



**HAL**  
open science

# Synthèse et utilisation de copolymères triblocs ABA pour l'élaboration de membranes poreuses à morphologies et performances contrôlées

Sarah Querelle

► **To cite this version:**

Sarah Querelle. Synthèse et utilisation de copolymères triblocs ABA pour l'élaboration de membranes poreuses à morphologies et performances contrôlées. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2008. Français. NNT: . tel-00328872

**HAL Id: tel-00328872**

**<https://theses.hal.science/tel-00328872>**

Submitted on 10 Oct 2008

**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.

ACADEMIE DE MONTPELLIER  
**UNIVERSITE MONTPELLIER II**  
-- SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC --

**THESE**

Préparée au sein de l'Institut Européen des Membranes ( IEM )  
UMR n° 5635 CNRS - ENSCM - UMII

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II**

Discipline : Chimie des Matériaux  
Formation doctorale : Matériaux  
Ecole Doctorale : Sciences Chimiques et Physiques

**SYNTHESE ET UTILISATION DE COPOLYMERES TRIBLOCS ABA  
POUR L'ELABORATION DE MEMBRANES POREUSES  
A MORPHOLOGIES ET PERFORMANCES CONTROLEES**

*par*

**Sarah QUERELLE**

Présentée et soutenue publiquement le 8 avril 2008, devant le jury composé de :

Michel PERSIN	Professeur, Université Montpellier II	Président
Anne JONQUIERES	Professeur, INPL, Nancy	Rapporteur
Pierre AIMAR	Directeur de Recherche, CNRS, Toulouse	Rapporteur
Denis BERTIN	Professeur, Université Aix-Marseille I	Examineur
Denis BOUYER	Maître de conférence, Université Montpellier II	Examineur
André DERATANI	Directeur de Recherche, CNRS, Montpellier	Directeur de thèse
Didier GIGMES	Chargé de Recherche, CNRS, Marseille	Invité



ACADEMIE DE MONTPELLIER  
**UNIVERSITE MONTPELLIER II**  
-- SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC --

**THESE**

Préparée au sein de l'Institut Européen des Membranes ( IEM )  
UMR n° 5635 CNRS - ENSCM - UMII

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II**

Discipline : Chimie des Matériaux  
Formation doctorale : Matériaux  
Ecole Doctorale : Sciences Chimiques et Physiques

**SYNTHESE ET UTILISATION DE COPOLYMERES TRIBLOCS ABA  
POUR L'ELABORATION DE MEMBRANES POREUSES  
A MORPHOLOGIES ET PERFORMANCES CONTROLEES**

*par*

**Sarah QUERELLE**

Présentée et soutenue publiquement le 8 avril 2008, devant le jury composé de :

Michel PERSIN	Professeur, Université Montpellier II	Président
Anne JONQUIERES	Professeur, INPL, Nancy	Rapporteur
Pierre AIMAR	Directeur de Recherche, CNRS, Toulouse	Rapporteur
Denis BERTIN	Professeur, Université Aix-Marseille I	Examineur
Denis BOUYER	Maître de conférence, Université Montpellier II	Examineur
André DERATANI	Directeur de Recherche, CNRS, Montpellier	Directeur de thèse
Didier GIGMES	Chargé de Recherche, CNRS, Marseille	Invité



*A la mémoire de mon père*

*A ma mère*



## Remerciements

Nombreux sont ceux qui m'ont aidée et soutenue au cours de cette "quête initiatique"... Les personnes qui me connaissent, vous diront : " Pour Sarah, témoigner sa gratitude, sans pour autant faire un volume supplémentaire, ne sera pas une tâche aisée !!! ". Je reste convaincue que ce chapitre aurait eu un franc succès, mais ne désirant pas avoir sur la conscience l'encombrement de vos bibliothèques et l'abattage de milliers d'arbres, je vais tenter d'exprimer toute ma reconnaissance dans les quelques lignes qui vont suivre.

Tout d'abord, je tiens à remercier le directeur de l'Institut Européen des Membranes de Montpellier, Monsieur **Gérald Pourcelly**, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et m'avoir fait bénéficier d'excellentes conditions de travail. Je le remercie surtout, d'avoir tout mis en œuvre pour que je puisse terminer cette thèse confortablement.

Je tiens également à remercier Monsieur **André Deratani**, pour m'avoir proposé un sujet de recherche et m'avoir supporté durant presque quatre années car nos continuelles oppositions, contradictions et confrontations ont sûrement été la clef du succès de ce travail commun. Toute ma reconnaissance aussi pour la confiance qu'il m'a témoignée, en me laissant une autonomie totale et une liberté d'action inconditionnelle dans la conduite de mes travaux et, en me faisant l'honneur de me déléguer plusieurs responsabilités pour me préparer à l'avenir. Enfin, merci André, pour vos grandes qualités humaines et votre soutien face à l'adversité.

Ensuite, je souhaite exprimer toute ma gratitude aux chefs successifs de l'équipe IMBI. S'il est beaucoup de personnes qui sont qualifiées à tort de sage et de savant, ce n'est pas le cas de Monsieur **Patrick Seta**. Il sait, invente, transmet mais aussi, il écoute, comprend et tempère. En outre, sa disponibilité et sa capacité à résoudre tous les problèmes ont quelque chose de fascinant et sont pour moi exemplaire. Il en est de même pour son extraordinaire pouvoir de toujours avoir "la bonne question au bon moment". Merci donc, Patrick, pour tout ça, pour l'attention que vous avez portée à mes travaux, pour toujours avoir répondu à mes sollicitations lorsque le besoin s'en faisait sentir et pour la relecture détaillée de mon manuscrit avant soumission. J'espère que cette thèse sera un remerciement suffisant au soutien et à la confiance, sans cesse renouvelée, dont vous avez fait preuve à mon égard. Je suis également reconnaissante envers Monsieur **Philippe Déjardin**, pour l'intérêt qu'il a accordé à ma thèse et le regard aiguisé qu'il a toujours porté sur mon travail. Je retiendrais entre autres sa rigueur et son intégrité scientifique et je le remercie de m'avoir encouragée dans cette tentative, toujours difficile, d'explorer de nouvelles approches à la frontière entre plusieurs disciplines scientifiques.

Ma reconnaissance va aussi aux membres du jury, qui m'ont fait l'honneur d'évaluer ce travail de thèse. Pour commencer, merci à **Pierre Aimar** et **Anne Jonquière**s d'avoir accepté de travailler au rapport de ce manuscrit. J'attache une importance particulière au jugement qu'ils ont porté sur ces travaux car leurs connaissances, leur expérience et leur force scientifique, idéalement complémentaires, ont apporté sur mes recherches un regard critique, juste et averti et ont soulevé des approfondissements qui sont autant de perspectives pour des développements futurs. J'ai considérablement apprécié leurs remarques, et les discussions qui en ont découlé lors de ma soutenance, et je les remercie pour leurs conseils avisés concernant l'après-thèse et, tout spécialement, Pierre Aimar, pour l'appui qu'il m'a donné à la Gordon Research Conference. Je remercie notamment, Monsieur **Michel Persin**, qui a bien voulu être le Président de ce jury et dont les commentaires sur mon travail ont été autant d'encouragements à poursuivre mes efforts. Merci aussi, aux autres membres du jury



qui par leurs remarques et commentaires ont jeté un courant d'air frais sur ma soutenance et m'ont permis de clarifier un certain nombre de points. Merci donc à, **Denis Bouyer**, pour sa bienveillance (depuis l'origine) à l'égard de mon travail, et pour nos discussions toujours très constructives autour des tables du GPEB. Merci à **Didier Gignes**, pour la curiosité (si sympathique) qu'il a manifesté à l'égard de cette aventure, et pour sa participation, "au pied levé" mais non moins efficace, à mon jury de thèse. Merci enfin à, **Denis Bertin**, pour cette collaboration fructueuse qui me permet d'aborder sereinement l'avenir et pour avoir, une fois de plus, apporté sa contribution à cette thèse, en acceptant le rôle d'examineur. A tous, j'exprime ma plus profonde gratitude.

Je n'oublie pas de remercier les personnes qui ont collaboré de près ou de loin à ce travail. Je débute donc naturellement par mon grand maître Jedi, **Lara Perrin**. Merci Lara, d'avoir fait de moi ton Padawan, de m'avoir expliqué les mystère de la NMP et de m'avoir fait découvrir le monde de l'auto-organisation des copolymères à blocs et ça, avec une coupe de cheveux toujours impeccable !! Je tiens à adresser mes remerciements à **Trang Phan**, pour nous avoir épaulées dans la partie synthèse des PS-POE-PS, mais aussi, pour nous avoir fait partager ses compétences et ses idées. J'adresse ici aussi, des remerciements très spéciaux à **Céline Pochat-Bohatier** et **Claude Dupuy** pour nos réflexions communes et leur implication dans mes travaux. Enfin, je remercie mes prédécesseurs, **Paul Menut** (le grand manitou de la séparation de phase) et **Watchanida chinpa** (qui était là pour me soutenir dans mes 1<sup>ère</sup> manips), qui m'ont tendu le fil d'Ariane afin que je ne me perde pas dans le labyrinthe du VIPS.

Ce n'est pas tout et j'y tiens. Merci à ceux sans qui la paillasse serait encore vide, **Patrice Montels** et **Bernard Sobieranski**. Je n'oublierais jamais tous les bons moments (et surtout les fous rire) passés à l'atelier !!! Tous mes remerciements vont aussi vers ceux qui ont été les premiers à m'accorder leur confiance, je parle bien évidemment de mes encadrants de DEA adorés ; **Sophie Tingry**, Mme biopile, une formidable maître de stage et par extension une très bonne amie, **Christophe Innocent**, spéciale dédicace à ton tee-shirt escargot et **Marc Cretin**, "Marco" pour les intimes.

Enfin, toujours dans le cadre du travail, je voudrais remercier tous les ingénieurs et techniciens qui m'ont entre autres aidée à dompter les machines les plus sauvages. Je citerais, **Michel Ramonda**, pour les journées AFM, mais que de bon souvenirs !!! **Didier Cot**, pour le MEB et qui par sa sympathie et ses jeux de mots, toujours à propos, fait de ce laboratoire un endroit vraiment à part, **Abdeslam El Mansouri** dit Mans, pour la porosimétrie mercure et toutes les petites commandes du quotidien (quand je pense que j'ai cassé ton pénétromètre !!), **Jean-Paul Scotto**, cet homme sait absolument tout faire, **Eddy Petit**, pour la RMN, **Valérie Bonniol**, pour la mise en place de la CES et **Nathalie Masquelez**, pour les analyses thermiques.

Tous mes remerciements s'adressent également à **Patrick Meffre** et **Christelle Nguetack** qui ont rendu ces années de thèse plus agréables au quotidien, en me confiant des vacances à l'université de Nîmes et l'IUT de Montpellier.

Maintenant, le travail se complique. Comment remercier toutes ces personnes qui m'ont entourée sans pour autant que ça ait l'air d'un extrait du bottin ? En effet, parmi tous les couloirs que j'ai pu hanter, vous avez été nombreux à égayer ces quelques années.

Commençons par les plus anciens, témoins de mes premiers pas dans la cour des grands. Parmi les piliers du labo, nous retrouverons ces chers **Xavier** et **Sélim**, les gais lurons de la bamboueraie et du Jogging. Et puis, **Florence Bosc**, la super mammy de l'IEM,

**Salah Touil**, le plus adorable des marocains, **Suksawat Sirijarukul** dit Bud, **Ludivine Franck-Lacaze**, ma copine de vacances et de galères, mais aussi **Emilie Magnan**, une "petite nana" avec qui j'ai eu de "grandes conversations" dans la cage d'escalier.

Remerciements tout particulier à **Carole Arnal-Hérault**, la deuxième dinde gardoise du labo (titre que nous revendiquons avec fierté) et au fait Caco, c'est que du bonheur ! et **Laetitia Brunel**, ou Ptitte Letty, alors là !!!! c'est l'histoire d'une Toutoune Mobile® qui rencontre une Flower Power© puis la mère Noël arrive.... Toutes deux ont largement contribué à égayer mes années Montpelliéraines alors merci les miss !!

Et puis, il y a évidemment **Mathieu Michau**, mon compagnon de route depuis la licence et qui aurait cru à l'époque qu'on irait jusque là ???? En tout cas, just do it ptit Mat ! Il y avait aussi **Jean-Michel Congre** et ses blagues, à écouter de préférence l'après midi, après la digestion, **Tristan Doussineau**, un gars sensas, toujours prêt à vous arranger et **Sébastien Balme**, si vous aviez besoin d'un tuyau dans le monde impitoyable des étudiants c'était lui qu'il fallait voir. Je pense également à **Florina**, Floflo et ses "pupic", **Camélia Barboiu**, dit Cami avec son mélodieux accent roumain, **Benjamin Ruiz**, ou Benji et la course à la rédac (c'est moi qui ai gagné !), **Livia Naszalyi** et **Carlos Muvdi Nova**, parce qu'un peu de musique dans ce monde de brute ça adoucit toujours les mœurs, et puis, parce que l'Amérique Latine était bien représentée, je n'oublierais pas **Francisco Gabino** et son sourire, **Alejandro Mourgues** et sa jolie tresse, **Tania Gumi**, toujours là pour motiver les troupes et **Rosa Ortiz Basurto**, grâce à qui j'ai vu pour la 1<sup>ère</sup> fois de ma vie une Agave Tequilana.

