieurs travaux publiés. En effet, nous avons vu que plusieurs auteurs^{9, 12, 13} ont montré que dans le cas de la formation d'un réseau de silice dans un solvant, le milieu basique était plus favorable à un réseau fortement réticulé.

Pour expliquer notre observation, nous pouvons considérer que la localisation des espèces Q^2 et Q^3 se trouve principalement à la périphérie des particules. A l'inverse, les espèces Q^4 qui contribuent fortement à la réticulation, constituent majoritairement le cœur des particules. En conséquence, pour un même taux de silice, plus les particules sont grandes, plus forte sera la concentration en espèce Q^4 . Ainsi, la catalyse acide favorise la formation de plus grosses particules de silice que la catalyse basique (comme le prochain paragraphe le confirme).

2.3.5 Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET)

Nous avons effectué des observations MEB et MET des matériaux pour identifier la morphologie et la dispersion de notre phase inorganique dans la matrice polymère, en relation avec les paramètres suivants :

- ✓ Le catalyseur utilisé
- ✓ Les conditions opératoires
- ✓ Le greffage du polymère

2.3.5.1 Effets du catalyseur

La comparaison des deux images de la figure 20 montre clairement à la fois une différence sur la forme et sur la dispersion de la phase silice.

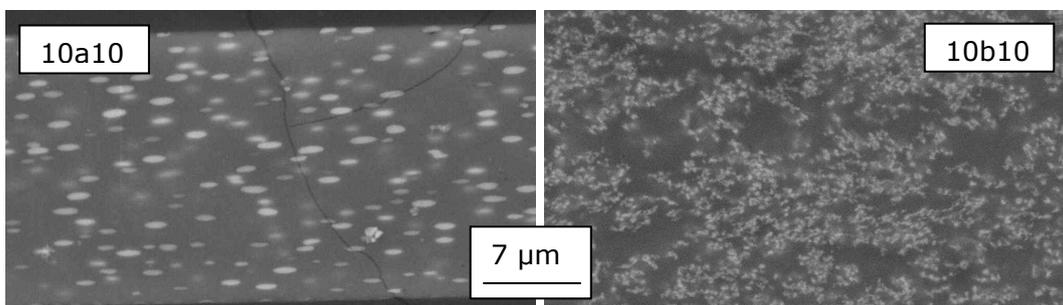


Figure 20 : Images MEB de films à taux de silice constant (10%) préparés sous conditions acides et basiques

Dans le cas de la catalyse acide, les particules ont une dimension de l'ordre du micron, voire supérieure. Pour la catalyse basique, la taille est nettement plus petite. En effet, lorsque le matériau hybride obtenu par voie basique est observé par MET (figure 21), nous constatons que les objets observés par MEB sont en fait des agrégats dont les tailles sont comprises entre 200 et 500 nm, et constitués de particules sphériques d'une vingtaine de nanomètre à 100nm environ (selon le matériau observé).

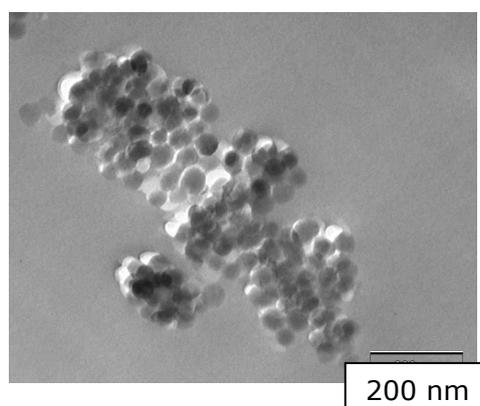


Figure 21 : Image MET du film 10b10

Ces observations confirment notre interprétation des résultats de l'étude RMN du silicium. S'agissant de la forme des particules, la catalyse acide conduit à une forme ovoïde alors qu'elle est sphérique dans le cas de la catalyse basique. Notons que nos observations concernant les matériaux préparés par voie acide sont proches de celles de Morikawa^{1, 14}. En effet, les particules observées étaient de l'ordre du micron et leur forme était assez similaire à celle que nous avons observée. Il faut cependant mentionner que Cornelius^{2, 5} a obtenu des résultats complètement différents, puisque ses matériaux étaient constitués d'une dispersion de particules sphériques de taille inférieure à 100nm.

2.3.5.2 Effets des conditions opératoires dans le cas d'une catalyse basique.

Comme nous l'avons exposé au paragraphe 2.3.1 de ce chapitre, les conditions réactionnelles du procédé Sol-Gel sous catalyse basique ont été modifiées au cours de l'étude afin d'obtenir des taux de silice plus élevés. La méthode 2 consiste à doubler la concentration de la solution d'hydrolyse du TEOS de la méthode 1 et à augmenter le temps d'agitation de cette solution.

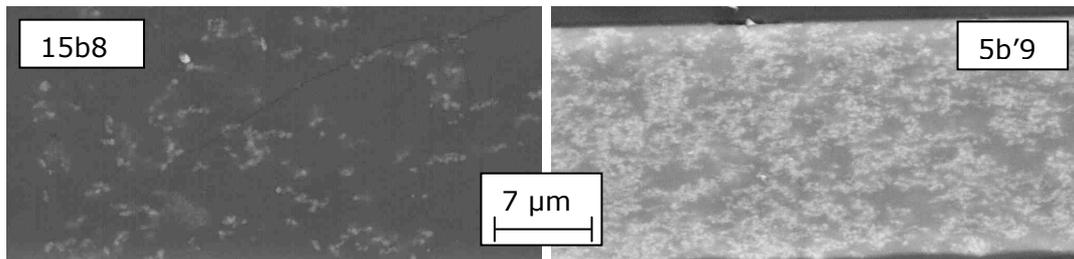


Figure 22 : Images MEB des films préparés sous conditions basiques avec les deux méthodes de synthèse utilisés, et à taux de silice comparable

La figure 22 montre les observations MEB de deux matériaux obtenus selon les deux méthodes. A cette échelle, le taux de silice présent dans l'échantillon 15b8 semble beaucoup plus faible que dans le 5b'9, bien que les deux matériaux présentent des taux de silice déterminés par ATG semblables. Dans les deux cas, l'image MEB nous montre la présence d'agrégats de particules, dont les plus gros semblent être de l'ordre du micron. En revanche, une observation par la technique du MET nous donne les images présentées figure 23.

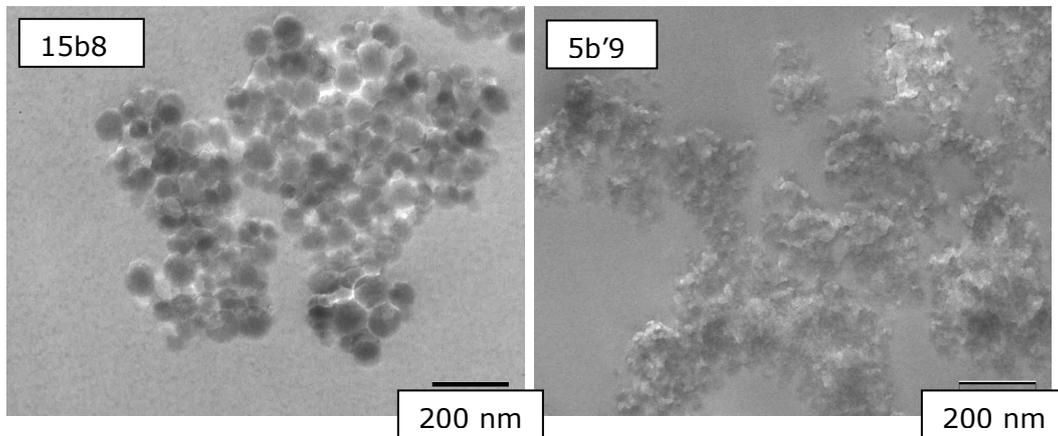


Figure 23 : Images MET des films préparés sous conditions basiques avec les deux méthodes de synthèse utilisés, et à taux de silice comparable (~8%)

Nous observons une différence sur les tailles des particules obtenues. En effet, la première méthode de synthèse (la solution d'hydrolyse du TEOS est plus faiblement concentrée et temps de mélange plus court) produit des particules de silice dont la distribution de tailles est très large. Celle-ci va de 200 nm à une dizaine de nanomètres. Nous pouvons discerner deux populations de particules distinctes. D'une part, il existe des agrégats de particules de 50 à 100 nm et d'autre part, une fine dispersion de particules d'une dizaine de nanomètres au cœur de la matrice. Sur les clichés de MET, ces particules donnent l'apparence d'une surface marbrée à la matrice polymère. Celles-ci n'étant pas sous forme d'agrégats, elles ne sont pas visibles au MEB, et donc expliquent le peu de silice apparente sur le cliché du matériau 15b8 (figure 22). Au contraire, le matériau 5b'9 présente une distribution de tailles de particules beaucoup plus fine, puisqu'elles sont toutes de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. De plus, les particules sont sous forme d'agrégats et la matrice ne présente pas l'effet marbré dû à la présence d'une dispersion de particules.

2.3.5.3 Effets du greffage sur la morphologie du matériau

Sans aucun doute, le greffage du polymère avec les particules de silice affecte la morphologie du matériau obtenu quel que soit le mode de catalyse utilisé.

- ✓ Effets sur les matériaux préparés avec une catalyse acide

La figure 24 reprend l'observation par MEB d'un matériau hybride non greffé et celle d'un matériau hybride présentant un taux de greffage de 15%.

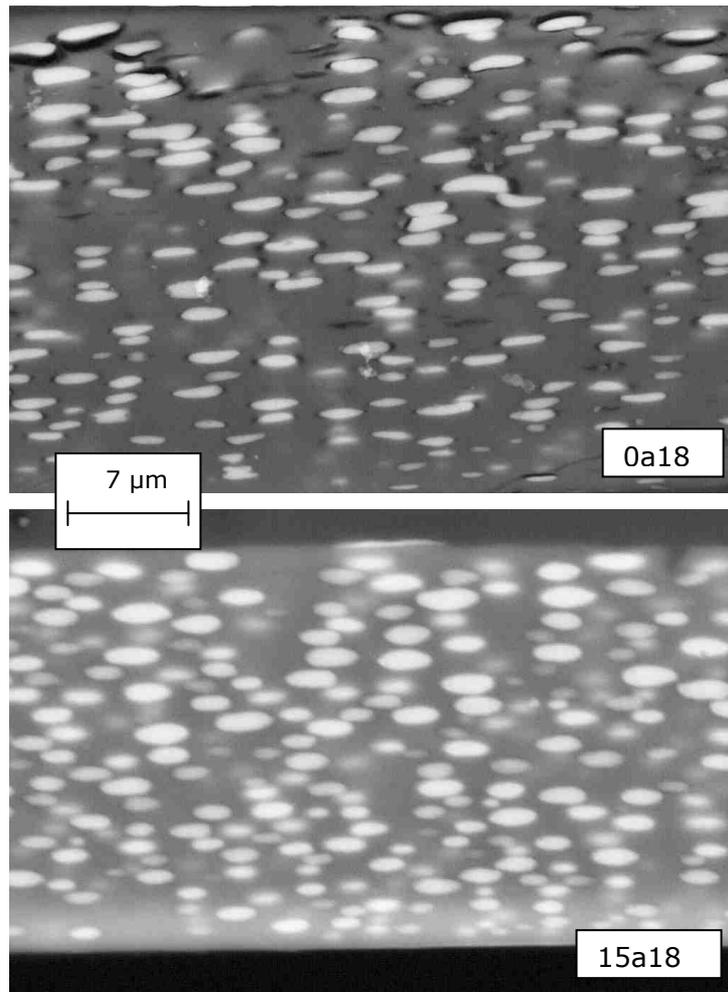


Figure 24 : Images MEB des composites préparés sous conditions acides avec et sans greffage à taux de silice constant (18%)

En dehors de la similitude des formes des particules de silice, nous pouvons noter l'existence de zones foncées au voisinage des particules dans le cas du matériau non greffé. Ces zones pourraient correspondre à des microfissures dont l'origine est très difficile à préciser. Nous pouvons cependant supposer qu'elles résultent du traitement de polissage appliqué à l'échantillon avant son observation, ou sont la conséquence d'un phénomène de décohésion entre les deux phases durant la mise en œuvre. Toutefois, nous pouvons considérer que le greffage entre le polyimide et les particules de silice améliore la cohésion du matériau. Ce résultat est à rapprocher de nos observations de

porosité par les mesures de densité des matériaux non greffés préparés par catalyse acide.

L'analyse approfondie des images semble montrer que pour le matériau non greffé, il existe un gradient des tailles de particules dans l'épaisseur du film. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons tenté de dénombrer les particules en fonction de leur taille et de leur positionnement dans l'épaisseur de la membrane. Pour cela, nous avons séparé dans le sens horizontal les photos des films en deux zones de surface égale. Le positionnement de ces deux zones étant indépendant de la face supérieure et inférieure réelle des films. Dans ces deux zones, nous avons mesuré dans le sens longitudinal la taille des particules et comptabilisé celles-ci. A partir de ce dénombrement, nous avons pu établir les histogrammes représentant le nombre de particules, en fonction de leur taille (figure 25).

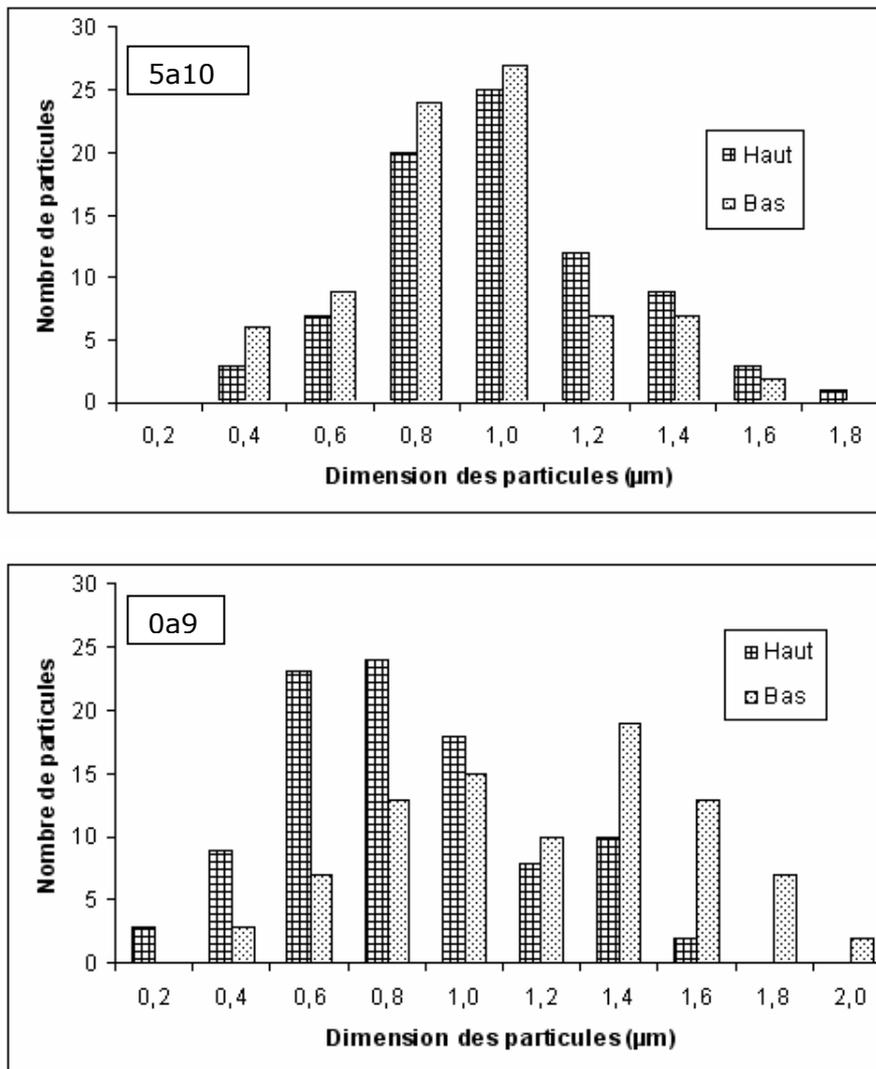


Figure 25 : Graphiques de répartition des tailles de particules dans l'épaisseur du film pour les échantillons 0a9 et 5a10

Nous pouvons donc observer que le matériau non greffé possède bien un gradient de tailles de particules, selon leur position dans l'épaisseur du film. Ainsi dans la partie dite haute de ce film, les particules sont plus petites que dans la partie dite basse. Au contraire, pour les matériaux greffés, la distribution est relativement homogène dans toute l'épaisseur. Nous pouvons raisonnablement admettre qu'un phénomène de sédimentation des particules lors de la phase de séchage du film est à l'origine de ce gradient de taille observé pour le matériau non greffé. Ce sont donc les particules les plus grosses qui se retrouvent ainsi dans la partie inférieure du film. Dans les matériaux greffés, ce phénomène n'est pas observé, vraisemblablement du fait du greffage des particules avec le polymère qui en formant un réseau entre le polyimide et la silice stabilise les particules au moment de leur formation et prévient toute sédimentation.

✓ Effets sur les matériaux préparés avec une catalyse basique

Pour bien différencier les différents facteurs influençant la morphologie des matériaux hybrides préparés par voie basique, l'étude de l'effet du greffage va être divisée en deux parties selon la méthode de synthèse utilisée.

➤ Première méthode de synthèse

La figure 26 montre les images MEB réalisées sur les échantillons 0b5, 10b5 et 15b5.

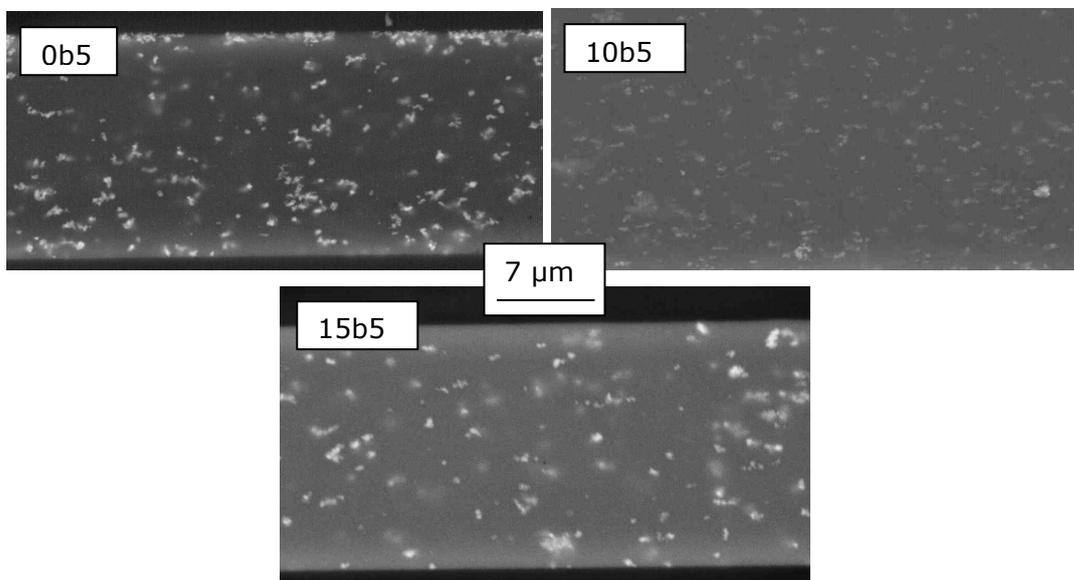


Figure 26 : Images MEB de films préparés sous conditions basiques (première méthode) avec 5% de silice et à taux de greffage variable

Nous observons sur l'échantillon non greffé un phénomène de dépôt de la silice identique à celui observé avec une catalyse acide. En effet, il existe le long du film plusieurs zones où la concentration de particules est plus élevée sur un bord (ici, le bord supérieur). Ce phénomène n'a jamais été observé sur les films greffés. Il s'explique de la

même façon que sous catalyse acide par la plus grande ségrégation de phase et la sédimentation des particules par différence de densité avec la matrice.

A cette échelle, c'est la seule observation possible, puisqu'il semble que les tailles de particules et leur dispersion au cœur du film soient très proches, quel que soit le taux de diamine B. L'observation des mêmes échantillons à plus petite échelle contredit cette impression comme le montre la figure 27.

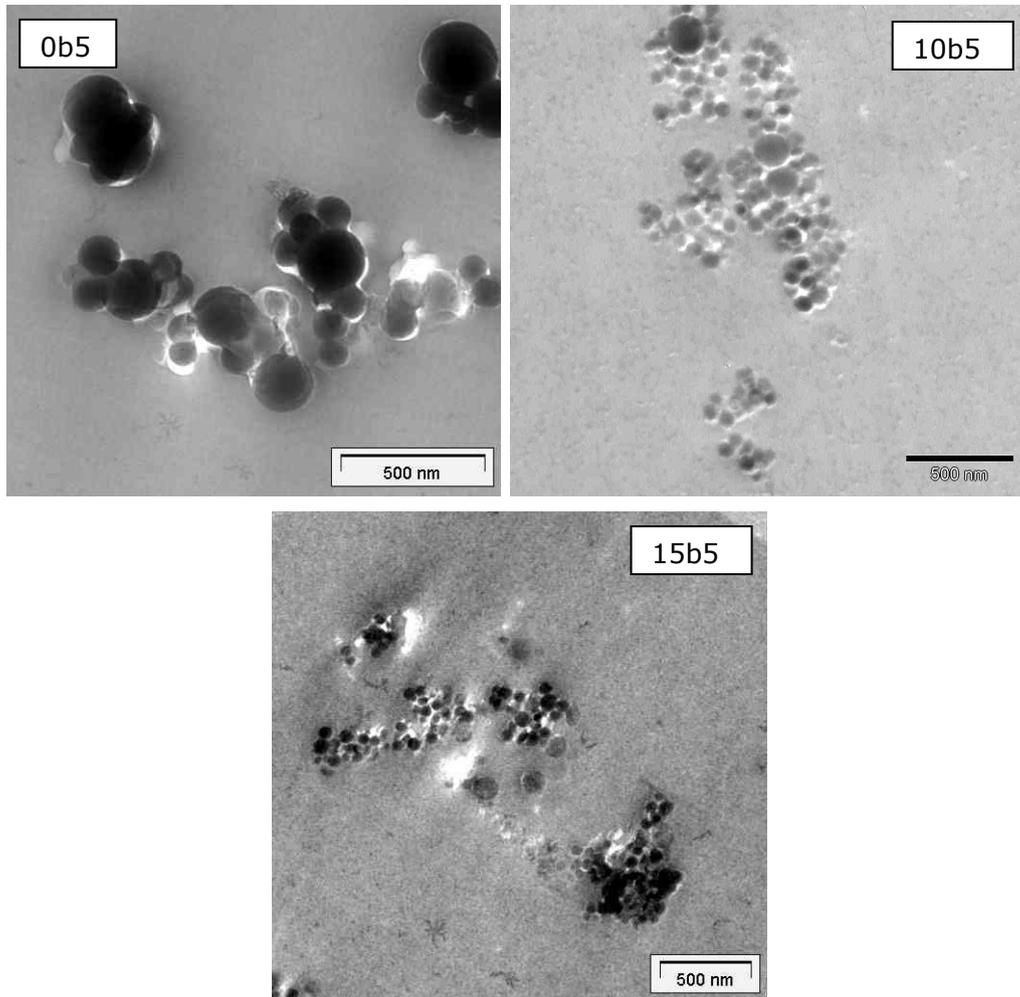


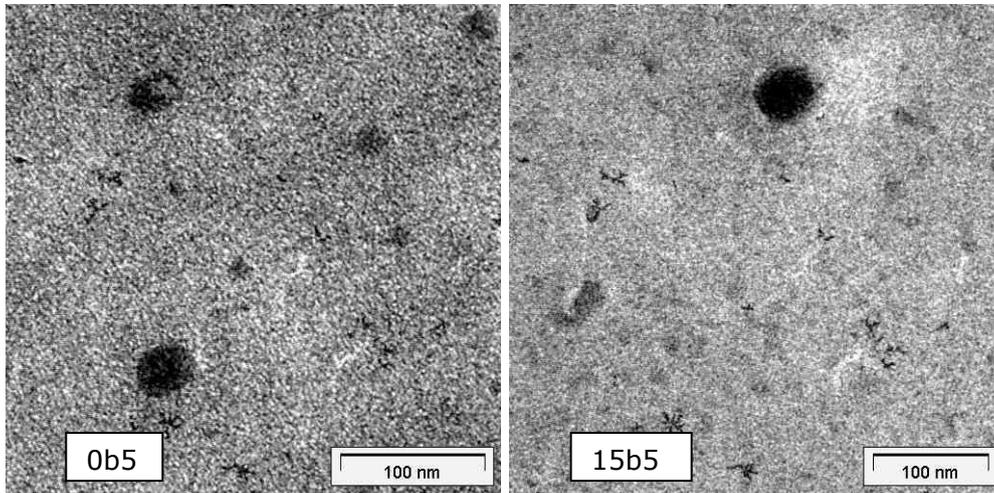
Figure 27 : Images MET de films préparés sous conditions basiques (première méthode) avec 5% de silice et à taux de greffage variable

Si les agglomérats ont des tailles proches, ce n'est pas le cas pour les particules qui les composent. En effet, les particules non greffées ont des dimensions comprises entre 300 et 50 nanomètres. Celles greffées présentent des tailles de l'ordre de 200 nm à quelques dizaines de nanomètres. De plus, il semble que ces particules diminuent de taille avec l'augmentation du taux de greffage, puisque les particules les plus grosses sont de l'ordre de 200 nm avec 10% de sites de greffage sur la matrice et de 100 nm lorsque le polymère comporte 15% de point de greffage avec la silice.

De plus les domaines constitués du polymère autour des particules apparaissent sous une forme plus marbrée que pour le matériau non greffé. Il semble qu'il existe au

cœur de la matrice des particules de silice qui n'apparaissent pas clairement définies sur le matériau non greffé. Nous avons confirmé cette différence en effectuant une cartographie par rayons X du silicium dans nos échantillons (figure 28).

a) Image



b) Analyse X

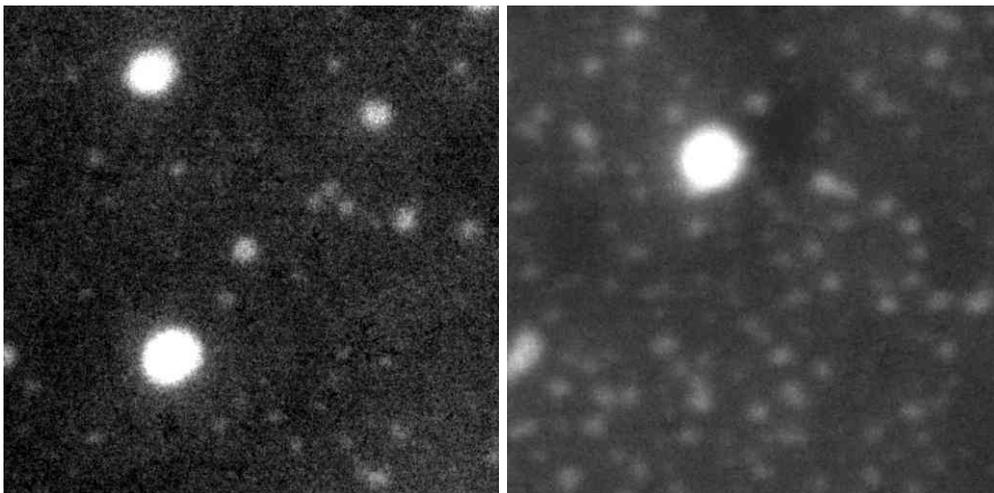


Figure 28 : Image source (a) et cartographies de rayon X (b) des films 0b5 et 15b5

Ces images nous permettent de distinguer dans les deux cas l'existence de particules de l'ordre de 10 nanomètres, invisible sur la photographie initiale. Dans le matériau greffé, la matrice est parsemée de particules de silice, ce qui explique l'aspect marbré observé sur les clichés précédents. Ces particules existent également dans le matériau non greffé, mais en nombre plus faible.

Cette étude montre donc l'influence du taux de greffage sur la taille des particules obtenues par la première méthode de synthèse. Bien que les particules s'organisent dans les deux cas en agrégat, il existe une plus fine dispersion lorsque le matériau est greffé.

Nous allons maintenant étudier l'influence du taux de silice sur la morphologie des matériaux. La figure 29 présente les clichés MEB des matériaux 10b5 et 10b14.

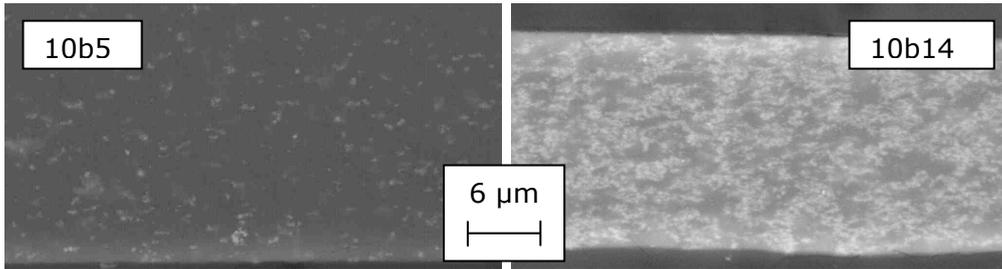


Figure 29 : Image MEB des films 10b5 et 10b14

Sur ces photographies, nous pouvons remarquer qu'à cette échelle, les agrégats observés semblent de dimension analogue, la différence de contraste étant due à la différence de taux de charge.

La figure 30 nous montre les clichés obtenus par MET des matériaux 10b5 et 10b14 à un plus fort grossissement.

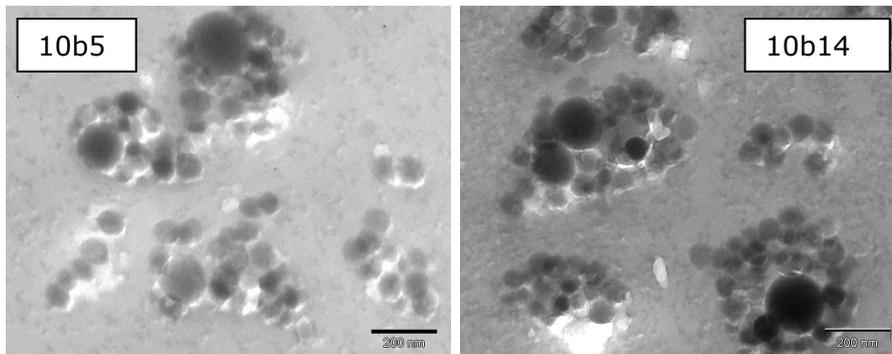


Figure 30 : Image MET des films 10b5 et 10b14

Nous observons que dans les deux cas, la taille des particules est comprise entre 200 nm et une dizaine de nanomètres, se répartissant autour de deux populations distinctes : les particules de taille supérieure à 50 nanomètres qui forment des agrégats et les particules plus petites qui se dispersent au sein de la matrice polymère. La taille des agrégats varie peu entre les deux taux de silice, mais la densité de fines particules au sein de la matrice semble plus importante pour le taux de charge le plus élevé. Le taux de silice a donc peu d'influence sur les dimensions de particules obtenues.

➤ **Seconde méthode de synthèse**

Nous avons vu que la seconde méthode permettait d'obtenir des particules de petites tailles homogènes. La figure 31 montre les clichés obtenus par MEB pour deux matériaux élaborés à partir de cette seconde méthode de synthèse, 5b'9 et 15b'12.

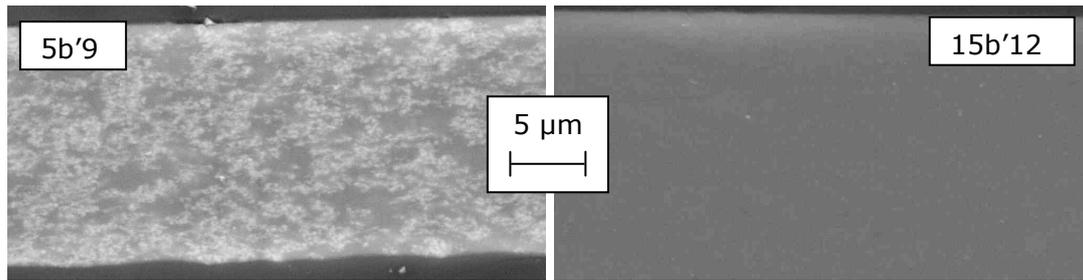


Figure 31 : Image MEB de films préparés sous conditions basiques (seconde méthode) avec deux taux de greffage différents

Nous observons, dans le cas du matériau préparé avec 5% de greffage, l'apparition des agrégats de particules comme nous l'avons déjà signalé précédemment. Dans le cas du matériau présentant 15% de site de greffage sur le polymère, nous observons la matrice avec simplement quelques différences de contraste. Cependant la silice n'est pas visible sur les clichés alors que le taux massique est de 12%.

La figure 32 présente les observations par MET de ces matériaux.

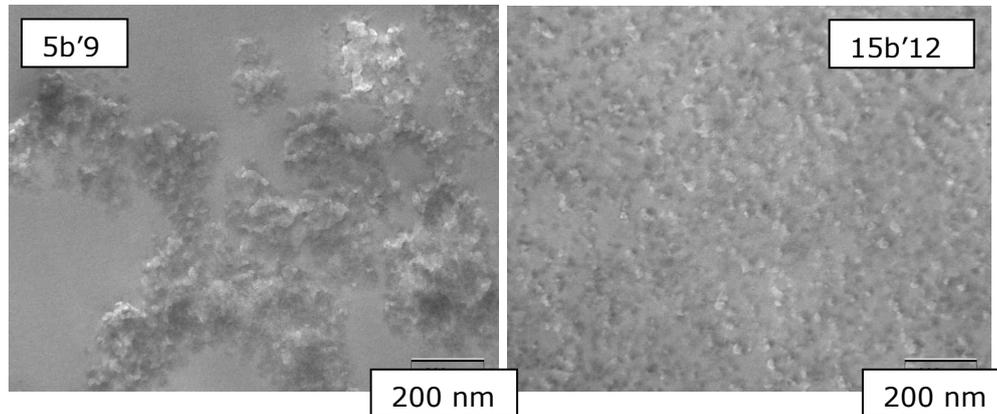


Figure 32 : Image MET de films préparés sous conditions basiques (seconde méthode) avec deux taux de greffage différents

Ces images montrent que l'augmentation du taux de greffage conduit à une meilleure dispersion de la phase inorganique au sein de la matrice polymère. En effet, le matériau possédant 5% de taux de greffage présente de larges agrégats avec des régions où la matrice est sans charge. Pour le matériau présentant 15% de sites de greffage, la répartition des particules au sein de la matrice semble homogène et nous n'avons pas observé de zone de matrice sans charge.

Il est intéressant également d'analyser l'influence du taux de silice sur la morphologie obtenue. Les clichés obtenus par MET pour trois matériaux dont le taux de silice varie, mais pas le taux de greffage (5b'4, 5b'9 et 5b'18) sont représentés dans le tableau 7. Ces images sont obtenues pour deux grossissements différents (x 7100 et x 66000).

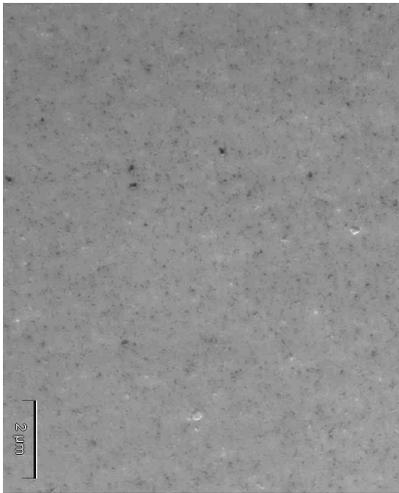
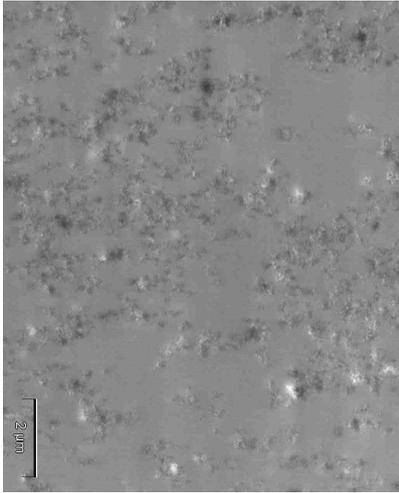
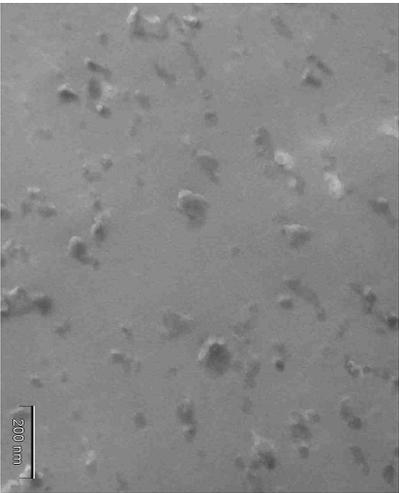
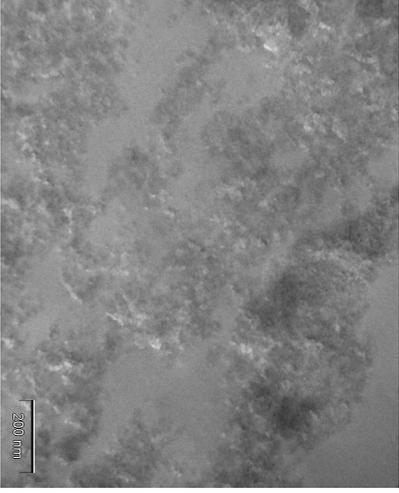
| | | 5b'4 | |
|---------|--|-------|---|
| X 7100 |  | 5b'9 |  |
| X 66000 |  | 5b'18 |  |

Tableau 7 : Récapitulatif des clichés MET à deux grandissements pour les matériaux 5b'4, 5b'9 et 5b'18

Sur ces clichés, nous pouvons constater que pour de faible taux de silice une dispersion de petits agrégats de taille 50 nm environ. A taux de silice croissant, la taille des agrégats augmente induisant un chemin continu de silice. Notons que dans ces cas il n'apparaît pas de dispersion de particules au sein de la matrice comme nous l'observons dans le cas de la première méthode de synthèse.

3 Analyse microstructurale/morphologique par spectrométrie mécanique

Afin de préciser ces observations, nous avons réalisé une analyse par spectrométrie mécanique dynamique¹⁵ des différents échantillons en focalisant notre étude sur les modifications des spectres micromécaniques induites par :

- le taux de silice
- le taux de greffage

La figure 33 et la figure 34 présentent les évolutions de $\tan \delta$ et E' en fonction de la température pour les matériaux présentant 5% de sites de greffage.

La figure 35 et la figure 36 présentent les évolutions de $\tan \delta$ et E' en fonction de la température pour les matériaux présentant 10% de taux de greffage.

La figure 37 et la figure 38 présentent les évolutions de $\tan \delta$ et E' en fonction de la température pour les matériaux présentant 15% de sites de greffage.

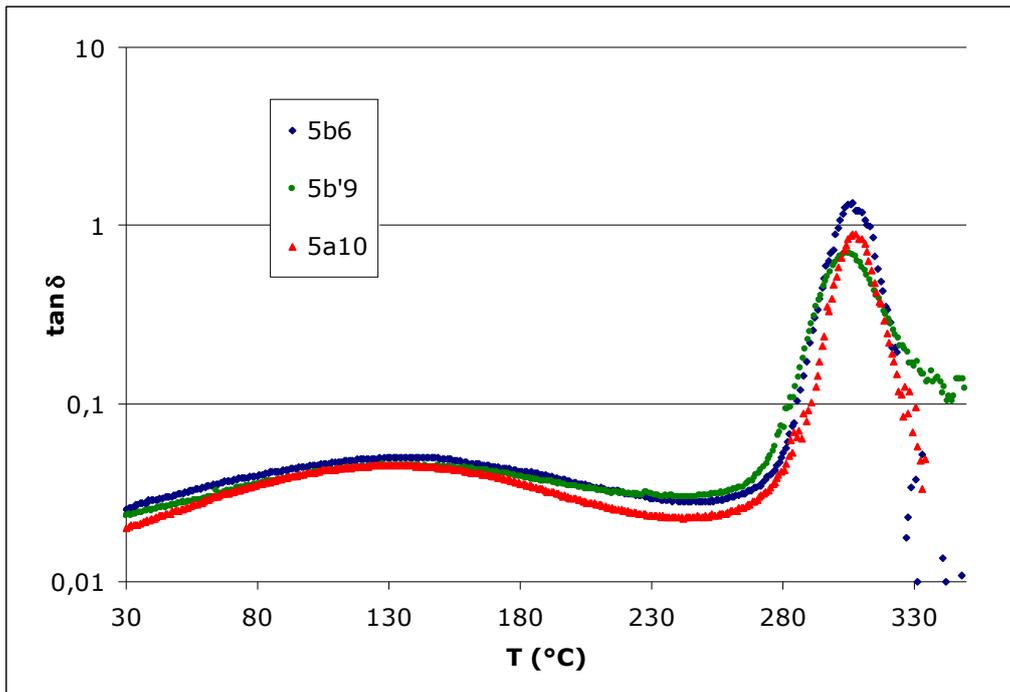


Figure 33 : Evolution de $\tan \delta$ pour les matériaux issus du polymère présentant 5% de sites de greffage

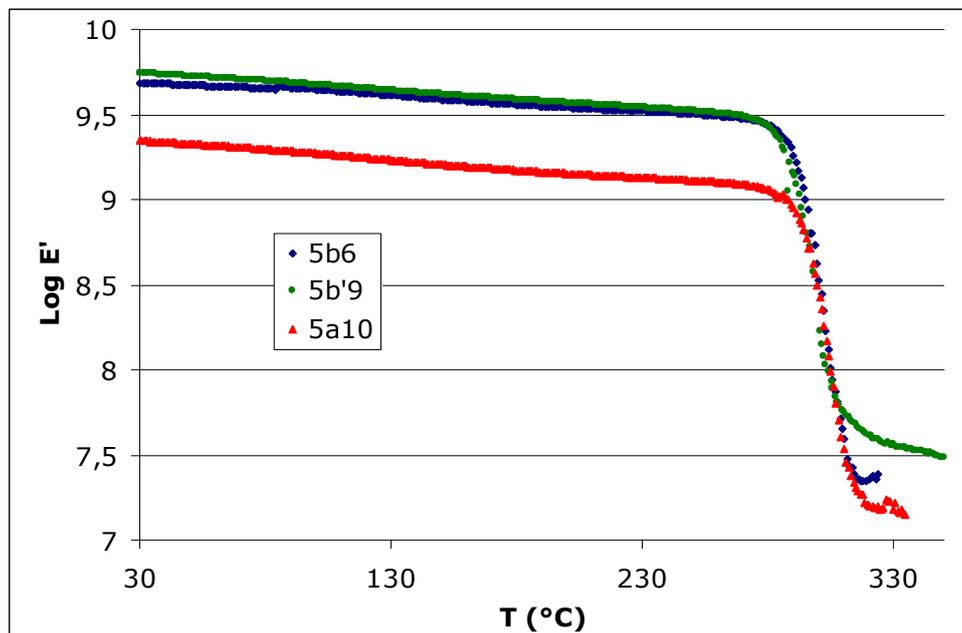


Figure 34 : Evolution de $\text{Log } E'$ pour les matériaux issus du polymère présentant 5% de sites de greffage

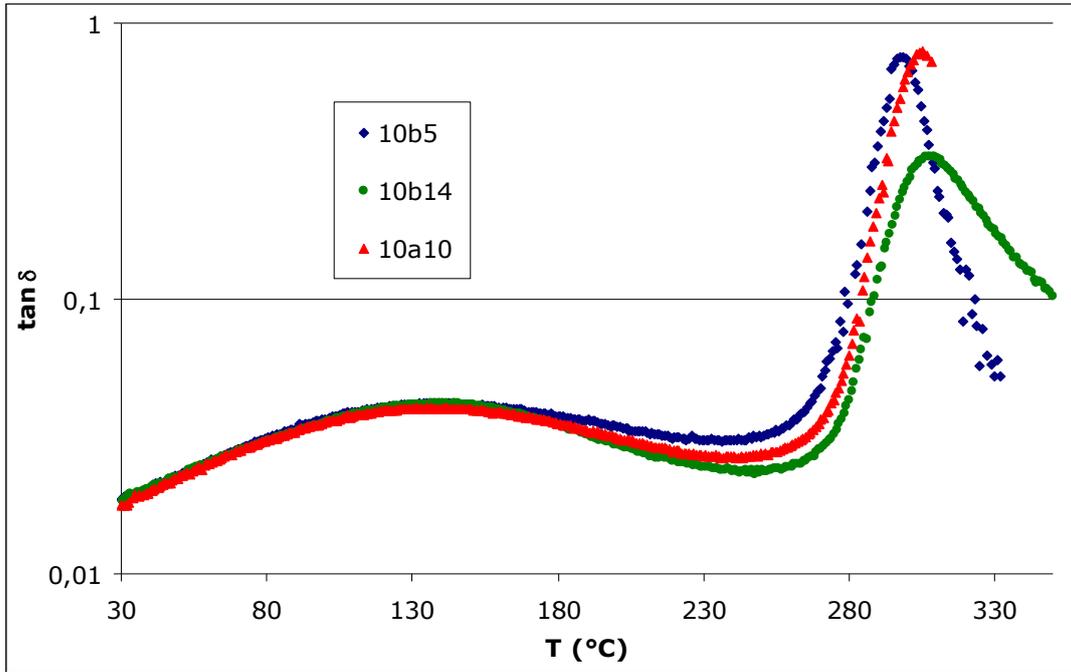


Figure 35 : Evolution de $\tan \delta$ pour les matériaux issus du polymère présentant 10% de sites de greffage

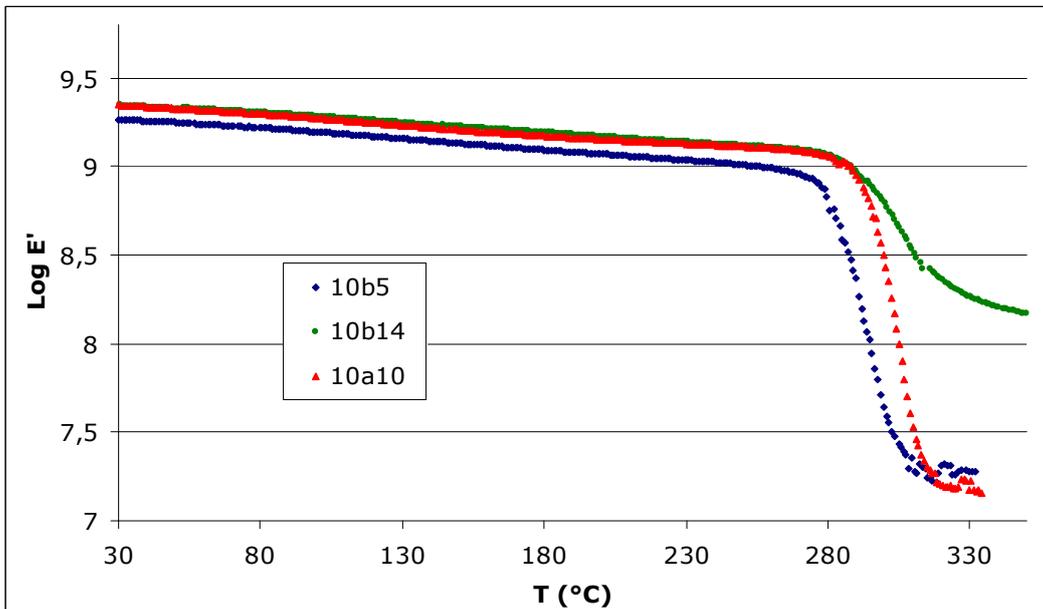


Figure 36 : Evolution de $\text{Log } E'$ pour les matériaux issus du polymère présentant 10% de sites de greffage

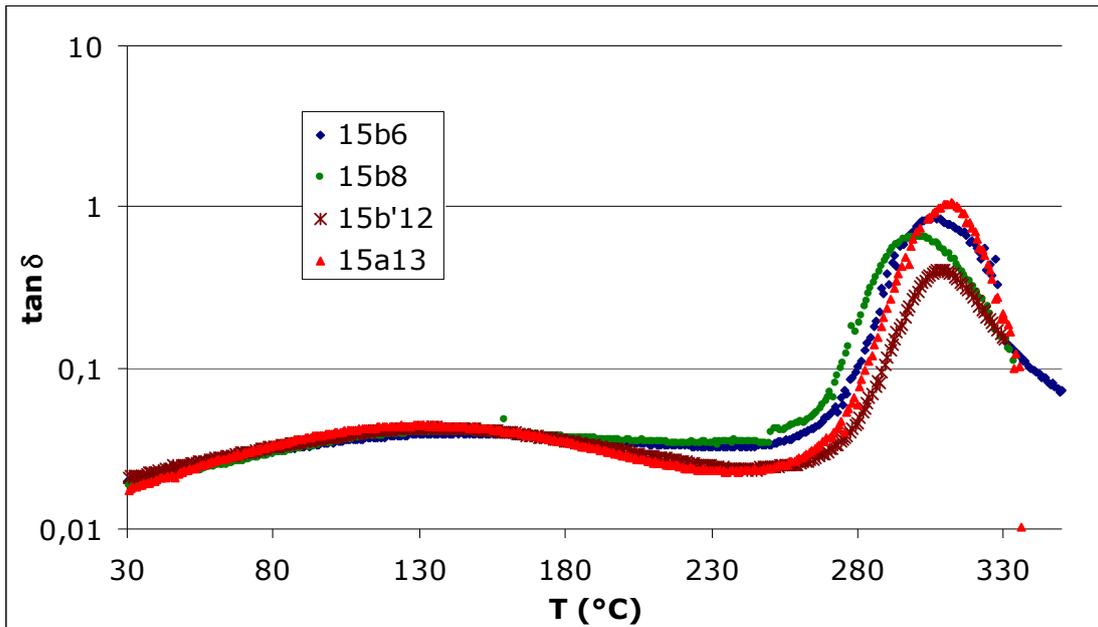


Figure 37 : Evolution de $\tan \delta$ pour les matériaux issus du polymère présentant 15% de sites de greffage

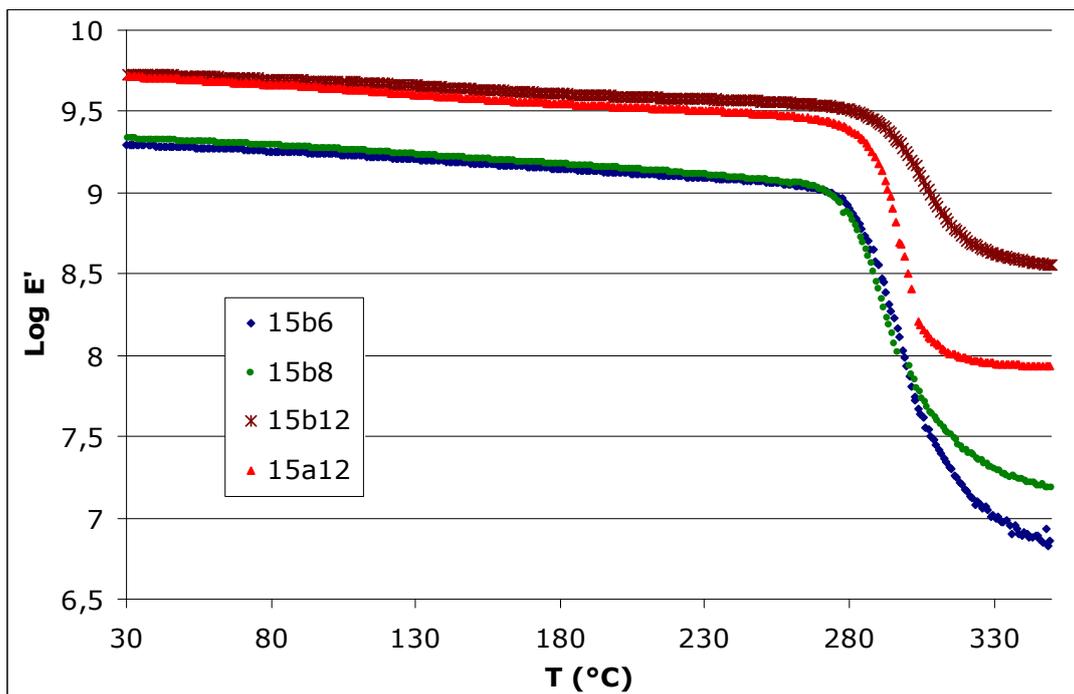


Figure 38 : Evolution de $\text{Log } E'$ pour les matériaux issus du polymère présentant 15% de sites de greffage

La comparaison de ces différents spectres conduit aux conclusions suivantes :

- d'une part, les caractéristiques (température et intensité) de la relaxation β située vers 130°C varient peu avec le taux de silice, le taux de greffage ou le type de catalyse. Comme cela a été précisé précédemment, il semblerait que la mobilité des segments de chaîne impliqués dans cette transition soit peu affectée par le taux de diamine et le taux de renfort.
- d'autre part, selon le taux de greffage et la méthode de synthèse, le module d'Young à l'état vitreux des composites varie différemment avec le taux de silice.

Afin de permettre une analyse plus fine des résultats en relation avec la morphologie de ces matériaux, nous avons évalué en nous appuyant sur les lois des mélanges (directe et inverse), les bornes extrêmes de variation des modules vitreux de ces composites. Ainsi la borne supérieure de variation du module d'Young vitreux d'un composite avec le taux de silice est définie par :

$$E_{v\ sup} = V_{Si}E_{Si} + V_mE'_m$$

- où :
- $E_{v\ sup}$, la borne supérieure du module d'Young à l'état vitreux du composite
 - V_{Si} , la fraction volumique de silice
 - E_{Si} , le module d'Young de la silice (~ 70 GPa)
 - E'_m , le module d'Young à l'état vitreux de la matrice polymère ($\sim 1,35$ GPa)
 - $V_m = 1 - V_{Si}$, la fraction volumique de la matrice

La borne inférieure de variation du module d'Young à l'état vitreux des composites est définie par la règle des mélanges inverse suivante :

$$\frac{1}{E_{v\ inf}} = \frac{V_{Si}}{E_{Si}} + \frac{V_m}{E'_m}$$

- où :
- $E_{v\ inf}$, la borne inférieure du module d'Young à l'état vitreux du composite
 - V_{Si} , la fraction volumique de silice
 - E_{Si} , le module d'Young de la silice (~ 70 GPa)
 - E'_m , le module d'Young à l'état vitreux de la matrice polymère ($\sim 1,35$ GPa)
 - $V_m = 1 - V_{Si}$, la fraction volumique de la matrice

La comparaison entre les valeurs expérimentales des modules d'Young des composites normalisé par rapport à celles de la matrice et les valeurs théoriques issues des lois des mélanges est illustrée figure 39. Les symboles vides représentent les cas des matériaux préparés par catalyse acide, et les symboles pleins représentent les matériaux élaborés par voie basique.

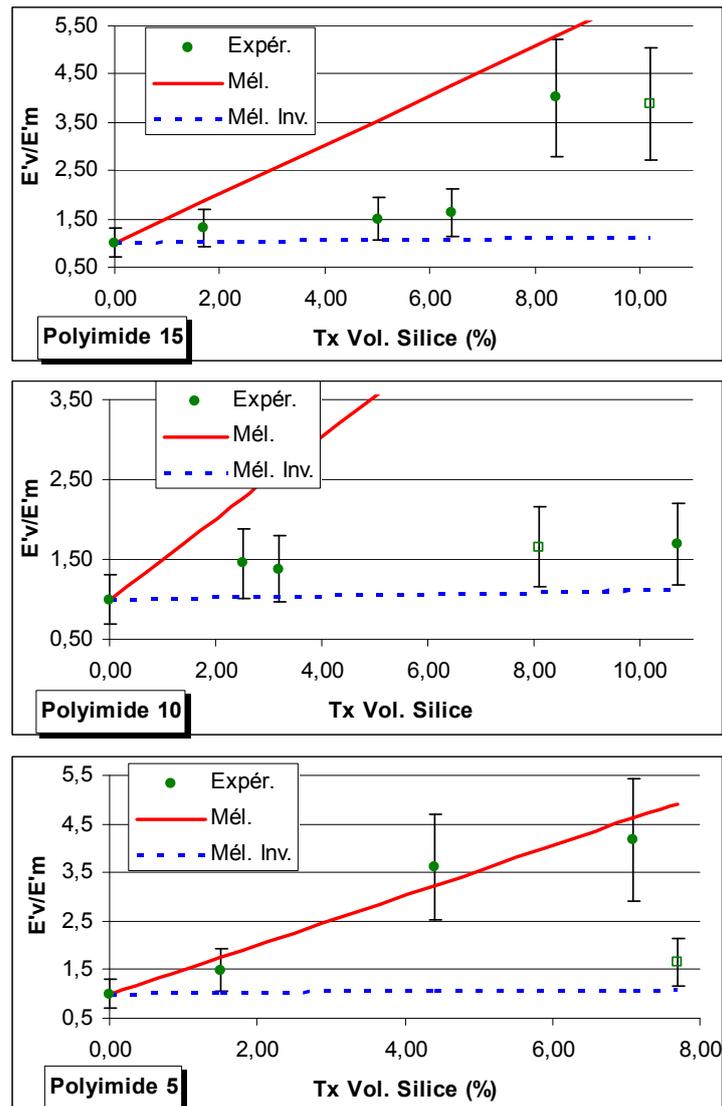


Figure 39 : Rapport $E'v/E'm$ en fonction du taux volumique de silice pour les composites selon le polyimide utilisé

Il est remarquable de constater que certains échantillons préparés sous catalyse basique et renforcés par des taux de silice relativement élevés (>5% en volume) présentent des modules vitreux proches de la borne supérieure prédite par la loi des mélanges. Ce résultat suggère que dans ces cas, il existerait un chemin continu de silice^{15, 16} (chemin percolant de charges) conduisant à une augmentation notable de l'effet de renforcement. La contribution de l'effet de renforcement mécanique apporté par ce réseau de charges dépendrait des interactions entre charges. Si elles sont fortes, la contribution du réseau percolant sur le module est élevée. Il est donc possible que trois des matériaux que nous avons testé (5b6, 5b'9 et 15b'12) présentent un réseau percolant de charges, confirmé par les observations au MET pour deux de ces matériaux (figure 40). Pour les autres composites, le module vitreux se situe entre les deux bornes.

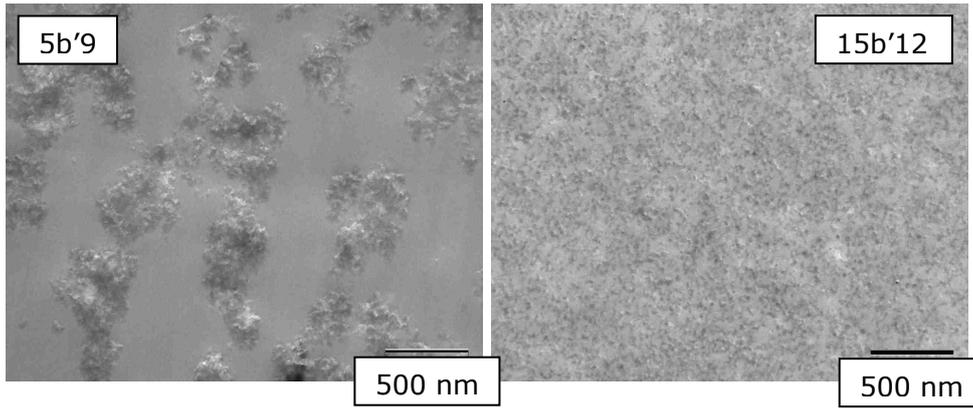


Figure 40 : Image MET des matériaux 5b'9 et 15b'12

Nous avons également analysé de façon similaire les variations du module caoutchoutique (normalisé) avec le taux de silice des différents échantillons et comparé les valeurs expérimentales à celles issues des lois des mélanges (figure 41).

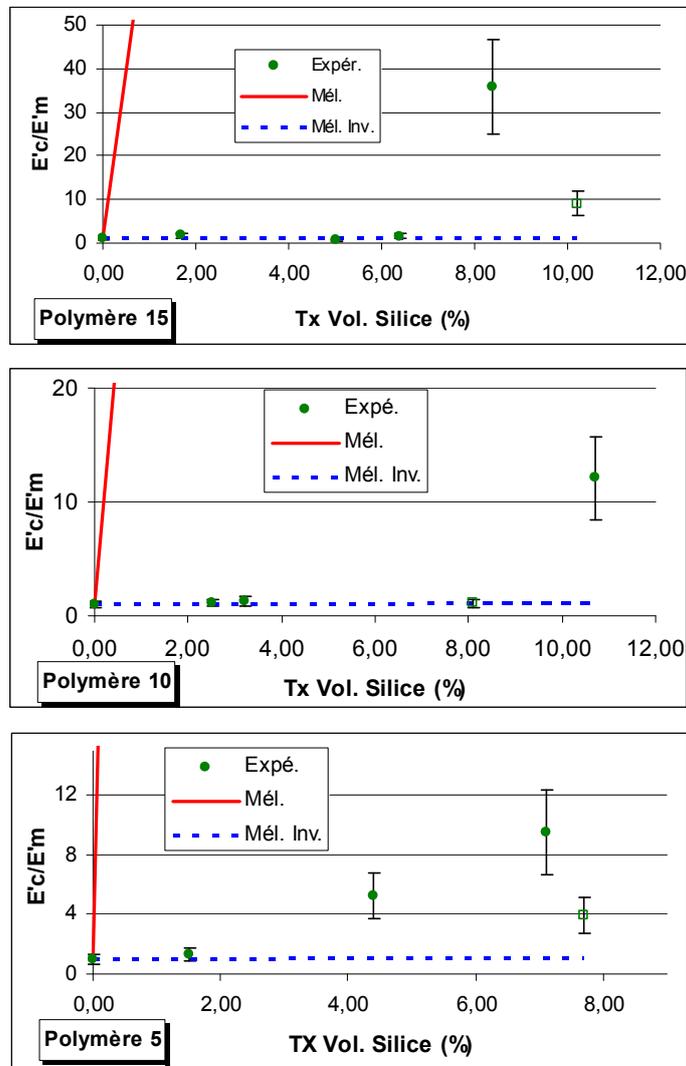


Figure 41 : Rapport E'_c/E'_m en fonction du taux volumique de silice pour les composites selon le polyimide utilisé

Dans la plupart des cas, les valeurs obtenues sont situées près de la borne inférieure. Cependant dans quelques cas (15b'12 et dans une moindre mesure 10b14 et 5b'9) les modules caoutchoutiques des composites tendent à se rapprocher de la borne supérieure. Rappelons que les membranes présentant ce type de comportement sont caractérisées par une bonne dispersion de fines particules au sein de la matrice. En conséquence, nous pouvons en déduire que l'augmentation notable du module caoutchoutique observée pour ces échantillons est due aux interactions charges/polymère fortes d'autant plus nombreuses que la taille des particules est petite (à taux de silice constant) et donc que la surface spécifique est grande.

Enfin, les caractéristiques de la relaxation principale associée à la transition vitreuse varient également avec le taux de silice selon le type de catalyseur et le taux de greffage¹⁵⁻¹⁸. Rappelons que les caractéristiques de cette relaxation dépendent non seulement de la morphologie (dispersion des charges, renforcement) mais également de la microstructure de la matrice et de ces modifications liées aux interactions charge/polymère. Ainsi, à taux de silice croissant (pour un même catalyseur), le maximum de $\tan \delta$ diminue. Cette évolution est typique du seul effet du renforcement de la matrice polymère par les particules de silice. Notons que de plus, pour un même taux de silice, l'intensité de la relaxation est plus faible dans le cas des composites réalisés sous catalyse basique. Ce comportement peut résulter de deux origines :

- l'existence de fortes interactions charge/polymère dans le cas des matériaux réalisés sous catalyse basique
- l'existence d'agrégats et de chemins percolants de silice dans ce même type de matériaux.

4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'introduction de la silice par voie Sol-Gel au sein des matrices polyimides précédemment synthétisés et modifiés afin d'obtenir un matériau hybride polyimide/silice de classe II. Nous avons utilisé deux catalyseurs pour effectuer le procédé Sol-Gel, un acide et une base. L'étude des différences de réactivité et de morphologie obtenues a été menée en fonction des conditions opératoires (notamment du catalyseur) et du taux de greffage entre le polyimide et la silice. Ainsi la différence de réactivité de l'alcoxysilane a été observée en fonction du catalyseur utilisé. La catalyse basique présente une moindre réactivité vis-à-vis de la réaction d'hydrolyse, ce qui nous a conduit à des modifications du mode opératoire pour obtenir le matériau désiré. Les différences de morphologies ont été observées. Ainsi la catalyse acide conduit à des particules ovoïdes de l'ordre du micron. Les matériaux préparés par voie basique présentent des particules sphériques de taille comprise entre 200 nm et une dizaine de nanomètres. Cependant dans le cas de la catalyse basique, nous avons observé l'importance du mode opératoire, puisque le changement de concentration et de temps de réaction de la solution d'hydrolyse du tétraalcoxysilane aboutit à des modifications de morphologie du matériau final. L'importance du taux de greffage entre le polymère et la phase silice a également été observée. Ainsi le greffage entre les deux phases influence deux paramètres morphologiques : la taille des particules et leur dispersion au sein de la matrice polymère. Il existe donc trois paramètres influençant la morphologie des matériaux de l'étude :

- le catalyseur utilisé lors du procédé Sol-Gel
- les conditions de réaction du procédé Sol-Gel (concentration, temps de réaction, ...)
- Le taux de greffage entre le polyimide et la phase silice

Les paramètres morphologiques influencés sont :

- La cohésion entre les deux phases organique/inorganique
- La taille des particules obtenues et la distribution de ces tailles
- La dispersion de la phase silice au sein de la matrice polyimide

Cette diversité de morphologies obtenues doit avoir des conséquences sur les propriétés de perméation aux gaz des matériaux. Nous allons étudier cette relation structure/propriété dans la suite de ce manuscrit.

5 Références

- 1 - A. Morikawa, Y. Iyoku, M.-a. Kakimoto and Y. Imai; *Preparation of new polyimide-silica hybrid materials via the Sol-Gel process*, **J. Mater. Chem.** (1992) 2; 679-690.
- 2 - C. Cornelius, C. Hibshman and E. Marand; *Hybrid organic-inorganic membranes*, **Sep. and Pur. Tech.** (2001) 25; 181-193.
- 3 - S. Goizet, J. C. Schrotter, M. Smahi and A. Deratani; *Sol-gel polyimide-silica composite films : correlation between the microstructure and the synthesis parameters*, **New J. Chem.** (1997) 21; 461-468.
- 4 - E. J. A. Pope and J. D. Mackenzie; *Sol-Gel processing of silica II. The role of the catalyst*, **J. Non-Cryst. Sol.** (1986) 87; 185-198.
- 5 - C. J. Cornelius, *Physical and Gas Permeation Properties of a Series of Novel Hybrid Inorganic-Organic Composites Based on a Synthesized Fluorinated Polyimide* (2000) Thèse du Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg.
- 6 - M. Nogami and Y. Moriya; *Glass formation through hydrolysis of $Si(OC_2H_5)_4$ with NH_4OH and HCl solution*, **J. Non-Cryst. Sol.** (1980) 37; 191-201.
- 7 - R. F. S. Lenza and W. L. Vasconcelos; *Preparation of Silica by Sol-Gel Method Using Formamide*, **Mat. Res.** (2001) 4; 189-194.
- 8 - P. Innocenzi; *Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectro-microstructure overview*, **J. Non-Cryst. Solids** (2003) 316; 309-319.
- 9 - C. J. Brinker and G. W. Scherer; *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (1990) H. B. Jovanovich, San Diego.
- 10 - F. Brunet, B. Cabane, M. Dubois and B. Perly; *Sol-Gel polymerization through ^{29}Si NMR with polarization transfer*, **J. Phys. Chem.** (1991) 95; 945-951.
- 11 - L. Bes, A. Rousseau, B. Boutevin and R. Mercier; *Syntheses and characterizations of bis(trialkoxysilyl)oligoimides. II. Synthesis and characterizations of fluorinated crosslinkable oligoimides with low refractive indices*, **J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.** (2001) 39; 2602-2619.
- 12 - S. Sakka and K. Kamiya; *The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films*, **J. Non-Cryst. Sol.** (1982) 48; 31-46.
- 13 - F. D. Osterholz and E. R. Pohl; *Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes : a review*, in Silanes and Other Coupling Agents (1992) K. L. Mittal, Utrecht, 119-141.
- 14 - A. Morikawa, Y. Iyoku, M.-a. Kakimoto and Y. Imai; *Preparation of a new class of polyimide-silica hybrid films by sol-gel process*, **Polymer J.** (1992) 24; 107-113.
- 15 - S. Marceau, *Architecture multiéchelle et propriétés mécaniques de nanocomposites* (2003) Thèse de l'Université de Savoie, Chambéry.

16 - P. Mele, S. Marceau, D. Brown and N. D. Alberola; *Consequences de l'agregation et de la percolation de charges sur le comportement viscoelastique de nanocomposites*, **C. R. Mecanique** (2005) 333; 155-161.

17 - P. Musto, G. Ragosta, G. Scarinzi and L. Mascia; *Polyimide-silica nanocomposites: spectroscopic, morphological and mechanical investigations*, **Polymer** (2004) 45; 1697-1706.

18 - P. Musto, G. Ragosta, G. Scarinzi and L. Mascia; *Toughness enhancement of polyimides by in situ generation of silica particles*, **Polymer** (2004) 45; 4265-4274.

Chapitre 4 :

**Influence de la silice sur les propriétés
de perméation gazeuse**

SOMMAIRE

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | Introduction | 140 |
| 2 | Rappel sur les propriétés de perméation aux gaz..... | 140 |
| 2.1 | Introduction..... | 140 |
| 2.2 | Théorie du transport ¹⁻³ | 141 |
| 2.2.1 | <i>Le coefficient de perméabilité Pe.....</i> | 141 |
| 2.2.2 | <i>Le coefficient de diffusion D</i> | 142 |
| 2.2.2.1 | Diffusion fickienne..... | 142 |
| 2.2.2.2 | Diffusion non fickienne..... | 142 |
| 2.2.3 | <i>Le coefficient de solubilité S.....</i> | 143 |
| 2.2.4 | <i>La sélectivité</i> | 144 |
| 2.3 | Rappel sur les propriétés de perméation gazeuse des polyimides ⁴⁻⁷ . | 144 |
| 2.3.1 | <i>Cas de l'isomérisation de l'ODA.....</i> | 147 |
| 2.3.2 | <i>Cas du 6-FDA.....</i> | 148 |
| 2.3.3 | <i>Effet des substituants présents sur la diamine</i> | 149 |
| 2.3.4 | <i>Influence des conditions de mise en œuvre.....</i> | 150 |
| 2.4 | Propriété de perméation des matériaux hybrides polyimide/silice.... | 151 |
| 2.5 | Prédiction des propriétés de perméation d'un composite..... | 154 |
| 3 | Propriétés de perméation des matériaux hybrides de l'étude..... | 156 |
| 4 | Conclusions | 167 |
| 5 | Références | 168 |

1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'influence de la phase silice dans le matériau sur les propriétés de perméabilité aux gaz.

Nous ferons tout d'abord un rappel sur la théorie qui décrit les propriétés de perméabilité aux gaz dans les polymères, suivi par une brève étude bibliographique sur le comportement des polyimides (plus particulièrement du 6-FDA/ODA-4,4') et des matériaux hybrides polyimide/silice. Ensuite, le transport de molécules gazeuses au travers de nos membranes sera étudié.

2 Rappel sur les propriétés de perméation aux gaz

2.1 Introduction

Le transport des petites molécules, tels que les gaz ou la vapeur d'eau, dans des films de polymère dense s'effectue par un mécanisme de dissolution-diffusion et peut être décomposé en trois étapes :

- × adsorption du gaz sur la face amont du film,
- × diffusion du gaz à travers la membrane,
- × désorption du gaz de la face aval du film.

La première étape d'adsorption et celle de désorption étant admise comme quasi instantanées, seule la seconde étape est déterminante dans le processus de transport. Dans le cas d'une diffusion pure, le gradient de concentration en molécules diffusantes est la seule force motrice.

2.2 Théorie du transport¹⁻³

2.2.1 Le coefficient de perméabilité P_e

Le principe de mesure de la perméation aux gaz est la détermination du flux de gaz traversant une membrane soumise à une différence de pression. Dans le cas d'un film, une des dimensions est bien plus petite que les deux autres et le phénomène de transport est par conséquent unidirectionnel. La force motrice qui explique le déplacement des molécules dans la membrane est le gradient de concentration de part et d'autre de cette membrane. Les concentrations de gaz sont fonction des pressions amont (P_1) et aval (P_2) exercées sur la membrane.

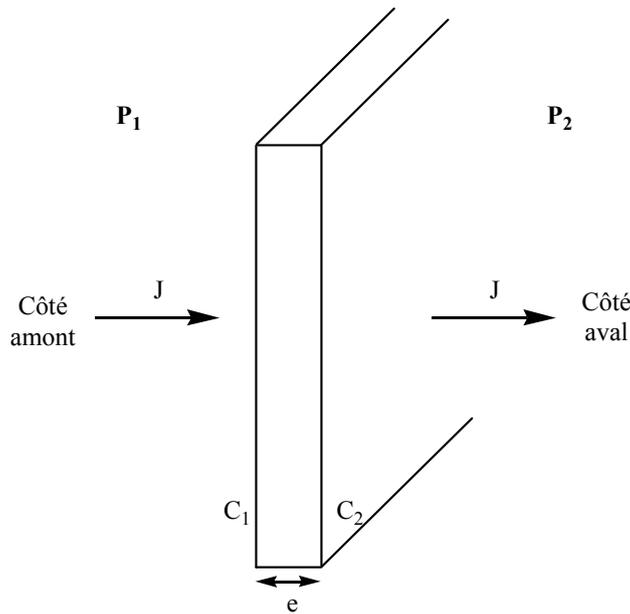


Figure 1 : Schéma du flux unidirectionnel à travers une membrane polymère

Le coefficient de perméabilité est relié au flux, au gradient de concentration, donc aux pressions P_1 et P_2 et à l'épaisseur de la membrane par la relation :

$$J = \frac{P_e}{e} (P_1 - P_2)$$

P_e est une grandeur intrinsèque du polymère qui s'exprime en barrer :

$$1 \text{ barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}_{\text{STP}}^3 \times \text{cm}_{\text{polym}}}{\text{cm}_{\text{polym}}^2 \times \text{s} \times \text{cm}_{\text{Hg}}}$$

2.2.2 Le coefficient de diffusion D

Le coefficient de diffusion D est un terme cinétique qui reflète la mobilité des molécules diffusantes dans le polymère.

2.2.2.1 Diffusion fickienne

Le processus de diffusion a une vitesse plus faible que la relaxation de la matrice polymère. Le coefficient de diffusion D est alors indépendant du temps et de l'espace. Il est lié à la mobilité des molécules diffusantes et aux volumes libres du polymère. Dans ce cas, le transport d'un perméat à travers une membrane polymère homogène isotrope est régi par les lois de Fick :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1^{\text{ère}} \text{ loi de Fick})$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2^{\text{nd}} \text{ loi de Fick})$$

J = densité de flux

D = coefficient de diffusion

$\frac{\partial C}{\partial x}$ = gradient de concentration du soluté dans la direction x allant de la

face amont à la face aval.

En régime stationnaire le flux à travers la membrane est constant et l'intégration de la 1^{ère} loi de Fick conduit à :

$$J = -D \frac{(C_{2m} - C_{1m})}{e}$$

$$\text{Avec } C_{2m} - C_{1m} = S \times (C_2 - C_1)$$

où C_1 et C_2 sont respectivement les concentrations de gaz sur les faces aval et amont et e est l'épaisseur de la membrane.

2.2.2.2 Diffusion non fickienne

Pour certains polymères, le transport ne peut être décrit correctement par les lois de Fick. Deux types d'anomalies peuvent survenir :

- × le coefficient de diffusion dépend du temps,
- × la cinétique dépend de l'épaisseur de l'échantillon.

Il faut alors considérer d'autres modèles cinétiques, faisant intervenir des modes d'interaction entre le gaz et le polymère, plus complexes que ceux basés sur les lois de Fick.

2.2.3 Le coefficient de solubilité S

Le coefficient de solubilité S est défini comme la pente de l'isotherme de sorption. Il varie selon les interactions entre les molécules diffusantes et le polymère, et les interactions entre molécules diffusantes.

A ce jour, 5 modes de sorption ont été proposés :

- La loi de sorption de Henry
- Le mode de sorption de Langmuir
- Le double mode de sorption
- Le mode de sorption de Flory-Huggins
- Le mode de sorption BET

Les trois premiers modes décrivent la majorité des cas de solubilité des gaz dans une membrane polymère.

La loi de sorption de Henry représente le cas le plus simple dans lequel le gaz présente peu d'interactions avec la membrane polymère et les molécules de gaz n'interagissent pas entre elles.

Le mode de Langmuir décrit le cas où les interactions entre les molécules de gaz et le polymère prédominent. Les molécules de gaz occupent préférentiellement des sites spécifiques au sein de la matrice polymère (ex : les volumes libres).