Ensuite, des "nouveaux" nous ont rejoint, au fil de toutes ces années. Et parmi ces nouveaux, il y a **Géraldine Merle** (Coconuts la briseuse de vertèbres), qui m'a fait entre autres, découvrir les joies du ski nautique, et partager des soirées mémorables, de celles où l'esprit décolle (les atterrissages n'étant pas toujours contrôlés, c'est le moins qu'on puisse dire), **Laurence Durivault**, la définition même de la douceur et la gentillesse, **Mauricio Schieda**, l'étalon argentin qui me faisait plaisir lorsqu'il disait que les françaises sont les plus belles femmes du monde ! et **Nicolas Hengl**, notre rugbyman à tout faire, même les bêtises.....

Beaucoup d'autres nous ont également rejoint et ont contribué à préserver cette bonne ambiance. Merci donc à, **Sadika Guedidi**, miss Tunisie, qui outre sa discrète participation à tous les tours pendables commis dans la place, a éclairé le bureau des étudiants du 2<sup>ème</sup> étage avec sa coquetterie et ses tenues toujours impeccables ! **Hafedh Saidani**, l'utilisateur de la pompe qui trône dans la salle physico-chimie du 2<sup>ème</sup> étage et qui casse les oreilles à tout le monde, **Fatma Ellouze**, ma 1<sup>ère</sup> stagiaire qui, malgré sa timidité, nous a fait partager sa joie en nous annonçant ses fiançailles, mais aussi, **Laurent Fertier**, qui s'est retrouvé un beau matin dans un bureau très féminin et qui a su tenir le choc face à un groupe de pipelettes et **Jalal Dweik**, notre modélisateur fou (tu sais quand même qu'on a jamais rien compris ?).

Spéciale dédicace à **Guilhem Bonniol**, lui c'est le cœur !!!! Un stagiaire comme tout le monde en rêve et je ne lui dirai jamais assez merci, **Marie-Pierre Dubois**, qui a dévoilé des trésors d'ingéniosité pour me soutenir et divertir en fin de rédaction, et "gracias" à **Raül Moliner**, l'espagnol toujours de bonne humeur. Un immense clin d'œil maintenant à **Aboubakr Ennajdaoui** (eh Abou, tu trouves pas que ça sent le faisan grillé ?) et **Jérôme Larrieu**, grâce à qui j'ai pu mesurer de superbes angles de contact.

Bien sur, je ne peux pas parler des non permanents de l'IEM sans évoquer **Emilie** (la warrior du beach volley), la Areva team for ever avec **Olivier Lacroix**, mon partenaire de

vertige lors de la via ferrata, **Stéphanie Villemin**, ou Fanny la victime de la mode (c'est vraiment super sympa !), **Yannick** qui nous a fait découvrir l'Aveyron, **Joel** et sa collec de tee-shirt Areva, **Abdelkader Sirat**, le visiteur secret du bureau des étudiants du 2<sup>ème</sup> étage (on se demande pourquoi ?), **Benoît et Fred**, les snipers du lazer game et **Elodie Tétard**, petit stagiaire deviendra grand que je te disais. Mais aussi l'équipe des Barbouillettes et des Barbouillets avec **Gihane Nasr** (Gigi quand tu viens c'est la magie), **Yves-Marie Legrand**, le bras droit de Mihai, **Andréa Banu-Pasc**, la pile de l'équipe, **Eugène Mahon**, le plus irlandais mais non moins méditerranéen d'entre nous, **Adinela Cazacu**, et son étonnement en apprenant qu'en France on mange du "poulet", **Laurence Bosch**, avec ses bons conseils pour une zen attitude, et les petits derniers de la portée **Simona Mihai** et **Yann Le Duc**.

Et encore une pensée pour les derniers arrivants, **Loubna Atfane**, qui est la joie de vivre incarnée, **Angela** et **Georges**, qui m'ont fait découvrir la légendaire gentillesse Taïwanaise, **Mohamed Younas** que j'ai eu le plaisir de découvrir en cours d'anglais, **Amine Barkallah**, toujours au top de la tendance, mais aussi **Joan** et **Christelle** qui ont toujours un mot gentil pour vous.

Je voudrais aussi dire un grand merci à l'équipe du café de 10H00 pour tous les bons moments passés ensemble : **Nathalie Bonneval**, la mère poule des étudiants, toujours là pour nous aider même pour le plus petit des bobos et tout ça avec son téléphone : "IEM bonjour !!!", **Henri Bourasse**, il est "ingénieur informaticien", aime les blagues pipi-caca et le revendique, puis **Jean-Michel Poulin**, on pourrait faire un livre qui s'appellerait : "Jean Mich Mich et les sauvetages informatiques pendant une rédaction". Il y avait aussi les fiers représentant de l'équipe TIE avec **Philippe Sista**, et son grand ..... mug, **Patrice Huguet** (et dire qu'il me faisait peur quand j'étais étudiante), **Stella Lacour** (encore merci pour les cours à l'IUT) et **Lidwine Grosmaire** (non c'est pas Ludivine qui est enceinte c'est Lidwine ^^). Sans oublier bien évidemment, **Christophe Charmette**, notre Monsieur Hygiène et Sécurité (site UMII) qui fait le déplacement, même après sa journée, pour sauver les thésards en détresse... et **Matthieu Rivallin**, qui a toujours de supers histoires à raconter et que j'aimais écouter dans le couloir du 2<sup>ème</sup>.

Je tiens ensuite à remercier chaleureusement l'ensemble du personnel de l'IEM. Sans leur soutien inconditionnel, ce travail aurait sans doute tendu vers le rêve inaccessible... Outre leur précieuse aide pour tout ce qui touche à la science, je leurs suis aussi extrêmement reconnaissante pour les qualités humaines qu'ils ont su montrer au cours de ces années. Par équipe, je commencerais par la team IMBI avec, **Marc Rolland**, mon colloc de rédaction, **Jean-Marc Janot**, **Emmanuel Tronel-Peyroz**, **Thierry Thami**, **John Palmeri** et **Damien Quemener** (mais pourquoi n'es tu pas arrivé plus tôt ?). Un immense merci maintenant au gang des SGP et parmi les membres d'honneur, comment ne pas commencer par **Jean Durand**, un grand Monsieur !!! Comment vous dire Jean ? je vous adore, vous êtes formidable et merci pour TOUT. Et puis il y a **Stéphanie Roualdes**, et là, les mots vont obligatoirement me manquer, je ne peux plus compter le nombre de fois où tu as été là pour moi et pour lesquelles je dois te remercier alors je te dirais juste "Chapeau bas Stéphanie d'être comme tu es, et j'espère un jour être à la hauteur du soutien que tu m'as donné". Il y a aussi **Anne Julbe** (Blague, Calembour and co c'est à la pause café de midi avec Anne), **André Ayral** et **Vincent Rouessac**, les Messieurs Microélectronique, mais aussi **Marie-Laure Fontaine** (merci pour la compagnie du samedi matin) et **Didier Tournigant**. Je continuerais avec l'équipe d'en face : les GPM avec **José Sanchez**, **Marie-Pierre Belleville**, **Delphine Paolucci**, **Stéphanie Bocquet** et **Gilbert Rios** qui ont été de formidables voisins pendant toutes ces années. Ensuite viennent les MAAS dont **André Larbot**, **Eric Prouzet**, **Sylvie Condom**, **Monique Smaïhi** et **Sophie Cerneaux**, avec qui nous avons partagé de

*pantagruélique repas de Noël autour de la table du site CNRS. Et ceux dont je retiendrais, entre autres, la convivialité, la rigueur et l'intégrité scientifique c'est à dire, **Mihai Barboiu**, le leader du groupe NSA, **Béatrice Sala**, la cheftaine de l'équipe Areva et **Arie Van Der Lee**, le Monsieur RX.*

*Je poursuivrais avec le staff administratif qui est toujours présent pour nous aider dans nos démarches, et tout ça, avec le sourire je vous prie !!! Merci donc à **Catherine Scognamiglio**, ma cathynette qui, en plus de tout le boulot qu'elle abat, trouve toujours un moyen de donner sa contribution aux activités les plus diverses et variées (et par la même occasion, merci de la part de tous les étudiants de l'assoc 2A3M), **Philippe Falque**, mon administrateur préféré, **Florence Leroy**, **Jean-Pierre Ravier**, **Elena Vallejo**, etc ... qui sont tous plus performant les uns que les autres.*

*Au cours de mes pérégrinations scolaires, j'ai eu le plaisir de connaître deux Messieurs, qui sont de ces personnes qui vous marquent et qu'on a malheureusement trop tardé à remercier. Je tiens donc à exprimer ma plus sincère gratitude envers **Messieurs Fourcade** et **Lochon** pour tout ce qu'ils m'ont apporté.*

*Tant pis, si le discours qui suit paraît "gnangnan" mais il n'est pas inutile de rappeler une évidence, à ceux qui ont été, sont et seront toujours là : "Les amis, c'est ce qui fait qu'on tient le coup !!!!!". Alors les quelques phrases qui vont arriver sont destinées à, **Emilie Lafont**, **Nathalie Boucher**, **Magali Gendre**, **Mélanie Montagnol**, **Elisabeth Gavilan**, **Chantal Rufier**, **Marion Vinas**, **Julien Cebe**, **Nicolas Estevenin**, **Stéphane Vignaud**, **Ferriel Birreche**, **Julien Pacaud**, **Nicolas Pacaud**, **Oriane Rua**, **Hugo Paloc** et **Fabien Enjolras**. Merci à vous, merci pour toutes les bonnes soirées passées ensemble, merci de me donner le sourire, merci de partager mes joies, merci d'être à mes côtés dans les moments difficiles, merci de m'avoir prise dans vos bras quand je pleurais, merci de me remonter le moral lorsque je rame, merci d'accepter mes défauts, merci pour votre patience, merci de ne pas râler quand je suis pénible, merci de me remettre les pieds sur terre dans mes moments de délires, merci de m'aimer comme je suis...etc, mais surtout, merci d'être comme vous êtes.*

*Enfin, je dis merci à ma "grande" famille pour leur affection et tout spécialement, à tonton **George** pour les cours particuliers de physique-chimie quand j'étais au lycée et, à tata **Chantal** qui a bien soufflé au dessus de mon berceau quand j'étais bébé. Merci aussi à **Jeanine**, **Jean-Paul**, **Boris** (Bouie), **Baptiste** et toute ma belle famille.*

*"Dis merci à ..." , une petite phrase tant de fois assénée par mes parents lorsque j'étais enfant ! Au-delà d'une simple politesse, "merci", pour eux, c'est aussi l'expression d'un sentiment de respect et une marque d'amour. Alors pour terminer, cette fois c'est à eux que je le dirais, "**MERCI mon papounet**" et "**MERCI ma mamounette**" pour toute la confiance que vous avez mis en moi et tous les sacrifices que vous avez fait pour que j'arrive jusque là. Enfin, merci à **Wilfried**, merci d'être entré dans ma vie, merci du bonheur que tu m'apportes et merci de m'avoir maintenu la tête hors de l'eau lorsque je perdais pied.*

*J'en oublie, je le sais, alors, je m'excuse auprès de ceux là, mais vous êtes si nombreux à avoir pimenté ma vie ces dernières années que ma mémoire a ses limites. Alors, un immense, un colossal merci à tous ceux qui ne sont pas cités ici et qui auront toutefois participé à cette aventure....*

*Voilà, cher lecteur, vous pouvez maintenant tourner la page et commencer une lecture un peu plus sérieuse. Et pour ceux qui ne s'en tiennent qu'aux remerciements, merci d'être allé jusqu'au bas de ces quelques pages....*