Le double mode de sorption est l'association de la loi de Henry et du mode de Langmuir. Il est valable pour des pressions modérées et en l'absence de fortes interactions. Il part de l'hypothèse de l'existence de deux populations différentes parmi les molécules de gaz :

- Les molécules dissoutes dans le polymère, qui sont régies par la loi de Henry
- Les molécules présentes sur des sites spécifiques du polymère, qui sont régies par le mode de Langmuir.

Le mode BET représente le cas de l'eau dans les polymères hydrophiles. Enfin, le mode de Flory-Huggins est valable pour les gaz présentant de fortes interactions entre les molécules de perméat.

2.2.4 La sélectivité

La sélectivité est le paramètre qui caractérise le pouvoir de séparation d'une membrane vis-à-vis d'un mélange gazeux.

Le transport d'un gaz à travers un film peut varier considérablement si le gaz est seul ou s'il est en présence d'un autre gaz. Ainsi, la mesure de la sélectivité d'un gaz par rapport à un autre est délicate, car, pour un mélange de gaz donné en amont, il est nécessaire de déterminer précisément la proportion de chacun des constituants en aval afin de pouvoir calculer le flux de chaque gaz traversant la membrane. La mesure de la sélectivité réelle nécessite l'emploi d'un chromatographe ou d'un appareil de spectroscopie IR couplé au perméamètre.

La sélectivité mesurée en étudiant le transport des gaz purs ne sera égale à la valeur réelle de sélectivité que dans le cas d'un mélange idéal où il n'y a pas d'interaction entre les deux gaz au niveau des processus de diffusion et de solubilité.

La sélectivité d'un mélange idéal des gaz A et B, $\alpha_{A/B}$, est définie comme étant égale au rapport des coefficients de perméabilité :

$$\alpha_{A/B} = \frac{Pe_A}{Pe_B}$$

Lorsque les coefficients de perméabilité sont déterminés à partir de gaz pur, la sélectivité est considérée comme idéale. Ce coefficient est généralement différent si les perméabilités sont mesurées à partir de mélange gazeux.

2.3 Rappel sur les propriétés de perméation gazeuse des polyimides⁴⁻⁷

Généralement, un polymère peut être considéré comme un agencement plus ou moins ordonné et plus ou moins compact de chaînes macromoléculaires. Il existe donc entre ces chaînes des vides ou « volumes libres » dont la répartition et la taille varient en fonction d'un certain nombre de facteurs (structure du polymère, mise en œuvre, ...). Ces volumes libres jouent le rôle de sites d'accueil pour les molécules dissoutes soumises au transport.

Pour les polymères vitreux (cas des polyimides en général), les mouvements de chaînes sont de faible amplitude et ils requièrent une énergie plus élevée que pour les polymères à l'état caoutchoutique. Pourtant, l'énergie d'activation de la diffusion est peu modifiée au passage de la température de transition vitreuse pour les gaz simples. Ainsi pour les polymères à l'état vitreux, cette observation conduit à la conclusion que les molécules de gaz circulent dans les volumes libres préexistants non relaxés selon un processus qui nécessite une énergie peu importante. Ce mécanisme de transport est également appuyé par le modèle décrivant la solubilité des gaz dans les polymères vitreux, c'est-à-dire, le double mode de sorption⁸. Ainsi, tout facteur susceptible d'avoir

une influence sur la taille et la répartition de ces volumes libres non relaxés aura une influence sur les propriétés de transport. Ces paramètres peuvent être soit reliés à la composition du matériau, soit à son procédé de mise en œuvre ou encore à l'environnement dans lequel il se trouve.

Le potentiel des membranes polyimides pour la séparation des mélanges gazeux a été découvert dans les années 70. En effet, de manière générale, plus un polymère est perméable, moins il est sélectif. Or, un certain nombre de polyimides font exception à la règle. Une limite a été décrite par Robeson⁹ en 1991 et correspond à un maximum théorique des mesures de sélectivité en fonction des perméabilités pour des couples de gaz. Cette limite est donnée par la relation :

$$Pe_i = k\alpha_{ij}^n$$

avec : i et j : deux gaz

Pe_i : le coefficient de perméabilité du gaz i

α_{ij} : la sélectivité de i par rapport à j

k et n : deux constantes pour le couple de gaz i et j.

Les valeurs de k et n pour les couples de gaz qui nous intéressent sont données dans le tableau 1.

| | k (barrers) | n |
|--------------------------------|-------------|---------|
| He/N ₂ | 12500 | -1,0242 |
| He/O ₂ | 4600 | -1,295 |
| O ₂ /N ₂ | 389224 | -5,800 |

Tableau 1 : Valeurs de k et n pour les couples de gaz étudiés

Généralement, les mesures de perméabilité sont reportées sur un graphique représentant l'évolution de la sélectivité entre deux gaz en fonction du coefficient de perméabilité du gaz le plus perméable. Sur ce type de graphique, la limite de Robeson peut être représentée. Dans le même temps, il a été délimité une zone sur ce type de graphique qui définit les matériaux susceptibles de présenter un intérêt économique¹⁰ (figure 2).

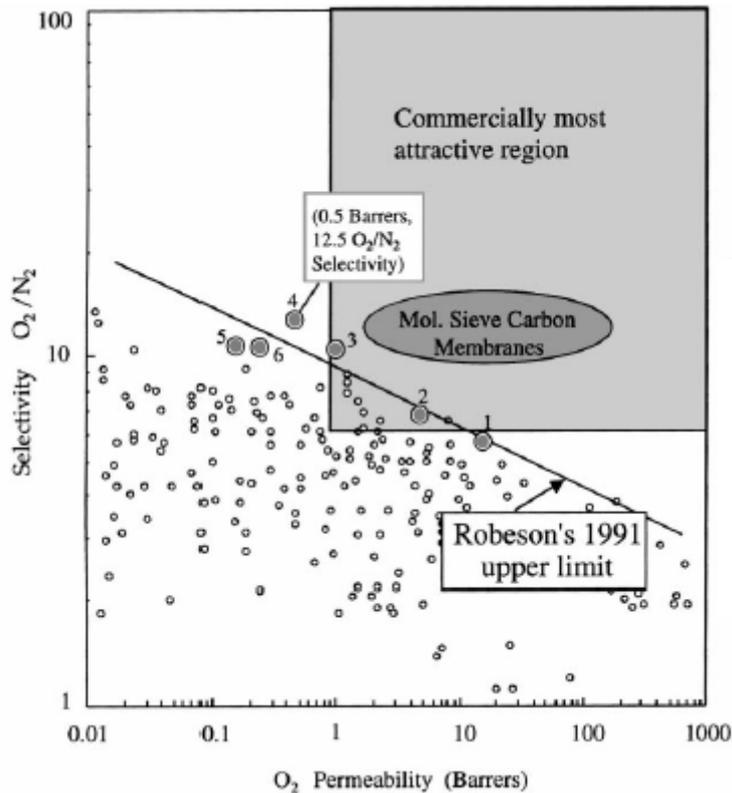


Figure 2 : Graphique représentant la limite de Robeson et la zone économiquement viable pour la séparation des gaz O_2/N_2 ¹⁰

Les études portant sur les relations structure/propriétés de transport gazeux des polyimides ont permis de définir les paramètres physico-chimiques qui influent sur la perméabilité et la sélectivité⁴ :

- ✓ la rigidité de la chaîne macromoléculaire,
- ✓ l'espace interchaînes dont dépendent la fraction de volume libre (FFV) et la distribution de ces volumes libres,
- ✓ la formation de complexes par transfert de charges (CTC) qui induit la diminution de l'espace interchaînes,
- ✓ les interactions polymère/perméat qui interviennent dans le phénomène de solubilité.

Ces différents paramètres physico-chimiques peuvent être influencés par la composition chimique des polymères. Ainsi, la structure des composants (diamine et dianhydride) du polyimide joue un grand rôle par leur isomérisation, leur rigidité, leur conformation ou encore la présence de substituants encombrants. Pour illustrer l'influence de ces paramètres, nous allons présenter quelques études portant sur le 6-FDA/ODA-4,4'. Dans ces études, les auteurs tentent d'expliquer l'influence de la structure chimique sur les phénomènes de perméation.

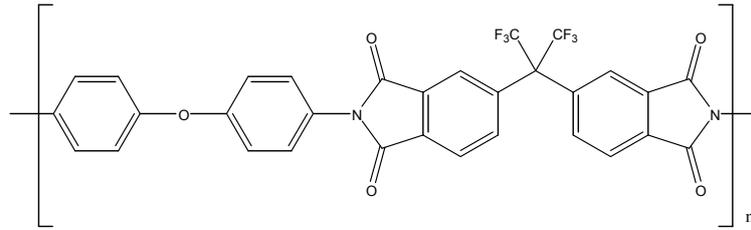


Figure 3 : Structure du 6-FDA/ODA-4,4'

2.3.1 Cas de l'isomérisie de l'ODA

Pour illustrer les changements dus à la structure des chaînes macromoléculaires, nous pouvons utiliser les études faites sur l'isomérisie de l'ODA^{11, 12}. Ainsi, il a été montré que la modification de l'enchaînement (para, méta) des cycles aromatiques changeait les propriétés de perméation. La perméabilité devient plus faible et la sélectivité augmente lorsque l'enchaînement varie de para-para à méta-méta (tableau 2).

| Polymère | P_{eCO_2} (barrer) | α CO_2/CH_4 | P_{eO_2} (barrer) | α O_2/N_2 | FFV |
|----------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|--------|
| 6-FDA/ODA-3,3' | 2,1 | 64 | 0,68 | 6,8 | 0,1470 |
| 6-FDA/ODA-4,4' | 22 | 41 | 5,05 | 5,4 | 0,1703 |

Tableau 2 : Comparaison des propriétés de 2 polyimides à base d'ODA-3,3' et d'ODA-4,4' ; $P_{amont}=6.8 atm, T=35^\circ C^{11}$

Ces différences sont attribuées aux variations de la fraction de volume libre qui est plus importante dans le cas de l'ODA-4,4' du fait de l'enchaînement para qui permet une rotation des cycles aromatiques, considéré comme difficile dans le cas de l'isomère méta (figure 4). Les mouvements de la chaîne étant entravés, cela conduit à une diminution du volume libre et à une meilleure compacité entre les chaînes.

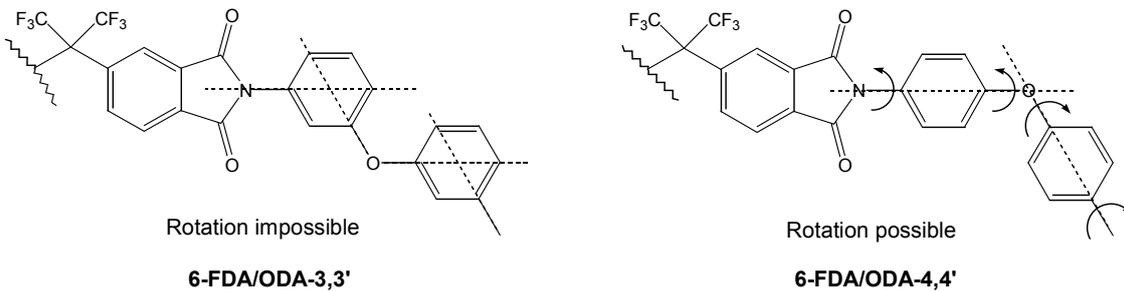


Figure 4 : Structure des polyimides 6-FDA/ODA-3,3' et 6-FDA/ODA-4,4'

Des changements de même nature ont été observés entre les isomères ODA-4,4' et ODA-3,4' par Tanaka et al.¹³. Ces auteurs expliquent également ces changements par une meilleure compacité des chaînes due aux aspects conformationnels.

2.3.2 Cas du 6-FDA

Le 6-FDA illustre plusieurs effets dus à la structure chimique. Le tableau 3 montre les résultats de perméabilité pour différents polyimides préparés à partir d'ODA-4,4' et de différents dianhydrides.

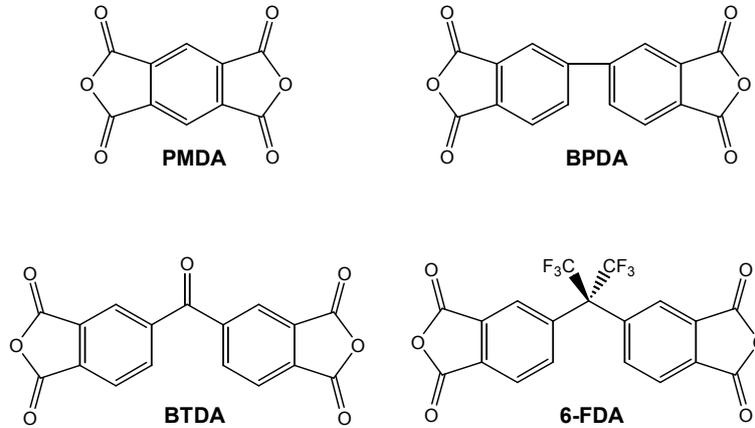


Figure 5 : Structure des dianhydrides étudiés

Nous pouvons observer que le polyimide 6-FDA/ODA-4,4' présente de très bonnes propriétés par rapport aux autres polyimides. En effet la perméabilité est importante pour des valeurs de sélectivité qui restent assez élevées. Plusieurs explications sont avancées dans la littérature.

| Polymère | P_{eCO_2} (barrer) | α CO_2/CH_4 | P_{eO_2} (barrer) | α O_2/N_2 | FFV |
|----------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|-------|
| PMDA/ODA-4,4' | 3,55 | 38 | 0,825 | 5,7 | 0,129 |
| BPDA/ODA-4,4' | 0,642 | 65 | / | / | 0,121 |
| BTDA/ODA-4,4' | 0,625 | 57 | 0,191 | 8,1 | 0,124 |
| 6-FDA/ODA-4,4' | 16,7 | 49 | 3,88 | 5,3 | 0,165 |

Tableau 3 : Perméabilité, sélectivités, densité et fraction de volume libre de polyimides synthétisés à partir de différents dianhydrides et d'ODA-4,4'.

$$P_{amont} = 10 \text{ atm}; T = 35^\circ C^{13}$$

Les groupements trifluorométhylènes ont plusieurs effets qui influencent la compacité des chaînes. Tout d'abord, ils présentent un encombrement stérique qui est accompagné d'un effet électroattracteur des groupements CF_3 qui empêche la formation de complexe par transfert de charges. Celle-ci est également diminuée par l'absence de phénomène de conjugaison des électrons π des cycles aromatique vers le pont $-C(CF_3)_2-$. Ces différents effets conduisent à la diminution des interactions intermoléculaires entre les chaînes et donc à une faible compacité des chaînes qui induit une augmentation du volume libre^{12, 14, 15}.

Cependant la perméabilité augmente avec la fraction de volume libre, mais la sélectivité reste élevée. La conservation de la sélectivité est attribuée au fait que le groupement $-C(CF_3)_2-$ est une « rotule » peu mobile, qui entrave le mouvement des chaînes⁵.

2.3.3 Effet des substituants présents sur la diamine

Plusieurs études menées par Langsam⁶ et Tanaka¹³ ont montré que la présence de substituants sur les cycles aromatiques des diamines constituant le polyimide avait une influence sur les propriétés de perméation gazeuse. Ils ont observé que les coefficients de perméabilité augmentent en présence de ces substituants. Langsam a étudié les variations en fonction des groupements présents et de leur encombrement stérique avec une diamine de type MDA (figure 6). Les substituants sont des méthyles, des éthyles, des isopropyles ou des tertiobutyles.

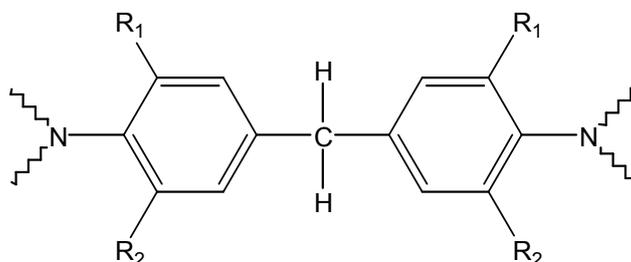


Figure 6 : Structures étudiées par Langsam⁶

Cet auteur observe ainsi que les perméabilités augmentent en fonction de l'encombrement stérique alors que parallèlement les sélectivités diminuent (tableau 4).

| R ₁ | R ₂ | Pe-O ₂ (barrer) | Pe-N ₂ (barrer) | α O ₂ /N ₂ |
|----------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|--|
| H | H | 2,8 | 0,49 | 5,71 |
| H | iPr | 8,2 | 1,39 | 5,90 |
| H | tBu | 19 | 4,04 | 4,70 |
| Me | Me | 11 | 2,63 | 4,18 |
| Et | Et | 18,4 | 4,38 | 4,20 |

Tableau 4 : Valeurs des coefficients de perméabilité à O₂ et N₂ des polyimides étudiés par Langsam⁶

Ces résultats ont été expliqués par l'augmentation du volume libre due à la présence de ces substituants qui diminuent la compacité des chaînes par leur encombrement stérique.

2.3.4 Influence des conditions de mise en œuvre

Les polyimides sont des polymères généralement amorphes, dont la morphologie sous forme de film va dépendre des conditions de mise en œuvre. Ceci veut dire que le mode de préparation des membranes est un critère important à prendre en compte lors de l'étude de leurs propriétés de perméabilité⁸. Etant donné que la préparation des films de polyimides se fait par coulée d'une solution sous sa forme intermédiaire polyamide-acide ou sous sa forme polyimide si celui-ci est soluble. Le choix du solvant et celui des conditions d'évaporation de ce dernier seront nécessairement des paramètres à prendre en compte pour discuter des propriétés de transport des molécules de gaz dans la membrane. Ce constat a été fait au laboratoire dans le cadre des travaux de thèse de E. Pinel¹⁶. La présence de solvant résiduel au sein de la membrane polymère peut aussi avoir une influence considérable sur les propriétés de transport^{17, 18}. Ce solvant résiduel peut diminuer la perméabilité de la membrane polymère si les molécules de solvant occupent les volumes libres, ou, augmenter la perméabilité si les molécules de solvant plastifient cette membrane. Les explications avancées impliquent le volume molaire du solvant. En effet, si ce volume est important, les chutes de propriétés seront fortes. Dans notre cas, le solvant utilisé est la NMP. Il a été montré que la présence de NMP résiduelle avait pour effet de diminuer les coefficients de perméabilité et provoquait une baisse de la sélectivité. Il est donc important de s'assurer de l'élimination du solvant lors du cycle de séchage du film. En conséquence, nous avons choisi un cycle thermique dont la température finale est de 280°C.

2.4 Propriété de perméation des matériaux hybrides polyimide/silice

Il existe peu d'études sur les propriétés de perméabilité gazeuse des matériaux polyimide/silice synthétisés par voie Sol-Gel. Comme la perméabilité d'un matériau dépend de la structuration des chaînes, l'introduction d'une phase inorganique dans le milieu va changer cette organisation et ainsi modifier les propriétés de diffusion des molécules gazeuses¹⁹. La silice dense est un matériau totalement imperméable. Son influence ne va donc pas provenir de ces propriétés intrinsèques, mais des modifications de la morphologie qu'elle va induire. Pour obtenir un effet positif sur les propriétés de perméabilité, les particules devront être de taille nanométrique. Un autre paramètre qui doit jouer un rôle important est la présence ou non d'interactions entre le polymère et la silice. Celles-ci vont modifier les volumes libres et l'organisation des chaînes macromoléculaire au voisinage de la silice et ainsi avoir une influence sur la perméation.

Parmi les quelques études menées sur le sujet, les travaux de Joly et al.^{19, 20} ont montré que la présence de silice dans une matrice polyimide sans interaction forte entre les deux phases modifiait les propriétés de perméabilité du matériau. Cette étude concernait un matériau impliquant le polymère PMDA/ODA.

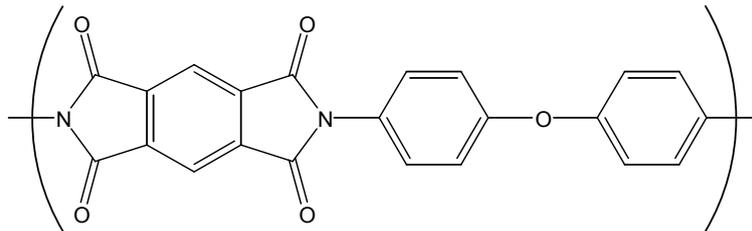


Figure 7 / Structure étudiée par Joly et al.^{19, 20}

Ce polymère sans silice présente une compacité des chaînes assez forte et donc une fraction de volume libre relativement faible. Ceci conduit à des propriétés de perméabilité assez médiocres. Lorsque la quantité de silice et la surface de contact polymère/silice augmentent, les auteurs observent une augmentation de la perméabilité avec une sélectivité qui varie peu (figure 8). Ce résultat est expliqué par une augmentation de la perméabilité à l'interface silice/polyimide. Cependant, il n'y a pas que la présence de silice qui joue un rôle sur les propriétés de ces matériaux. En effet, Le polyimide utilisé est très difficile à obtenir sous la forme complètement cyclisée et il a été montré que la présence de silice n'améliore pas le processus de cyclisation. Le fait qu'un certain nombre de motifs ne soit pas cyclisé, diminue la rigidité des chaînes macromoléculaires et donc influence les propriétés de la matrice.

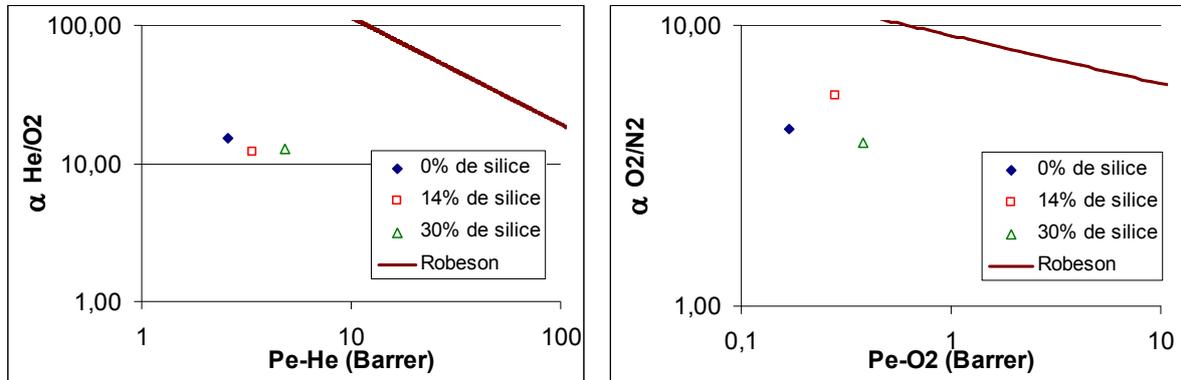


Figure 8 : Exemple de courbes sélectivité en fonction de la perméabilité pour deux couples de gaz (He/O₂ et O₂/N₂) obtenue par Joly et al.²⁰

L'influence des interactions entre le polyimide et la silice a également été étudiée par Cornélius et Marand^{21, 22}. Comme mentionné dans le chapitre 1, ces auteurs ont synthétisé des matériaux présentant liaisons covalentes entre silice et le polyimide.

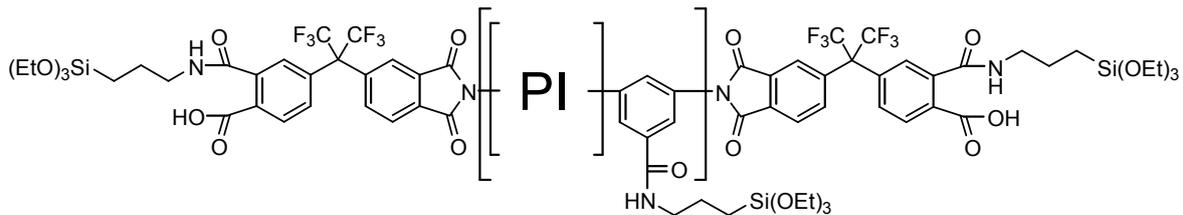


Figure 9 : Structure du polyimide étudié par Cornélius et Marand^{21, 22}

Ils ont étudié plusieurs cas de figure en faisant varier les sites de formation de liaisons avec la silice. Dans un cas, les sites réactifs sont disposés comme l'illustre la figure 9, et dans l'autre cas, les fonctions réactives ne sont présentes qu'en bout de chaîne.

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 10. Le composé nommé XL est le polymère possédant des motifs alcoxysilanes et réticulé. Tandis que le polymère « pure » n'a pas de fonction alcoxysilane et n'est donc pas réticulé. Les chiffres donnés pour nommer les composés correspondent au pourcentage en masse d'alcoxysilane (TEOS ou TMOS) introduit par rapport au polyimide.

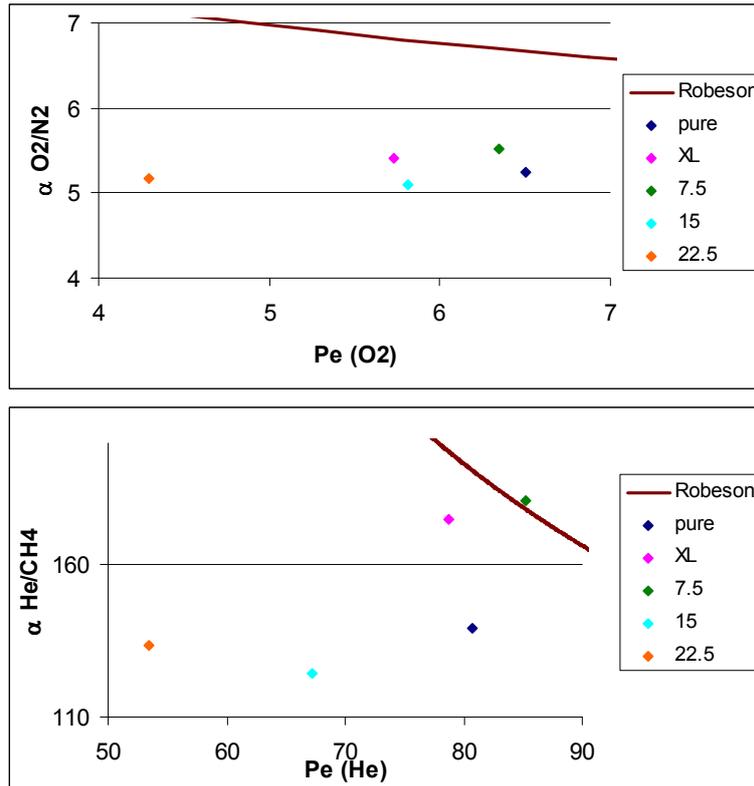


Figure 10 : Sélectivité en fonction de la perméabilité pour deux couples de gaz (O_2/N_2 et He/CH_4) obtenue par Cornélius et Marand^{21, 22}

De manière générale, ils observent une diminution des perméabilités lorsque le polymère est réticulé. Cette diminution est attribuée à la réduction de la mobilité des chaînes. Cette évolution de la perméabilité est accompagnée par une augmentation de la sélectivité dans ce cas. L'introduction de silice conduit également à une diminution de la perméabilité du fait de l'effet barrière de la phase inorganique. De plus la réticulation du polyimide avec la silice conduit au même effet. La sélectivité semble améliorer pour de faible taux de silice.

Dans une étude menée par Hibshman²³⁻²⁵ en collaboration avec Cornélius et Marand, ces mêmes matériaux ont subi un recuit à 400°C pendant 30 minutes. Les composites présentent alors une augmentation de la perméabilité et une diminution de la sélectivité. Dans le même temps, Hibshman a observé une augmentation de la réticulation du matériau, ce qui est en désaccord avec l'interprétation présentée précédemment par ces auteurs. Les auteurs expliquent ces changements de propriétés par une augmentation du volume libre dans la matrice due au dégagement de produits lors du recuit. Ces produits sont attribués à la dégradation du polymère et à la condensation des silanols libres à la surface des particules inorganiques.

2.5 Prédiction des propriétés de perméation d'un composite

Il existe plusieurs relations permettant de prédire les valeurs de perméabilité d'une membrane composite. Ces équations diffèrent selon les hypothèses portant sur la morphologie et la composition des matériaux. Ainsi, il existe une relation pour un mélange de deux polymères non miscibles pour lequel la perméabilité dépend de la fraction volumique et du coefficient de perméabilité des deux polymères. Pour d'autres systèmes tels que des composites à renforts lamellaires dispersées (ex : dispersion d'argile dans une membrane polymère), d'autres relations ont été proposées pour prédire leurs propriétés. Ces modèles tiennent compte notamment d'un indice de tortuosité représentant le chemin suivi par les molécules de gaz entre les charges²⁶.

La perméabilité de membranes composites est classiquement prédite par la relation de Maxwell^{27, 28}. Cette relation est applicable pour de faible taux de charges dispersées. En effet, la relation de Maxwell repose sur l'hypothèse suivante : le flux de gaz contourne des particules sans perturbation. Elle est donnée par l'équation :

$$Pe_{\text{composite}} = Pe_m \left(\frac{n \cdot Pe_{Si} + (1 - n) \cdot Pe_m + (1 - n) \cdot (Pe_{Si} - Pe_m) \cdot V_{Si}}{n \cdot Pe_{Si} + (1 - n) \cdot Pe_m - n \cdot (Pe_{Si} - Pe_m) \cdot V_{Si}} \right)$$

Avec :

- $Pe_{\text{composite}}$ = Perméabilité du composite
- Pe_m = Perméabilité de la matrice pure
- Pe_{Si} = Perméabilité de la charge
- V_{Si} = Fraction volumique de la charge
- n = Facteur de forme de la charge

Dans le cas de particules sphériques, le facteur de forme n est égal à 1/3. La relation de Maxwell devient alors :

$$Pe_{\text{composite}} = Pe_m \left(\frac{Pe_{Si} + 2 \cdot Pe_m - 2 \cdot V_{Si} \cdot (Pe_m - Pe_{Si})}{Pe_{Si} + 2 \cdot Pe_m + 2 \cdot V_{Si} \cdot (Pe_m - Pe_{Si})} \right)$$

La relation se simplifie en considérant que le coefficient de perméabilité de la charge est nul, ce qui est le cas pour la silice non poreuse :

$$Pe_{\text{composite}} = Pe_m \left(\frac{1 - V_{Si}}{1 + V_{Si}} \right)$$

Cornélius et Marand²² ont utilisé la relation de Maxwell pour prédire les valeurs des coefficients de perméabilité de leurs composites. Toutes les valeurs prédites sont supérieures aux valeurs observées. Cornélius et Marand expliquent cela par le fait que la relation de Maxwell ne prend pas en compte l'existence d'interactions entre la silice et le polyimide, expliquant ainsi la supériorité des valeurs théoriques. En effet, les interactions diminuent la mobilité des chaînes polymères et donc conduisent à une baisse de la perméabilité par rapport à celle prédite.

3 Propriétés de perméation des matériaux hybrides de l'étude

Les détails concernant la méthode expérimentale utilisée pour déterminer les coefficients de perméabilité et de sélectivité des membranes sont présentés en partie expérimentale.

Les résultats qui vont être présentés ne concernent qu'une partie des films hybrides que nous avons préparés. En effet, certaines membranes n'ont pu être analysées au perméamètre en raison de défauts macroscopiques qui rendent la membrane non sélective. Pour cette raison, seules des tendances générales issues des analyses des résultats obtenus seront présentées. Nous avons notamment peu de résultats pour des membranes avec de fort taux de silice.

Les résultats pour les différents films testés sont présentés dans le tableau 6. Dans ce tableau, nous pouvons observer que les mesures pour le 6-FDA/ODA-4,4' sont proches des valeurs reportées par Hirayama et al.²⁹. Les autres travaux publiés^{13, 14} reportent des coefficients de perméabilité supérieurs mais des sélectivités inférieures. Ces écarts de mesures peuvent s'expliquer par des conditions opératoires différentes (notamment lors de la mise en œuvre des membranes).

| Auteurs | P-O2 (barrer) | P-N2 (barrer) | S-O2/N2 | Références |
|-----------------|---------------|---------------|-----------|------------|
| Coleman et al. | 4,34 | 0,83 | 5,2 | 13 |
| Tanaka et al. | 3,88 | 0,733 | 5,3 | 14 |
| Hirayama et al. | 2,93 | 0,516 | 5,68 | 28 |
| Nos valeurs | 2,5 ± 0,2 | 0,41 ± 0,03 | 6,2 ± 0,9 | |

Tableau 5 : Coefficients de perméabilité du 6-FDA/ODA-4,4' synthétisé

| film | χ | Tx silice | densité | FFV | Perméabilité (Barrer) | | | | Sélectivité | | |
|-------|--------|-----------|---------|---------------|-----------------------|---------------|-------------|------------|-------------|-----------|--|
| | | | | | P-He | P-N2 | P-O2 | S He/N2 | S He/O2 | S O2/N2 | |
| 0 | 0 | 0 | 1,429 | 0,165 ± 0,002 | 31,0 ± 0,6 | 0,41 ± 0,03 | 2,5 ± 0,2 | 76 ± 7 | 12 ± 1 | 6,2 ± 0,9 | |
| 0b4 | 0 | 4 | 1,456 | | 32,0 ± 0,9 | 1,78 ± 0,03 | 3,3 ± 0,2 | 18,0 ± 0,8 | 9,7 ± 0,9 | 1,9 ± 0,2 | |
| 5b4 | 5 | 3,3 | 1,451 | | 19 ± 1 | 0,23 ± 0,04 | 1,3 ± 0,4 | 83 ± 19 | 14 ± 5 | 6 ± 1 | |
| 5b4 | 5 | 3,5 | 1,452 | | 26,0 ± 0,5 | 0,32 ± 0,02 | 2,0 ± 0,2 | 82 ± 7 | 13 ± 2 | 6 ± 1 | |
| 10 | 10 | 0 | 1,425 | 0,166 ± 0,004 | 30,3 ± 0,5 | 0,42 ± 0,02 | 2,6 ± 0,2 | 72 ± 5 | 11,5 ± 0,9 | 6,2 ± 0,7 | |
| 10b2 | 10 | 1,5 | 1,434 | | 29,4 ± 0,4 | 0,42 ± 0,02 | 2,4 ± 0,2 | 71 ± 3 | 12,2 ± 0,8 | 5,8 ± 0,5 | |
| 10b3 | 10 | 3,3 | 1,451 | | 25,8 ± 0,5 | 0,313 ± 0,001 | 1,91 ± 0,07 | 82 ± 3 | 13,5 ± 0,8 | 6,1 ± 0,3 | |
| 10b10 | 10 | 10 | 1,483 | | 22,2 ± 0,5 | 0,25 ± 0,03 | 1,5 ± 0,2 | 90 ± 12 | 15 ± 2 | 6 ± 1 | |
| 15 | 15 | 0 | 1,431 | 0,161 ± 0,004 | 28,8 ± 0,4 | 0,52 ± 0,03 | 2,1 ± 0,2 | 56 ± 4 | 14 ± 2 | 4,1 ± 0,5 | |
| 15t | 15 | 2,3 | 1,444 | 0,157 ± 0,003 | 24,0 ± 0,4 | 0,26 ± 0,02 | 1,8 ± 0,2 | 94 ± 6 | 15 ± 2 | 6,9 ± 0,9 | |
| 15b4 | 15 | 4 | 1,46 | | 24,1 ± 0,4 | 0,252 ± 0,009 | 1,5 ± 0,2 | 96 ± 5 | 16 ± 2 | 6,0 ± 0,8 | |

Tableau 6 : Résultats de perméabilité et de sélectivité de nos différents films

La figure 11 présente les sélectivités mesurées en fonction des coefficients de perméabilité pour les polyimides sans silice et pour un exemple de polymère avec 15% de sites de greffage.

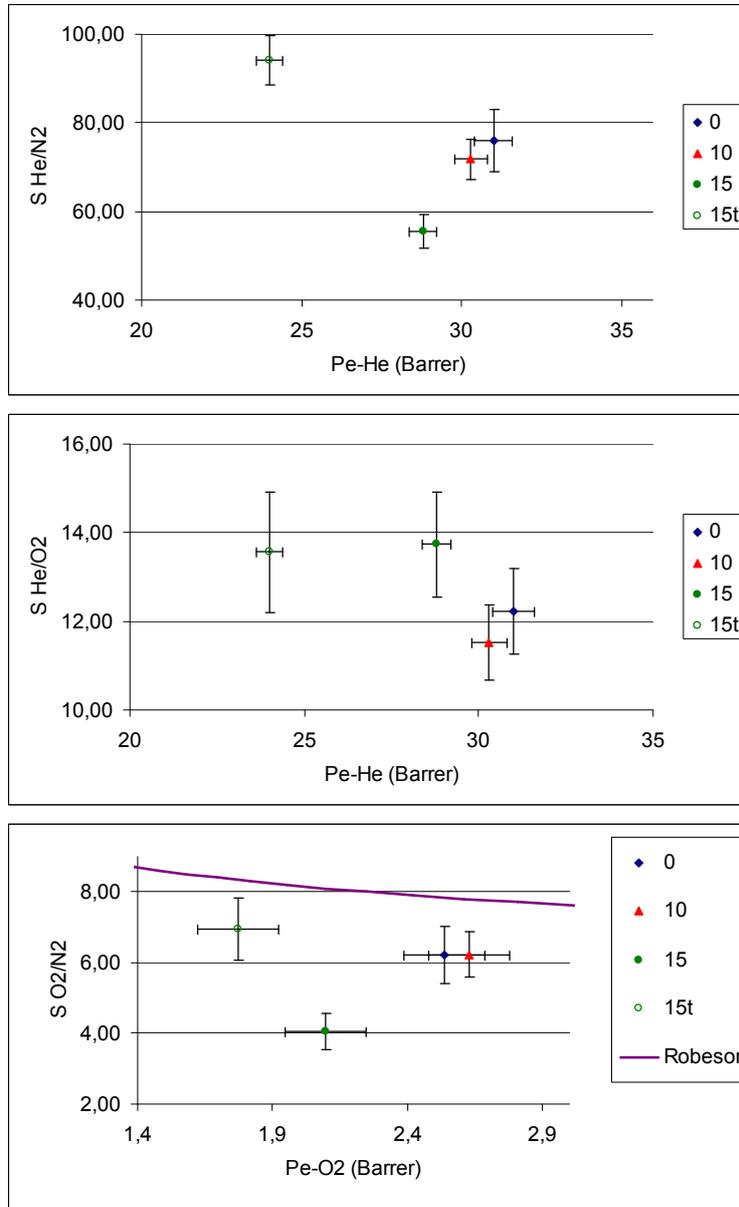


Figure 11 : Sélectivités en fonction des coefficients de perméabilités pour les différents polyimides sans silice.

Les différents polymères présentent des coefficients de perméabilité et de sélectivité qui diminuent avec le taux de diamine introduit. En accord avec les données bibliographiques, cette diminution peut être attribuée à l'enchaînement en méta des cycles aromatiques de la diamine que nous avons synthétisée qui diminuent le volume libre en augmentant la compacité des chaînes. Cette diminution du volume libre n'est pas confirmée de manière significative par nos calculs. En ce qui concerne le polymère modifié, nous observons une diminution de la perméabilité pour les différents gaz testés qui s'accompagne d'une augmentation de la sélectivité, à l'exception du couple He/O₂ où

ce coefficient reste identique au polymère non modifié. La diminution de perméabilité est probablement due à l'augmentation de la compacité des chaînes induite par la réticulation du polymère au niveau des fonctions alcoxy-silanes.

L'évolution des sélectivités en fonction des coefficients de perméabilité pour les différents composites est présentée figure 12.

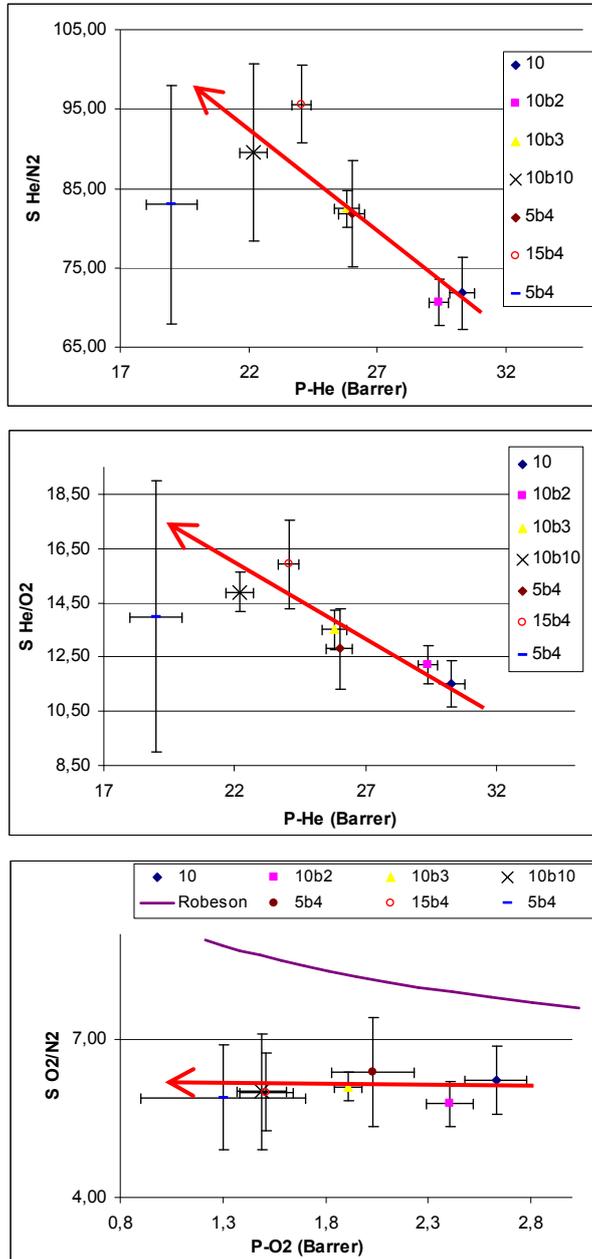


Figure 12 : Sélectivités en fonction des coefficients de perméabilités pour les différents composites

Les coefficients de perméabilité tendent à diminuer en fonction du taux de silice et les sélectivités à augmenter dans le même temps, sauf dans le cas O_2/N_2 , où la sélectivité est constante aux incertitudes de mesure près. Pour vérifier cela, nous avons représenté les deux coefficients en fonction du taux de silice (figure 13).

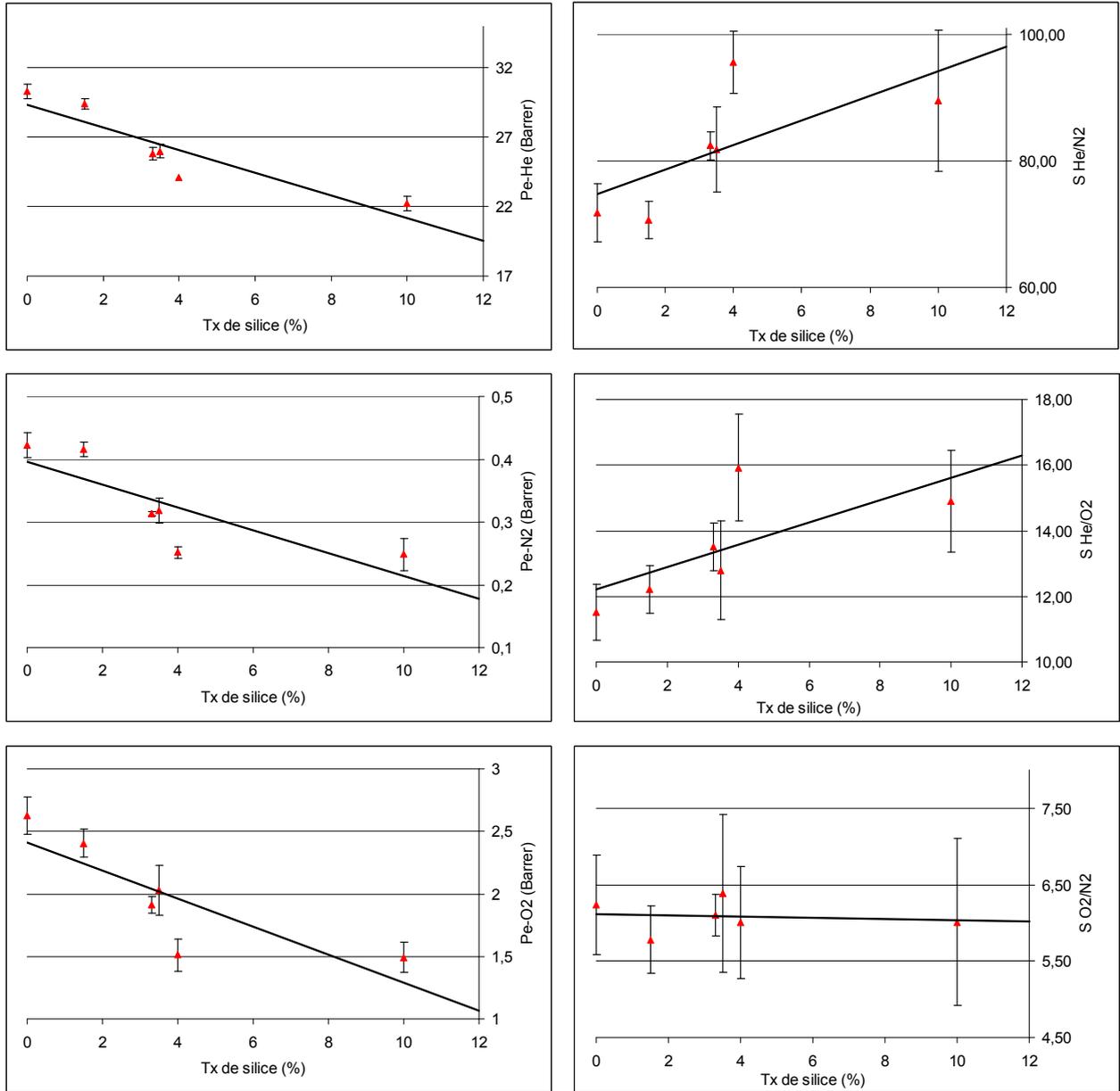


Figure 13 : Coefficients de perméabilité et sélectivité en fonction du taux de silice des composites

Ces graphiques confirment l'effet barrière de la silice par la diminution de la perméabilité avec l'augmentation du taux de silice.

Pour observer l'effet du greffage et l'effet unique du taux de silice, nous avons tout d'abord comparé trois échantillons dont le taux de silice varie pour un même taux de greffage (10b2, 10b3 et 10b10). La figure 14 montre l'évolution du rapport $\frac{Pe_{composite}}{Pe_{matrice}}$

en fonction du diamètre de la molécule diffusée pour les trois composites étudiés. La référence est le polymère 10. Nous observons bien que de manière générale, la perméabilité diminue en fonction du taux de silice. Cependant les molécules ayant un fort

diamètre (O₂ et N₂) sont plus influencées que l'hélium. Ceci tend à démontrer qu'il n'y a pas d'interaction particulière entre un gaz et un constituant de la membrane.

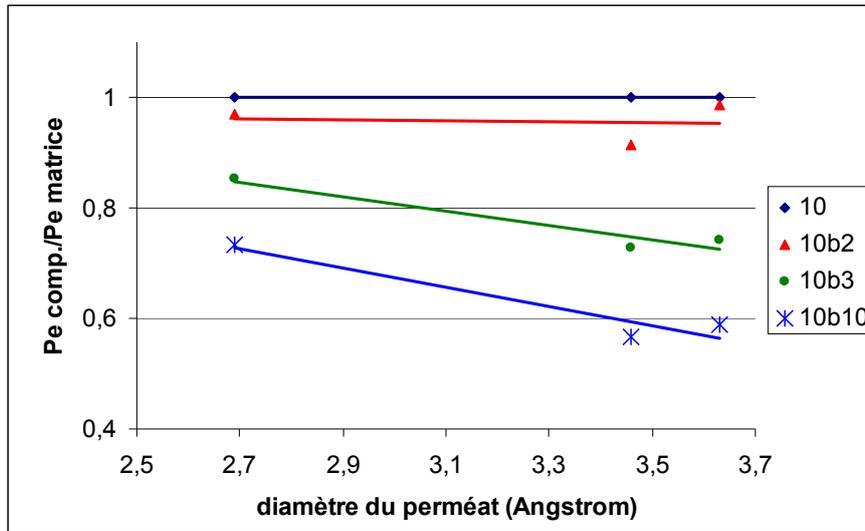


Figure 14 : Rapport $P_{e,composite}/P_{e,matrice}$ en fonction du diamètre de la molécule perméante pour des composites dont seul le taux de charge évolue

La figure 15 représente l'évolution du rapport $\frac{S_{composite}}{S_{matrice}}$ pour les ces trois composites.

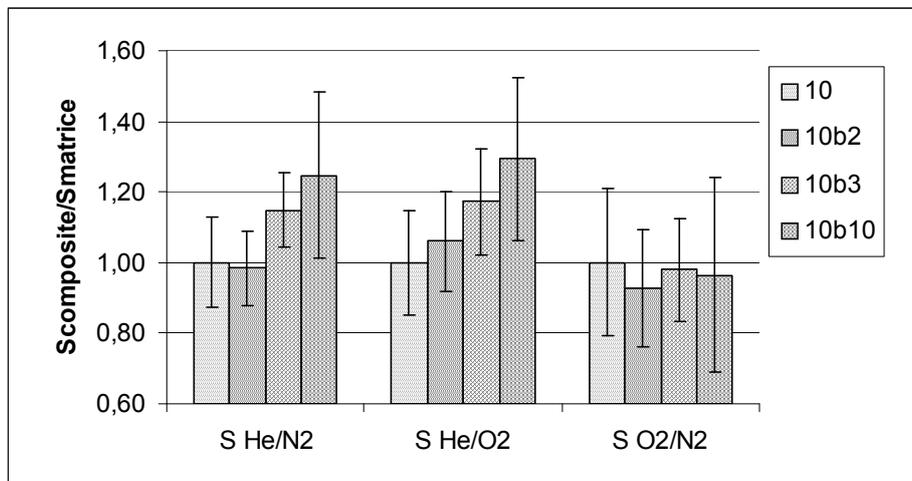


Figure 15 : Rapport $S_{composite}/S_{matrice}$ pour des composites dont seul le taux de silice évolue

Nous retrouvons que les sélectivités augmentent avec le taux de silice pour les deux couples He/N₂ et He/O₂, tandis qu'elle a tendance à rester constante pour le couple O₂/N₂.

La figure 16 montre la comparaison entre trois échantillons dont le taux de greffage varie pour un même taux de silice (5b4, 10b3 et 15b4). La référence prise est le 6-FDA/ODA-4,4'.

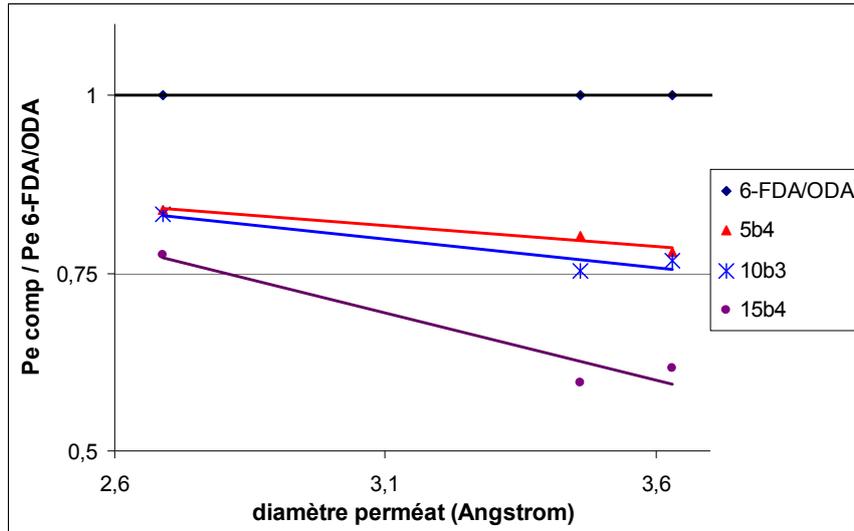


Figure 16 : Rapport $Pe_{composite}/Pe_{matrice}$ en fonction du diamètre de la molécule perméante pour des composites dont seul le taux de greffage évolue

Pour l'hélium, l'influence est assez faible, même si la perméabilité diminue légèrement. Pour les molécules plus encombrantes, la diminution du coefficient de perméabilité est plus marquée. Cela doit conduire à des augmentations de sélectivité entre les molécules de petites tailles et celles de diamètre plus élevé. L'augmentation des sites de greffage diminue la compacité des chaînes macromoléculaires au voisinage de la phase inorganique du fait des ponts covalents entre la silice et le polyimide, mais également au sein de la matrice, où il existe des chaînes polymères réticulées.

La figure 17 montre l'évolution du rapport $\frac{S_{composite}}{S_{matrice}}$ en fonction du taux de greffage entre la silice et le polyimide dans les matériaux composites

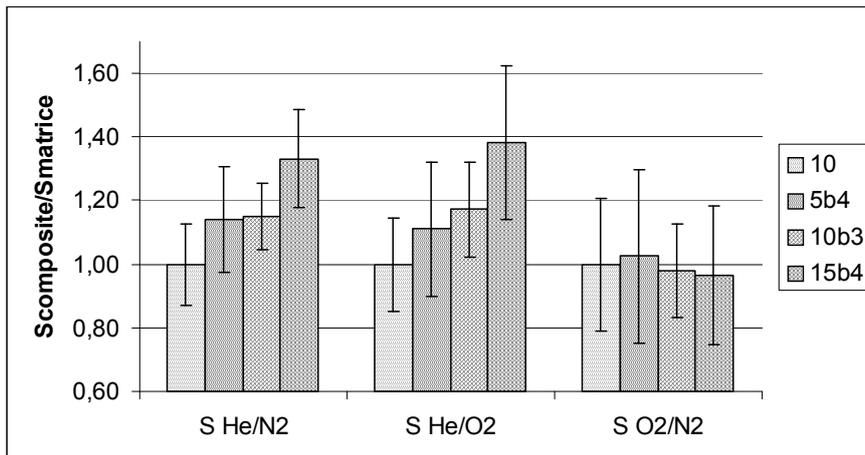


Figure 17 : Rapport $S_{composite}/S_{matrice}$ pour des composites dont seul le taux de greffage évolue

Nous observons que la sélectivité augmente avec le taux de greffage pour les couples de gaz He/N₂ et He/O₂ et reste constant pour O₂/N₂. Ceci est dû au fait que comme nous l'avons vu, les changements de rigidité des chaînes polymère affectent plus la perméabilité des molécules de grandes dimensions.

Sur ces différents graphiques, nous n'avons pas représenté le cas 0b4, car celui-ci se trouve dans un domaine de valeurs trop différent. En effet, le 0b4 a une forte perméabilité accompagnée d'une très faible sélectivité. Ceci est probablement dû au manque de cohésion entre les deux phases, organique et inorganique qui induit de la porosité à la surface des particules de silice laissant diffuser les gaz sans grande sélectivité.

Rappelons la relation permettant la prédiction de la perméabilité des composites, la relation de Maxwell :

$$Pe_{\text{composite}} = Pe_m \cdot \left(\frac{1 - V_{Si}}{1 + V_{Si}} \right)$$

Cette formule simplifiée a pour hypothèse le fait que la perméabilité de la silice est négligeable et que le flux de gaz se déplace dans la membrane en contournant des particules sphériques sans perturbation notamment due à des particules voisines. Ce modèle considère également que la sélectivité n'évolue pas en fonction du taux de silice.

Nous avons donc comparé les valeurs de perméabilités prédites par cette relation avec les valeurs expérimentales (tableau 7), en prenant comme valeur de perméabilité de la matrice soit celle du polymère non fonctionnalisé, soit celle du polymère fonctionnalisé. Ce dernier présentant une réticulation des chaînes, sa valeur devrait donner une estimation des interactions dans l'équation.

| film | χ | Tx vol Silice | Expérimental | | | Relation de Maxwell (sans interactions) | | | Relation de Maxwell (avec interactions) | | |
|-------|--------|------------------|--------------|-------|------|--|-------|------|--|-------|------|
| | | | P-He | P-N2 | P-O2 | P-He | P-N2 | P-O2 | P-He | P-N2 | P-O2 |
| 0b4 | 0 | 2,8 | 32,0 | 1,78 | 3,3 | 29,3 | 0,39 | 2,4 | 22,7 | 0,25 | 1,7 |
| 5b4 | 5 | 2,5 | 26,0 | 0,32 | 2,0 | 29,5 | 0,39 | 2,4 | 22,8 | 0,25 | 1,7 |
| 10b2 | 10 | 1,5 | 29,4 | 0,42 | 2,4 | 30,1 | 0,40 | 2,4 | 23,3 | 0,25 | 1,7 |
| 10b3 | 10 | 2,2 | 25,8 | 0,313 | 1,91 | 29,7 | 0,392 | 2,39 | 23,0 | 0,249 | 1,72 |
| 10b10 | 10 | 7,5 | 22,2 | 0,25 | 1,5 | 26,7 | 0,35 | 2,2 | 20,7 | 0,22 | 1,5 |
| 15b4 | 15 | 2,6 | 24,1 | 0,252 | 1,5 | 29,4 | 0,389 | 2,4 | 22,8 | 0,247 | 1,7 |

Tableau 7 : Perméabilités expérimentales et théorique de nos composites

Dans le cas des membranes de matériaux hybrides greffés, il apparaît que la valeur expérimentale est comprise entre les deux valeurs théoriques comme le montre également la figure 18 (les cas non greffés ne sont pas représentés sur ces graphiques).

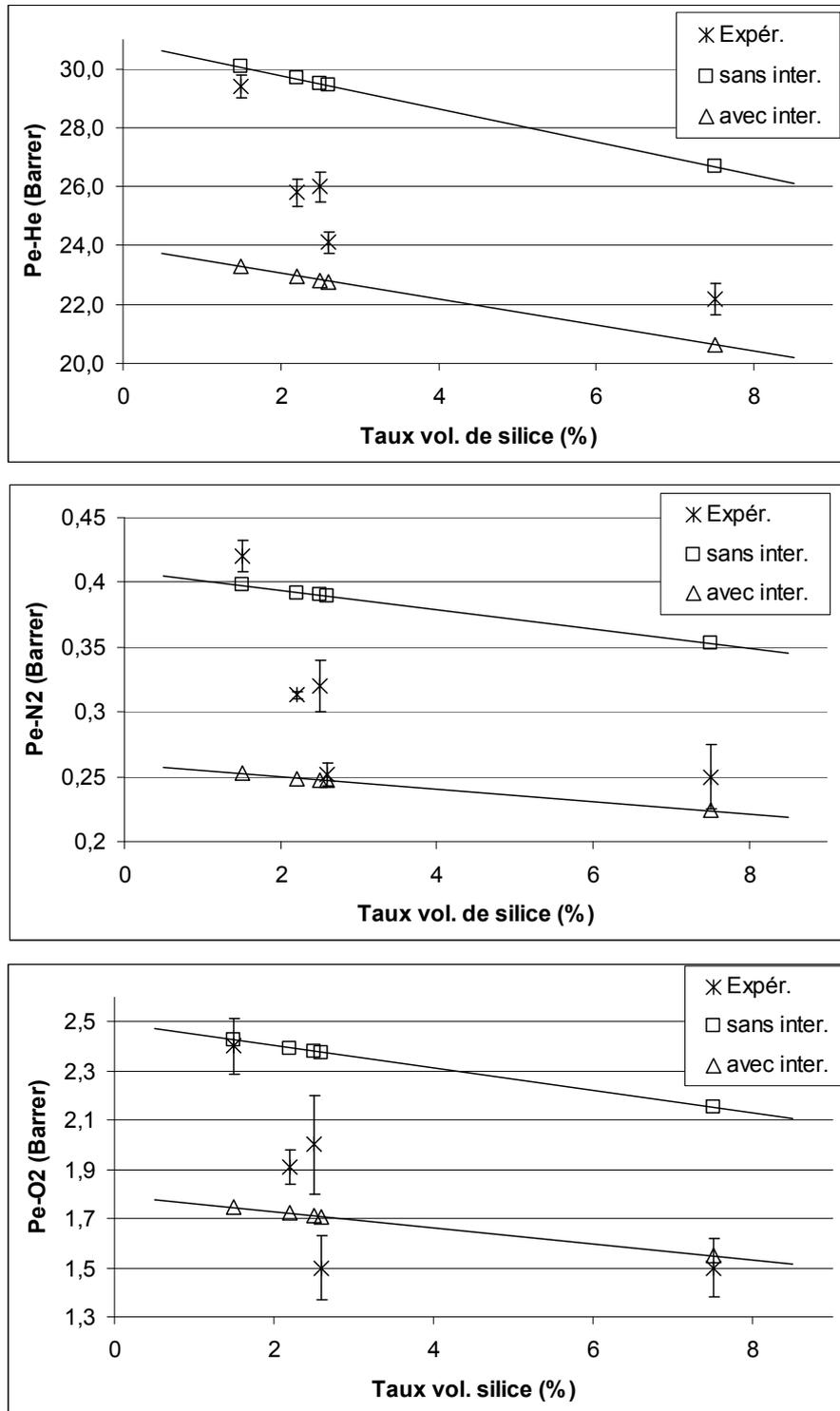


Figure 18 : Coefficients de perméabilité expérimentales et théoriques en fonction des taux de silice volumiques

Nous observons cependant que plus le taux de silice est important, plus le modèle avec le polymère modifié est proche des valeurs expérimentales.

Les différences observées entre la réalité et les modèles peuvent être dues d'une part aux interactions matrice/charge qui ne sont pas bien représentées par l'utilisation des valeurs de perméabilité du polymère réticulé. D'autre part, elles peuvent être le résultat de la morphologie même de nos matériaux, où les particules sont sphériques, mais ont tendance à s'agréger. Cette présence d'agrégats n'est pas conforme aux hypothèses de départ de l'équation de Maxwell. Il est donc normal de trouver des différences de valeurs.

Dans le cas des matériaux non greffés, nous observons des résultats donnés par la relation de Maxwell inférieurs pour le matériau 0b4. Ceci confirme que les perméabilités observées sont élevées malgré la présence de la silice et son effet barrière, et l'existence de porosité induisant de forte perméabilité.

4 Conclusions

Nous avons étudié l'influence sur les propriétés de perméation gazeuse de l'introduction de silice au sein d'une membrane polyimide, avec ou sans liaison covalente entre les deux phases. Lorsque la silice est introduite sans lien covalent entre les deux phases, la perméabilité augmente en perdant beaucoup de sélectivité. Ceci traduit l'existence de volumes libres plus important dans ce matériau dus à une forte décohésion à l'interface entre la silice et le polymère. Les résultats concernant les matériaux greffés, montrent une diminution de la perméabilité ; ceci est expliqué par l'effet barrière de la silice. La création de liaisons covalentes entre la silice et le polyimide permet aux matériaux de garder de bonnes sélectivités du fait de la réticulation du polymère avec la phase inorganique qui induit une compacité des chaînes polymères notamment à l'interface avec la silice. L'étude n'a pas permis de définir l'influence de la morphologie des matériaux sur les propriétés de perméation par manque de mesure.

Nous avons tenté de prédire les perméabilités des composites en utilisant la relation de Maxwell. Celle-ci ne tenant pas compte des interactions existantes entre les deux phases, nous avons introduit ce paramètre en utilisant comme valeur de perméabilité de la matrice, celle du polymère fonctionnalisé. Ce dernier présente une réticulation des chaînes polymères diminuant ainsi la compacité de celle-ci, ce qui permet de mieux modéliser la matrice au sein du composite. Les résultats nous ont montré que lorsque les interactions entre silice et polyimide étaient fortes, l'utilisation de la perméabilité du polymère fonctionnalisé traduisait mieux la réalité des coefficients mesurés.

5 Références

- 1 - R. Avrillon, A. Deschamps, A. Driancourt, J. C. Miléo and E. Robert; *Les techniques de séparation de gaz par membranes*, **Revue de l'Institut Français du Pétrole** (1990) 45; 507-524.
- 2 - M. H. Klopffer and B. Flaconnèche; *Transport properties of gases in polymers : Bibliographic review*, **Oil and Gas Sci. and Tech.** (2001) 56; 223-244.
- 3 - B. Flaconnèche, J. Martin and M. H. Klopffer; *Transport properties of gases in polymers : experimental methods*, **Oil and Gas Sci. and Tech.** (2001) 56; 245-259.
- 4 - S. A. Stern; *Polymers for gas separations : the next decade*, **J. Memb. Sci.** (1994) 94; 1-65.
- 5 - W. J. Koros, G. K. Fleming, S. M. Jordan, T. H. Kim and H. H. Hoehn; *Polymeric membrane materials for solution-diffusion based permeation separations*, **Prog. Polym. Sci.** (1988) 13; 339-401.
- 6 - M. Langsam; *Polyimides for gas separation*, in Polyimides, Fundamentals and applications (1996) M. K. Ghosh and K. L. Mittal, New York, 697-741.
- 7 - F. Piroux, *Transport de petites molécules (eau, gaz) dans les polyimides naphthaléniques sulfonés - application à la pile à combustible H₂/O₂* (2002) Thèse de l'Université de Savoie, Chambéry.
- 8 - R. T. Chern, W. J. Koros, E. S. Sanders and R. Yui; "Second component" effects in sorption and permeation of gases in glassy polymers, **J. Memb. Sci.** (1983) 15; 157-169.
- 9 - L. M. Robeson; *Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes*, **J. Memb. Sci.** (1991) 62; 165-185.
- 10 - W. J. Koros and R. Mahajan; *Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation : which strategies?*, **J. Memb. Sci.** (2000) 175; 181-196.
- 11 - Y. Mi, S. A. Stern and S. Trohalaki; *Dependence of the gas permeability of some polyimide isomers on their intrasegmental mobility*, **J. Memb. Sci.** (1993) 77; 41-48.
- 12 - S. A. Stern, Y. Mi, H. Yamamoto and A. K. S. Clair; *Structure / permeability relationships of polyimide membranes. Applications to the separation of gas mixtures*, **J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.** (1989) 27; 1887-1909.
- 13 - K. Tanaka, H. Kita, M. Okano and K. Okamoto; *Permeability and permselectivity of gases in fluorinated polyimides*, **Polymer** (1992) 33; 585-592.
- 14 - M. R. Coleman and W. J. Koros; *Isomeric polyimide based on fluorinated dianhydrides and diamines for gas separation applications*, **J. Memb. Sci.** (1990) 50; 285-297.

- 15 - K. Tanaka, M. Okano, H. Kita, K.-I. Okamoto and S. Nishi; *Effect of trifluoromethyl side groups on gas permeability and permselectivity in polyimides*, **Polym. J.** (1994) 26; 1186-1189.
- 16 - E. Pinel, R. Mercier, J. G. Sanchez-Marcano, S. Neyertz, N. D. Alberola and C. Bas; *Influence du solvant de mise en oeuvre sur la microstructure et les propriétés perméométriques de membranes denses copolyimides*, **C. R. Chimie** (2003) 6; 493-499.
- 17 - C. Joly, *Films denses d'un polyimide fluoré : Relation entre la caractérisation en solution, les conditions d'élaboration et les propriétés en perméation gazeuse* (1997) Thèse de l'Université de Rouen, Rouen.
- 18 - C. Joly, D. Le Cerf, C. Chappey, D. Langevin and G. Muller; *Residual solvent effect on the permeation properties of fluorinated polyimide films*, **Sep. and Pur. Tech.** (1999) 16; 47-54.
- 19 - C. Joly, S. Goizet, J. C. Schrotter, J. Sanchez and M. Escoubes; *Sol-gel polyimide-silica composite membrane : gas transport properties*, **J. Memb. Sci.** (1997) 130; 63-74.
- 20 - C. Joly, M. Smahi, L. Porcar and R. D. Noble; *Polyimide-Silica composite materials : How does silica influence their microstructure and gas permeation properties?*, **Chem. Mater.** (1999) 11; 2331-2338.
- 21 - C. J. Cornelius, *Physical and Gas Permeation Properties of a Series of Novel Hybrid Inorganic-Organic Composites Based on a Synthesized Fluorinated Polyimide* (2000) Thèse du Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg.
- 22 - C. J. Cornelius and E. Marand; *Hybrid silica-polyimide composite membranes : gas transport properties*, **J. Memb. Sci.** (2002) 202; 97-118.
- 23 - C. L. Hibshman, *Polyimide-Organosilicate Hybrid Materials; Part I : Effects of Annealing on Gas Transport Properties; Part II : Effect of CO₂ Plasticization* (2002) Mémoire de Master of Science du Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg.
- 24 - C. Hibshman, C. J. Cornelius and E. Marand; *The gas separation effects of annealing polyimide-organosilicate hybrid membranes*, **J. Memb. Sci.** (2003) 211; 25-40.
- 25 - C. Hibshman, M. Mager and E. Marand; *Effects of feed pressure on fluorinated polyimide-organosilicate hybrid membranes*, **J. Memb. Sci.** (2004) 229; 73-80.
- 26 - R. K. Bharadwaj; *Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites*, **Macromolecules** (2001) 34; 9189-9192.
- 27 - R. H. B. Bouma, A. Checchetti, G. Chidichimo and E. Drioli; *Permeation through a heterogeneous membrane: the effect of the dispersed phase*, **Journal of Membrane Science** (1997) 128; 141-149.
- 28 - D. Q. Vu, W. J. Koros and S. J. Miller; *Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves: II. Modeling permeation behavior*, **J. Memb. Sci.** (2003) 211; 335-348.

29 - Y. Hirayama, T. Yoshinaga, Y. Kusuki, K. Ninomiya, T. Sakakibara and T. Tamari; *Relation of gas permeability with structure of aromatic polyimides I*, **J. Memb. Sci.** (1996) *111*; 169-182.

Conclusion Générale

Conclusion

L'objectif de cette thèse était d'étudier les propriétés d'un matériau hybride polyimide/silice et plus particulièrement la perméabilité gazeuse. Pour cela, différents matériaux polyimide/silice ont été préparés selon un procédé qui puisse diminuer l'incompatibilité entre les phases organique et inorganique. Nous avons choisi de créer des liens covalents entre la silice et le polymère donnant ainsi un matériau hybride de classe II.

Ce travail a débuté par la synthèse de trois nouvelles diamines contenant dans leur structure un groupement alcène. Pour cela nous avons utilisé deux voies de synthèse : la fixation directe d'un groupement allylique par une réaction de substitution nucléophile, ou une réaction de Claisen. Ces différentes réactions ont fait l'objet d'une optimisation des conditions opératoires.

Ces trois diamines ont été copolymérisées en présence de 6-FDA et d'ODA-4,4'. Nous avons ainsi synthétisé trois séries de polymères présentant des taux variables des trois diamines permettant l'introduction de motifs alcènes le long de la chaîne. Nous avons caractérisé les propriétés physico-chimiques de ces polymères par différentes méthodes. Ainsi, nous avons montré l'évolution des températures caractéristiques de ces polyimides en fonction de la structure chimique de la diamine introduite. Ainsi, en ce qui concerne la diamine B, nous n'observons pas de changements significatifs pour la relaxation β quel que soit le polymère considéré. Par contre, la température de transition vitreuse diminue en fonction du taux de diamine B présent le long de la chaîne macromoléculaire. De même la température de dégradation évolue de la même façon.

Les doubles liaisons de ces polymères ont été modifiées par greffage d'une fonction alcoxysilane selon une réaction d'hydrosilylation. Le taux de conversion des doubles liaisons a été contrôlé par RMN proton. La réaction a fait l'objet d'une

optimisation des conditions de réaction pour obtenir le meilleur taux de conversion en fonction des diamines utilisées celles-ci ayant des réactivités différentes. Nous avons également tenté de modifier la double liaison carbone-carbone par une addition radicalaire d'un thiol fonctionnalisé par un alcoxysilane. Cette réaction n'a pu être utilisée du fait de réactions parasites qui conduisaient à la réticulation des chaînes polymères.

Les polymères modifiés ont également été caractérisés afin de déterminer l'influence de la modification et notamment de la réticulation des fonctions alcoxysilane entre elles. Nous avons ainsi montré la diminution de la température de dégradation après la modification du polymère due à la faible stabilité thermique de la partie aliphatique. Nous avons également montré les propriétés caractéristiques d'un matériau réticulé, notamment l'augmentation de la température de transition vitreuse en fonction du taux de réticulation.

L'étape suivante était l'introduction de la silice dans notre matériau. Celle-ci a été préparée par voie Sol-Gel en utilisant du tétraéthoxysilane et deux catalyseurs, un acide (l'acide chlorhydrique) et une base (l'hydroxyde d'ammonium). La morphologie des différents composites a été étudiée afin de déterminer l'influence des différents paramètres (catalyseur, greffage avec le polymère, concentration). Nous avons ainsi montré que le catalyseur jouait un rôle important dans la taille des particules obtenues. Ainsi le milieu acide aboutissait à des particules de l'ordre du micron, tandis que sous condition basique, nous avons obtenu des tailles nanométriques. De plus, nous avons observé que la réactivité de l'alcoxysilane différait selon le catalyseur utilisé, ce qui jouait un rôle important dans le taux de silice dans notre composite final. Des études infrarouges sur les produits évaporés lors de la phase de mise en œuvre des films nous ont montré que l'alcoxysilane s'évaporait durant cette phase en milieu basique. Ceci conduisait à des matériaux dont le taux de silice était inférieur à celui attendu. Nous avons en partie remédié à ce problème en changeant les conditions opératoires. Un autre facteur jouant un rôle important sur la morphologie de la silice est le greffage avec le polymère. Nous avons montré que celui-ci améliorait la dispersion de la phase inorganique dans la matrice et empêchait les phénomènes de sédimentation de la silice au cours de la mise en œuvre des films. Enfin, nous avons étudié les variations des conditions opératoires en mode basique. Cette étude a permis de montrer que la morphologie obtenue dépendait en partie de la concentration et du temps de mélange du tétraéthoxysilane avec l'eau et le catalyseur avant l'ajout dans la solution de polymère. Les composites ont été caractérisés par différentes méthodes (infrarouge, RMN ^{29}Si , microscopie,...). Nous avons également mis en évidence que lors de la dégradation thermique du composite, la silice était attaquée par de l'acide fluorhydrique qui apparaît

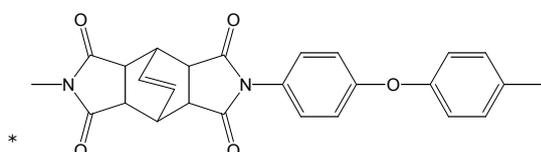
lors de la dégradation des parties fluorées du polymère. Nous avons étudié l'évolution des propriétés physico-chimiques de ces composites en caractérisant notamment l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de silice et du taux de greffage du polyimide avec la silice. Nous avons ainsi montré que plusieurs paramètres influençaient ces températures, tel que les interactions polymère/silice, le phénomène de percolation, ...

La dernière étape de ce travail a été de montrer les conséquences de la présence de la silice sur les propriétés de perméation gazeuse des matériaux. Nous avons montré que la silice des composites avait un effet barrière et conduisait à une diminution des coefficients de perméabilité en fonction du taux de charge. L'étude comparative de nos mesures avec les résultats prédits par la relation de Maxwell a montré que la silice n'était pas la seule responsable de la diminution de la perméabilité, mais les fortes interactions polymère/silice et polymère/polymère conduisent également au même effet par l'augmentation de la compacité des chaînes polyimide. La diminution de perméabilité s'accompagne en revanche d'une augmentation des sélectivités pour des couples de gaz dont les dimensions sont fortement différentes (He/N_2 et He/O_2) et des sélectivité inchangées pour dans le cas O_2/N_2 . L'évolution de la sélectivité des membranes est le résultat de la diminution des volumes libres présents dans les matériaux du fait des fortes interactions existantes entre la silice et le polyimide par la présence de liaisons covalentes.

Les perspectives de ce travail se situent à différents niveaux. En ce qui concerne la synthèse, il serait intéressant de préparer d'autres diamines présentant d'autres substituants, en faisant notamment varier la longueur de la chaîne carbonée latérale. Ce paramètre pourrait avoir une influence sur la morphologie obtenue, mais également sur les propriétés de perméation en faisant varier la compacité du système notamment à l'interface polymère/silice. Dans le même esprit, il serait intéressant de voir l'influence que pourrait avoir l'utilisation d'un polymère à blocs et non statistique comme les nôtres. Pour cela il est possible de synthétiser des copolyimides à blocs en faisant varier la longueur des différents blocs. Il est fortement possible que l'organisation de la matrice polymère et la croissance des particules de silice en seraient changées.

Pour une meilleure compréhension de ces systèmes, la préparation d'un polyimide non fluoré permettrait de caractériser par ATG la quantité réelle de silice sans la dégrader. Ceci permettrait de vérifier les résultats concernant les différences de densité entre catalyse acide et basique.

En ce qui concerne les propriétés de perméation, il serait judicieux dans un premier temps de multiplier les cas sur les mêmes matériaux afin de confirmer les grandes tendances que nous avons pu décrire sur des exemples plus nombreux. Comme nous l'avons vu, l'enchaînement en méta de la diamine que nous avons testée, n'est pas avantageux pour les propriétés de perméation. Il devrait être intéressant de regarder les résultats que pourraient donner la diamine, 2-(4-aminophénoxy)-5-amino-1-(2-propènyl) benzène, qui présente un enchaînement para. De plus, nous avons vu que l'introduction de silice au sein de la matrice polymère conduit à une diminution de la perméabilité accompagnée par une augmentation de la sélectivité. Il pourrait donc être intéressant de tester l'influence de l'introduction de silice sur un polyimide présentant une forte perméabilité accompagnée d'une faible sélectivité (par exemple BCDA/ODA*). Cela pourrait permettre de préparer des matériaux gardant une bonne perméabilité mais avec de bonnes sélectivités.