## *Liste des Abréviations*

AFM	Atomic Force Microscopy
AIBN	2,2'-azobis(isobutyronitrile)
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerisation
DMAC	N,N-diméthylacétamide
DMF	N,N-diméthylformamide
hPOE	homopoly(oxyéthylène)
hPS	homopoly(styrène)
ITP	Iodine Transfer Polymerisation
LIPS	Liquid Induced Phase Separation
MADIX	Macromolecular Design via Interchange of Xanthate
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MMS	Macromolécule Modificatrice de Surface
NmP	N-méthyl-2-pyrrolidone
NMP	Nitroxide Mediated Polymerisation
PAN	poly(acrylonitrile)
PB	poly(butadiène)
PB-POE	poly(butadiène)-poly(oxyéthylène)
PEI	poly(éther imide)
PES	poly(éther sulfone)
PI	poly(isoprène)
Pim	poly(imide)
PI-PFS	poly(isoprène)-poly(ferrocenyldimethylsilane)
PI-PS	poly(isoprène)-poly(styrène)
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
PMMA-POEM	poly(méthacrylate de méthyle)-poly(méthacrylate d'oxyéthylène)
POB-POE-POB	poly(oxybutylène)-poly(oxyéthylène)-poly(oxybutylène)
POE	poly(oxyéthylène)
POE-PEI-POE	poly(oxyéthylène)-poly(éther imide)-poly(oxyéthylène)
POE-POB	poly(oxyéthylène)-poly(oxybutylène)
POE-POP-POE	poly(oxyéthylène)-poly(oxypropylène)-poly(oxyéthylène)
POE-PS	poly(oxyéthylène)-poly(styrène)

POE-PSU	poly(oxyéthylène)-poly(sulfone)
POP	poly(oxypropylène)
PS	poly(styrène)
PS-PB	poly(styrène)-poly(butadiène)
PS-PB-PS	poly(styrène)-poly(butadiène)-poly(styrène)
PS-PEB-PS	poly(styrène)-poly(éthylène-co-butylène)-poly(styrène)
PS-PI	poly(styrène)-poly(isoprène)
PS-POE	poly(styrène)-poly(oxyéthylène)
PS-POE-PS	poly(styrène)-poly(oxyéthylène)-poly(styrène)
PSU	poly(sulfone)
PU	poly(uréthane)
PVDF	poly(fluorure de vinylidène)
PVDF-HFP	poly(fluorure de vinylidène-hexafluoropropylène)
PVDF-POEM	poly(fluorure de vinylidène)-poly(méthacrylate d'oxyéthylène)
PVP	poly(vinyl pyrrolidone)
PVP-PAN	poly(1-vinylpyrrolidone)-poly(acrylonitrile)
PVP-PS	poly(1-vinylpyrrolidone)-poly(styrène)
RAFT	Reversible Addition Fragmentation chain Transfer
SG1	N-tert-butyl-N-[1-diéthylphosphono-(2,2-diméthylpropyl)]nitroxyde
SPC	phosphatidylcholine de soja
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy
TIPNO	N-tert-butyl-N-[1-phényl-2-(méthylpropyl)]nitroxyde
TIPS	Temperature Induced Phase Separation
VIPS	Vapor Induced Phase Separation
VP	1-vinylpyrrolidone

## Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>5</b>
<b>I MEMBRANES PAR INVERSION DE PHASE .....</b>	<b>5</b>
I.1 DEFINITION D'UNE MEMBRANE.....	5
I.2 LES MEMBRANES SYNTHETIQUES .....	6
I.3 TECHNIQUES DE PREPARATION DES MEMBRANES .....	8
I.3.1 Précipitation par évaporation du solvant .....	9
I.3.2 Précipitation thermique .....	9
I.3.3 Précipitation par évaporation contrôlée.....	10
I.3.4 Précipitation par immersion .....	11
I.3.5 Précipitation grâce à une phase vapeur .....	12
I.4 THERMODYNAMIQUE DES MELANGES.....	14
I.4.1 Loi de Raoult.....	15
I.4.2 Théories matricielles.....	16
I.4.3 Théorie de Flory-Huggins.....	17
I.5 SEPARATION DE PHASE DANS UN SYSTEME POLYMERE .....	21
I.5.1 Démixtion dans les systèmes binaires.....	21
I.5.2 Démixtion dans les systèmes ternaires.....	24
<b>II LES COPOLYMERES A BLOCS EN TANT QU'AGENT STRUCTURANT.....</b>	<b>29</b>
II.1 DE LA MACRO-SEPARATION DE PHASE A LA MICRO-SEPARATION DE PHASE.....	29
II.2 MORPHOLOGIES DES COPOLYMERES A BLOCS EN MASSE .....	30
II.2.1 Les copolymères diblocs .....	30
II.2.2 Les copolymères triblocs.....	35
II.3 FILMS FINS DE COPOLYMERE A BLOCS AUTO-ORGANISES.....	38
II.4 LES COPOLYMERES A BLOCS EN PRESENCE DE SOLVANT.....	42
II.5 COPOLYMERES A BLOCS ET SOLVANT SELECTIF .....	46
II.5.1 Systèmes binaires copolymère à blocs / solvant sélectif.....	46
II.5.2 Systèmes ternaires copolymère à blocs /solvant sélectif 1 / solvant sélectif 2 .....	50
II.5.3 Comparaison avec l'auto-assemblage des copolymères à blocs en masse.....	51
<b>III MODIFICATION DE LA MORPHOLOGIE ET DES PROPRIETES DES MEMBRANES POLYMERES PAR INTRODUCTION D'UN ADDITIF DANS LA FORMULATION.....</b>	<b>52</b>
III.1 LES ADDITIFS POLYMERES HYDROPHILES .....	54
III.2 LES ACIDES .....	60
III.3 LES TENSIOACTIFS .....	62
III.4 LES COPOLYMERES .....	62
III.4.1 Macromolécules Modificatrices de Surface.....	63
III.4.2 Copolymères à base de poly(vinylpyrrolidone) .....	64
III.4.3 Copolymères commerciaux du type poly(oxyéthylène)-poly(oxypropylène)-poly(oxyéthylène) POE-POP-POE.....	65
III.4.4 Copolymères à blocs contenant un bloc de structure chimique identique à la matrice polymère .... .....	65



## **PARTIE II : RESULTATS ET DISCUSSIONS .....69**

### *Chapitre 1 : Copolymères triblocs PS-POE-PS*

INTRODUCTION.....	69
<b>I RAPPELS SUR LES POLYMERISATIONS RADICALAIRES .....</b>	<b>69</b>
<b>II PREPARATION D'UNE NOUVELLE MACRODIALCOXYAMINE .....</b>	<b>73</b>
II.1 CHOIX DU SYSTEME D'AMORÇAGE.....	73
II.2 SYNTHÈSE DE L'ALCOXYAMINE ACIDE AA-SG1 .....	75
II.2.1 Définition et caractérisation du réactif de départ : la MONAMS.....	75
II.2.2 Modification chimique de la MONAMS.....	78
II.3 COUPLAGE DE L' AA-SG1 SUR LES DEUX EXTREMITES D'UN POE.....	80
<b>III SYNTHÈSE DE COPOLYMERES A BLOCS PS-POE-PS.....</b>	<b>86</b>
III.1 MISE EN EVIDENCE DU CARACTERE CONTROLE DE LA POLYMERISATION DU STYRENE .....	88
III.2 VÉRIFICATION DE LA PURETE DES POLYMERES TRIBLOCS PS-POE-PS .....	93
III.3 BIBLIOTHEQUE DES DIFFERENTS COPOLYMERES TRIBLOCS PS-POE-PS SYNTHETISES.....	97
CONCLUSION.....	102

### *Chapitre 2 : Membranes Composites Nanostructurées*

INTRODUCTION.....	103
<b>I ETUDE PRELIMINAIRE .....</b>	<b>104</b>
I.1 TEMPERATURES CARACTERISTIQUES .....	104
I.2 TECHNIQUE DE DEPOT .....	106
I.3 CHOIX DU SOLVANT.....	108
I.4 ELLIPSOMETRIE .....	109
I.4.1 Vérification de la qualité de contrôle sur l'épaisseur.....	109
I.4.2 Détermination systématique des épaisseurs.....	112
I.5 ANGLE DE CONTACT .....	113
<b>II MORPHOLOGIES DES COPOLYMERES PS-POE-PS.....</b>	<b>114</b>
II.1 EFFET DE LA COMPOSITION SUR LA MORPHOLOGIE DES FILMS FINS .....	115
II.1.1 Evaluation théorique du copolymère à blocs PS-POE-PS.....	115
II.1.2 Différentes organisations obtenues avec des PS-POE-PS en film fin.....	117
II.1.3 Contrôle sur la taille des cylindres.....	121
II.1.4 Distorsion de la structure cylindrique .....	123
II.2 EFFET DE LA VITESSE D'EVAPORATION .....	124
II.3 EFFET DE LA CONCENTRATION.....	128
<b>III MEMBRANES COMPOSITES .....</b>	<b>130</b>
III.1 MISE EN PLACE D'UN PROTOCOLE DE DEGRADATION.....	130
III.1.1 Essais préliminaires.....	130
III.1.2 Cinétique de la dégradation du POE par HI .....	135
III.2 DEPOT SUR MEMBRANE D'ULTRAFILTRATION.....	135
III.2.1 Optimisation sur le choix du support.....	135
III.2.2 Effet de l'hydrophobie de surface .....	138
III.2.3 Effet de la topographie de surface .....	138
III.2.4 Perméabilité et seuil de coupure.....	139
CONCLUSION.....	143

## Chapitre 3 : Copolymères triblocs POE-PEI-POE

INTRODUCTION.....	145
<b>I RAPPELS SUR LA SYNTHÈSE DES POLY(IMIDE)S PAR POLYCONDENSATION.....</b>	<b>145</b>
I.1 DU POLY(IMIDE) AU POLY(ETHER IMIDE).....	145
I.2 POLYCONDENSATION EN UNE OU DEUX ÉTAPES.....	148
I.3 MÉCANISME DE FORMATION DU POLY(ACIDE AMIQUE).....	149
I.4 MÉCANISME DE FORMATION DU POLY(IMIDE).....	151
I.4.1 Voie chimique.....	151
I.4.2 Voie thermique.....	152
I.5 CONTRÔLE DE LA MASSE MOLÉAIRE DES POLYCONDENSATS.....	152
<b>II SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLY(ETHER IMIDE)S.....</b>	<b>153</b>
II.1 SYNTHÈSE DES POLY(ETHER IMIDE)S.....	153
II.2 CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES PEI-(BIS)AMINE.....	156
II.2.1 Analyse Infrarouge.....	156
II.2.2 Analyse RMN- <sup>1</sup> H.....	157
II.2.3 Détermination des masses molaires des PEI-(bis)amine.....	160
II.2.4 Analyse thermogravimétrique.....	160
II.2.5 Caractérisation des propriétés thermiques des PEI-(bis)amine par DSC.....	163
II.2.6 Conclusion.....	163
<b>III MODIFICATION DES <math>\alpha</math>-HYDROXY-<math>\omega</math>-MÉTHOXY-POLY(OXYÉTHYLENE).....</b>	<b>164</b>
III.1 SYNTHÈSE DES AMINO-POLY(OXYÉTHYLENE).....	165
III.2 CARACTÉRISATION DES DIFFÉRENTES ÉTAPES DE LA SYNTHÈSE.....	167
III.2.1 Analyse Infrarouge.....	167
III.2.2 Analyse RMN- <sup>1</sup> H.....	169
III.2.3 Analyse thermique par ATG et DSC.....	170
III.2.4 Conclusion.....	171
<b>IV SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POE-PEI-POE.....</b>	<b>172</b>
IV.1 SYNTHÈSE DES POE-PEI-POE.....	172
IV.2 CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES POE-PEI-POE.....	175
IV.2.1 Analyse infrarouge.....	175
IV.2.2 Analyse RMN- <sup>1</sup> H.....	177
IV.2.3 Détermination des masses molaires des copolymères.....	179
IV.2.4 Analyse thermique gravimétrique des copolymères.....	179
IV.2.5 Conclusion.....	180

## Chapitre 4 : Membranes à base de PEI

INTRODUCTION.....	181
<b>I ÉTUDE PRÉLIMINAIRE SUR LES PARAMÈTRES D'ÉLABORATION.....</b>	<b>183</b>
I.1 COMPARAISON ENTRE MEMBRANES OBTENUES PAR PRÉCIPITATION PAR IMMERSION OU PRÉCIPITATION GRÂCE À UNE PHASE VAPEUR.....	183
I.2 INFLUENCE DE L'HUMIDITÉ RELATIVE AU COURS DE L'ÉTALEMENT DE LA SOLUTION POLYMÈRE.....	187
I.2.1 Immersion immédiate après étalement.....	187
I.2.2 Influence du temps d'exposition.....	189
<b>II UTILISATION D'ADDITIFS DANS LA FORMULATION.....</b>	<b>192</b>
II.1 COMPARAISON ENTRE DIFFÉRENTS COPOLYMÈRES TRIBLOCS.....	192
II.1.1 Perméabilité à l'eau.....	192
II.1.2 Morphologies.....	195
II.1.3 Effet de l'immersion dans un bain d'éthanol.....	196
II.1.4 Stabilité de la perméabilité dans le temps.....	198
II.2 ÉVOLUTION DE LA PERMEABILITÉ À L'EAU EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ADDITIF.....	198
CONCLUSION.....	200