Partie Expérimentale

SOMMAIRE

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | Appareillage..... | 176 |
| 1.1 | Résonance magnétique nucléaire du proton, du carbone et du silicium..... | 176 |
| 1.2 | Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) | 176 |
| 1.3 | Analyse thermogravimétrique différentielle (ATG)..... | 176 |
| 1.4 | Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) | 176 |
| 1.5 | Analyse par chromatographie d'exclusion stérique | 177 |
| 1.6 | Détermination de la densité | 177 |
| 1.7 | Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 178 |
| 1.8 | Analyse par microscopie électronique à transmission (MET)..... | 179 |
| 1.9 | Spectromètre DMTA..... | 179 |
| 1.10 | Montage du perméamètre..... | 179 |
| 2 | Mode opératoire et caractérisation des monomères | 181 |
| 2.1 | Synthèse du 2,4-diamino-1-(2-propényloxy)-benzène | 181 |
| 2.1.1 | <i>Synthèse du 2,4-dinitro-1-(2-propényloxy)-benzène</i> | <i>181</i> |
| 2.1.2 | <i>Synthèse du 2,4-diamino-1-(2-propényloxy)-benzène</i> | <i>182</i> |
| 2.2 | Synthèse du 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-(2-propényloxy) benzène .. | 185 |
| 2.2.1 | <i>Synthèse du 2-(4-nitrophénoxy)-4-nitrophénol.....</i> | <i>185</i> |
| 2.2.2 | <i>Synthèse du 2-(4-nitrophénoxy)-4-nitro-1-(2-propényloxy) benzène</i> | <i>187</i> |
| 2.2.3 | <i>Synthèse du 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-(2-propényloxy) benzène</i> | <i>189</i> |
| 2.3 | Synthèse du 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-propénylbenzène | 191 |
| 2.3.1 | <i>Synthèse du N-(4-hydroxyphényl)benzylimine (ou benzylidèneamine)</i> | <i>191</i> |
| 2.3.2 | <i>Synthèse du N-(4-propényloxyphényl)benzylimine</i> | <i>193</i> |
| 2.3.3 | <i>Synthèse du N-(4-hydroxy-3-propénylphényl)benzylimine</i> | <i>195</i> |
| 2.3.4 | <i>Synthèse du 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-propénylbenzène</i> | <i>197</i> |
| 3 | Synthèse et modification des polyimides | 199 |
| 3.1 | Synthèse des polyimides | 199 |
| 3.2 | Modification des polyimides | 202 |
| 4 | Procédé Sol-Gel | 204 |
| 5 | Mise en œuvre des membranes..... | 204 |

1 Appareillage

1.1 Résonance magnétique nucléaire du proton, du carbone et du silicium

Les spectres de RMN ^1H et ^{13}C des produits en solution dans le DMSO deutéré ont été obtenus avec un spectromètre BRUKER AC250 dont la fréquence est de 250 MHz pour le proton et de 62,9 MHz pour le carbone. Les déplacements chimiques sont indiqués en partie par million (ppm) en utilisant comme référence interne le tétraméthylsilane (TMS). Les notations sont s=singulet, d=doublet, t=triplet, q=quadruplet, sept=septuplet, et m=multiplet.

Les spectres de RMN ^{29}Si en phase solide ont été obtenus avec un spectromètre Bruker DSX300 avec une sonde 4mm CPMAS, vitesse de rotation de 5kHz. Les spectres CPMAS ont été effectués avec un de contact 5ms et 2s entre 2 scans. Les mesures ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Organometallique de Surface.

1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

L'appareil employé est un Nicolet 20SX. Les spectres ont été obtenus soit à partir de film mince pour les polymères, soit à partir de poudre mélangée avec du KBr pour les molécules de petites masses. La cellule de mesure est balayée en continu par un courant d'azote.

1.3 Analyse thermogravimétrique différentielle (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide de la thermobalance TGA V5.1A DUPONT 2000. Pour les poudres et pour les polymères, une montée en température de 10°C/min a été appliquée. Les expériences ont été réalisées soit sous courant d'azote ou d'hélium, soit sous air. L'étalonnage en température est effectué par la détermination du point de Curie du Nickel. Les masses de produit introduit sont supérieures à 10mg afin de diminuer les incertitudes de mesures sur les masses.

1.4 Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'appareil utilisé est un calorimètre DSC 7 Perkin Elmer. Chaque échantillon sous forme de poudre ou de film est introduit dans une capsule sertie en aluminium. La vitesse de montée en température est de 10°C/min. L'étalonnage est réalisé par la mesure de la température de fusion et du ΔH_f de l'indium, ainsi que de la température de

fusion du zinc. Les masses de produit analysées sont comprises entre 6 et 12mg. La température de transition vitreuse est déterminée par la mesure de la température correspondante à la moitié du saut de ΔC_p .

1.5 Analyse par chromatographie d'exclusion stérique

Les analyses sont menées sur un montage comprenant une pompe, type HPLC Waters 510. La colonne chromatographique est constituée de 2 colonnes Plgel Mixed-D en série et le détecteur est un réfractomètre Waters 410. Le débit du solvant est fixé à 1 mL/min. La référence utilisée est le toluène et les étalonnages ont été réalisés avec des échantillons de polystyrène. Les analyses ont lieu sur des solutions de produit dilué à 1% dans du THF contenant un stabilisant, le 2,6-di-*ter*butylphénol, à hauteur de 0.025 - 0.04%.

1.6 Détermination de la densité

Les mesures de densité ont été réalisées par la méthode de flottaison. Elle nécessite l'utilisation de deux solvants miscibles sans contraction de volume. Les solvants que nous avons utilisés sont :

- × le tétrachloroéthylène,
- × le cyclohexane,

Nous avons étalonné la densité de nos deux solvants à l'aide de billes étalons de densité connue. Les deux solvants sont placés dans deux burettes et l'échantillon de film polymère (ou les billes étalons) est introduit dans une éprouvette, elle-même placée dans un bain thermostaté à 20°C. Dans un premier temps, 10 mL de tétrachloroéthylène sont introduits dans l'éprouvette. L'échantillon étant plus léger que le solvant, il se place à la surface de ce dernier. Du cyclohexane est ensuite ajouté jusqu'à ce que l'échantillon coule, ou se stabilise dans la moitié inférieure du solvant. Ce volume de cyclohexane ajouté est noté. La densité de l'échantillon de film polymère peut alors se calculer grâce à la relation :

$$d = \frac{d_1 \times V_1 + d_2 \times V_2}{V_1 + V_2} \quad (1)$$

où d_1 et d_2 sont les densités respectives du cyclohexane et du tétrachloroéthylène et V_1 , V_2 sont les volumes totaux respectifs du cyclohexane et du tétrachloroéthylène introduits.

Du cyclohexane est ensuite ajouté en excès, jusqu'à ce que l'échantillon tombe au fond de l'éprouvette. Le volume de cyclohexane introduit est noté. Puis du tétrachloroéthylène est introduit jusqu'à ce que l'échantillon flotte à nouveau, ou se

stabilise dans la partie supérieure de l'éprouvette. Ce volume de tétrachloroéthylène est lui aussi noté. Ainsi, avec la relation donnée précédemment, il est possible de recalculer la valeur de d . Nous avons répété l'opération 2 fois pour chaque échantillon, la moyenne des quatre valeurs de d nous a donné la densité du polymère avec une précision de 0.001 à 0.005.

L'équation (1) nous donne l'expression suivante :

$$\frac{d_{\text{bille}} \times (V_1 + V_2)}{V_2} = d_1 \times \frac{V_1}{V_2} + d_2 \quad (2)$$

Cette expression va nous servir à étalonner nos deux solvants en traçant la courbe $\frac{d_{\text{bille}} \times (V_1 + V_2)}{V_2} = f\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$ où la pente nous donnera d_1 et l'ordonnée à l'origine d_2 .

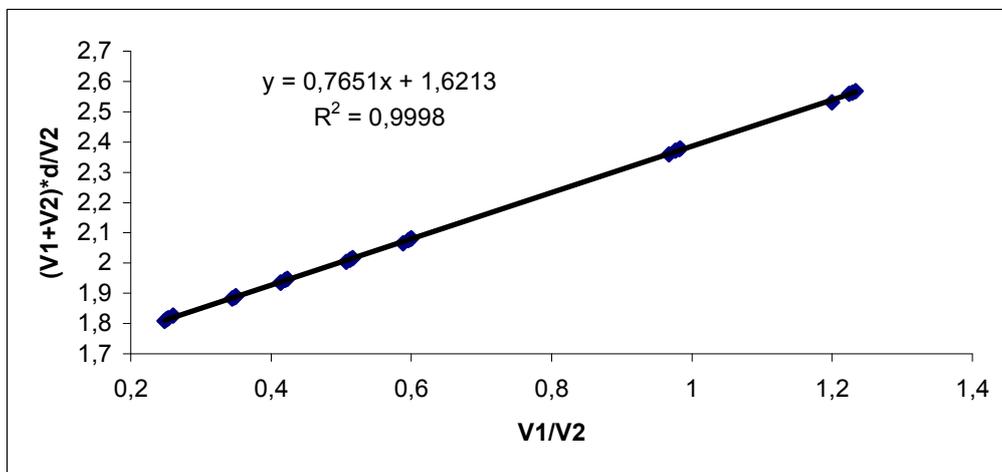


Figure 1 : courbe d'étalonnage de la densité

Cela nous donne pour le tétrachloroéthylène une densité de 1.621 g.cm^{-3} , et 0.765 g.cm^{-3} pour le cyclohexane à 20°C . Ces valeurs sont à rapprocher de celles de la littérature qui nous donne pour le tétrachloroéthylène 1.623 g.cm^{-3} et pour le cyclohexane 0.779 g.cm^{-3} à 20°C .

1.7 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les expériences de microscopie à balayage ont été réalisées sur le site de l'Université de Savoie par Olivier Romeyer du Service Commun d'Analyse du Solide. Avant les observations, les échantillons ont été enrobés dans une résine afin de pouvoir les polir sur la tranche, à l'aide d'une polisseuse Struers RotoForce-4 (de $6 \mu\text{m}$ à 20 nm). Les observations ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage numérique avec filament de tungstène par détection des électrons rétrodiffusés.

1.8 Analyse par microscopie électronique à transmission (MET)

Les expériences de microscopie à transmission ont été réalisées d'une part au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes de Ecole Centrale de Lyon par Béatrice Vacher (LEO 912) et d'autre part à l'Université Claude Bernard de Lyon (EZUS) sur un microscope Philips CM120 à une tension de travail de 80kV. Les échantillons ont été préparés sous forme de lames minces d'environ 72 nm d'épaisseur, par ultra-microtomie à température ambiante sur des films enrobés.

1.9 Spectromètre DMTA

L'appareil utilisé est un MKII de Polymer Laboratory. Les échantillons de 10mmx5mm et d'épaisseur environ 20 μ m sont placés entre deux mors et soumis à une pré-tension (environ 0.2N) puis à une sollicitation sinusoïdale en traction sous courant d'azote sec dans une gamme de température allant de température ambiante à 400°C à la vitesse de 1°C/min pour trois fréquences 1, 3 et 10 Hz. Nous déterminons l'évolution du module élastique et de $\tan \delta$ en fonction de la température. Ces courbes nous permettent d'évaluer la température de la relaxation β et de la relaxation principale α au maximum de $\tan \delta$ ainsi que la valeur du maximum d'intensité.

1.10 Montage du perméamètre

Afin de déterminer les coefficients de perméabilité et la sélectivité des matériaux composites, nous avons utilisé un perméamètre dont le montage est schématisé ci-dessous.

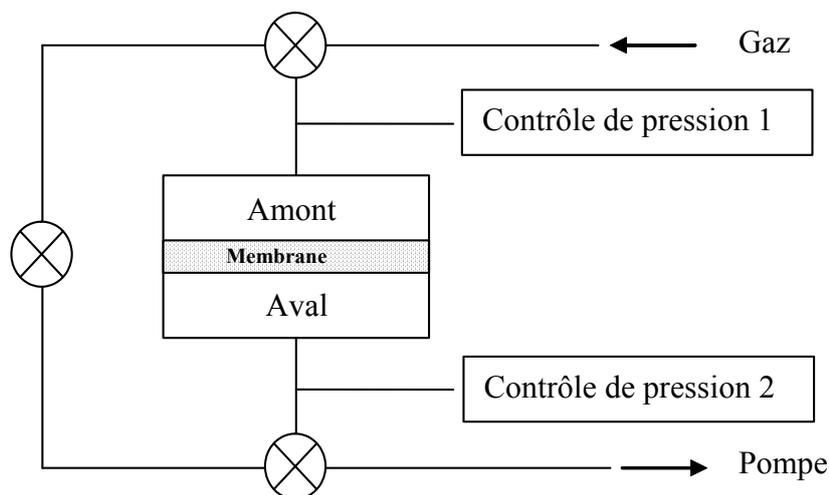


Figure 2 : Schéma du perméamètre

La membrane se situe au centre de la cellule de mesure et sépare celle-ci en deux parties, l'amont et l'aval. Le vide est fait dans tout le système, avec notamment comme objectif de désorber les gaz présents dans la membrane. Une fois que le vide est stable, le gaz est introduit dans la partie amont en contrôlant sa pression. La mesure se fait en

suivant l'augmentation de pression dans la partie aval en fonction du temps. Les mesures sont faites dans une enceinte thermostatée. Plusieurs mesures sont effectuées pour un même gaz afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Le coefficient de perméabilité est calculé à partir de la relation suivante :

$$Pe = \frac{T_s \cdot e \cdot V_{\text{aval}}}{T \cdot A \cdot P_s \cdot P_u} \cdot \frac{dP(t)}{dt}$$

avec : T_s : Température standard = 273 K

T : Température de mesure = 295 K

V_{aval} : Volume aval de la cellule de mesure = 83.3 cm³

e : Epaisseur de la membrane ~25 μm

A : Surface de la membrane = 13.8 cm²

P_u : Pression en amont de la membrane = 3 bars

P_s : Pression standard = 1,01325 bars

P : Pression en aval de la membrane

Le coefficient de perméabilité est exprimé en barrer.

Les sélectivités sont calculées en faisant le rapport des coefficients de perméabilité des différents gaz. Ce calcul mettant en jeu les perméabilités de chaque gaz pur, le résultat est une sélectivité idéale. Lors de cette étude, nous allons nous intéresser à trois gaz : l'hélium, le diazote et le dioxygène.

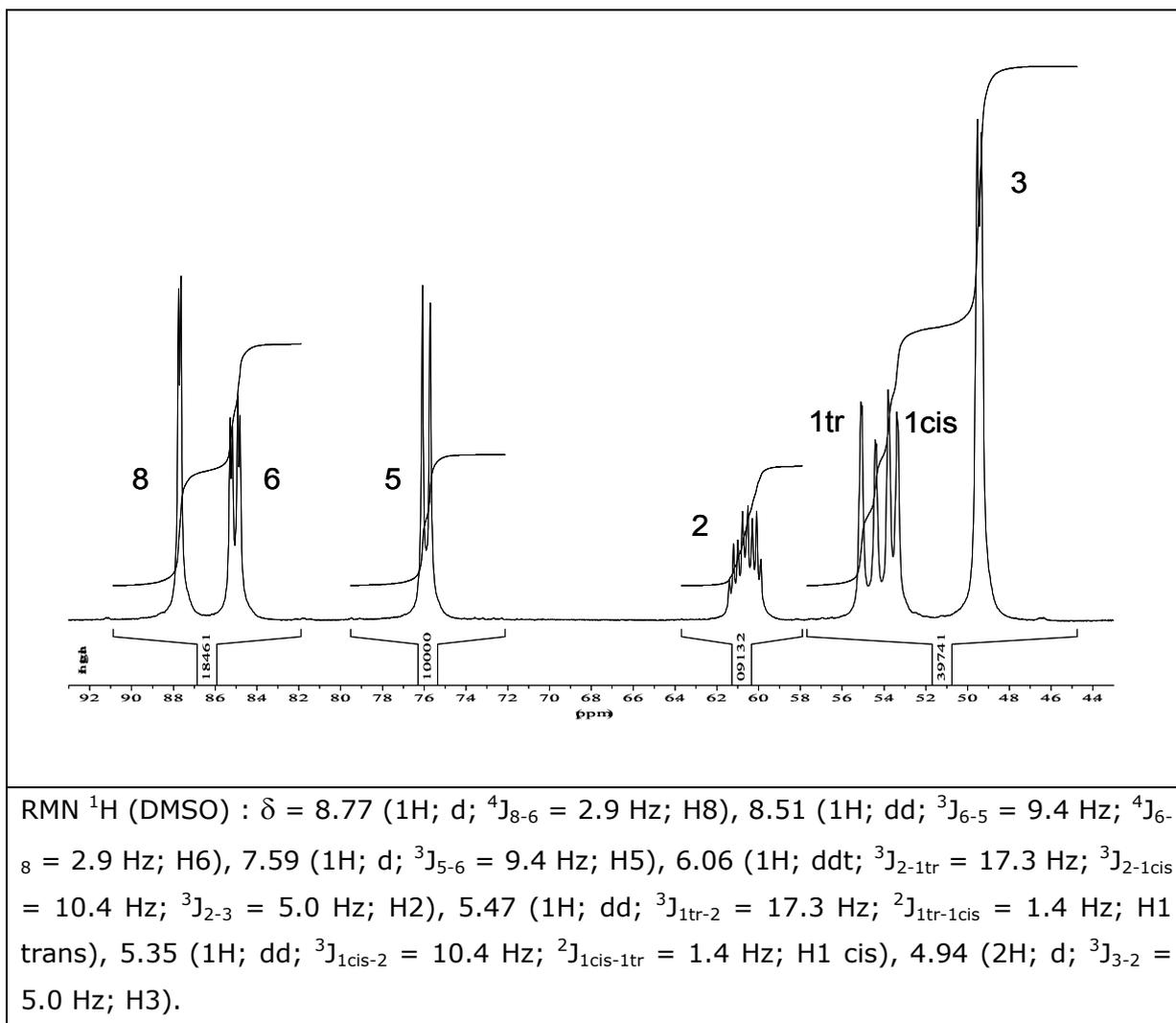
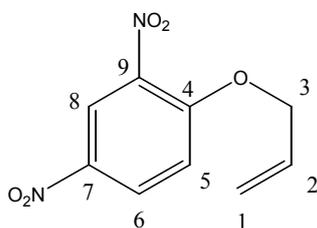
Pour chaque mesure de coefficients, nous avons fait un calcul d'incertitude tenant compte de l'incertitude de l'épaisseur des films et de l'incertitude des mesures (écart-type entre nos différentes valeurs). Dans les barrettes d'incertitude, nous avons volontairement ôté les erreurs liées au volume de la cellule et celles de la surface de la membrane. En effet, celles-ci sont identiques quel que soit le cas considéré. Elles ne sont donc pas indispensables pour comparer les valeurs entre elles.

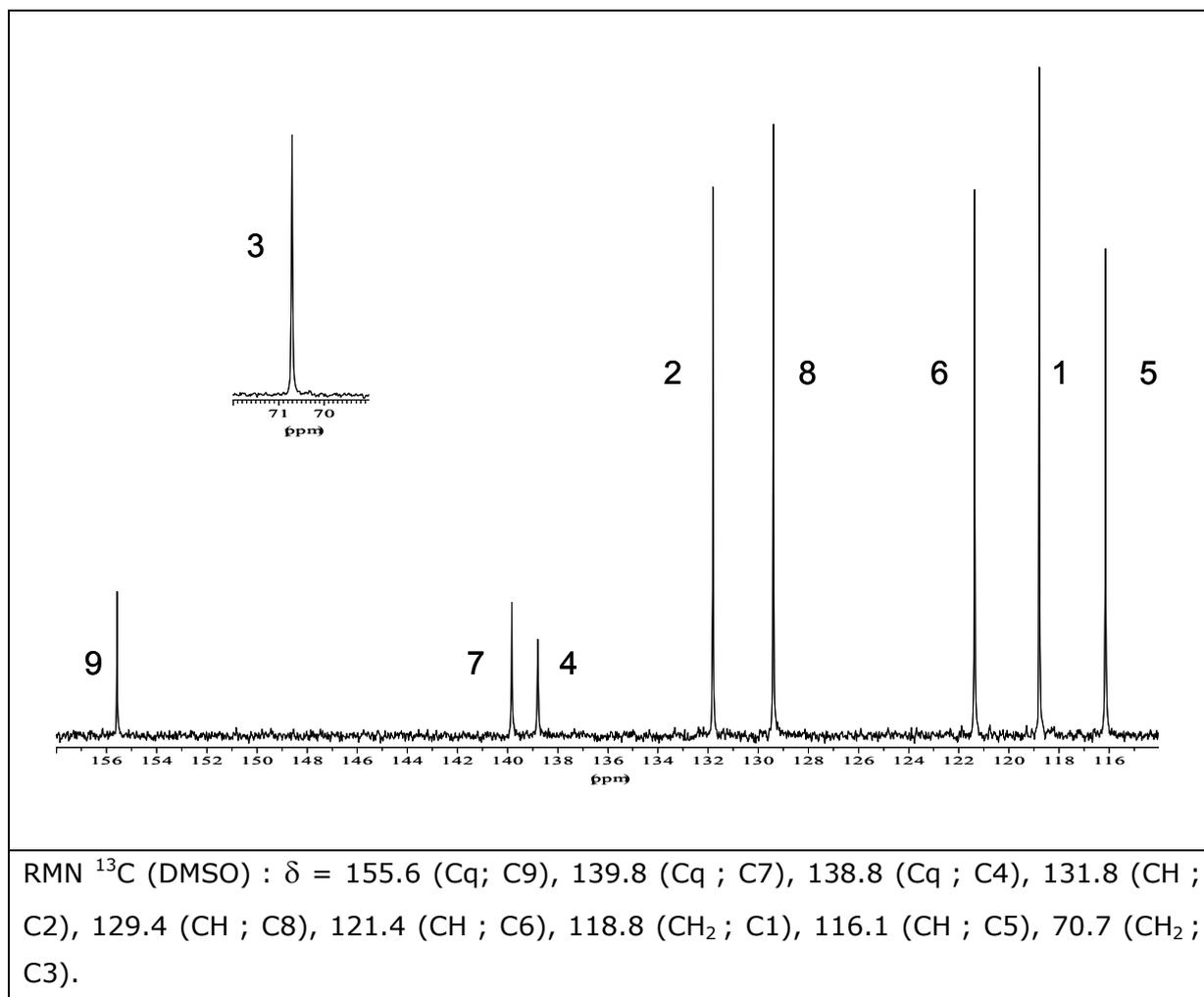
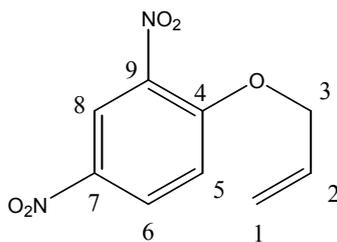
2 Mode opératoire et caractérisation des monomères

2.1 Synthèse du 2,4-diamino-1-(2-propényloxy)-benzène

2.1.1 Synthèse du 2,4-dinitro-1-(2-propényloxy)-benzène

Dans un tricol sous courant d'azote, 10 mL de 2,4-dinitrofluorobenzène (79.7mmol), 5.9 mL d'alcool allylique (87.7 mmol-1.1 éq.) et 24.6 mL de triéthylamine (177 mmol-2.2 éq.) sont dissous dans 40 mL de N,N-diméthylacétamide (DMAC). La solution est chauffée à 100°C sous agitation pendant 1h30. Le produit est précipité dans l'eau, puis lavé trois fois à l'eau. Après séchage à l'étuve sous vide, 16.53 g de poudre orange sont obtenus (rendement : 92%).





IR (KBr) : 3095 (f), 2928 (f), 1607 (F), 1538 (F), 1450 (m), 1346 (F), 1286 (F), 1154 (m), 982 (F), 919 (F), 829 (F), 743 (F).

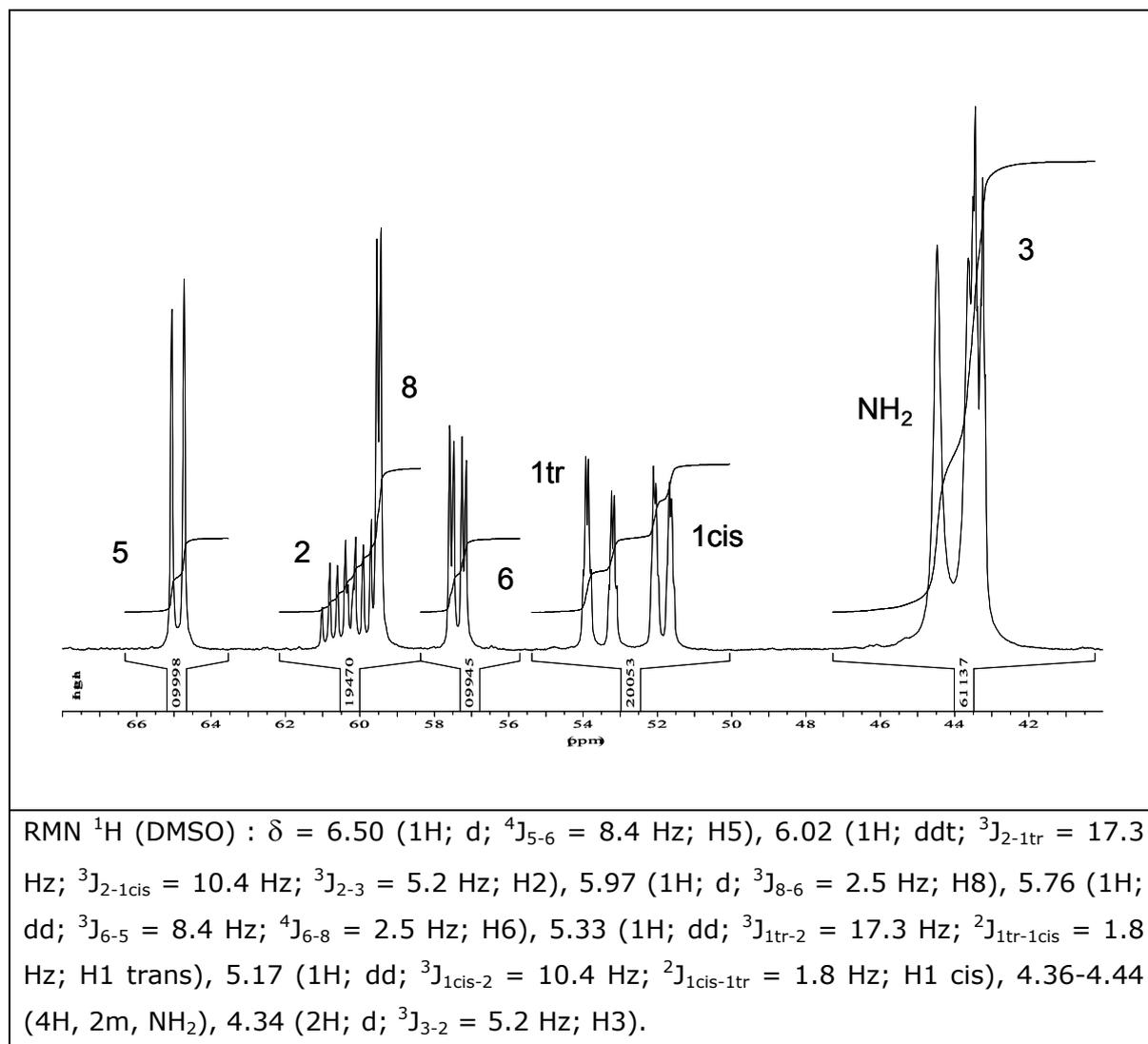
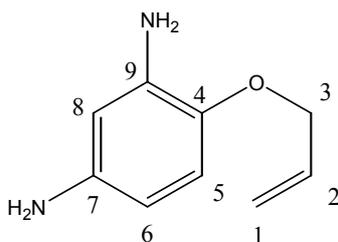
Masse : m/z = 224 (M^+), 184, 168, 41 (100).

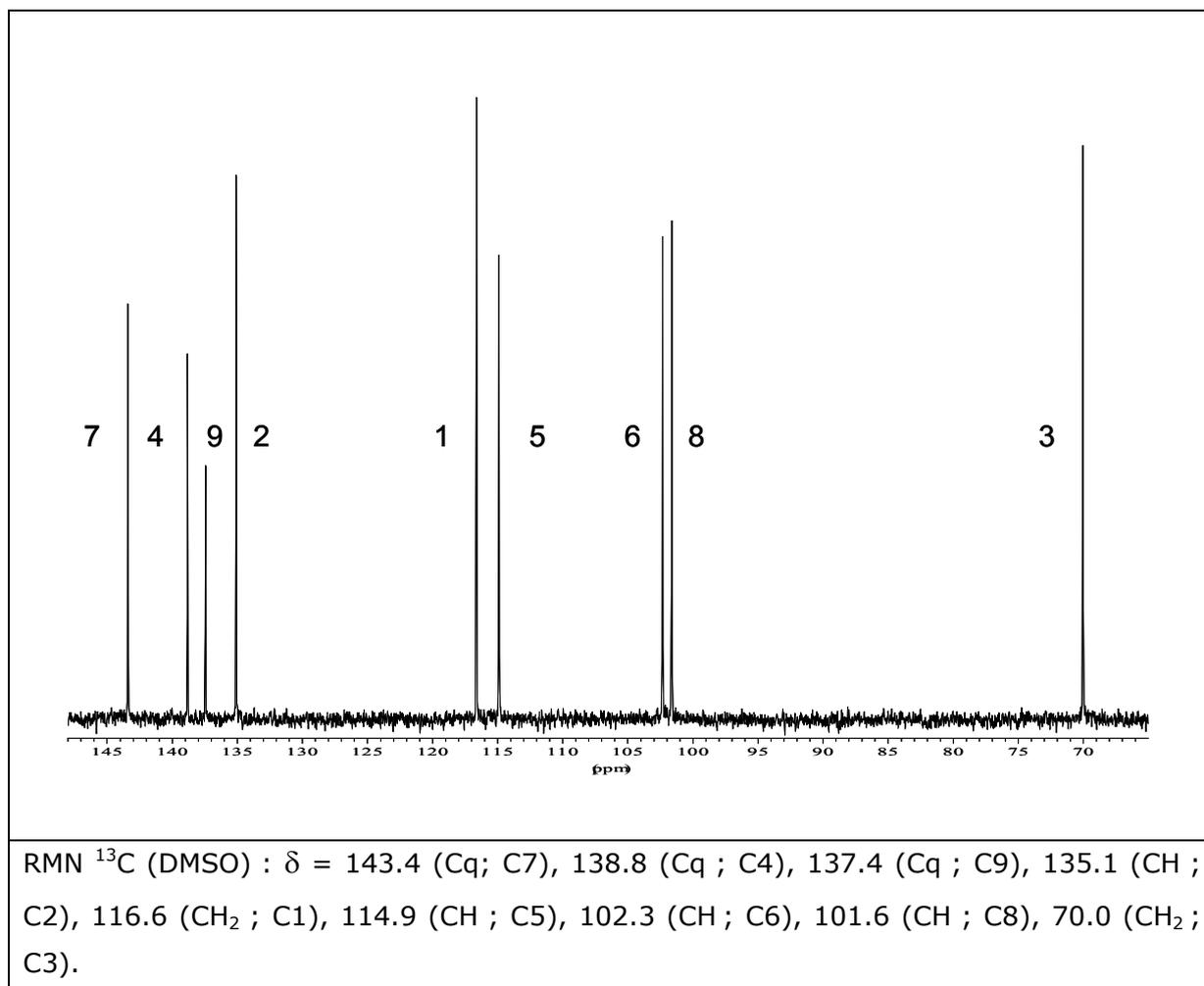
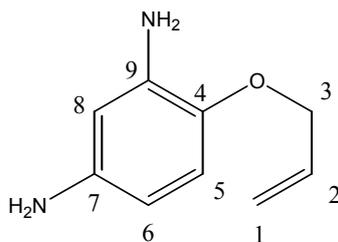
Tf = 45°C

2.1.2 Synthèse du 2,4-diamino-1-(2-propényloxy)-benzène

Dans un tricol sous courant d'azote, 6 g de 2,4-dinitro-1-(2-propényloxy)-benzène (26.8 mmol), et 48.4 g de chlorure d'étain dihydraté (214.4 mmol-8 éq.) sont dissous

dans 70 mL d'acétate d'éthyle. La solution est chauffée à 80°C sous agitation pendant 1 heure. Le milieu est neutralisé avec une solution d'hydroxyde de potassium. Un précipité se forme, puis se redissout lors de l'ajout de potasse, en refroidissement le milieu. Ensuite, le produit est extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée avec une solution d'eau saturée en chlorure de sodium. Après avoir séché cette phase sur du sulfate de magnésium et évaporé le solvant, le produit est purifié par chromatographie sur silice (éluant Acétate d'éthyle / Cyclohexane : 50/50). Le produit obtenu est un liquide marron (rendement : 49%).



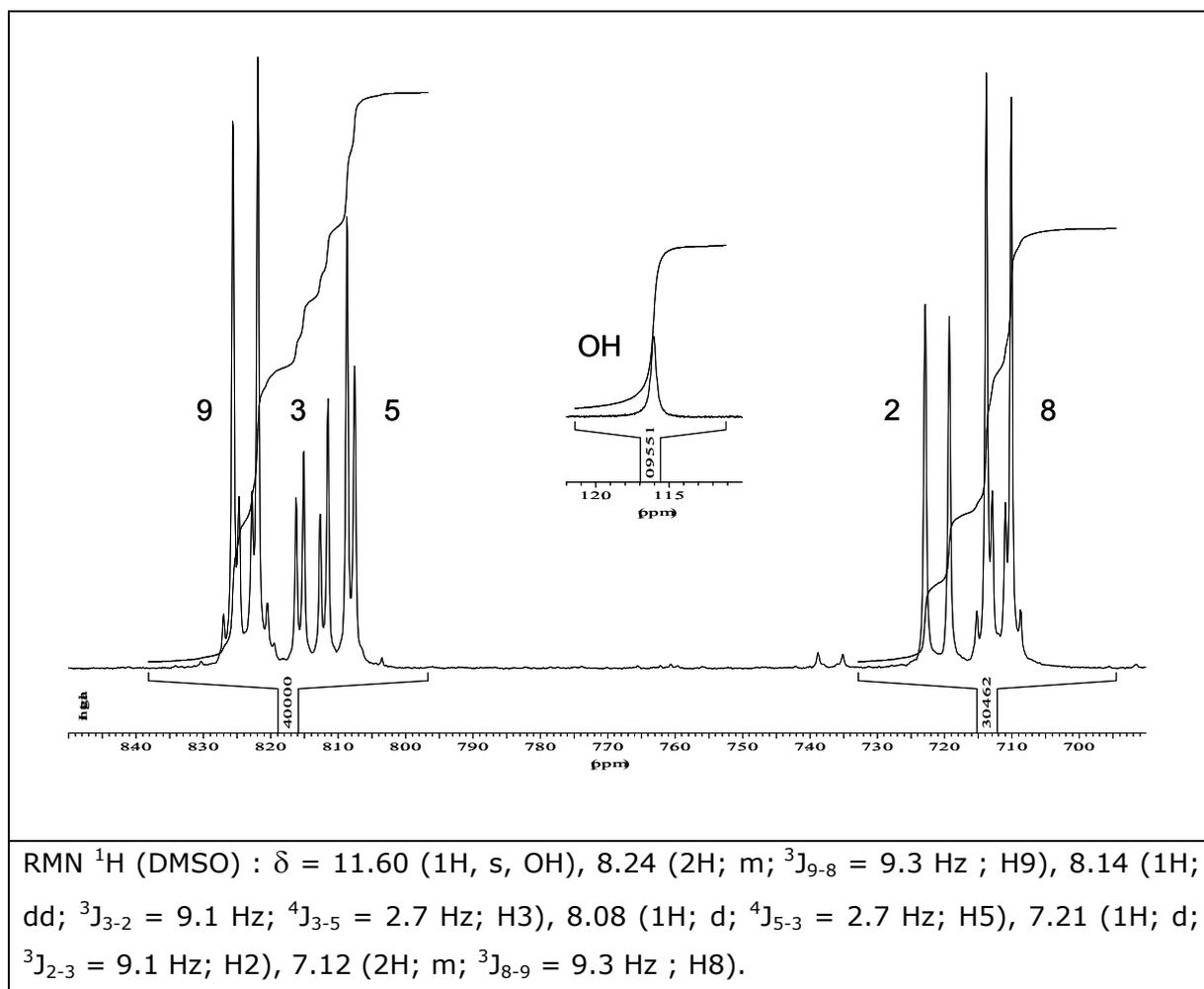
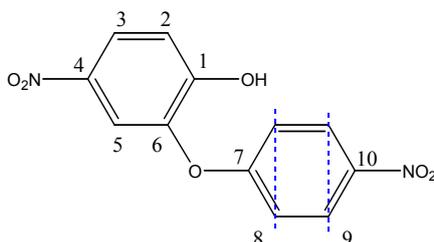


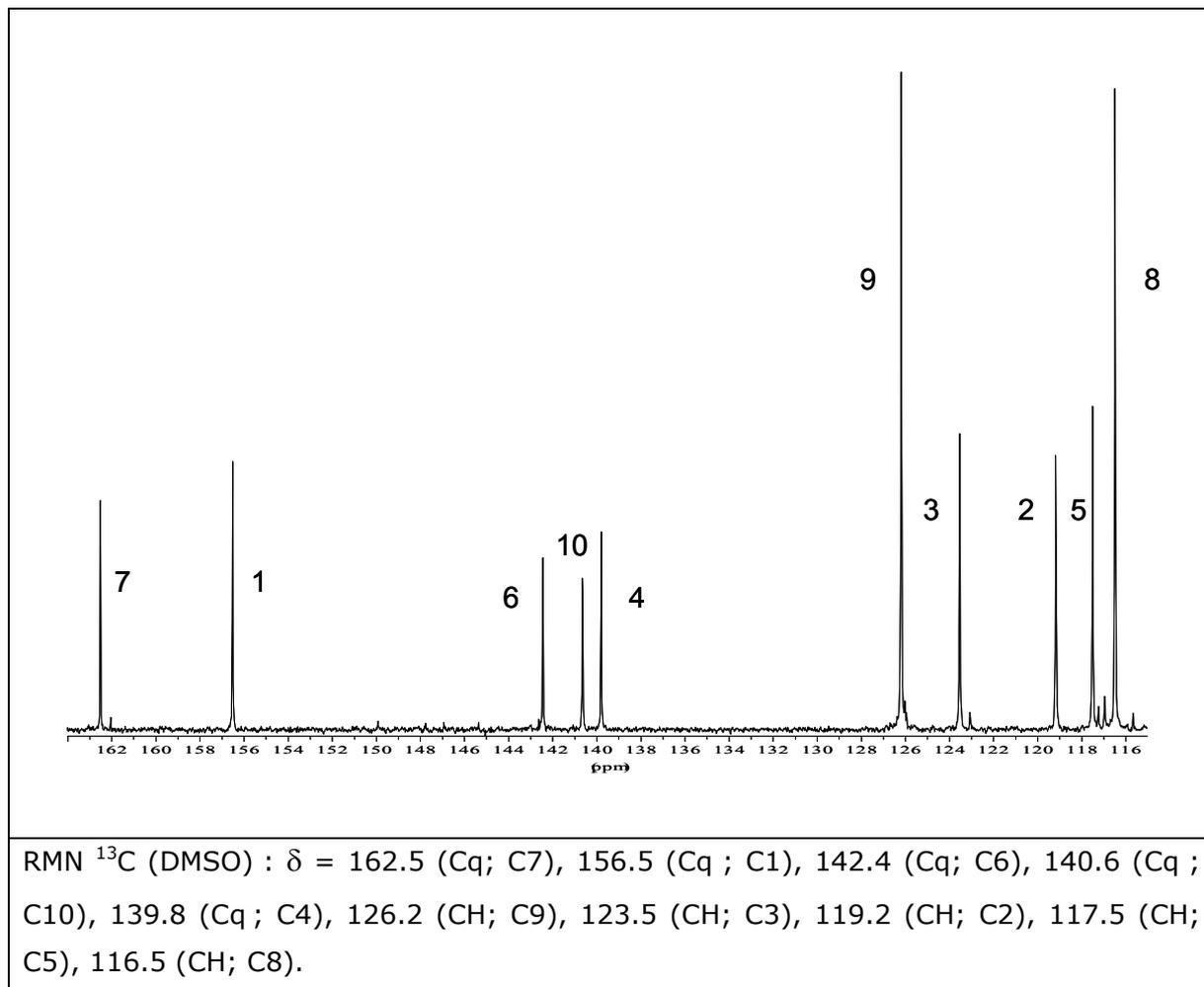
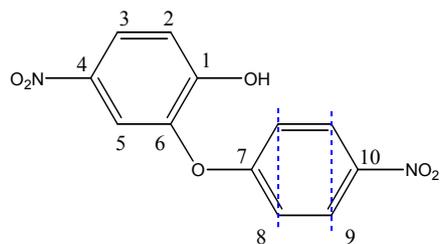
IR (KBr) : 3351 (L), 3078(f), 2918 (f), 1621 (F), 1515 (F), 1459 (m), 1222(F), 996 (F), 845 (m), 795 (m), 613 (m).