## **PARTIE III : MATERIELS ET METHODES .....201**

INTRODUCTION.....	201
<b>I SYNTHÈSE DES PS-POE-PS.....</b>	<b>201</b>
I.1 MODIFICATION CHIMIQUE DE LA MONAMIS : AA-SG1 .....	201
I.2 COUPLAGE DE L' AA-SG1 SUR LES EXTREMITES D'UN POLY(OXYETHYLENE) : SG1-POE-SG1 .....	202
I.3 POLYMERISATION RADICALEAIRE CONTROLÉE DU STYRENE .....	203
I.3.1 En présence de dioxane .....	203
I.3.2 En masse.....	204
<b>II SYNTHÈSE DES POE-PEI-POE .....</b>	<b>204</b>
II.1 SYNTHÈSE DES POLY(ETHER IMIDE)S: PEI-(BIS)AMINE .....	204
II.2 MODIFICATION DES $\alpha$ -HYDROXY- $\omega$ -METHOXY-POLY(OXYETHYLENE).....	205
II.2.1 Réaction de Mitsunobu : POE-(mono)phtalimide.....	205
II.2.2 Hydrazinolyse: POE-(mono)amine.....	206
II.3 SYNTHÈSE DES POE-PEI-POE.....	206
<b>III ELABORATION DES MEMBRANES AUTO-ORGANISÉES .....</b>	<b>207</b>
III.1 MORPHOLOGIE DES COPOLYMERES SUR WAFER DE SILICIUM.....	208
III.1.1 Préparation des solutions de copolymère et nettoyage des substrats.....	208
III.1.2 Dépôt par centrifugation et finalisation du séchage.....	208
III.2 PRÉPARATION DE MATÉRIAUX AVEC DES PORES DE DIMENSIONS NANOMÉTRIQUES OBTENUS PAR DEGRADATION CHIMIQUE SÉLECTIVE .....	210
III.2.1 Préparation d'un matériau très épais.....	210
III.2.2 Préparation d'un film auto-supporté et son recuit.....	210
III.2.3 Dépôt sur support poreux .....	210
III.2.4 Dégradation chimique sélective.....	211
<b>IV MEMBRANES PAR SÉPARATION DE PHASE.....</b>	<b>211</b>
IV.1 PRÉPARATION DES SOLUTIONS DE POLYMERES ET NETTOYAGE DES SUPPORTS.....	212
IV.2 ÉTALEMENT DES SOLUTIONS DE POLYMERES .....	212
IV.3 EXPOSITION A DES VAPEURS DE NON-SOLVANT .....	213
IV.3.1 Génération d'un flux d'air humide .....	213
IV.3.2 Les réacteurs : première et deuxième génération.....	215
IV.4 IMMERSION DANS UN BAIN D'EAU ET STABILISATION DANS UN BAIN D'ETHANOL .....	219
<b>V CARACTÉRISATIONS DES PRODUITS ET DES MEMBRANES.....</b>	<b>219</b>
V.1 CARACTÉRISATIONS DES PRODUITS .....	219
V.1.1 Résonance Magnétique Nucléaire .....	219
V.1.2 Chromatographies d'exclusion Stérique détection UV/RI et détection MALLS/RI.....	222
V.1.3 Chromatographie 2D.....	224
V.1.4 Analyses ThermoGravimétriques.....	225
V.1.5 Analyses Calorimétriques Différentielles à Balayage .....	225
V.1.6 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	225
V.1.7 Spectrométrie de masse électrospray ESI et MALDI-ToF.....	226
V.2 ÉTUDE DU MATÉRIAU .....	227
V.2.1 Mesure de l'épaisseur par ellipsométrie.....	227
V.2.2 Angles de contact.....	227
V.2.3 Observation Vidéo .....	228
V.2.4 Microscopie à Force Atomique.....	229
V.2.5 Microscopie Electronique à Balayage.....	229
V.3 PROPRIÉTÉS D'USAGE DES MEMBRANES .....	229
V.3.1 Conditionnement.....	230
V.3.2 Perméabilité à l'eau.....	230
V.3.3 Seuil de coupure.....	231

<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>233</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>239</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>I-VII</b>



# *Introduction Générale*



Grâce aux propriétés que leur offre leur structure, les matériaux polymères poreux sont utilisés pour de nombreuses applications. La majorité d'entre eux présente une porosité assez large (macropores) et est élaborée à partir de polymères techniques servant dans des domaines aussi communs que l'isolation thermique et phonique, l'emballage ou même l'ameublement. Mais dans certains cas, des matériaux à base de polymères dits de "haute performance" sont mis à profit pour le développement de systèmes aussi variés que des isolants d'interconnexions en microélectronique ou des matériaux membranaires. Dans cette dernière perspective, la réalisation de membranes nanostructurées présentant une porosité contrôlée submicronique est à ce jour devenue un enjeu primordial pour préparer des matériaux toujours plus performants.

Deux stratégies sont généralement mises en oeuvre afin d'obtenir des matériaux micro- et méso- poreux. La première consiste à graver un matériau préexistant pour créer le matériau final. Cette voie, au premier abord très intéressante, a pour principaux inconvénients de nécessiter une importante source d'énergie, de compter un grand nombre d'étapes et d'être souvent irréversible. Par ailleurs, si cette technique est bien maîtrisée pour élaborer des pores de dimension micrométrique, des pores dont la taille est de l'ordre du nanomètre ne sont pour l'instant pas réalisables par cette technique. La seconde approche utilise l'auto-assemblage entre des unités de dimensions atomiques, moléculaires ou macromoléculaires, provoqué par des interactions chimiques ou physiques. Les étapes d'élaboration associées à cette stratégie sont bien moins nombreuses que pour le premier protocole et les phénomènes mis en jeu sont cette fois réversibles. A partir de cette méthode, il est donc envisageable d'élaborer des matériaux "sur mesure" dont les propriétés sont ajustables à l'échelle nanométrique. Il demeure tout de même une autre difficulté à la mise en oeuvre de ce procédé, liée au choix assez restreint de systèmes ayant la capacité de s'auto-assembler.

Les copolymères à blocs qui présentent l'aptitude de s'auto-organiser, lorsqu'ils sont "purs" ou "aux interfaces", semblent les candidats tout désignés dans ce contexte. Depuis plus de vingt ans maintenant, un grand nombre de recherches en chimie et en physico-chimie des matériaux ont été menées sur ces systèmes, autant d'un point de vue expérimental que théorique. Il en ressort qu'à l'état brut, la formation des différentes mésophases ordonnées, caractéristiques de ce type de copolymères, résulte d'une microséparation de phase provoquée par l'incompatibilité entre les blocs constitutifs. Alors qu'en solution dans des solvants sélectifs, ces copolymères s'organisent aux interfaces et la géométrie des assemblages



supramoléculaires qui apparaissent alors, prend son origine à la fois, dans les tailles respectives des blocs du copolymère et dans le gonflement préférentiel d'un des blocs. Les morphologies adoptées sont, dans tous les cas, gouvernées par différents paramètres comme l'architecture du copolymère, sa nature chimique, sa masse molaire totale, la fraction volumique de chaque bloc mais aussi la concentration et la température choisies.

Les études sur le comportement auto-associatif des copolymères à blocs ont longtemps concerné presque essentiellement les copolymères diblocs. Néanmoins, l'attention des chercheurs a aussi été attirée sur l'influence que pouvait avoir l'introduction d'un bloc supplémentaire sur les propriétés des copolymères. Les polyméristes ont donc développé des techniques de polymérisation, parfois contrôlées, permettant la synthèse des copolymères triblocs ABA et ont étudié les propriétés de ces systèmes à l'état solide et en solution. Cette classe spécifique de copolymères présente après celle des diblocs la structure la plus simple puisqu'elle ne comporte qu'un seul point de jonction supplémentaire. Pourtant, cette petite particularité fait de ces copolymères des objets linéaires très particuliers car elle leur confère la possibilité d'exister sous deux types de configuration ; la configuration dite "boucle" dans laquelle le bloc central se replie sur lui-même pour ancrer les blocs terminaux dans des zones adjacentes et la configuration dite "pont" dans laquelle le bloc central relie deux zones éloignées. Grâce à cette dernière configuration, la tenue mécanique à l'état solide du matériau et la compatibilité en solution sont très fortement améliorées. Ces derniers points sont des aspects cruciaux pour l'application visée c'est à dire dans la perspective d'une application membranaire.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes par conséquent intéressés à l'utilisation de copolymères triblocs amphiphiles pour l'élaboration de membranes à morphologies contrôlées. Nous nous sommes concentrés sur deux aspects : l'un met à profit les structures organisées à l'échelle mésoscopique obtenues à l'état solide avec ces copolymères, l'autre repose sur le comportement de ces amphiphiles aux interfaces dans une solution polymère où se produit une séparation de phases. Pour cela, nous avons tout d'abord développé des méthodologies de synthèses originales de copolymères triblocs amphiphiles, avant de nous consacrer pleinement à l'étude de leur comportement physicochimique d'auto-organisation et à leur capacité à donner des matériaux à morphologie et à propriétés interfaciales contrôlées.

Dans la première partie, nous présenterons l'état de l'art sur les différentes thématiques abordées dans ce manuscrit. La synthèse des copolymères triblocs n'étant pas

l'objectif principal de ce projet, nous nous contenterons d'introduire, au début des chapitres correspondants, les techniques de polymérisation utilisées. La partie bibliographique décrira dans un premier temps les différentes techniques de préparation des membranes par inversion de phase et s'intéressera aux lois thermodynamiques et cinétiques qui les régissent. Les données théoriques et expérimentales portant sur l'organisation des copolymères à blocs en masse et en solution seront ensuite discutées. Enfin, on présentera un bilan des connaissances acquises sur les effets induits sur la structure et les propriétés des membranes par l'introduction d'un additif dans la formulation.

Le cœur même de ce manuscrit (deuxième partie) s'articule autour de quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à la méthode que nous avons développée pour préparer notre bibliothèque de copolymères triblocs amphiphiles poly(styrène)-*b*-poly(oxyéthylène)-*b*-poly(styrène). Pour sa part, le deuxième chapitre commence par l'étude du comportement auto-associatif de ces copolymères triblocs lorsqu'ils sont sous la forme de matériaux obtenus par évaporation. Après avoir décrit en détail les diverses morphologies obtenues pour ce système triblocs, nous discuterons de l'effet de plusieurs facteurs externes comme la vitesse d'évaporation ou la concentration de copolymères sur le comportement des structures auto-organisées. La mise en place d'un protocole de dégradation chimique sélective d'un des blocs du copolymère permettra ensuite la création d'un matériau aux pores de dimension calibrée. Nous présenterons finalement les résultats de l'élaboration d'une membrane composite préparée par dépôt, en surface d'un support poreux, d'un film fin organisé mésoporeux et la caractérisation de ses propriétés.

Nous présenterons dans le troisième chapitre la démarche suivie au cours de la synthèse des trois copolymères triblocs amphiphiles poly(oxyéthylène)-*b*-poly(éther imide)-*b*-poly(oxyéthylène). Les propriétés des membranes poreuses étant majoritairement conditionnées par leurs caractéristiques interfaciales et leur porosité, il devient indispensable de contrôler leur mécanisme de formation, soit au moyen des paramètres du procédé, soit par la modification de leur formulation. Nous avons donc choisi d'étudier dans le quatrième chapitre un procédé d'élaboration des membranes reposant sur le phénomène de séparation de phase induite par un non-solvant, en présence ou non d'additifs qui sont des copolymères triblocs amphiphiles. Pour comprendre les mécanismes de formation et donc à terme maîtriser la structuration de ces membranes, nous avons tout d'abord identifié un certain nombre de paramètres dont l'incidence a un fort impact sur le résultat du procédé d'élaboration. Pour

## Introduction Générale

compléter cette démarche, nous avons également mené une étude sur les propriétés d'usage des membranes lorsque des copolymères triblocs amphiphiles de nature, composition et concentration variées, sont ajoutés à la formulation.

Enfin, la dernière partie regroupera la présentation des différents modes opératoires auxquels se réfère ce manuscrit. Elle décrira de plus les techniques expérimentales utilisées pour les caractérisations chimiques et physico-chimiques des échantillons élaborés.

*Partie I :*  
*Etude Bibliographique*



## INTRODUCTION

Ce manuscrit est dédié au développement de nouvelles membranes poreuses à base de polymères présentant des morphologies et des performances contrôlées. Les propriétés d'usage des membranes sont en grande partie déterminées par leur porosité et la dimension de leurs pores. La majorité des membranes polymères sont élaborées à partir d'un mélange initialement stable et homogène auquel un procédé dit "d'inversion de phase" est appliqué. Les flux de matière qui s'opèrent au cours des différents processus sont responsables des transformations physico-chimiques qui s'opèrent dans le matériau pour conduire aux structures finales.