2.2 Synthèse du 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-(2-propényloxy) benzène

2.2.1 Synthèse du 2-(4-nitrophénoxy)-4-nitrophénol

Dans un tricol sous courant d'azote, 5 g de 4-nitrocatechol (32 mmol), 3.73 mL 4-fluoronitrobenzène (35.2 mmol-1.1 éq.) et 4.86 g de carbonate de potassium (35.2 mmol-1.1 éq.) sont dissous dans 50 mL de N,N-diméthylacétamide (DMAC). La solution est chauffée à 130°C sous agitation pendant 2h30. Le produit est précipité dans l'eau acide, puis recristallisé dans du toluène. Après séchage à l'étuve sous vide, 7.25 g de poudre marron sont obtenus (rendement : 82%).





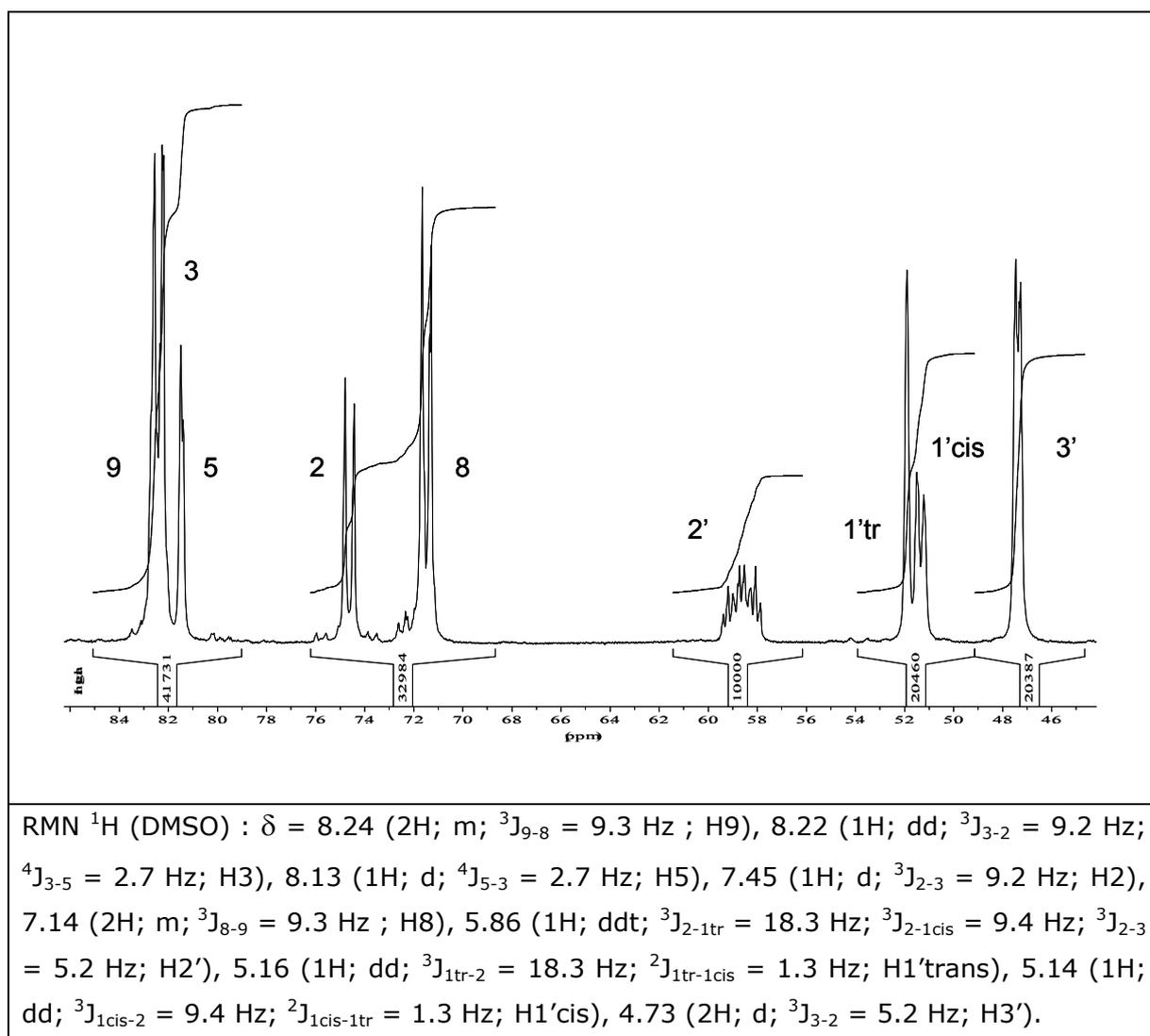
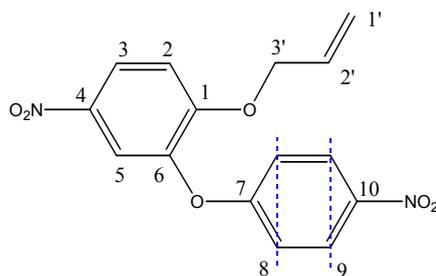
IR (KBr) : 3254 (L), 1601 (F), 1531 (F), 1252 (F), 1111, (F), 1080 (F), 952 (m), 863 (F), 843 (F), 747 (F), 633 (m).

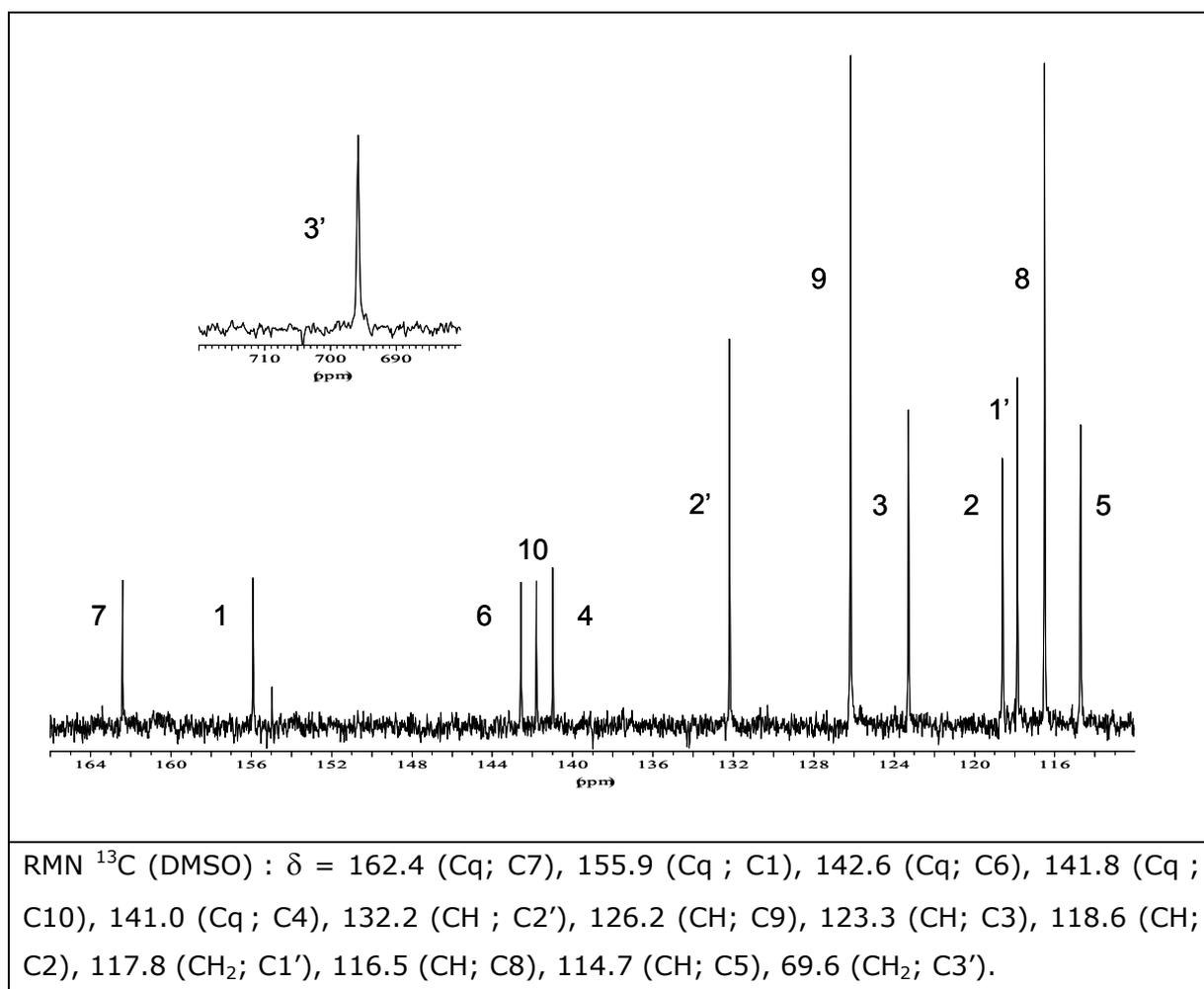
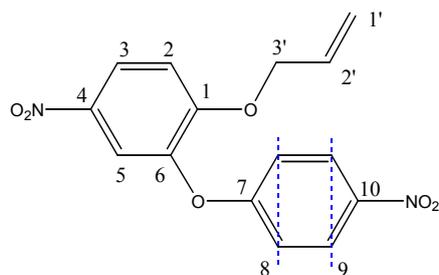
Masse : m/z = 276 (M^+ , 100), 259, 229, 184, 92, 77.

Tf = 149°C

2.2.2 Synthèse du 2-(4-nitrophénoxy)-4-nitro-1-(2-propényloxy) benzène

Dans un tricol sous courant d'azote, 3.40 g de 2-(4-nitrophénoxy)-4-nitrophénol (12.3 mmol), 1.17 mL de bromure d'allyle (13.5 mmol-1.1 éq.) et 1.86 g de carbonate de potassium (13.5 mmol-1.1 éq.) sont dissous dans 50mL de DMAC. La solution est chauffée à 80°C sous agitation pendant 1 heure. Le produit est précipité dans l'eau. Après lavage à l'eau et séchage sous vide, 3.26 g du poudre marron sont obtenus (rendement : 84%).





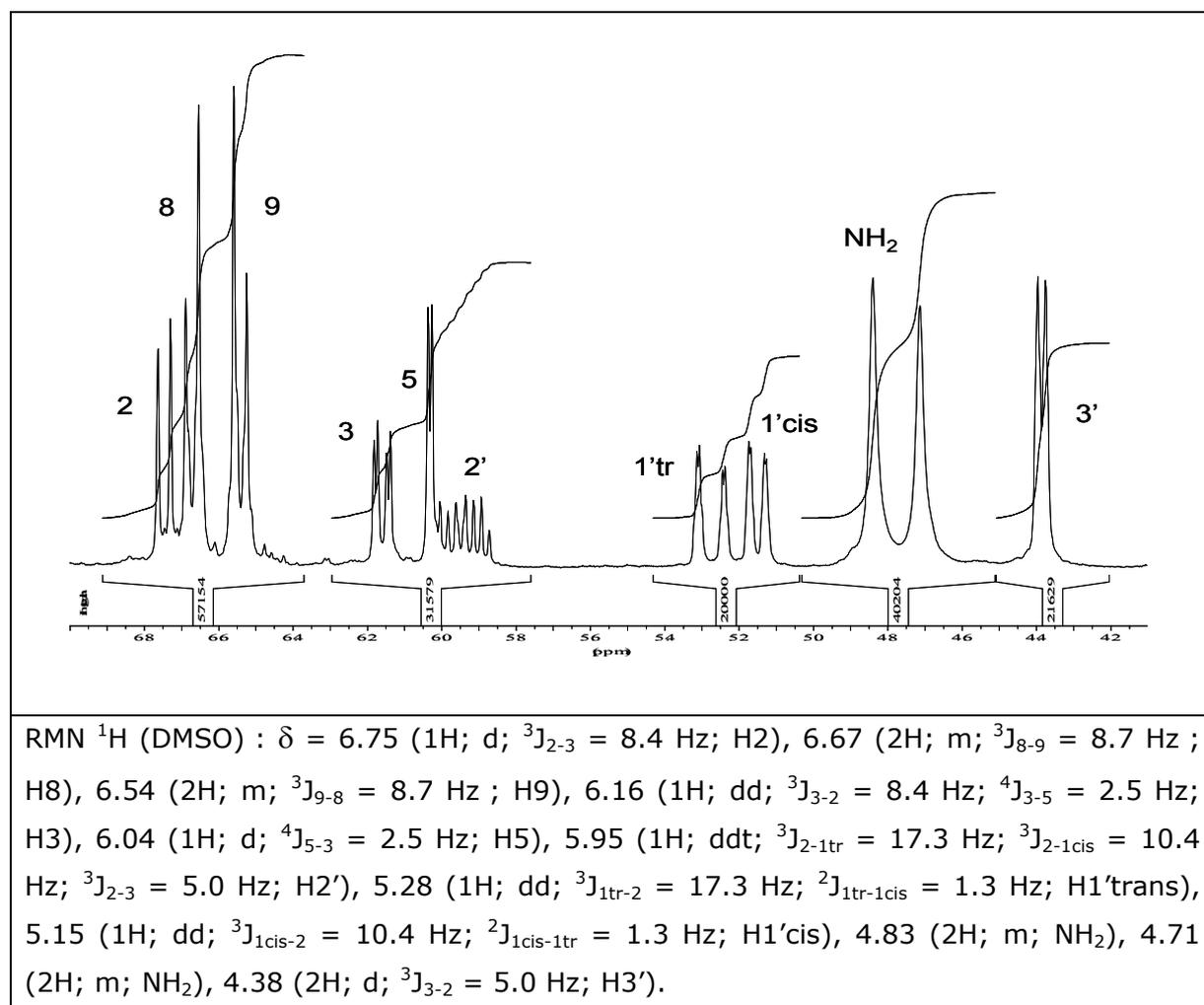
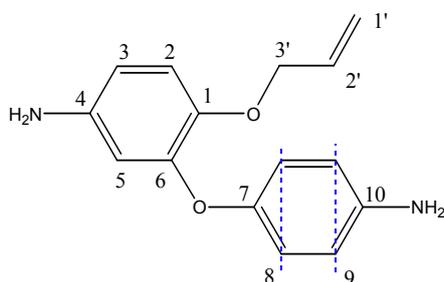
IR (KBr) : 3119 (f), 3073 (f), 1618 (F), 1586 (F), 1514 (F), 1345 (F), 1285 (F), 1107 (m), 863 (F), 830 (F), 745 (F).

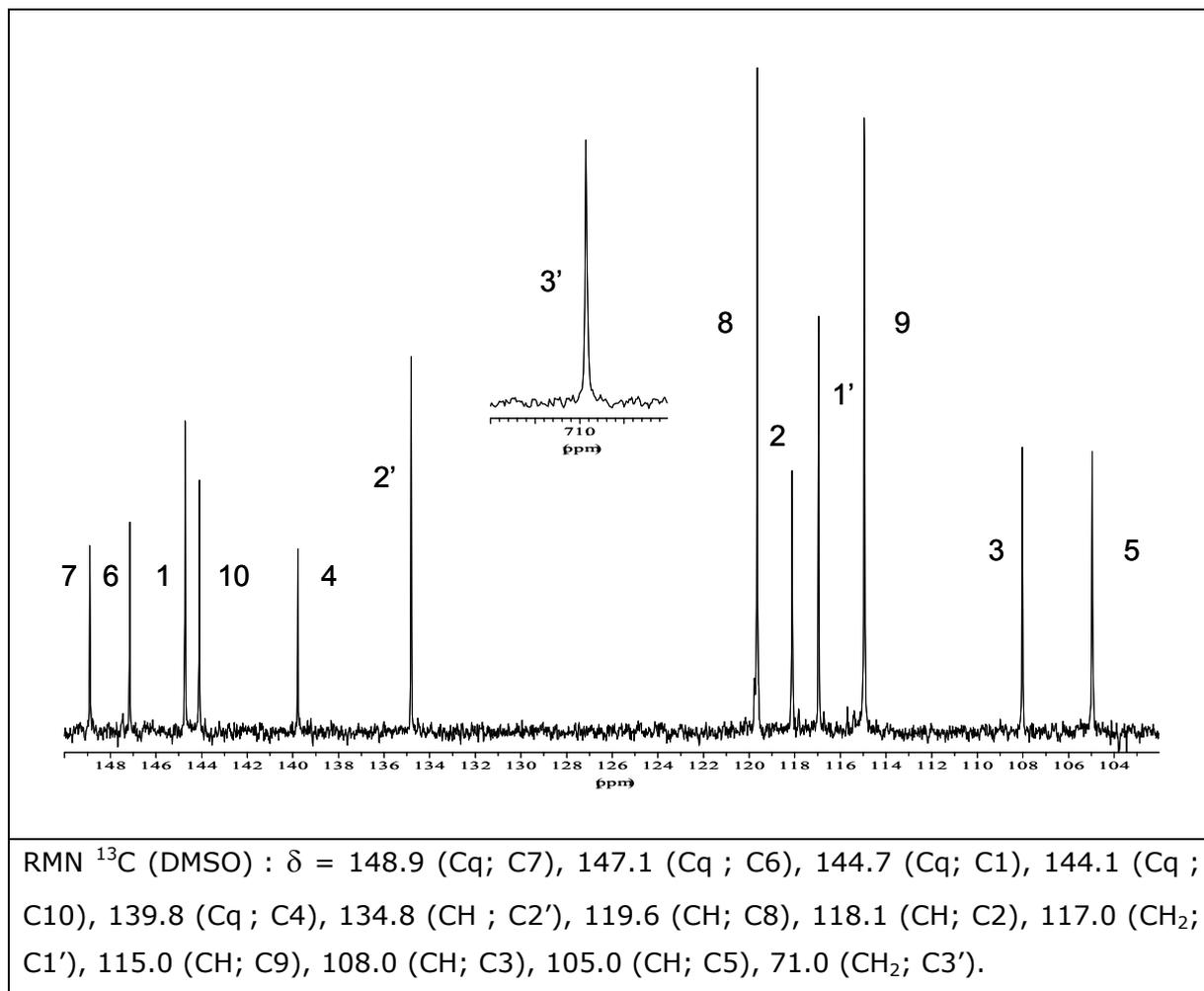
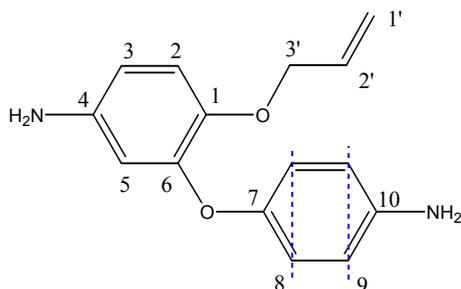
Masse : m/z = 316 (M^+ , 100), 269, 223, 181, 132, 77.

Tf = 118°C

2.2.3 Synthèse du 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-(2-propényloxy) benzène

Dans un tricol sous courant d'azote, 9.48 g de 2-(4-nitrophénoxy)-4-nitro-1-(2-propényloxy) benzène (29.97 mmol), et 54.1 g de chlorure d'étain dihydraté (239.76 mmol-8 éq.) sont dissous dans 80mL d'acétate d'éthyle. La solution est chauffée à 80°C sous agitation pendant 1 heure. Le milieu est neutralisé avec une solution d'hydroxyde de potassium, en refroidissant le milieu. Un précipité se forme, puis se redissout lors de l'ajout de potasse. Ensuite, le produit est extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée avec une solution d'eau saturée en chlorure de sodium. Après avoir séché cette phase sur du sulfate de magnésium et évaporé le solvant, le produit est purifié par chromatographie sur silice (éluant Acétate d'éthyle / Cyclohexane : 50/50). Le produit obtenu est un solide marron lent à cristalliser (rendement : 75%).





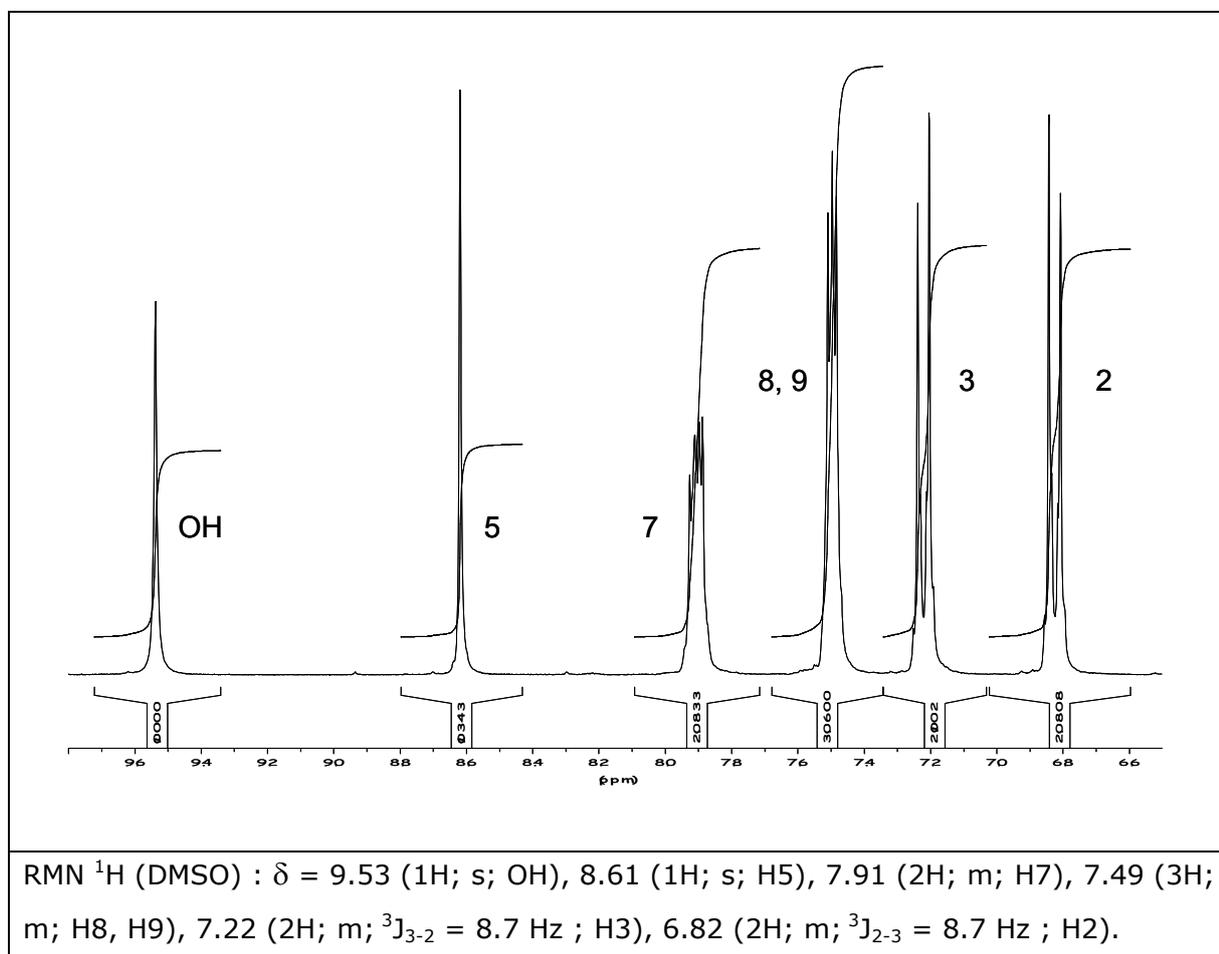
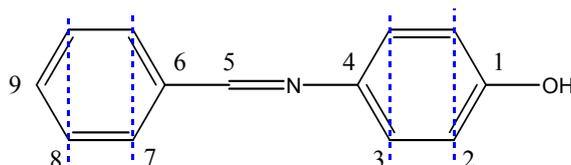
IR (KBr) : 3349 (L), 3196 (f), 1627 (F), 1505 (F), 1452 (m), 1274 (m), 1224 (F), 1114 (m), 992 (F), 825 (F), 696 (m).

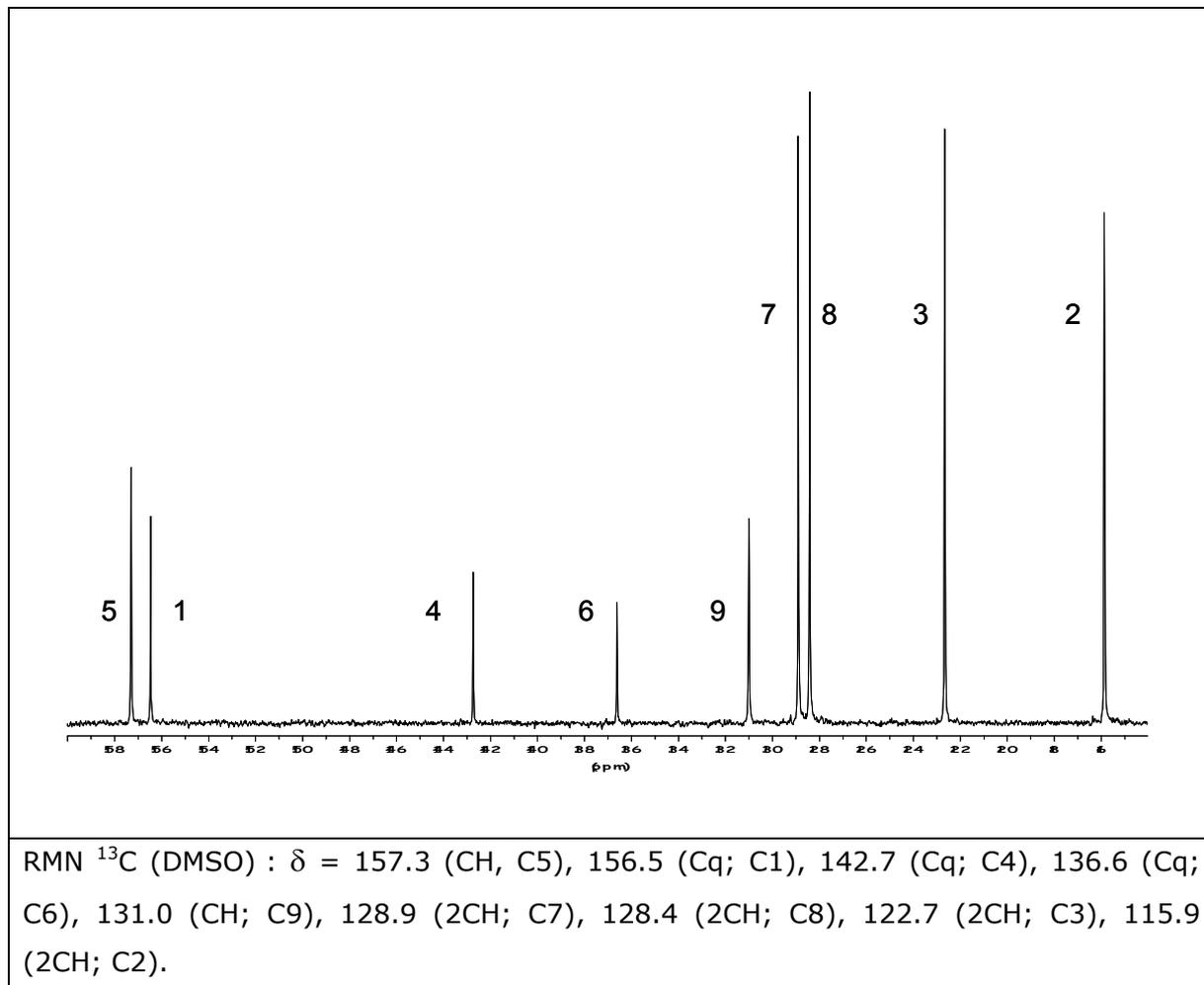
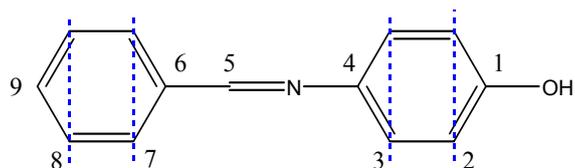
Masse : m/z = 256 (M⁺), 214, 164, 93 (100).

2.3 Synthèse du 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-propénylbenzène

2.3.1 Synthèse du *N*-(4-hydroxyphényl)benzylimine (ou benzylidèneamine)

Dans un tricol sous courant d'azote, 5 g de 4-aminophénol (45.8 mmol) et 5.35 g de benzaldéhyde (50 mmol-1.1 éq.) sont dissous dans 50 mL d'éthanol. La solution est agitée à température ambiante pendant 1 heure. Il se forme un précipité qui est filtré et séché sous vide pour obtenir 6.77 g de poudre jaune pâle (rendement : 75%).





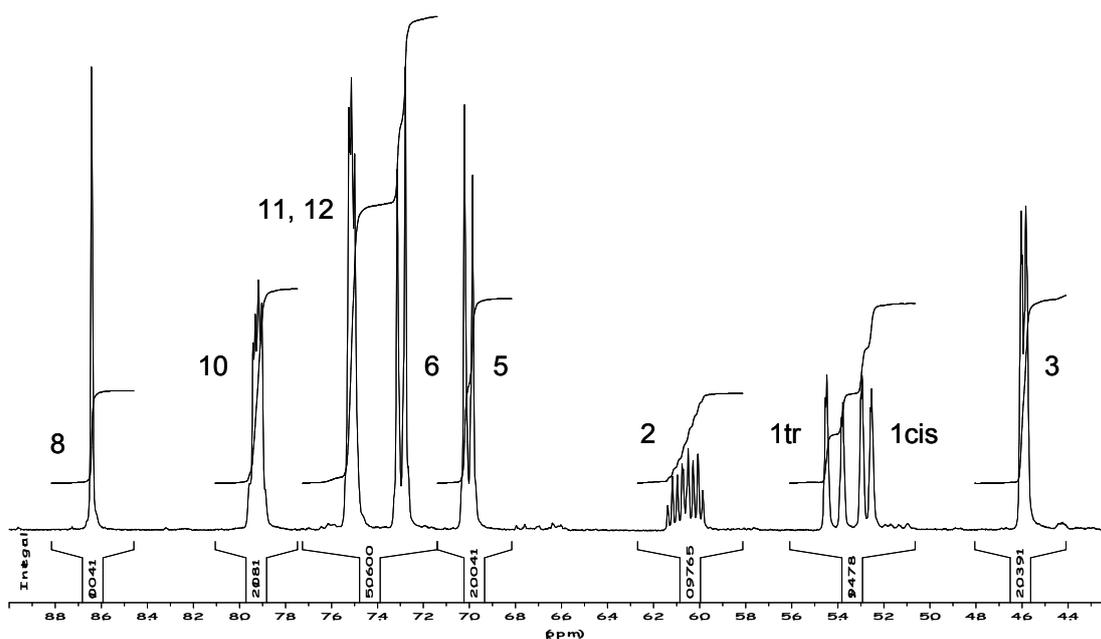
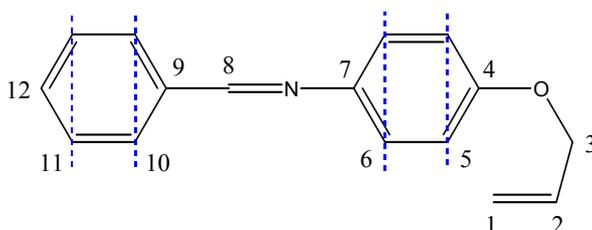
IR (KBr) : 3057 (L), 1623 (F), 1510 (F), 1374 (F), 1235 (F), 978 (F), 823 (F), 753 (F), 683 (F).

Masse : $m/z = 197$ (M^+ , 100), 120, 93, 77.

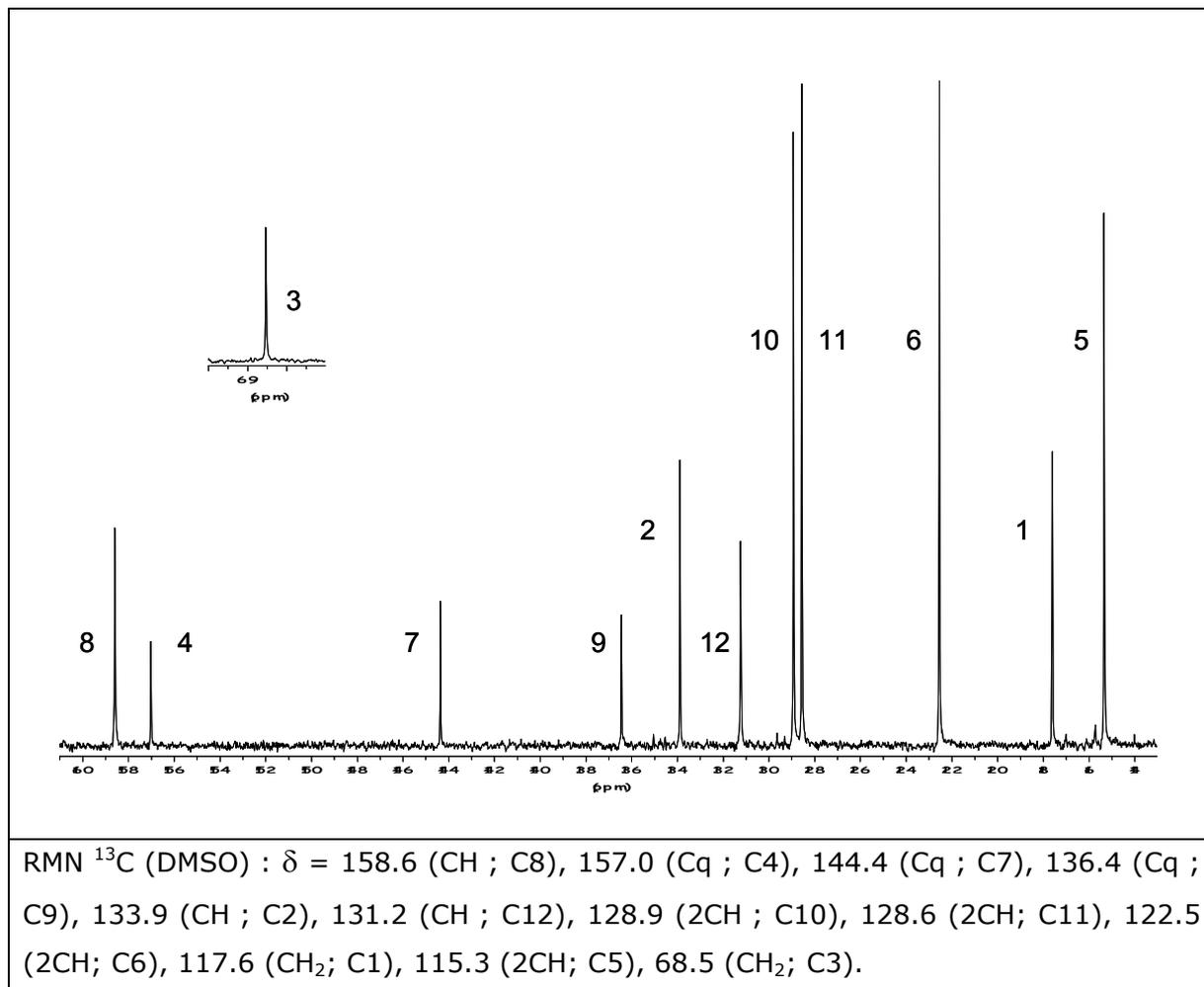
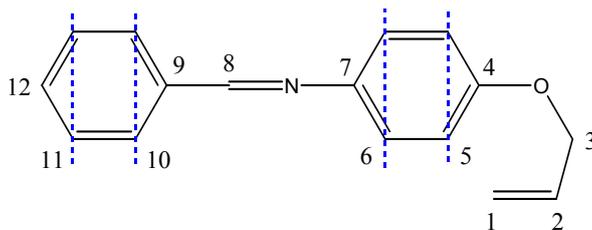
Tf = 182°C

2.3.2 Synthèse du *N*-(4-propényloxyphényl)benzylimine

Dans un tricol sous courant d'azote, 10 g de *N*-(4-hydroxyphényl)benzylimine (50.7 mmol), 6.61 mL de bromure d'allyle (76 mmol-1.1 éq.) et 10.50 g de carbonate de potassium (76 mmol-1.1 éq.) sont dissous dans 50 mL de DMF. La solution est chauffée à 80°C sous agitation pendant 4 heures. Le produit est précipité dans l'eau. Après lavage à l'eau et séchage sous vide, 11.37 g du poudre marron sont obtenus (rendement : 95%).