Nous avons donc choisi de travailler sur ce procédé en vue d'en acquérir la maîtrise et avons pour cela fait une synthèse des différentes techniques de préparation des membranes ainsi que de leurs principes respectifs. Nous rappellerons également les lois régissant l'évolution de ces systèmes au cours de leur mise en forme. Comme nous l'avons expliqué dans l'introduction générale, notre objectif a été d'utiliser des copolymères à blocs dans la formulation. Cette stratégie nécessite cependant de posséder quelques connaissances essentielles sur ce type particulier de polymère. Nous nous sommes par conséquent attachés au cours de cette partie bibliographique, à rappeler les notions fondamentales concernant les copolymères à blocs, les diverses morphologies qu'ils adoptent lorsqu'ils sont en masse ou en solution, ainsi que l'importance du régime thermodynamique et des conditions d'élaboration dans l'établissement d'une morphologie. Enfin, nous avons terminé cette étude en faisant le point sur les travaux qui concernent plus particulièrement l'utilisation d'additifs dans la formulation des membranes.

## **I MEMBRANES PAR INVERSION DE PHASE**

### **I.1 DEFINITION D'UNE MEMBRANE**

Une membrane est une phase intermédiaire au sens d'une interface entre deux phases adjacentes qui agit comme une barrière sélective régulant le transport de substances entre ces deux compartiments. Elle peut être plus ou moins épaisse, mince, voire ultramine et sa structure homogène ou hétérogène. Le transport au sein de celle-ci peut être actif ou passif. La

force motrice du transport passif est assurée par une différence de pression, de concentration ou de température. Mais aussi, une membrane peut être naturelle ou synthétique et enfin, neutre ou chargée. Comme on vient de le voir, les membranes peuvent être classées selon différents points de vue.

Tout d'abord, les membranes peuvent être classées en fonction de leur nature, et dans ce cas on parlera de membranes biologiques ou synthétiques. Cette classification est la plus simple mais elle est néanmoins importante car ces deux types de membrane diffèrent complètement l'un de l'autre, autant dans leur structure que dans leur fonctionnalité. Les membranes synthétiques sont subdivisées en deux catégories ; les membranes organiques (polymère ou liquide) et les membranes inorganiques (céramiques, métalliques). Les membranes biologiques sont d'une grande importance comme modèle et source d'inspiration pour les procédés de séparation mais elles ne seront pas traitées ici car elles sont hors du sujet abordé dans cette étude.

Une autre façon de classer les membranes est de les distinguer en fonction de leur morphologie ou de leur structure. Cette classification est particulièrement intéressante car la structure d'une membrane détermine principalement ses propriétés d'usage. Si nous nous intéressons de plus près aux membranes synthétiques solides, deux types de membranes peuvent être distingués : les membranes symétriques et les membranes asymétriques. Ces deux classes peuvent, elles aussi, être subdivisées en (i) membranes symétriques à porosité homogène, à pores cylindriques ou non poreuses et, (ii) en membranes asymétriques poreuses hétérogène, poreuses avec une couche de surface ou composites. Dans les membranes composites, la couche de surface et la sous couche sont élaborées à partir de matériaux différents et par conséquent chaque couche peut être optimisée indépendamment. Dans la plupart des cas, la couche qui sert de support est une membrane asymétrique sur laquelle une fine couche dense est déposée grâce à tout un éventail de techniques comme le trempage, la polymérisation interfaciale ou la polymérisation plasma.

## I.2 LES MEMBRANES SYNTHETIQUES

Un grand nombre de matériaux peuvent être utilisés pour la préparation des membranes. Parallèlement à cela, de nombreuses techniques de préparation existent et permettent d'élaborer différentes morphologies de membranes à partir d'un matériau donné.

La technique qui sera choisie va principalement dépendre du matériau et de la structure de membrane désirée, qui en retour dépendent des propriétés d'usage. Trois types de membranes peuvent être distingués en fonction de leur structure et du principe de séparation à mettre en oeuvre :

- Les membranes poreuses (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration)
- Les membranes non poreuses (séparation de gaz, pervaporation, dialyse, osmose inverse)
- Les membranes liquides à transport facilité

Un schéma de ces différents types de membranes est donné en Figure I.1. Même si cette représentation est assez grossière, elle montre clairement les différences de structure, de mécanisme de transport et d'application de ces trois types de membranes.

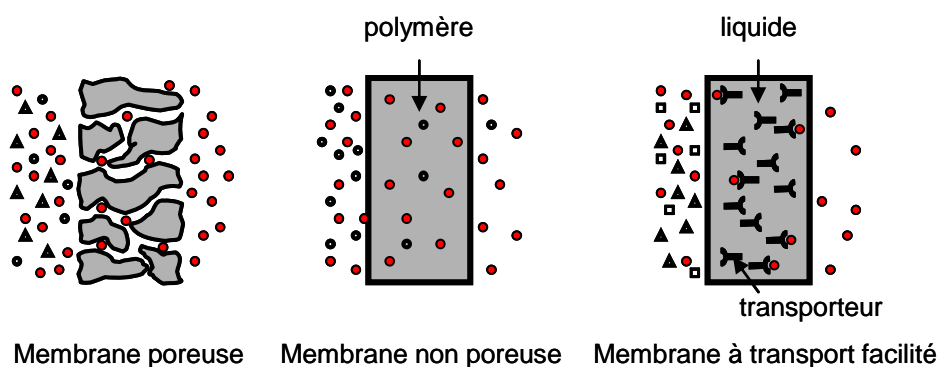


Figure I.1 : Schéma des trois principaux types de membranes synthétiques (adapté de (MUL91)).

Toutes les membranes ne sont pas représentées dans la classification donnée en Figure I.1. Cette approche est utilisée dans un but de simplicité et pour rendre les principes de base plus faciles à comprendre. Il n'y a pas de transition bien marquée d'un type à l'autre. Pour les membranes poreuses, la dimension des pores détermine en majeure partie ses caractéristiques de séparation alors que le matériau membranaire, lui, est d'une importance cruciale en ce qui concerne la stabilité chimique, thermique et mécanique du système mais le type du matériau n'influe pas sur le flux et le rejet. Les membranes poreuses effectuent une séparation par une discrimination principalement en fonction de la taille des particules. De telles membranes sont utilisées en microfiltration et ultrafiltration. Une grande sélectivité peut être obtenue quand la taille du soluté ou des particules est grande par rapport à la taille des pores de la membrane.



### I.3 TECHNIQUES DE PREPARATION DES MEMBRANES

Toutes sortes de matériaux synthétiques peuvent être utilisés pour préparer des membranes. En conséquence, le matériau peut être inorganique comme les céramiques, le verre, ou un métal, ou encore organique ce qui inclut une grande variété de polymères. L'objectif est alors de mettre en forme le matériau au moyen de la technique la plus appropriée afin d'obtenir une structure de membrane ayant une morphologie adaptée à une séparation spécifique donnée. Dans cette optique, le verrou majeur est le matériau qui limite les techniques de préparation pouvant être utilisées, mais aussi la morphologie de membrane obtenue et par conséquent le principe de séparation qui y sera appliqué. En d'autres termes, tous les problèmes de séparation ne peuvent être résolus avec n'importe quel type de matériau.

Un grand nombre de techniques sont utilisées pour élaborer les membranes. Certaines de ces techniques permettent de préparer des membranes polymères aussi bien que inorganiques. La technique la plus couramment utilisée dans le cas des polymères est "*l'inversion de phase*".

L'inversion de phase est un procédé par lequel un polymère passe de façon contrôlée d'un état liquide à un état solide. La solidification est souvent initiée par une transition d'un état en solution homogène à un état à deux liquides (démixtion liquide-liquide). A partir d'un certain état d'avancement de la démixtion, une des phases liquides (la phase dont la concentration en polymère est la plus élevée) se solidifie de telle sorte qu'une matrice solide est formée. En contrôlant l'amorçage de la transition de phase, la morphologie de la membrane peut être contrôlée, c'est à dire que des membranes poreuses aussi bien que non poreuses peuvent être préparées.

Le concept d'inversion de phase couvre une large gamme de différentes techniques comme l'évaporation du solvant, la précipitation thermique, la précipitation par évaporation contrôlée, la précipitation à partir d'une phase vapeur et la précipitation par immersion. Il est important de savoir que la majorité des membranes par inversion de phase sont préparées par la technique de précipitation par immersion.

### 1.3.1 Précipitation par évaporation du solvant

La technique la plus simple pour préparer des membranes par inversion de phase est la précipitation par évaporation du solvant. Dans cette méthode un polymère est dissous dans un ou plusieurs solvant (*YOS02*) et la solution de polymère est déposée sur un support approprié, par exemple une plaque de verre ou un textile, qui peut être poreux ou non poreux. Le solvant est évaporé dans une atmosphère inerte, afin d'exclure toute trace d'eau, ce qui conduit à la formation d'une membrane dense homogène.

Lorsque la solution polymère comme représenté sur la Figure I.2 est étalée, l'évaporation du ou des solvants entraîne une augmentation de la concentration en polymère et ce processus se poursuit jusqu'à ce que la solidification du polymère soit atteinte.

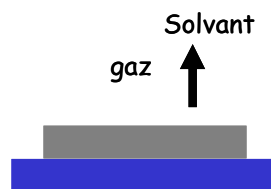


Figure I.2 : Flux de matière lors d'une précipitation par évaporation du solvant.

### 1.3.2 Précipitation thermique

Ce procédé permet la préparation de membranes poreuses (fréquemment utilisées pour la microfiltration) à partir d'un système binaire constitué d'un polymère et d'un diluant. La particularité de cette technique repose alors sur le fait que le diluant est un solvant du polymère à température élevée et un non-solvant à basse température. Généralement, le diluant utilisé possède un haut point d'ébullition.

Le point de départ est une solution de polymère homogène à température élevée. Cette solution est alors déposée sur un support et ensuite refroidie afin d'induire une séparation de phase et une solidification (*CAN85*, *CAN85\**). Le diluant, emprisonné dans la matrice polymère lors de la séparation de phase et la solidification, peut ensuite être éliminé par extraction avec un solvant et ceci afin d'obtenir des membranes de microfiltration. Ce procédé

est généralement appelé procédé *TIPS* pour “*Temperature Induced Phase Separation*” (Figure I.3).

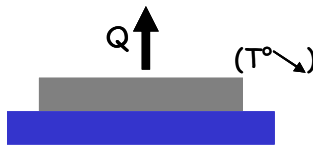


Figure I.3 : Flux de chaleur  $Q$  accompagnant un abaissement de température lors d’une précipitation thermique.

### *1.3.3 Précipitation par évaporation contrôlée*

La précipitation par évaporation contrôlée a majoritairement été utilisée dans les années 90. Dans ce cas le polymère est dissous dans un mélange solvant / non-solvant (*JAN05*), le mélange se comportant comme un solvant pour le polymère. En utilisant un solvant plus volatil que le non-solvant, la composition évolue durant l’évaporation vers une teneur en polymère et non-solvant plus élevée. Cela entraîne la précipitation du polymère conduisant à la formation d’une membrane asymétrique possédant une fine peau dense en surface et une sous couche poreuse.

Pour cette technique, on utilise un solvant possédant une pression de vapeur saturante plus élevée que celle du non-solvant. Ainsi, lorsque la solution de polymère, représentée sur la Figure I.4 est étalée, l’évaporation du solvant conduit la composition du mélange dans la zone biphasique d’un diagramme ternaire. Il y a alors une séparation de phase ce qui permet d’obtenir une phase riche en polymère qui deviendra la matrice de la membrane et une phase pauvre en polymère qui constituera les pores de la membrane. Au final, les membranes obtenues auront une structure cellulaire.

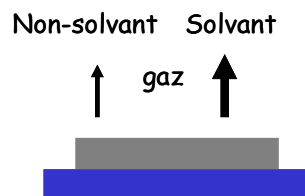


Figure I.4 : Flux de matière à partir d’une solution polymère (polymère + solvant + non-solvant) lors d’une précipitation par évaporation contrôlée.

### 1.3.4 Précipitation par immersion

Cette technique a été proposée en 1962 par Loeb et Sourirajan pour l'élaboration de membranes asymétriques destinées à l'osmose inverse (LOE62). Elle a permis d'obtenir des membranes constituées d'une fine couche dense en surface, comportant des macrovides aussi appelés doigts de gant eux même supportés par une sous structure poreuse. La structure de la membrane obtenue résulte de la combinaison d'un transfert de matière et d'une séparation de phase. Ce procédé est dans certain cas appelé procédé *LIPS* pour "*Liquid Induced Phase Separation*".

De nos jours, la plupart des membranes commerciales sont préparées selon cette technique. La précipitation par immersion consiste à déposer une solution de polymère (polymère + solvant) sur un support approprié, puis de l'immerger dans un bain de coagulation contenant un non-solvant. Le solvant diffuse dans le bain de coagulation alors que le non-solvant diffuse dans le film. Après une période donnée, l'échange entre le solvant et le non-solvant est allé suffisamment loin pour que la solution devienne thermodynamiquement instable et qu'une démixtion ait lieu. Finalement un film solide polymère avec une structure asymétrique est obtenu. Une représentation schématique de l'interface film / bain durant l'immersion est montré sur la Figure I.5.

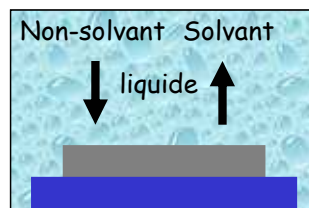


Figure I.5 : Orientation des flux de matière (solvant et non-solvant) lors d'une immersion précipitation

Différents facteurs ont un effet majeur sur la structure de la membrane comme ; le choix du polymère, le choix du solvant et du non solvant, la composition de la solution, la composition du bain de coagulation, la position de la frontière de démixtion liquide-liquide, la température de la solution et du bain de coagulation et le temps d'évaporation. Ainsi en faisant varier un ou plusieurs de ces paramètres, qui ne sont pas indépendants les uns des autres, la structure de la membrane peut être adaptée à l'application visée.

De nombreuses études ont été réalisées dans le but de prévoir la morphologie finale de la membrane à partir de sa vitesse de formation. En jouant sur les paramètres de préparation, tels que la concentration en polymère ou la composition de la solution de polymère et du bain de coagulation, Strathmann a montré que l'on pouvait obtenir deux structures différentes (*STR75*). Il en conclut qu'une précipitation rapide conduit à une membrane possédant de larges pores en doigts de gant, alors qu'une précipitation lente donne une membrane avec une structure en éponge. Plus récemment, Smolders et ses collaborateurs ont établi une règle simple qui permet de prédire la structure de la membrane : une démixtion liquide-liquide instantanée conduit à une structure en doigt de gant alors qu'une démixtion retardée donne une structure en éponge (*SMO92*).

Boussu a quant à lui mené une étude très complète sur les nombreuses conditions influençant la structure finale de la membrane (*BOU06*). Ces travaux ont montré qu'après le choix du solvant, le choix de la concentration en polymère et le choix de l'humidité relative lors du "couchage" de la solution de polymère sont des paramètres cruciaux pour aboutir à une forme donnée de structure de membrane.

Enfin, de façon très originale, Tao et Young ont montré que les principes de formation d'une membrane établis pour un système ternaire polymère / solvant / non-solvant sont applicables à un système polymère / co-non-solvant (solvant-solvant). Dans cette étude, le bain de coagulation est composé de deux solvants alors que le polymère est dissous dans un de ces deux solvant. Le diagramme de phase de ce système montre que ces deux solvants pris individuellement dissolvent le polymère mais que mélangés dans les proportions adéquates ils peuvent induire une démixtion liquide-liquide de la solution polymère. La durée de la précipitation étant significativement plus longue que dans le cas d'une démixtion instantanée, la morphologie finale de la membrane est alors une structure en éponge (*TAO06*).

### *1.3.5 Précipitation grâce à une phase vapeur*

Cette méthode a été utilisée pour la première fois en 1922 par Zsigmondy et Bachmann. Ils ont élaboré une membrane par exposition d'une solution d'ester de cellulose à un air humide, ce qui leur a permis de déposer un brevet dans lequel ils ont annoncé que le

contrôle combiné de l'humidité relative et de la composition de la solution étalée permet de contrôler la structure finale (ZSI22).

Lors de l'application de cette technique, une solution constituée d'un polymère et d'un solvant est étalée puis placée dans une atmosphère contenant des vapeurs saturées en solvant (le même que précédemment) et en non-solvant. La concentration en solvant dans la phase vapeur est élevée ce qui empêche son évaporation à partir du film. La formation de la membrane est donc due à la pénétration (diffusion) du non-solvant dans le film déposé. Dans ce cas on obtient une membrane poreuse sans couche de surface. Ce procédé est communément appelé procédé *VIPS* pour "*Vapor Induced Phase Separation*".

Lors d'une précipitation par immersion, il y a souvent une étape d'évaporation à l'air et dans ce cas, si le solvant est miscible à l'eau, une précipitation grâce à une phase vapeur peut avoir lieu si le temps de contact est suffisamment long.

Au cours d'une précipitation grâce à une phase vapeur, c'est l'échange entre le solvant et le non-solvant qui donne la précipitation (Figure I.6). L'évolution de la composition suivie dans le cas d'une séparation de phases induite par une vapeur de non-solvant sera semblable à celle d'une simple précipitation par immersion, mais les cinétiques seront beaucoup plus lentes (HAN95).

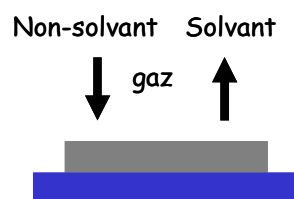


Figure I.6 : Orientation des flux de matière (solvant et non-solvant) lors d'une précipitation grâce à une phase vapeur de non-solvant.

Dans certaines des études sur la séparation de phase d'une solution polymère provoquée par des vapeurs de non-solvant une modélisation du transfert de matière et des cinétiques de séparation de phase a été proposée afin de pouvoir prédire et contrôler la morphologie finale de la membrane ainsi élaborée (CAQ03, LEE04). Ces dernières années, l'intérêt pour la séparation de phase induite par des vapeurs de non-solvant s'est accru car elle

présente de nombreux avantages dans les applications telles que la libération contrôlée de principes actifs (*ALE04*). Enfin, Yip et McHugh ont récemment développé un modèle avec des paramètres ajustables permettant de déterminer la diffusion du non-solvant dans le film pour des systèmes polymère / solvant / non-solvant (*YIP06*).

Finalement, certaines équipes se sont intéressées à l'effet sur la structure et les propriétés des membranes de l'ajout d'additifs de natures diverses dans la solution polymère de départ. On peut par exemple citer les travaux de Wang et ses collaborateurs montrant que l'addition d'un non-solvant hydrophile approprié, à une solution polymère hydrophobe permet le contrôle de la morphologie de surface des membranes (*WAN00*). On peut aussi citer l'étude de Wu et ses collaborateurs sur les modifications de la structure et des propriétés des membranes, lors de l'ajout d'un additif polymère tribloc à la solution polymère (*WU05*).

#### I.4 THERMODYNAMIQUE DES MELANGES

Tous les procédés d'inversion de phase ont pour point de départ un mélange thermodynamiquement stable qui est susceptible de subir une démixtion. Il est donc d'une importance cruciale de connaître, avant tout autre chose, les équations thermodynamiques régissant la stabilité d'un système polymère.

Selon la seconde loi de la thermodynamique, l'état de miscibilité de tout mélange est gouverné par l'énergie libre de mélange ( $\Delta G_m$ ) :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \times \Delta S_m \quad \text{Équation I.1}$$

avec :  $\Delta H_m$ , l'enthalpie de mélange ; T, la température et  $\Delta S_m$ , l'entropie de mélange.

Deux composés se mélangeront spontanément si l'énergie libre de mélange est négative :

$$\Delta G_m < 0 \quad \text{Équation I.2}$$

### 1.4.1 Loi de Raoult

L'énergie libre de mélange  $\Delta G_m$  d'un mélange de  $n_1$  moles du composé (1) et  $n_2$  moles du composé (2), à  $P$  et  $T$  constantes, peut être exprimée à partir des enthalpies libres partielles de chacun des composés ( $\mu_1$  et  $\mu_2$ ) de sorte que :

$$\Delta G_m = n_1 \times \Delta\mu_1 + n_2 \times \Delta\mu_2 \quad \text{Équation I.3}$$

La loi de Raoult est la première approche empirique développée pour des solutions constituées de petites molécules. Ces solutions, dites idéales, doivent avoir une enthalpie de mélange nulle et être composées d'un solvant et d'un soluté de même taille. Le volume total de la solution est alors égal à la somme des volumes individuels des composés. Cette loi décrit le comportement des solutions idéales en affirmant que la pression de vapeur partielle ( $P_i^{par}$ ) d'un des composés de la solution est proportionnelle à sa fraction molaire ( $x_i$ ). Or, l'activité du solvant ( $a_i$ ) d'une solution idéale est égale à sa fraction molaire ( $x_i$ ). Donc pour une solution idéale, c'est-à-dire pour un système en condition très diluée on aura :  $\mu_i = \mu_i^0 + R \times T \times \ln x_i$ . L'énergie de mélange ( $\Delta G_m$ ) d'une solution idéale composée d'un solvant et d'un soluté pourra donc être calculée par l'équation :

$$\Delta G_m = R \times T \times (n_1 \times \ln x_1 + n_2 \times \ln x_2) \quad \text{Équation I.4}$$

La loi de Raoult ne peut pas décrire les solutions polymères car elle utilise la fraction molaire comme variable de composition des solutions. Ainsi, cette loi prévoit que l'effet d'une macromolécule sur le solvant sera le même que celui d'une petite molécule. Or, les solutions polymères s'écartent de l'idéalité pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les monomères ont des positions fixes et non aléatoires dans la chaîne polymère qu'ils constituent. Ensuite, les polymères s'interpénètrent peu à cause de la mauvaise flexibilité de leurs chaînes. Enfin, le  $\Delta H_m$  d'une solution polymère n'est pas toujours nul. Bien que peu applicable aux solutions réelles, la loi de Raoult reste toutefois la référence de plusieurs modèles théoriques appliqués aux macromolécules.



### I.4.2 Théories matricielles

Les théories matricielles sont un ensemble de théories considérant que les molécules à l'état liquide ont une structure rigide. Selon ces théories, le mouvement des molécules n'est pas totalement libre et aléatoire, mais plutôt restreint à une zone délimitée dans une matrice. Ces théories expliquent l'origine de la déviation du comportement, des solutions réelles par rapport aux solutions idéales, par une enthalpie de mélange non nulle. Cette variation d'enthalpie, lors du mélange des molécules, est due à la présence de forces attractives ou répulsives entre les molécules d'espèces différentes. De plus, les entropies de mélange s'écartent de l'idéalité avec la différence de taille entre les molécules. En effet le mélange de petites molécules de tailles diverses fait que leur organisation est différente de celle observée dans les solutions pures.

La théorie matricielle peut s'illustrer par le mélange d'un solvant (1) et d'un soluté (2) (Figure I.7). Dans ce cas, les molécules (1) et (2) sont considérées comme sphériques, symétriques et de dimensions similaires. La matrice est, elle, constituée de cellules de mêmes dimensions et ne pouvant contenir qu'une molécule de solvant ou de soluté dont le seul mouvement autorisé est la vibration. Les théories matricielles s'appliquent aux solutions où le volume final est égal à la somme des volumes individuels des substances pures. Elles considèrent que la taille et la structure chimique des molécules de solvant et de soluté sont différentes tout en restant semblables. La position des molécules sur la matrice peut alors être considérée comme aléatoire. Les théories matricielles ne peuvent pourtant pas s'appliquer aux solutions polymères puisque la taille des macromolécules, ainsi que les interactions qui en découlent, n'y sont pas prises en compte.

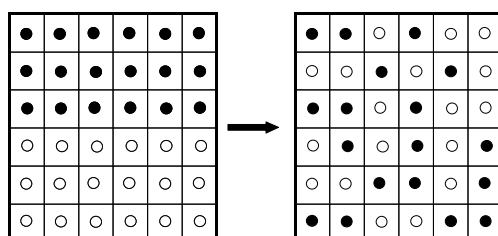


Figure I.7 : Représentation schématique d'un mélange de deux composés de faible poids moléculaire

### I.4.3 Théorie de Flory-Huggins

La théorie de Flory-Huggins est basée sur les théories matricielles. Flory (FLO42) et Huggins (HUG42) ont développé, indépendamment, une expression de l'entropie configurationnelle de mélange  $\Delta S_{mél}^{conf}$  s'appliquant aux macromolécules à chaînes flexibles de tailles différentes :

$$\Delta S_{mél}^{conf} = -R \times (n_1 \times \ln \Phi_1 + n_2 \times \ln \Phi_2) \quad \text{Équation I.5}$$

avec :  $\Phi_i$ , la fraction volumique de  $i$ .

Cette théorie est le premier modèle appliqué aux solutions polymères. Bien que certaines théories thermodynamiques postérieures, basées notamment sur la notion de volume libre, aient eu pour but de décrire tous les comportements observés expérimentalement, elle reste encore aujourd'hui la théorie la plus largement utilisée pour exprimer  $\Delta G_m$  et décrire le comportement thermodynamique des polymères en solution.