RMN ^1H (DMSO) : δ = 8.64 (1H; s; H8), 7.92 (2H; m; H10), 7.51 (3H; m; H11, H12), 7.29 (2H; d; $^3J_{6-5}$ = 8.9 Hz; H6), 7.00 (2H; d; $^3J_{5-6}$ = 8.9 Hz; H5), 6.06 (1H; ddt; $^3J_{2-1\text{tr}}$ = 17.3 Hz; $^3J_{2-1\text{cis}}$ = 10.5 Hz; $^3J_{2-3}$ = 5.2 Hz; H2), 5.42 (1H; dd; $^3J_{1\text{tr}-2}$ = 17.3 Hz; $^2J_{1\text{tr}-1\text{cis}}$ = 1.6 Hz; H1trans), 5.27 (1H; dd; $^3J_{1\text{cis}-2}$ = 10.5 Hz; $^2J_{1\text{cis}-1\text{tr}}$ = 1.6 Hz; H1cis), 4.59 (2H; d; $^3J_{3-2}$ = 5.2 Hz; H3).



IR (KBr) : 3068 (f), 2863 (f), 1622 (F), 1504 (F), 1426 (F), 1362 (F), 1284 (F), 1246 (F), 1191 (F), 1111 (F), 1018 (F), 931 (F), 833 (F), 750 (F), 687 (F).

Masse : $m/z = 237$ (M⁺), 196 (100), 180, 77.

Tf = 61°C

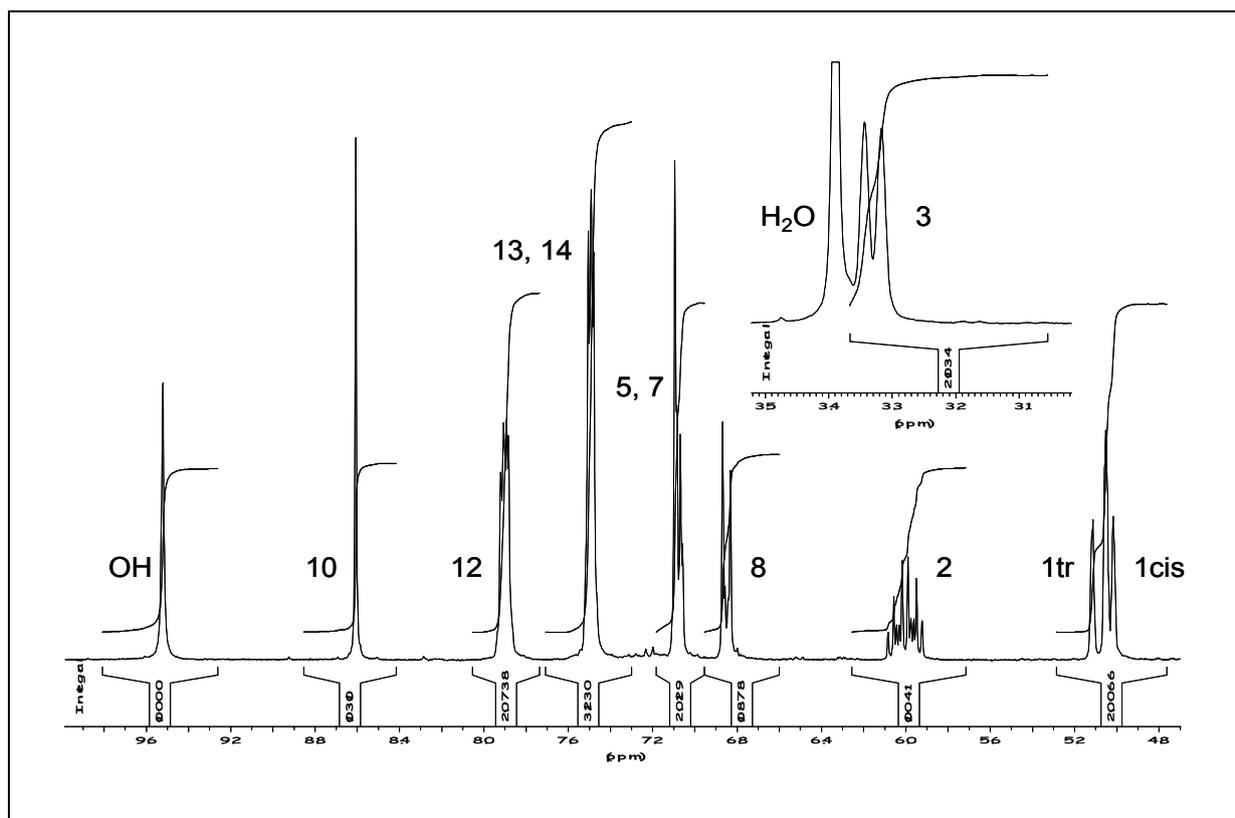
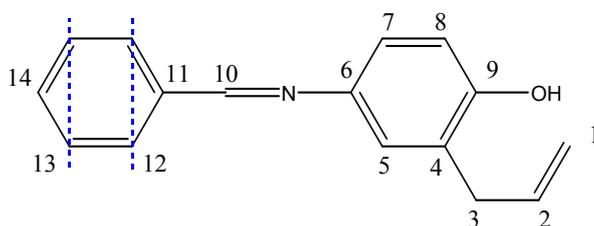
2.3.3 Synthèse du N-(4-hydroxy-3-propénylphényl)benzylimine

⚡ Réaction thermique :

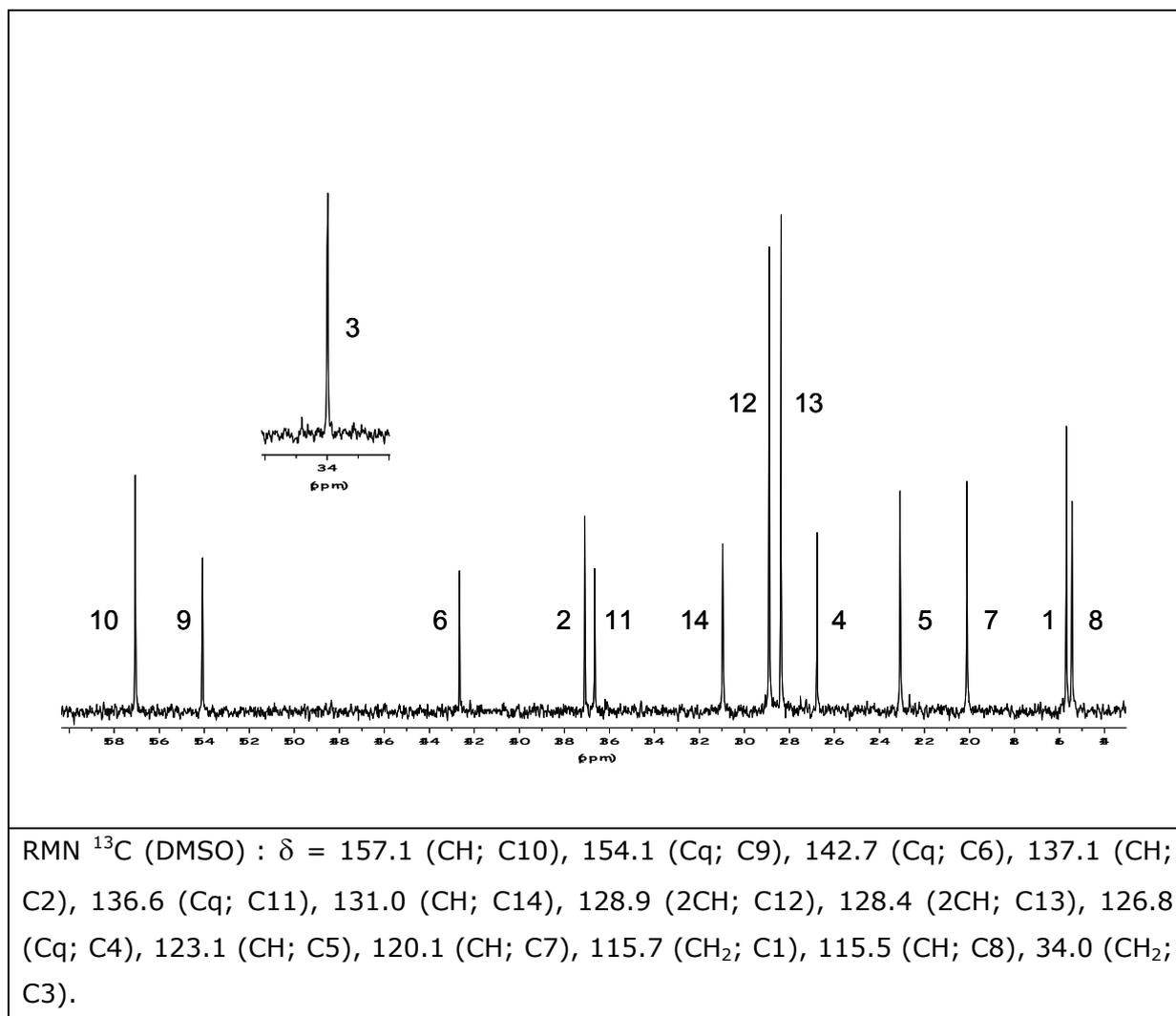
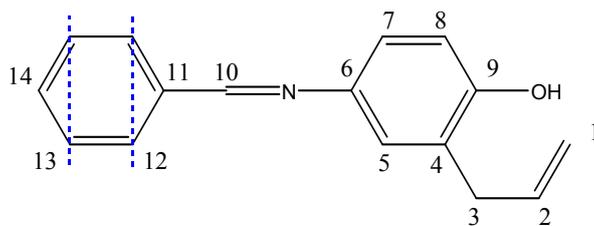
Dans un tricol sous courant d'azote, 2 g de N-(4-propényloxyphényl)benzylimine (8.4 mmol) sont dissous dans 10mL de N,N-diéthylaniline. La solution est chauffée à 230°C sous agitation pendant 5 heures. Le produit est précipité dans le cyclohexane. Après séchage sous vide, 1.2 g de poudre marron est obtenu (rendement : 60%).

⚡ Sous micro-onde :

Dans un ballon, 3 g de N-(4-propényloxyphényl)benzylimine sont dissous dans 10mL de N,N-diéthylaniline. Le mélange est placé dans un four micro-onde monomode, sous 300 W d'irradiation pendant 20 minutes, avec pour température maximum 200°C. Le produit est précipité dans le cyclohexane. Le rendement est quantitatif.



RMN ^1H (DMSO) : δ = 9.52 (1H; s; OH), 8.61 (1H; s; H10), 7.90 (2H; m; H12), 7.49 (3H; m; H13, H14), 7.07 (2H; m; H5, H7), 6.85 (1H; d ; $^3\text{J}_{8-7}$ = 9.1 Hz; H8), 6.00 (1H; ddt; $^3\text{J}_{2-1\text{tr}}$ = 17.1 Hz; $^3\text{J}_{2-1\text{cis}}$ = 10.0 Hz; $^3\text{J}_{2-3}$ = 6.6 Hz; H2), 5.07 (1H; dd; $^3\text{J}_{1\text{tr}-2}$ = 17.1 Hz; $^2\text{J}_{1\text{tr}-1\text{cis}}$ = 1.4 Hz; H1trans), 5.03 (1H; dd; $^3\text{J}_{1\text{cis}-2}$ = 10.0 Hz; $^2\text{J}_{1\text{cis}-1\text{tr}}$ = 1.4 Hz; H1cis), 3.33 (2H; d; $^3\text{J}_{3-2}$ = 6.6 Hz; H3).



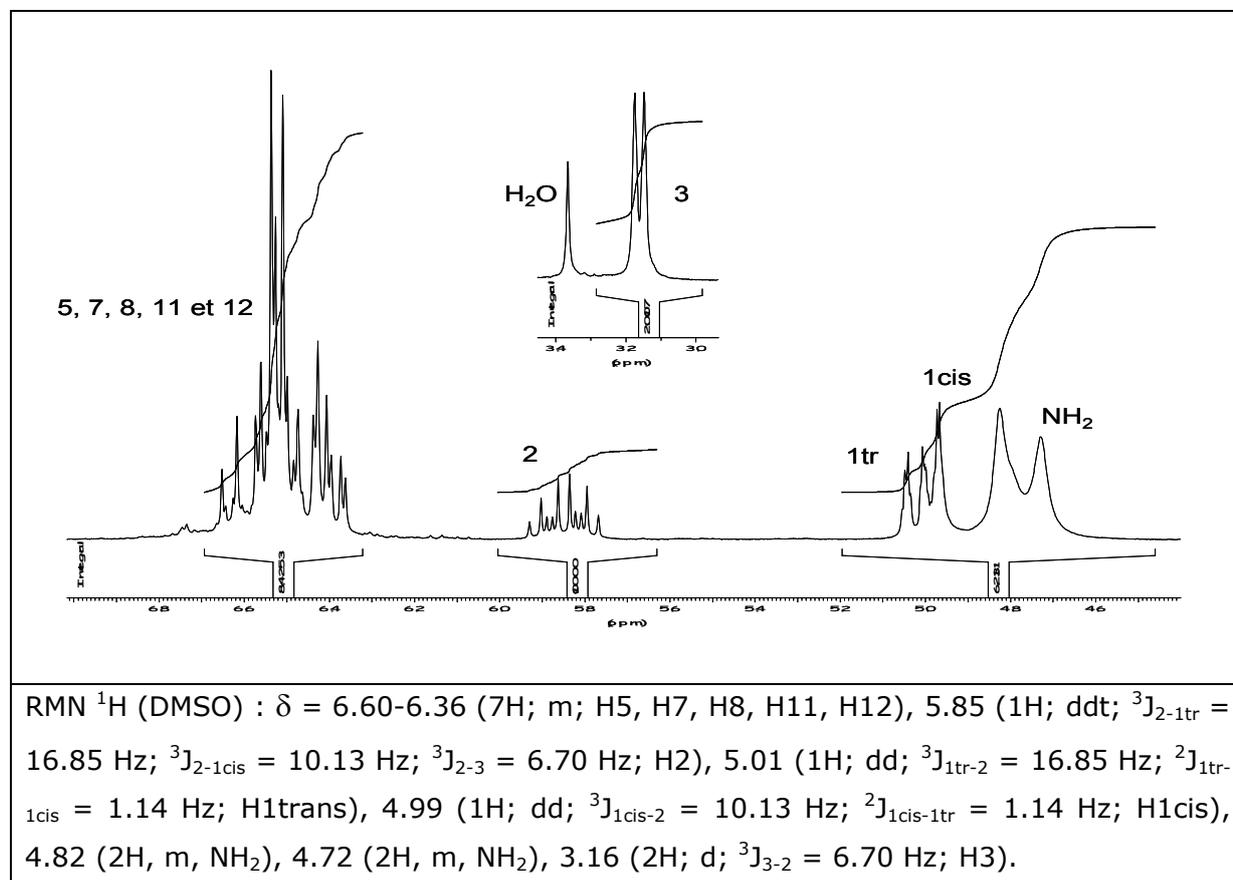
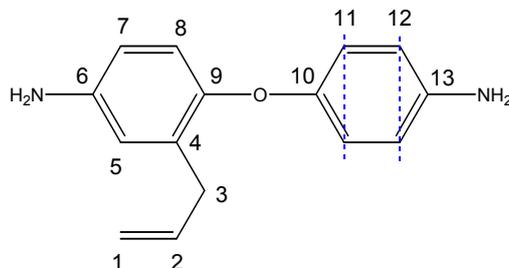
IR (KBr) : 3067 (L), 2724 (f), 1623 (F), 1506 (F), 1437 (F), 1268 (F), 1201 (m), 1122 (m), 1001 (m), 920 (F), 817 (F), 758 (F), 688 (F).

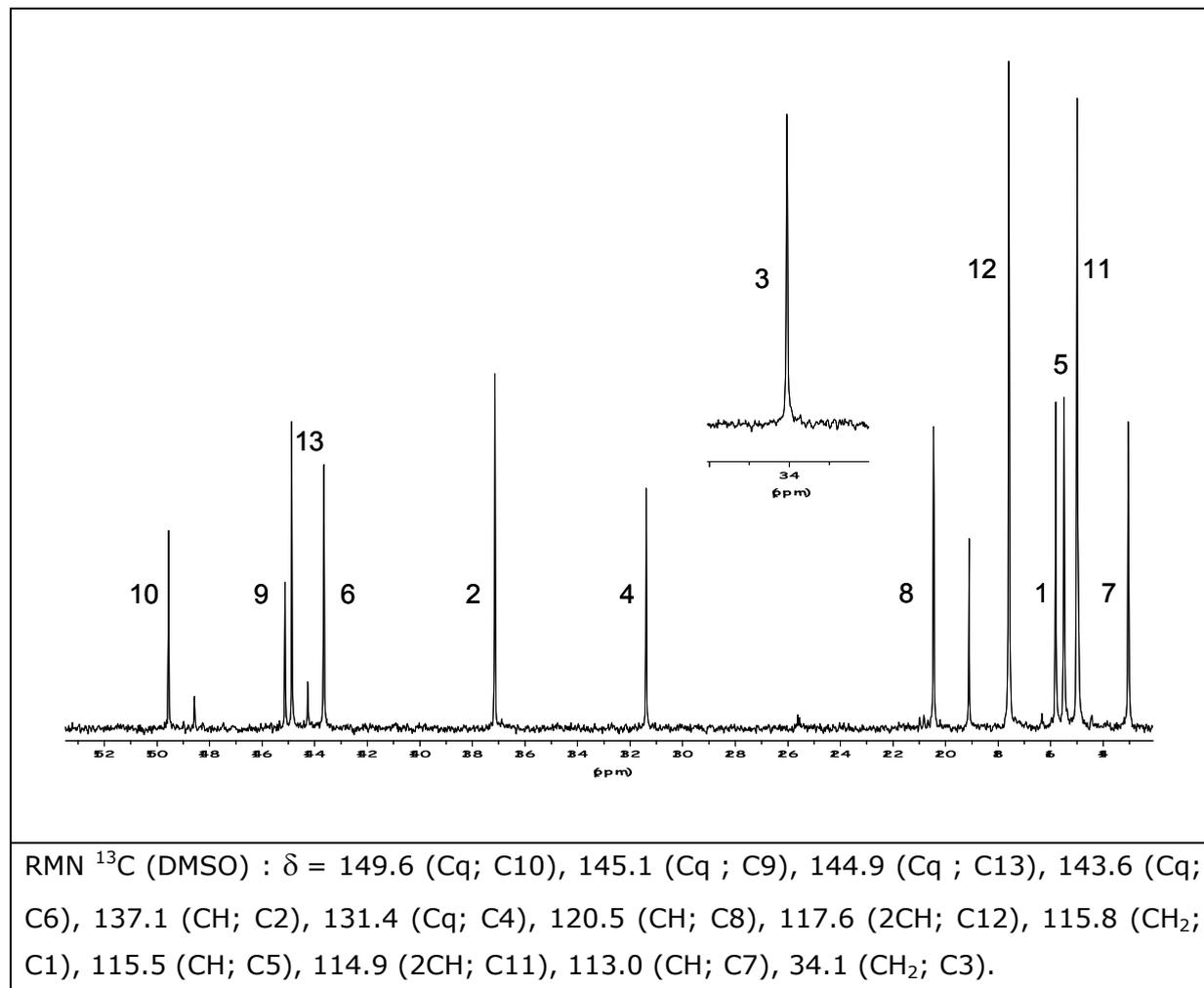
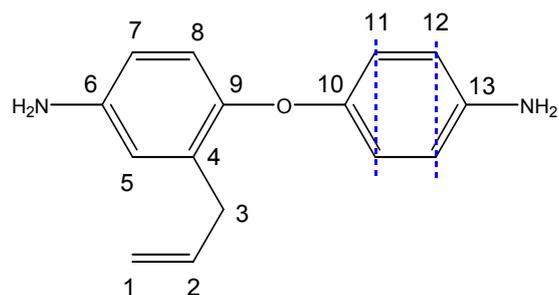
Masse : 237 (M⁺, 100), 222, 160, 144, 77.

Tf = 122°C

2.3.4 Synthèse du 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-propènylbenzène

Dans un tricol sous courant d'azote, 5 g de N-(4-hydroxy-3-propènylphényl)benzylimine (21.1 mmol), 3.20 g de carbonate de potassium (23.2 mmol-1.1 éq.) et 2.34 mL de 1-fluoro-4-nitrobenzène (3.12 g-22.1 mmol-1.05éq.) sont dissous dans 50 mL de DMAC. La solution est chauffée à 130°C sous agitation pendant 4 heures. Nous effectuons une extraction avec un mélange eau/acétate d'éthyle. Le brut extrait est dissous dans 50 mL d'éthanol, et 10 mL d'acétate d'éthyle. 5 mL d'eau avec 1 mL d'acide chlorhydrique 37% sont ajoutés au milieu pour effectuer la déprotection en chauffant à 80°C pendant 1 heure. Ensuite, 19.04 g de chlorure d'étain dihydraté (84.4 mmol-4 éq.) sont ajoutés avec 50 mL d'acétate d'éthyle. Le produit est extrait en milieu acide dans la phase aqueuse. Après basification du milieu, une nouvelle extraction à l'acétate d'éthyle est opérée. Le produit est purifié par chromatographie sur silice (éluant Acétate d'éthyle / éther de pétrole : 50/50). Le produit (2.01 g) obtenu est une huile marron (rendement : 40%).





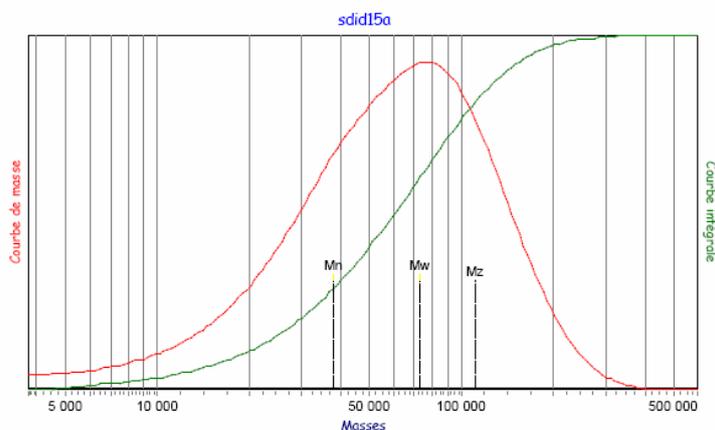
3 Synthèse et modification des polyimides

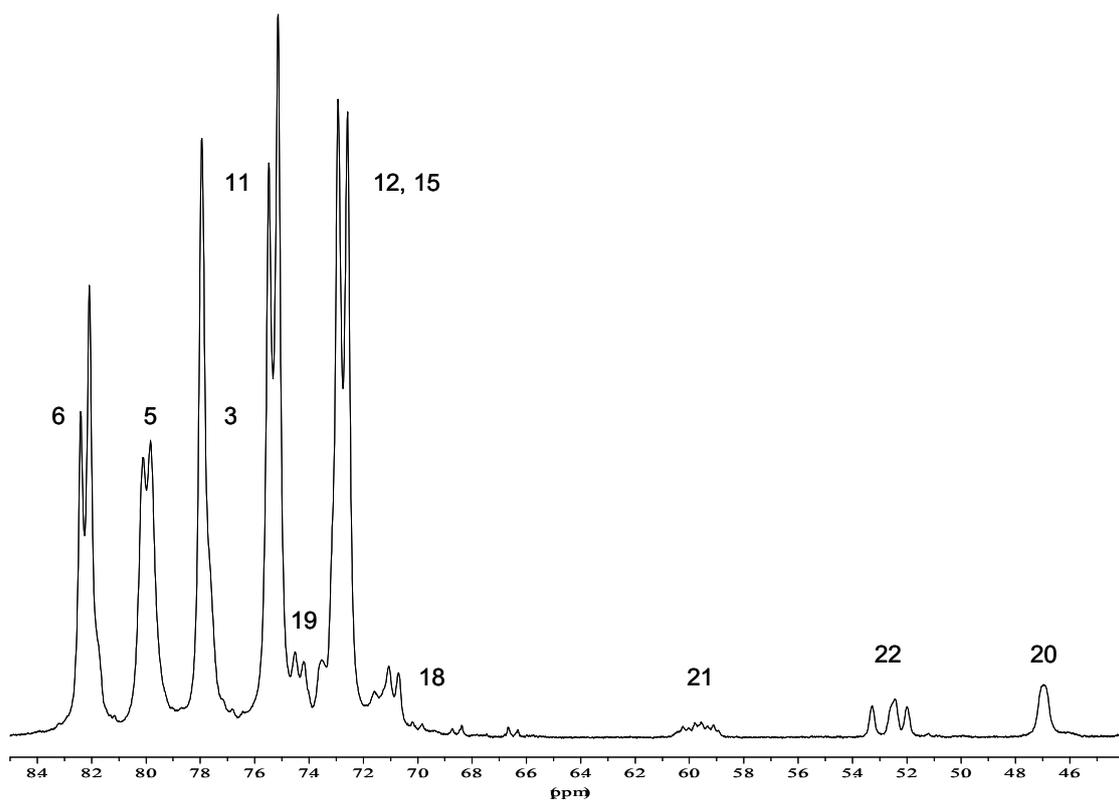
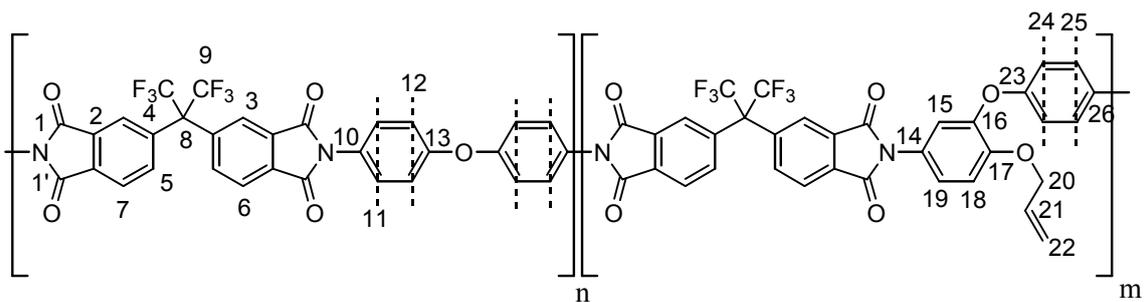
3.1 Synthèse des polyimides

Nous allons présenter un mode expérimental avec comme exemple la synthèse d'un polyimide avec 15% de 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-(2-propényloxy) benzène. Ce mode opératoire n'est pas changé selon la diamine utilisée, ou la quantité de celle-ci introduite.

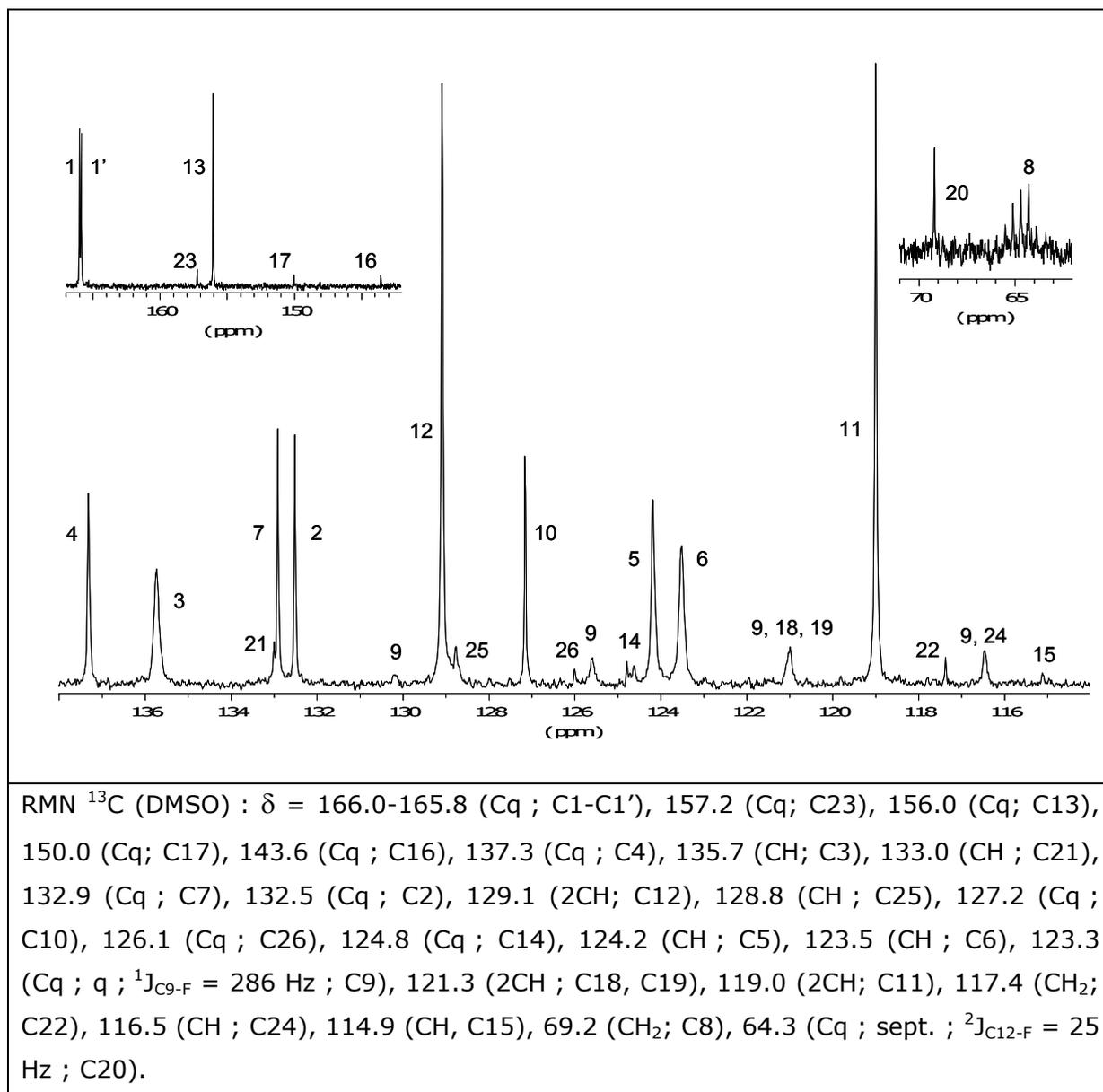
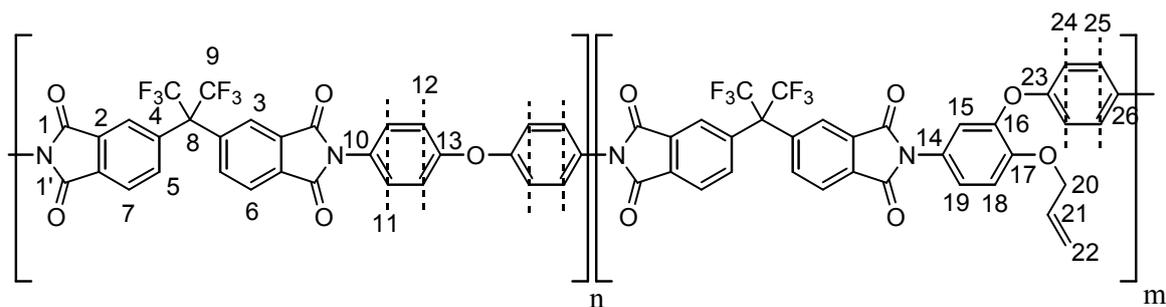
Dans un tricol sous courant d'azote, 10.0000 g de 4,4'-(héxafluoroisopropylidène)diphthalique anhydride (6-FDA) (22.51 mmol), 3.8305 g de 4,4'-oxydianiline (19.14 mmol-0.85 éq.) et 0.8637 g de 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-(2-propényloxy) benzène (3.37 mmol-0.15 éq.) sont dissous dans 31 mL de N-méthylpyrrolidinone (NMP). La solution est agitée mécaniquement à température ambiante en ajoutant du solvant en fonction de la montée en viscosité. La solution est diluée jusqu'à 15% en masse de matière sèche. Après 4 heures d'agitation, un mélange de 6.34 mL d'anhydride acétique (67.53 mmol-6 éq.), 3.17 mL de triéthylamine (22.51 mmol-1 éq.) et 5 mL de N-méthylpyrrolidinone est ajouté goutte à goutte au milieu réactionnel. Une fois l'addition terminée, le milieu est chauffé à 60°C pendant 2 heures. Le polymère est précipité dans du méthanol.

Le spectre obtenu par chromatographie d'exclusion stérique pour le polymère 15 est donné ci-dessous.





RMN ^1H (DMSO) : δ = 8.15 (m; H6), 7.95 (m ; H5), 7.78 (s; H3), 7.50 (m; H11), 7.41 (m; H19), 7.30 (m; H15), 7.24 (m; H12), 7.05 (m; H18), 5.95 (m; H21), 2.25 (m ; H22trans), 5.18 (m ; H22cis), 4.65 (m ; H20).



IR (KBr) : 3077 (f), 1785 (f), 1729 (F), 1624 (f), 1502 (F), 1436 (f), 1379 (F), 1244 (F), 1112 (m), 722 (m).

3.2 Modification des polyimides

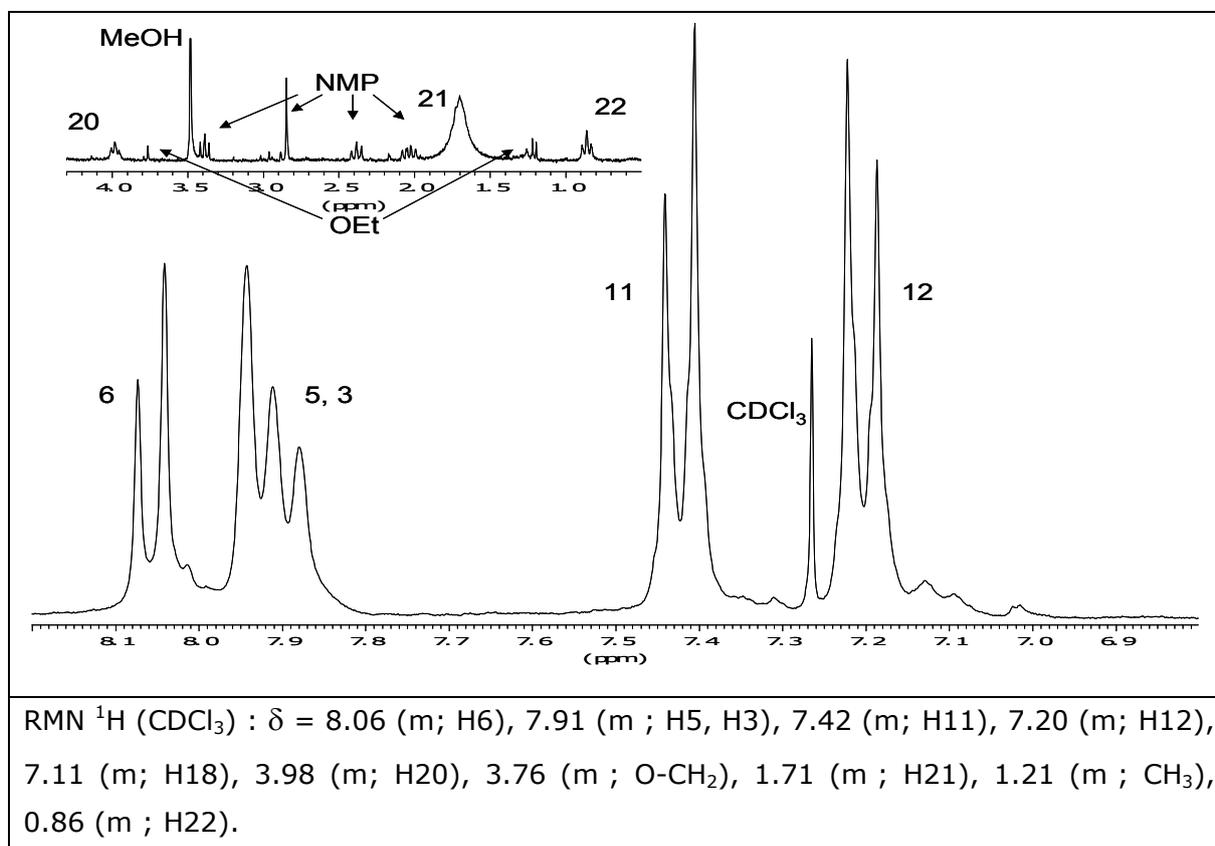
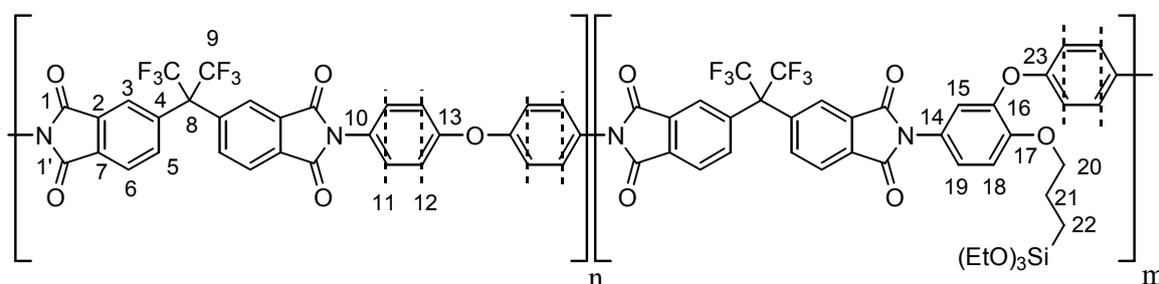
Exemple de mode opératoire de la réaction d'hydrosilylation sur le polyimide contenant 15% de 2-(4-aminophénoxy)-4-amino-1-(2-propényloxy) benzène. La solution de catalyseur est préparée en dissolvant 1.32 g d'acide hexachloroplatinique dans 90 mL d'éthanol.

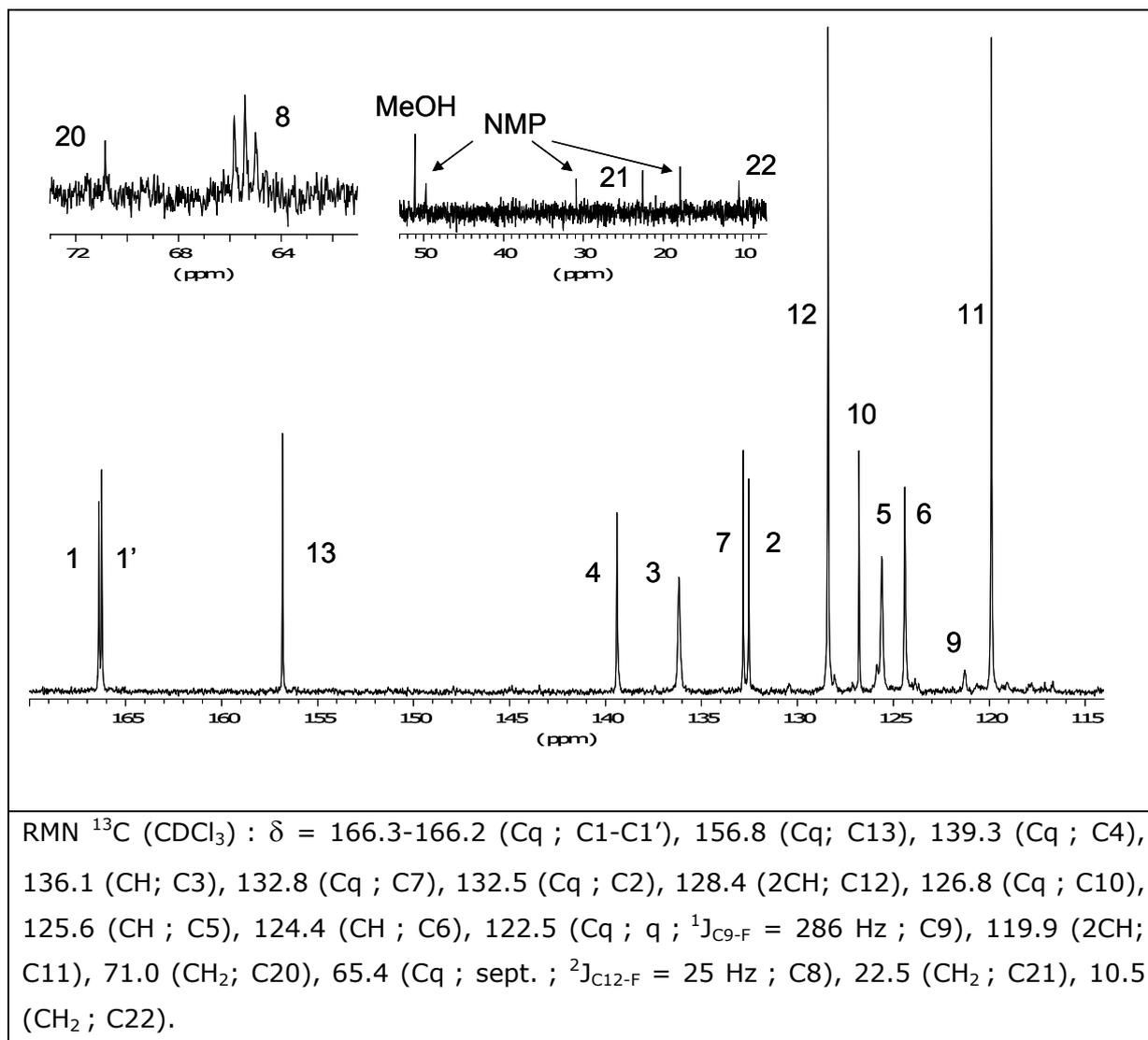
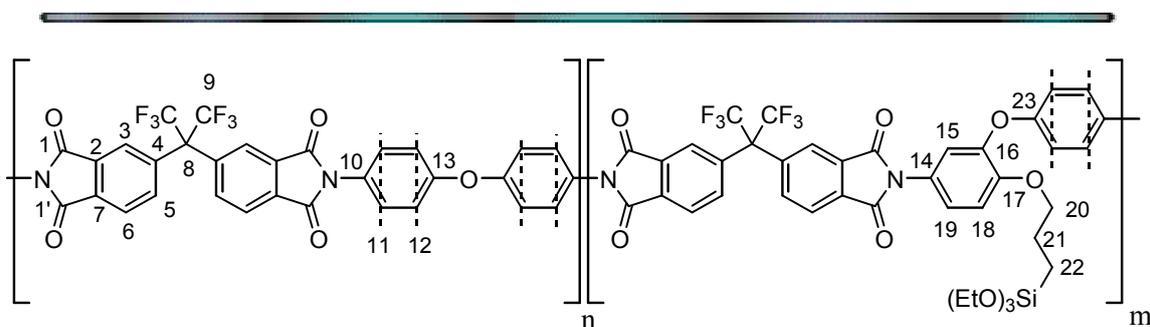
1 g de polyimide est dissous dans 8.75 mL de NMP (10% en masse).

Calcul du nombre de moles de double liaison dans 1 g de polyimide :

$$\eta_{(\text{double liaison})} = 0,15 \times \left(\frac{1}{616,86} \right) = 2,43 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Ensuite, 0.13 mL de triéthoxysilane (0.11 g – 6.9 mmol – 3 éq.) et 0.15 mL d'une solution d'acide hexachloroplatinique (0.022 éq.) sont ajoutés au milieu. La solution est agitée à 100°C pendant 15 heures.





IR (KBr) : 3494 (f), 3077 (f), 1785 (f), 1730 (F), 1624 (f), 1502 (F), 1436 (f), 1379 (F), 1245 (F), 1112 (m), 723 (m).

4 Procédé Sol-Gel

Pour obtenir un film à 10% de silice en masse synthétisée sous catalyse acide, nous devons introduire :

$$n_{\text{TEOS}} = \frac{10\% \times 1}{60.08 \times (1 - 10\%)} = 1.8 \text{ mmol}$$

Dans un flacon sous azote, 0.8 mL de tétraéthoxysilane est dilué dans 0.7 mL de NMP. 0.2 mL d'eau et 0.03 mL d'acide chlorhydrique 37% sont ajoutés au mélange. La solution est agitée pendant 20 minutes à température ambiante. 0.9 mL est prélevé pour être ajouté à une solution de 1 g polyimide modifié (selon le mode opératoire expliqué précédemment) diluée à environ 10%. La solution est agitée 24 heures avant de former le film.

5 Mise en œuvre des membranes

Les films sont obtenus par coulée des solutions de polymère (à des concentrations massiques en réactifs dans la N-méthylpyrrolidinone comprises entre 7 et 10%) sur des plaques de verre. Les solutions sont directement issues des synthèses pour les polymères modifiés et les matériaux hybrides. La quantité de solution déposée sur la plaque de verre est contrôlée à l'aide d'un filmographe qui permet d'étaler la solution sur une épaisseur constante. Tous les films sont ensuite séchés sur plaques chauffantes selon un cycle fixé de températures, sous un courant d'azote :

- 20 minutes à 80°C
- 1 heure à 130°C
- 1 heure à 180°C
- 1 heure à 230°C
- 30 minutes à 280°C

Les films de polyimides sont ensuite décollés des plaques de verre par immersion dans l'eau, puis séchés sous vide à 50°C.

ANNEXES

ANNEXE 1

Calcul de la fraction de volume libre (FFV)

La fraction de volume libre (FFV) est estimée selon la méthode de contribution de groupes de Bondi en appliquant la relation suivante :

$$FFV = \frac{V - V_0}{V} = 1 - \frac{V_0}{V}$$

où V est le volume spécifique molaire de la membrane polymère, V_0 est le volume occupé par une mole de monomère.

Le volume spécifique molaire de la membrane polymère peut s'exprimer en fonction de la masse molaire et de la densité du polymère (cette dernière étant déterminée expérimentalement) :

$$V = \frac{M}{d} = \frac{\sum M_i}{d}$$

où M_i désigne la masse molaire du groupement i .

Une estimation du volume occupé par une mole de monomère est donnée par la relation :

$$V_0 = 1,3 \times \sum V_{wi}$$

où V_{wi} est le volume de Van der Waals du groupement i donné dans la littérature.

Ainsi, la fraction de volume libre se calcule grâce à la relation :

$$FFV = 1 - 1,3 \times d \times \frac{\sum V_{wi}}{\sum M_i}$$

La chaîne principale est décomposée en différents groupements pour lesquels les valeurs de M_i et V_{wi} sont données dans des tables de valeurs¹. Ainsi pour le calcul des volumes libres de nos polymères, nous avons calculé les valeurs de $\sum V_{wi}$ et $\sum M_i$ pour les deux motifs constituant notre chaîne polymère (figure 1).

¹ Van Krevelen, D. W., *Properties of Polymers* (1997) Elsevier

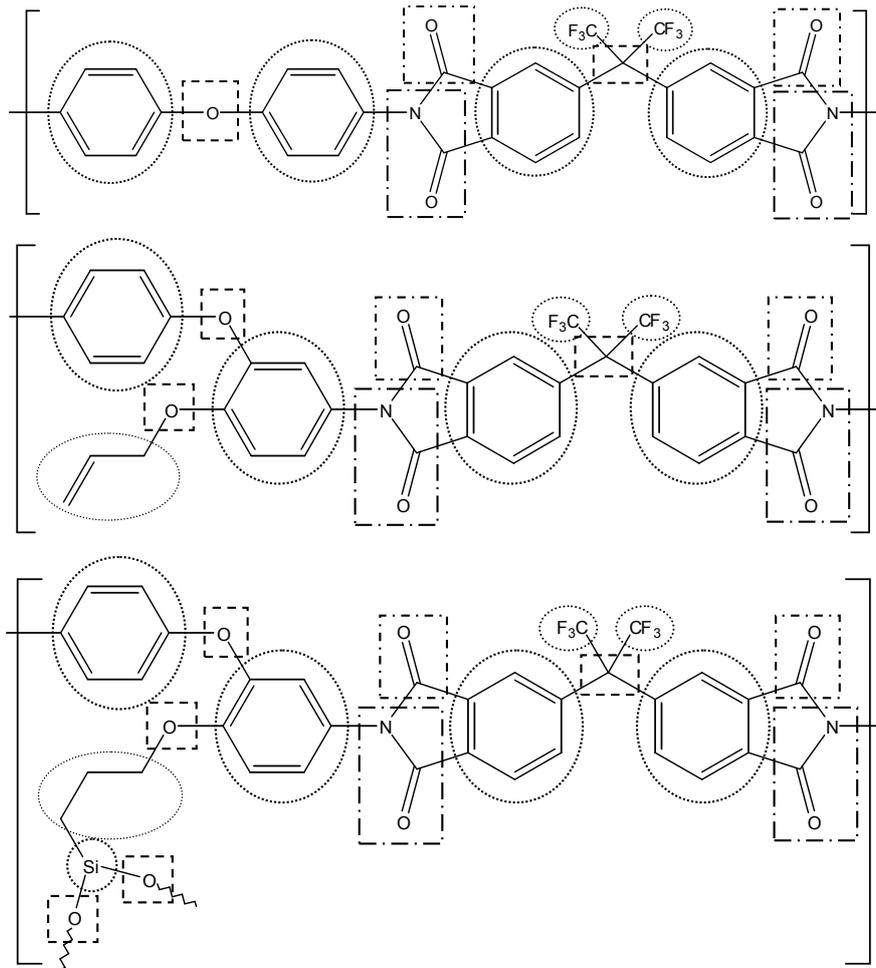


Figure 1 : Structures des motifs constituant de nos polymères

Dans le cas du polymère modifié, nous avons considéré que le motif fixé sur la double liaison est formé d'un atome de silicium et deux atomes d'oxygène. Nous avons choisi ce motif pour tenir compte de la réticulation du polymère. En effet, la réticulation induit le partage des oxygènes entre plusieurs chaînes polymères.

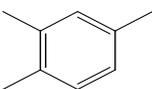
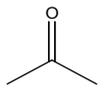
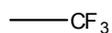
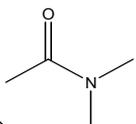
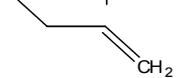
| Groupement | Mi (g/mol) | Vwi (cm ³ /mol) |
|---|------------|----------------------------|
|  | 76,09 | 43,32 |
|  | 75,08 | 40,80 |
|  | 28,01 | 11,70 |
|  | 16,00 | 3,71 |
|  | 12,01 | 3,33 |
|  | 69,01 | 21,33 |
|  | 42,02 | 16,00 |
|  | 41,06 | 30,64 |
|  | 28,09 | 12,06 |

Tableau 1 : Valeurs des contributions des groupes données dans la littérature

Nous obtenons donc des valeurs pour les deux motifs, 6-FDA/ODA-4,4' et 6-FDA/ODAI. Pour obtenir la valeur de FFV pour nos copolymères nous utilisons la formule (χ représente le taux de diamine substituée présent dans nos polymères) :

$$FFV = 1 - 1,3 \times d \times \frac{\chi \sum V_{W_{ODAI}} + (1 - \chi) \times \sum V_{W_{ODA}}}{\chi \sum M_{ODAI} + (1 - \chi) \times \sum M_{ODA}}$$

ANNEXE 2***Courbe de perte de masse du mélange polymère/Sol-Gel en milieu basique***

La courbe présentée ci-dessous représente la perte de masse d'un mélange de la solution d'hydrolyse du TEOS en milieu basique et d'une solution de polymère durant le cycle thermique utilisé pour la mise en forme des films (montée en température jusqu'à 280°C).

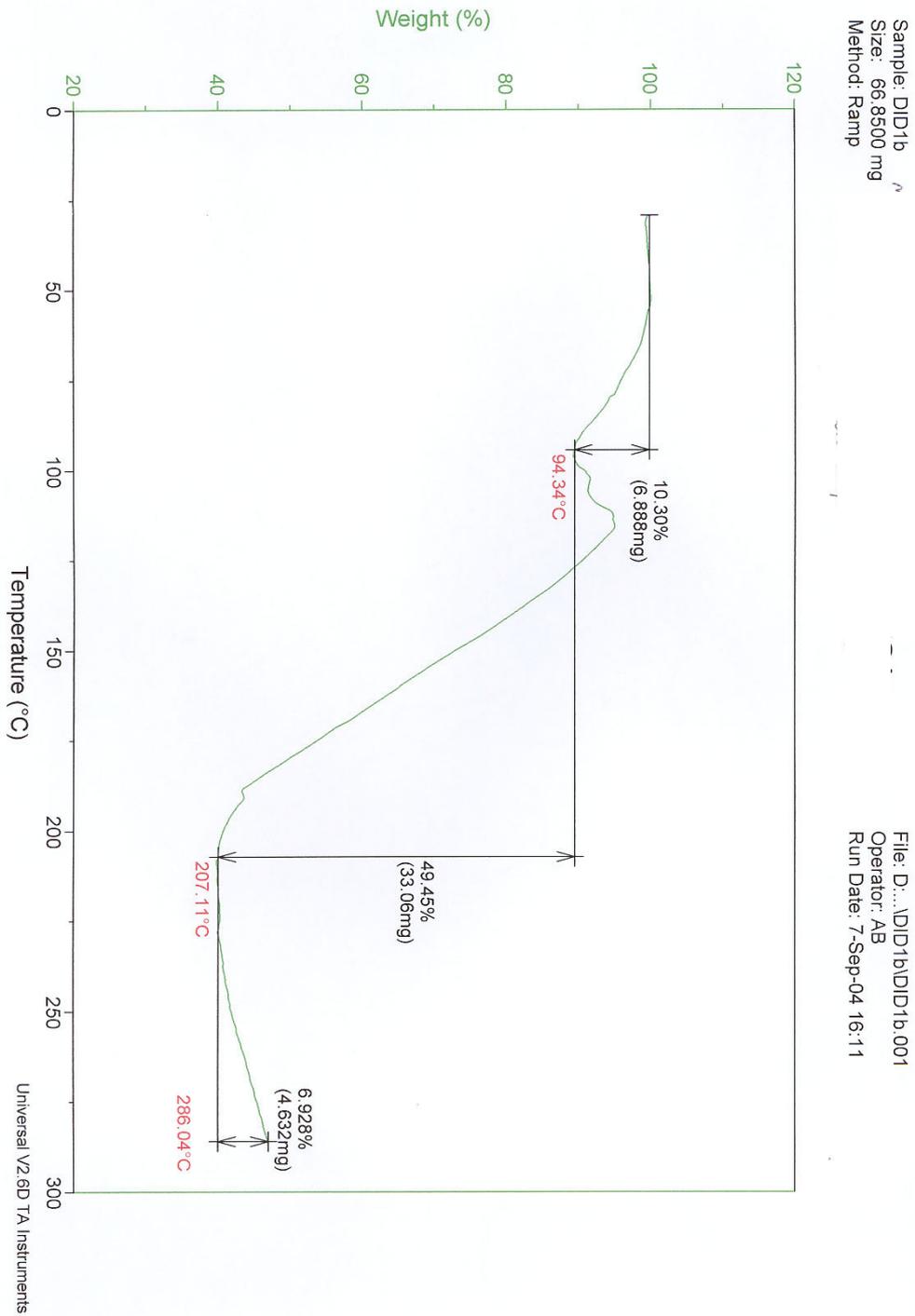
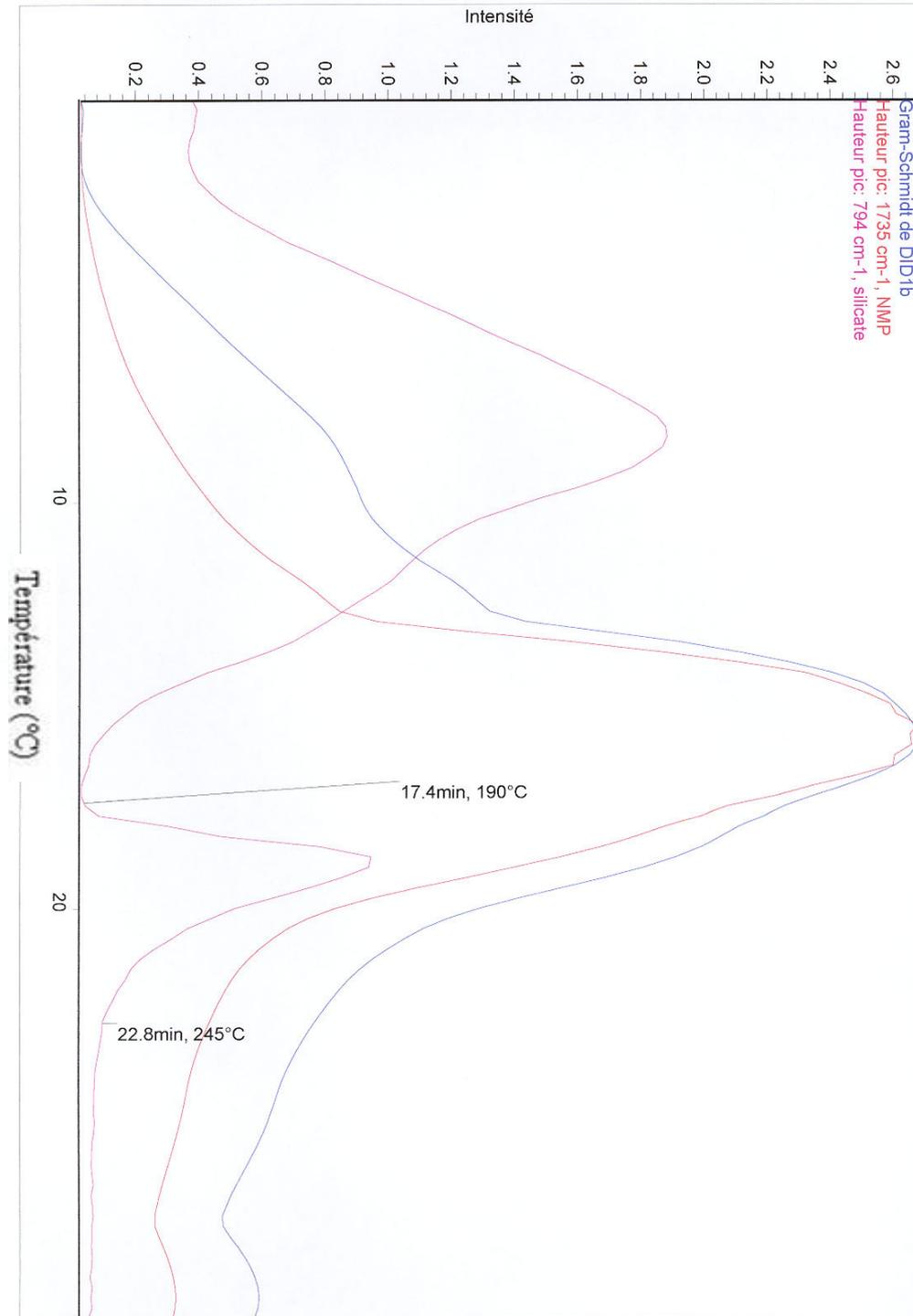


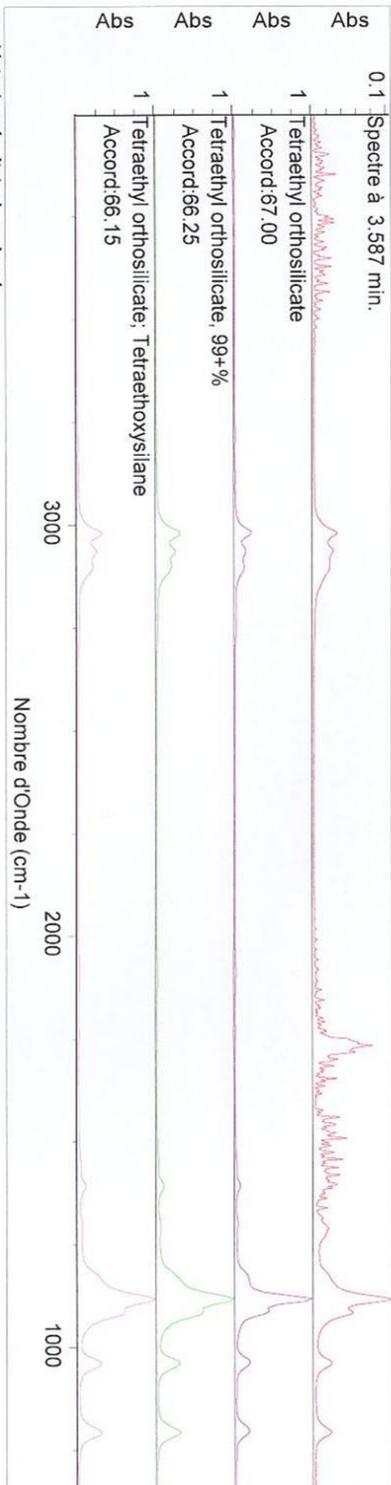
Diagramme Gram-Schmidt associé à la perte de masse

Un diagramme Gram-Schmidt représente la somme des absorbances observées en fonction de la température. Ci-dessous sont représentées le diagramme Gram-schmidt (en bleu) et l'évolution des intensités des bandes caractéristiques du TEOS (en rose) et de la NMP (en rouge).



Spectre IR du produit gazeux s'évaporant en premier et comparaison avec les spectres de la base de donnée

Résultats de recherche pour: Spectre à 3.587 min.
 Date: Mer Sep 08 08:37:49 2004
 Algorithme de recherche: Corrélation
 Régions utilisées: 3950.00-680.00

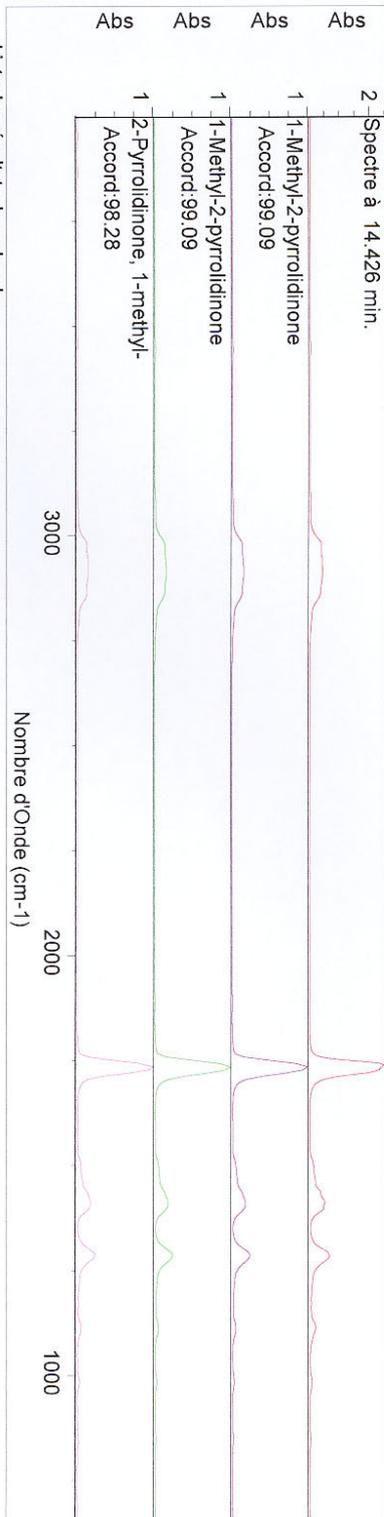


Liste des résultats de recherche

| Indice | Accord | Composé | Bibliothèque |
|--------|--------|---|-----------------------------|
| 1 | 1232 | 67.00 Tetraethyl orthosilicate | Nicolet/Aldrich Vapor Phase |
| 2 | 2449 | 66.25 Tetraethyl orthosilicate, 99+% | Nicolet/Aldrich Vapor Phase |
| 3 | 8428 | 66.15 Tetraethyl orthosilicate; Tetraethoxysilane | Nicolet Vapor Phase |
| 4 | 1740 | 65.58 Allyltriethoxysilane, 99% | Nicolet/Aldrich Vapor Phase |
| 5 | 8417 | 64.98 Ethyltriethoxysilane | Nicolet Vapor Phase |
| 6 | 3836 | 64.83 Triethoxyethylsilane | Nicolet/Aldrich Vapor Phase |
| 7 | 1923 | 64.66 Silane, triethoxyethyl- | EPA Vapor Phase |
| 8 | 8419 | 64.60 Triethoxyvinylsilane | Nicolet Vapor Phase |
| 9 | 1209 | 64.59 Triethoxyvinylsilane, 99% | Nicolet/Aldrich Vapor Phase |
| 10 | 8457 | 64.12 3-Aminopropyltriethoxysilane | Nicolet Vapor Phase |

Spectre infrarouge du produit s'évaporant en second et comparaison avec les spectres de la base de donnée

Résultats de recherche pour: Spectre à 14.426 min.
 Date: Mer Sep 08 08:39:18 2004
 Algorithme de recherche: Corrélation
 Régions utilisées: 3950.00-680.00



Liste des résultats de recherche

| Indice | Accord | Composé | Bibliothèque |
|--------|--------|--------------------------------|-----------------------------|
| 1 | 4040 | 1-Methyl-2-pyrrolidinone | Nicolet Vapor Phase |
| 2 | 338 | 1-Methyl-2-pyrrolidinone | Nicolet TGA Vapor Phase |
| 3 | 1871 | 2-Pyrrolidinone | EPA Vapor Phase |
| 4 | 1706 | 1-Methyl-2-pyrrolidinone, 99+% | Nicolet/Aldrich Vapor Phase |
| 5 | 2517 | Tetrahydrothiopyran-4-one | Nicolet Vapor Phase |
| 6 | 2438 | 2-Methyl-2-cyclopentane-1-one | Nicolet Vapor Phase |
| 7 | 827 | 4-Cyclopentene-1,3-dione, 98% | Nicolet/Aldrich Vapor Phase |
| 8 | 2484 | 4-Cyclopentene-1,3-dione | Nicolet Vapor Phase |
| 9 | 2631 | Formamide, N-ethyl- | EPA Vapor Phase |
| 10 | 4422 | N-Ethylformamide | Nicolet/Aldrich Vapor Phase |

ANNEXE 3

Diagramme Gram-Schmidt et intensités des pics caractéristiques des produits s'évaporant au cours de la dégradation du matériau 15a18 (montée jusqu'à 700°C).

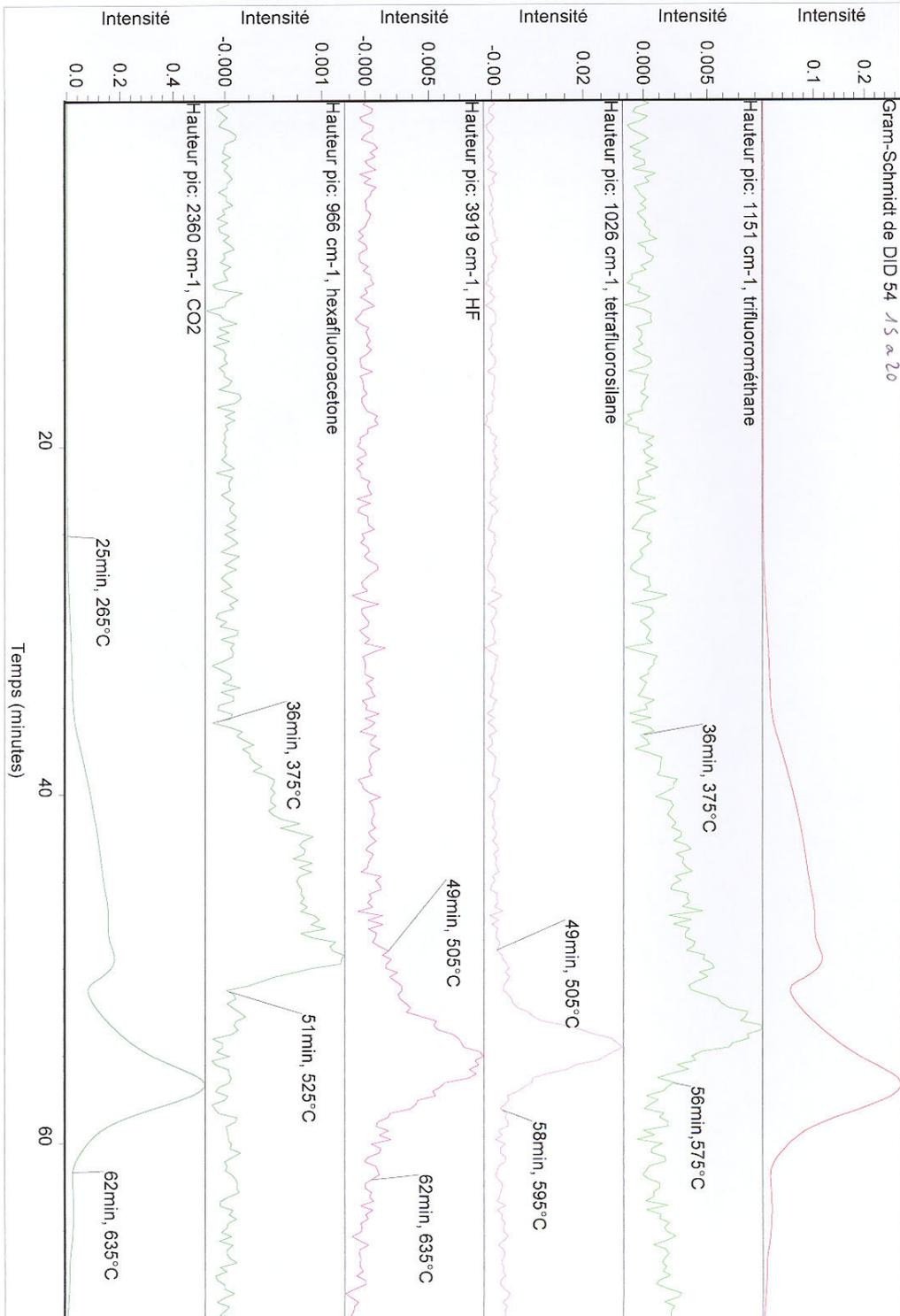


Diagramme Gram-Schmidt et intensités des pics caractéristiques des produits s'évaporant au cours de la dégradation du matériau 15a12 (montée jusqu'à 700°C).

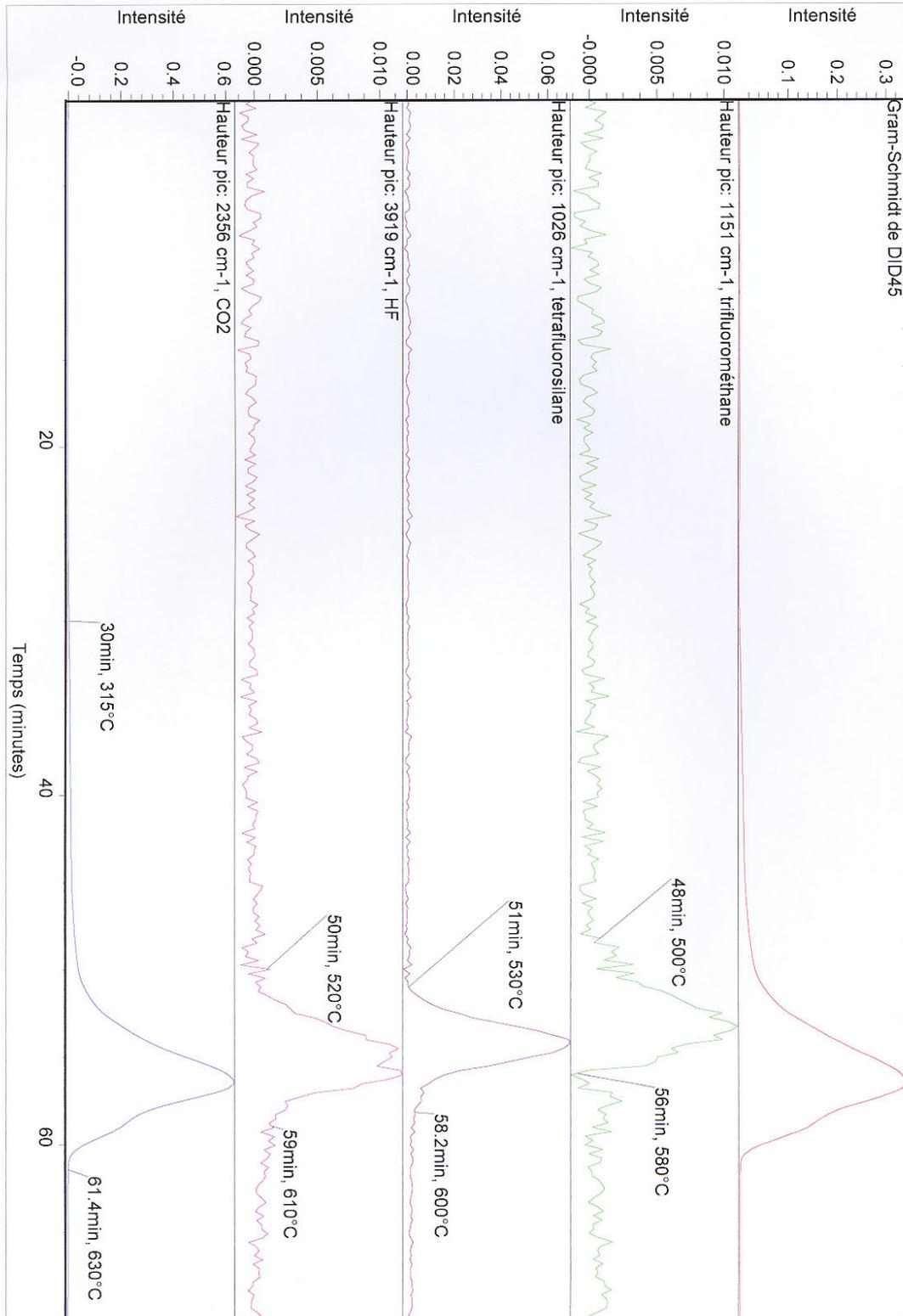


Diagramme Gram-Schmidt et intensités des pics caractéristiques des produits s'évaporant au cours de la dégradation du matériau 5b'9 (montée jusqu'à 700°C).

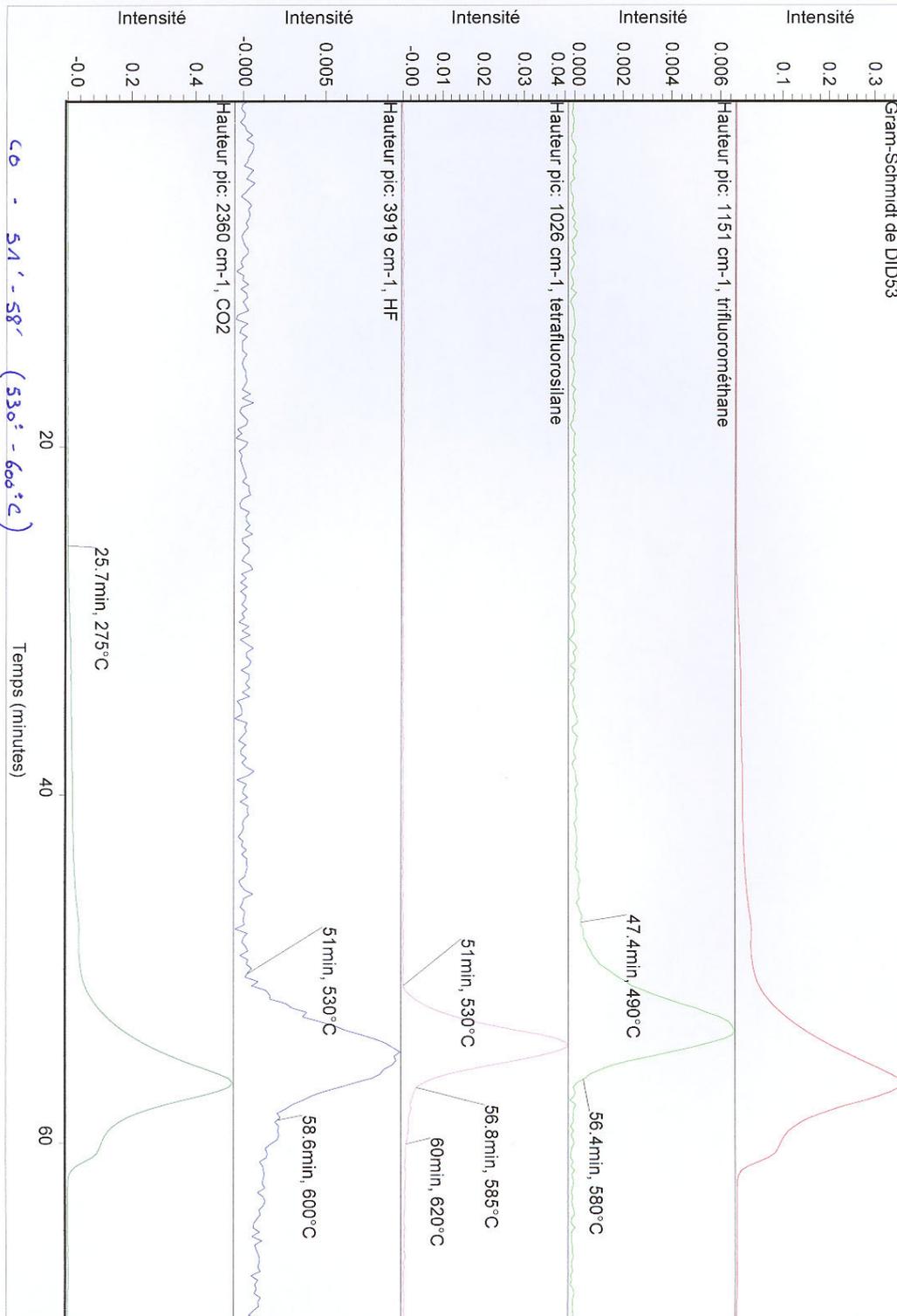


Diagramme Gram-Schmidt et intensités des pics caractéristiques des produits s'évaporant au cours de la dégradation du matériau 15b8 (montée jusqu'à 700°C).