Tout comme dans les cas des théories matricielles, Flory et Huggins ont représenté les mélanges polymère-solvant et polymère-polymère dans un réseau composé de cellules d'égales dimensions. Dans le cas des mélanges polymère-solvant, les molécules de solvant (1) sont considérées comme sphériques alors que le polymère (2) est constitué de chaînes flexibles, composées de  $N_2$  segments mobiles de taille équivalente à celle d'une molécule de solvant. Une cellule peut contenir soit une molécule de solvant, soit un segment de polymère. Le nombre de cellules dans la matrice est donc égal à  $n_t = n_1 + N_2 \times n_2$ . Le nombre de conformations possibles est limité par les segments d'une même chaîne polymère, car ceux-ci doivent occuper des cellules adjacentes (Figure I.8). Or, dans ce cas les fractions volumiques du solvant et du polymère seront données par :

$$\Phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + N_2 \times n_2} = \frac{n_1}{n_t} \quad \text{et} \quad \Phi_2 = \frac{N_2 \times n_2}{n_1 + N_2 \times n_2} = \frac{N_2 \times n_2}{n_t} \quad \text{Équation I.6 et I.7}$$

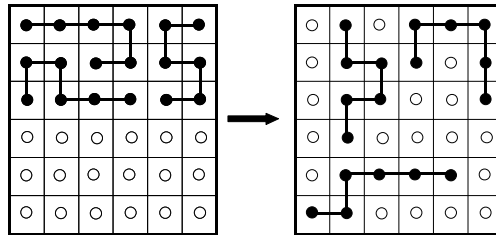


Figure I.8 : Représentation schématique d'une solution polymère-solvant

Pour les mélanges polymère-polymère, les  $N_1$  et  $N_2$  segments mobiles des polymères (1) et (2), respectivement, occuperont les cellules de la grille (Figure I.9) dont le nombre sera à présent égal à  $n_t = N_1 \times n_1 + N_2 \times n_2$ . Et les fractions volumiques de chacun des polymères seront données par :

$$\Phi_1 = \frac{N_1 \times n_1}{N_1 \times n_1 + N_2 \times n_2} = \frac{N_1 \times n_1}{n_t} \quad \text{et} \quad \Phi_2 = \frac{N_2 \times n_2}{N_1 \times n_1 + N_2 \times n_2} = \frac{N_2 \times n_2}{n_t}$$

Équation I.8 et I.9

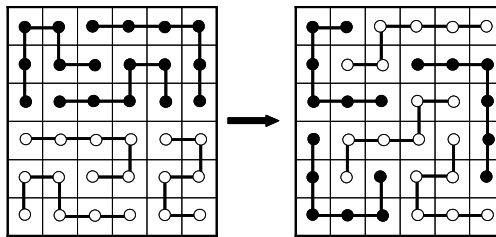


Figure I.9 : Représentation schématique d'une solution polymère-polymère

### ∞ Enthalpie de mélange nulle

La théorie de base de Flory-Huggins considère que la formation d'une solution ne demande, ni ne dégage, d'énergie c'est-à-dire que l'enthalpie configurationnelle de mélange est nulle  $\Delta H_{mel}^{conf} = 0$ .

or :

$$\Delta G_{mel}^{conf} = \Delta H_{mel}^{conf} - T \times \Delta S_{mel}^{conf} \quad \text{Équation I.10}$$

donc :

$$\Delta G_{mel}^{conf} = -T \times \Delta S_{mel}^{conf} \quad \text{Équation I.11}$$

d'où :

$$\frac{\Delta G_m}{n_t \times R \times T} = \frac{\Phi_1}{N_1} \times \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{N_2} \times \ln \Phi_2 \quad \text{Équation I.12}$$

avec :  $N_l = 1$  si le composé ( $l$ ) est un solvant.

Bien que la théorie de Flory-Huggins tienne compte du rapport entre la taille du polymère et la taille du solvant, elle ne prend pas en considération la différence de conformation des molécules. En effet, les entropies de molécules de même poids moléculaire avec des structures linéaires, ramifiées ou hélicoïdales seront identiques.

### ⌘ Enthalpie de mélange non nulle

Un terme d'énergie additionnelle de mélange  $\Delta G_{mel}^{add}$  dont l'expression tient compte de  $\chi_{12}$ , appelé paramètre de Flory-Huggins, a été introduit dans la théorie de base afin de pouvoir l'appliquer aux solutions dont le  $\Delta H_{mel}^{conf}$  n'est pas nul (FLO53). Il en résulte que :

$$\Delta G_{mel} = \Delta G_{mel}^{add} - T \times \Delta S_{mel}^{conf} \quad \text{Équation I.13}$$

avec l'énergie libre additionnelle de mélange  $\Delta G_{mel}^{add}$  :

$$\Delta G_{mel}^{add} = R \times T \times n_1 \times N_1 \times \Phi_2 \times \chi_{12} \quad \text{Équation I.14}$$

d'où :

$$\frac{\Delta G_m}{n_t \times R \times T} = \frac{\Phi_1}{N_1} \times \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{N_2} \times \ln \Phi_2 + \Phi_1 \times \Phi_2 \times \chi_{12} \quad \text{Équation I.15}$$

avec :  $N_l = 1$  si le composé ( $l$ ) est un solvant.

L'incompatibilité de deux polymères dépend alors du produit ( $\chi_{12} \times n_i$ ) et est d'autant plus marquée que ce produit est élevé. En pratique, on a généralement recours à une expression plus phénoménologique de la densité d'énergie libre du mélange (par  $\text{cm}^3$ ) :

$$\Delta G_m = R \times T \times \left( \frac{\Phi_1}{V_1} \times \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{V_2} \times \ln \Phi_2 \right) + \Phi_1 \times \Phi_2 \times A_{12} \quad \text{Équation I.16}$$

avec :  $V_1$  et  $V_2$ , les volumes molaires des unités constitutives (1) et (2).

Dans cette expression,  $A_{12}$  représente un paramètre d'interaction empirique qui, contrairement à  $\chi_{12}$ , peut dépendre de la température, de la pression, et de la composition du mélange et est égal à :

$$A_{12} = \frac{V_{ref}}{R \times T} \times (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{Équation I.17}$$

avec :  $V_{ref}$ , le volume de référence et  $\delta_i$ , le paramètre de solubilité de (i).

La théorie de Flory-Huggins est la théorie la plus utilisée dans le domaine de la thermodynamique des solutions polymères. Cette théorie présente toutefois quelques lacunes dont celle d'utiliser une densité moyenne des segments des chaînes polymères. Cette théorie est aussi limitée par l'utilisation d'un même nombre de coordination pour toutes les molécules, négligeant ainsi leurs géométries individuelles.

## I.5 SEPARATION DE PHASE DANS UN SYSTEME POLYMERE

A partir de ces équations thermodynamiques, les diagrammes de phase en fonction de la température et de la composition d'un mélange, peuvent être établis. Ils pourront ensuite être utilisés afin de comprendre comment s'opèrent les différents mécanismes de démixtion lors d'une séparation de phase.

### I.5.1 Démixtion dans les systèmes binaires

Sachant que :

$$\Delta G_m = R \times T \times \left( \frac{\Phi_1}{V_1} \times \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{V_2} \times \ln \Phi_2 \right) + \Phi_1 \times \Phi_2 \times A_{12} \quad \text{Équation I.16}$$

Il est à présent clair que des variations de température peuvent conduire à la démixtion d'un mélange binaire homogène. En effet, la miscibilité du système varie selon la valeur du paramètre d'interaction  $A_{12}$ , et deux cas de figure peuvent se présenter :

- Lorsque  $A_{12}$  est inférieur à zéro,  $\Delta G_m$  varie de façon convexe avec  $\Phi_2$ . Les interactions seront donc attractives, et le système miscible sur toute la gamme de composition (Figure I.10, graphe de gauche). La tangente à la courbe  $\Delta G_m$  peut, dans ce cas, être tracée pour toute composition. Par exemple, si on trace la tangente à la courbe  $\Delta G_m$  pour la composition  $(a)$ , l'intersection en  $\Phi_2 = 0$  donne  $\mu_1(a)$  et l'intersection en  $\Phi_2 = 1$  donne  $\mu_2(a)$ .
- Lorsque  $A_{12}$  est supérieur à une certaine valeur critique  $A_{12 cr}$ ,  $\Delta G_m$  ne varie de manière convexe que pour certaines compositions. Les interactions seront alors répulsives et le système ne sera miscible que sur une certaine gamme de compositions (Figure I.10, graphe de droite). Dans ce cas, la courbe  $\Delta G_m$  présente quatre points caractéristiques. Les points *I* et *II* sont des minima et s'appellent les points binodaux. Ces deux points appartiennent à la même tangente et sont alors en équilibre l'un avec l'autre. Deux points d'inflexion *1* et *2* sont aussi observés et ils s'appellent les points spinodaux.

En général, une augmentation de la température donne une augmentation de la miscibilité, ce qui signifie que le terme enthalpique diminue. Les deux minima *I* et *II* se rapprochent et coïncident éventuellement en ce qu'on appelle le point critique *C*.

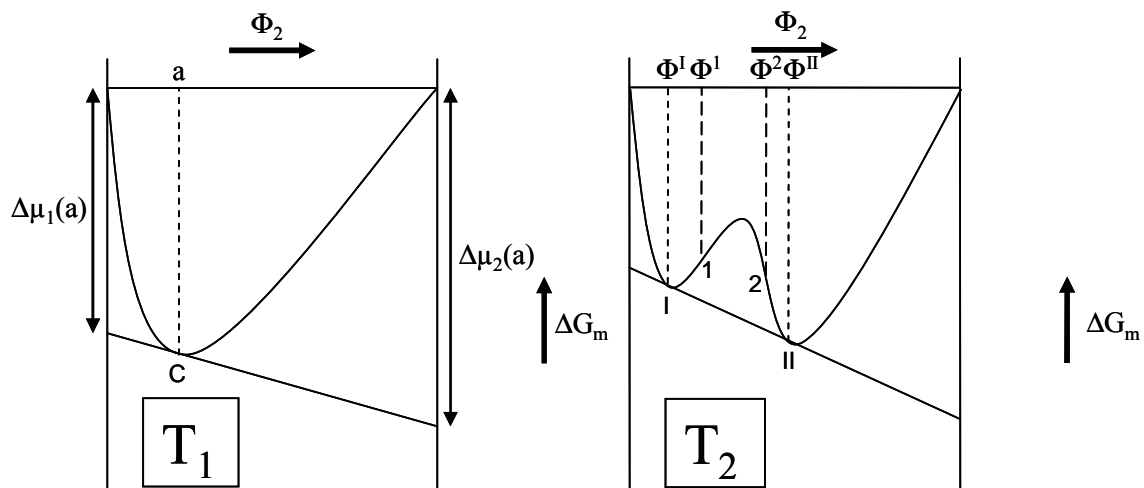


Figure I.10 : Energie libre de mélange en fonction de la composition pour un mélange binaire,  $T_2 < T_1$  ( $H_m > 0$ )  
(adapté de (MUL91)).

Pour chaque courbe de l'énergie libre de mélange en fonction de la composition à une température donnée, on peut déterminer les fractions volumiques  $\Phi_2$  correspondantes aux minima de  $\Delta G_m$ , ainsi que celles correspondantes aux points d'inflexion. Si l'on porte sur un diagramme ces fractions volumiques  $\Phi_2$  en fonction de la température  $T$ , on obtient les courbes binodale et spinodale, respectivement (Figure I.11).

Afin de comprendre comment s'opère le mécanisme de démixtion d'un système binaire, on peut considérer un mélange binaire pour lequel le point initial est un mélange thermodynamiquement stable. Prenons par exemple un mélange de composition  $A$  (Figure I.11) à une température  $T_1$  (avec  $T_1 > T_c$ ). Toutes les compositions avec une température  $T > T_c$  seront thermodynamiquement stables.

Si la température diminue, le mélange démixe en deux phases lorsque la binodale est atteinte. En supposant que la température décroisse de  $T_1$  à  $T_2$ , la composition  $A$  à la température  $T_2$  atteint la frontière de démixtion et n'est pas stable thermodynamiquement. A la température  $T_2$ , toutes les compositions se situant entre  $\Phi^I$  et  $\Phi^{II}$  peuvent réduire leurs enthalpies libres de mélange en se démixant en deux phases ayant les compositions  $\Phi^I$  et  $\Phi^{II}$ . Et ces deux phases seront en équilibre l'une avec l'autre.

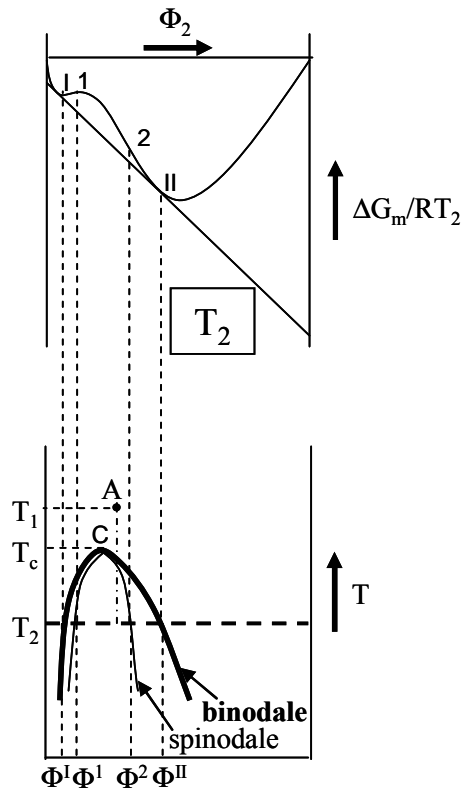


Figure I.11 : Diagramme de phase température-composition pour un système binaire (adapté de (MUL91)).

Deux régions peuvent être observées sur la Figure I.11. Sur l'intervalle  $\Phi^I < \Phi_2 < \Phi^II$  la dérivée seconde de  $\Delta G_m$  en fonction de  $\Phi_2$  est négative,  $d^2\Delta G_m / d\Phi_2^2 < 0$ , ce qui implique que le mélange est thermodynamiquement instable et se démixe en petites régions interconnectées de compositions  $\Phi^I$  et  $\Phi^{II}$ . L'amplitude des fluctuations de la concentration locale augmente avec le temps pour former les deux nouvelles phases en équilibre (Figure I.12). Dans ce cas la démixtion observée est appelée démixtion spinodale.

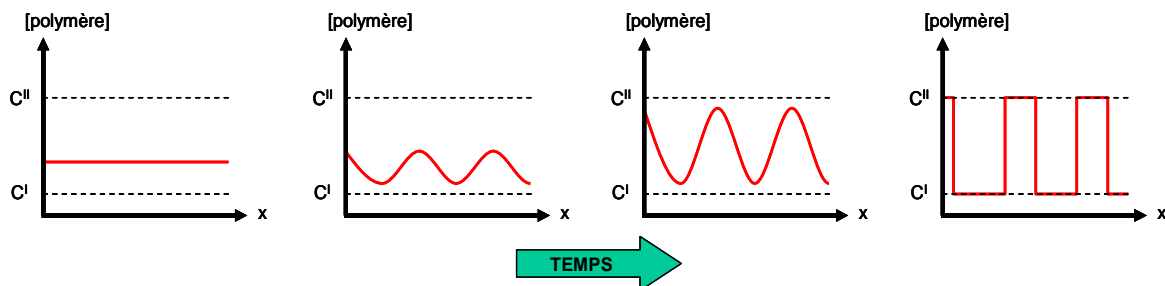


Figure I.12 : Evolution du profil de concentration en polymère (2) dans le mélange au cours du processus de séparation en deux phases de concentration  $C^I$  et  $C^{II}$  en fonction d'une longueur  $x$  orientée aléatoirement dans l'espace dans le cas d'une décomposition spinodale (adapté de (MUL91)).



Sur les intervalles  $\Phi^I < \Phi_2 < \Phi^I$  et  $\Phi^2 < \Phi_2 < \Phi^{II}$ , la dérivée seconde de  $\Delta G_m$  en fonction de  $\Phi_2$  est positive,  $d^2\Delta G_m / d\Phi_2^2 > 0$ , la solution est donc métastable. Cela veut dire qu'il n'y a pas de force motrice pour que la démixtion soit spontanée et la solution reste stable pour de faibles fluctuations de composition. La démixtion débute lorsqu'un germe stable s'est formé. Un germe est stable lorsqu'il diminue l'enthalpie libre du système ; en conséquence sur l'intervalle  $\Phi^I < \Phi_2 < \Phi^I$  le germe doit avoir une composition proche de  $\Phi^{II}$ , et sur l'intervalle  $\Phi^2 < \Phi_2 < \Phi^{II}$  il doit avoir une composition proche de  $\Phi^I$ . Après sa nucléation, le germe croît en taille alors que la composition de la phase continue de varier vers celle de l'autre phase en équilibre (Figure I.13). La structure obtenue pour une démixtion par nucléation et croissance dépendra donc de la concentration initiale (riche en (1) ou (2)).

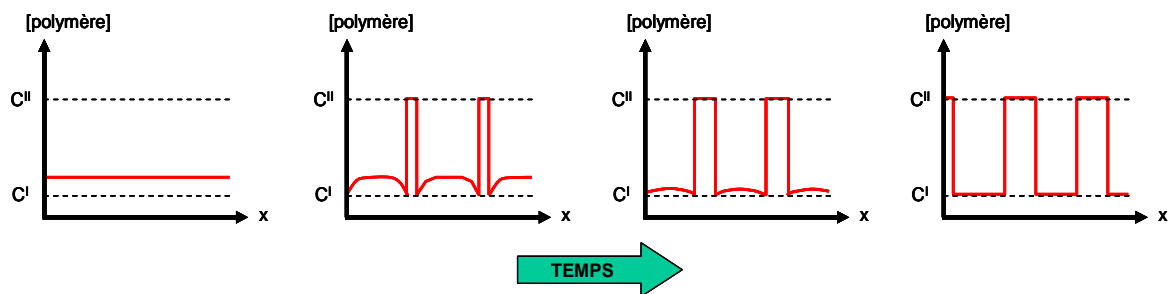


Figure I.13 : Evolution du profil de concentration en polymère (2) dans le mélange au cours du processus de séparation en deux phases de concentration  $C^I$  et  $C^{II}$  en fonction d'une longueur  $x$  orientée aléatoirement dans l'espace dans le cas d'une nucléation-croissance de la phase riche en polymère (2) (adapté de (MUL91)).

### 1.5.2 Démixtion dans les systèmes ternaires

Les procédés utilisant la séparation de phase provoquée par l'ajout d'un non-solvant permettent de faire varier la morphologie, donc les performances des membranes sur une large gamme. Cette technique répond à des processus thermodynamiques et cinétiques bien précis qui vont être détaillés dans cette section.

#### ∞ Aspect thermodynamique

Comme lors d'une diminution de température, les changements de compositions obtenus par addition d'un troisième composé, tel qu'un non solvant, peuvent provoquer une

démixtion. Le raisonnement appliqué au cas des mélanges binaires peut alors être reconduit au cas des systèmes ternaires. Dans ce cas, le système est constitué d'un solvant, d'un non-solvant et d'un polymère. La surface délimitant la démixtion liquide-liquide sera alors une surface à trois dimensions.

L'enthalpie libre de mélange  $\Delta G_m$  est à présent une fonction de la composition polymère / solvant / non solvant comme le montre la Figure I.14 où la surface  $\Delta G_m$  est donnée pour une certaine température. A cette température, la surface  $\Delta G_m$  possède des minima (paires de compositions) qui appartiennent à un plan tangent commun à la surface  $\Delta G_m$ . Pour chaque surface de l'énergie libre de mélange  $\Delta G_m$  à une température donnée, on peut donc déterminer, sur le ternaire polymère / solvant / non-solvant, la projection (la binodale) des paires de compositions correspondantes aux minima de la surface  $\Delta G_m$ .

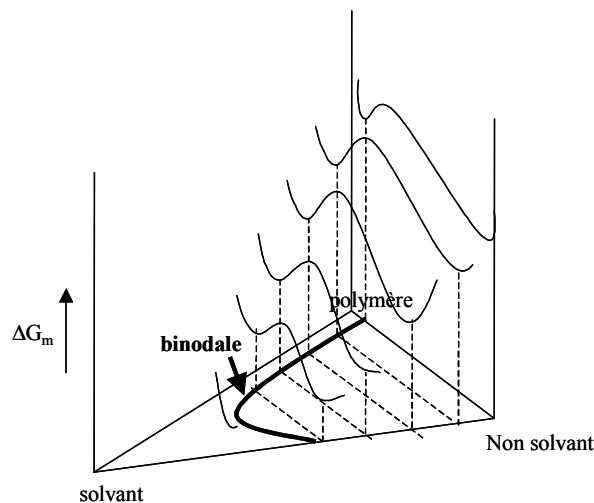


Figure I.14 : Dessin schématique de la variation d'enthalpie libre de mélange ( $\Delta G_m$ ) en fonction de la composition pour un système ternaire constitué d'un polymère, un solvant et un non solvant (adapté de (MUL91)).

Si l'on porte sur un diagramme ces courbes binodales en fonction de la température  $T$ , on obtient la Figure I.15 qui montre la dépendance à la température, de la surface de démixtion liquide-liquide tri dimensionnelle pour un système ternaire. Quand la température augmente l'aire de démixtion diminue, et si la température est suffisamment élevée les composés seront miscibles en toutes proportions.

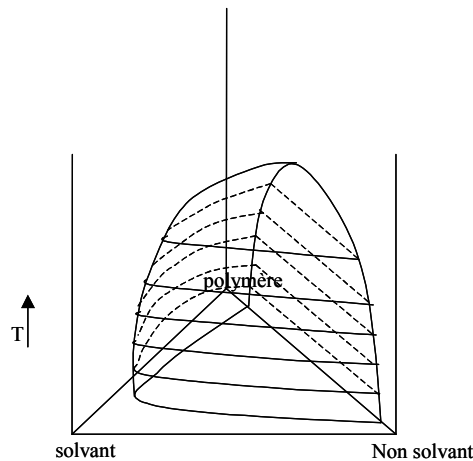


Figure I.15 : Représentation tri dimensionnelle de la surface binodale pour différentes températures dans un système ternaire constitué d'un polymère, un solvant et un non solvant (adapté de (MUL91)).

A partir de cette figure une coupe isotherme peut être obtenue comme le montre la Figure I.16. Les angles du triangle représentent les composés purs que sont le polymère, le solvant et le non solvant. Un point situé sur un des cotés du triangle représente un mélange constitué de deux des composés. Un point à l'intérieur du triangle représente un mélange des trois composés.

Dans cette région une courbe spinodale et une courbe binodale peuvent être observées. Les droites appelées droites de conjugaison connectent les points sur la binodale qui sont à l'équilibre. Une composition dans cette région à deux phases se trouve toujours sur une droite de conjugaison et se sépare en deux phases représentées par les deux intersections entre la droite de conjugaison et la binodale. Comme dans le système binaire, un des points est riche en polymère et l'autre est pauvre en polymère. Les droites de conjugaison connectent les deux phases qui coexistent et qui sont en équilibre l'une avec l'autre.

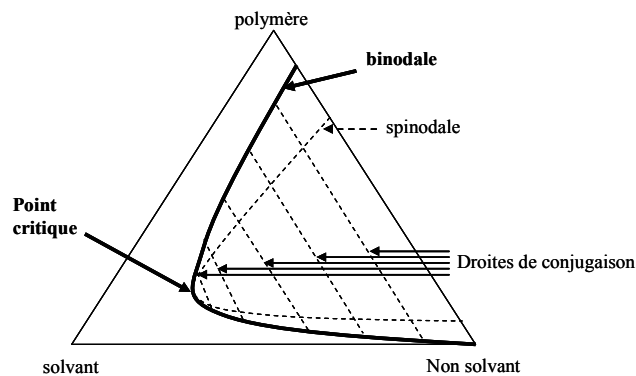


Figure I.16 : Représentation schématique d'un système ternaire avec une zone de démixtion liquide-liquide.

La procédure initiale pour la formation d'une membrane à partir d'un tel système ternaire est toujours de préparer une solution polymère homogène (thermodynamiquement stable). Cela correspond souvent à un point sur l'axe polymère / solvant. Cependant, il est aussi possible d'ajouter du non-solvant jusqu'à une certaine quantité, tout en conservant la miscibilité des composants. La démixtion a lieu lorsqu'une certaine quantité de non-solvant a été ajoutée, ce qui a pour conséquence de rendre la solution instable d'un point de vue thermodynamique. Comme dans le système binaire, le côté par rapport au point critique par lequel la binodale est approché est important. En général, le point critique est situé aux faibles voir très faibles concentrations en polymère. Et selon la région dans laquelle on se situe sur le ternaire, des processus de décomposition spinodale ou nucléation-croissance peuvent se produire. Le mélange peut en effet se trouver dans la zone instable délimitée par la courbe spinodale (mécanisme de décomposition spinodale), ou dans la zone métastable comprise entre les courbes spinodale et binodale (mécanisme de nucléation-croissance). Quand la frontière de miscibilité métastable est traversée pour des compositions concentrées en polymère, la nucléation de la phase pauvre en polymère a lieu (*KIM99*). Les minuscules gouttes formées sont constituées d'un mélange de solvant et non-solvant avec très peu de polymère, dispersées dans la phase riche en polymère, comme décrit dans l'exemple du mélange binaire. Ces gouttes peuvent croître jusqu'à ce que la phase continue les entourant se solidifie. La coalescence des gouttes avant la solidification aboutit à la formation d'une structure poreuse ouverte.

### ✂ Aspect cinétique

La formation des membranes par les techniques de séparation de phase (qui sont des procédés de non équilibre), comme la précipitation par immersion, ne peut pas être décrite par la thermodynamique seule car les cinétiques doivent aussi être considérées. En effet, la composition en un point du film est fonction de la position et du temps. Afin de pouvoir déterminer la nature de la démixtion, il est nécessaire de connaître la composition locale exacte à un instant donné. Cependant, cette composition ne peut pas être déterminée expérimentalement de façon très précise car les variations de composition sont extrêmement rapides (souvent moins d'une seconde) et le film est très fin (moins de 200  $\mu\text{m}$ ).

Néanmoins, deux types de démixtion, conduisant à deux types de structure de membrane, peuvent être distingués. La démixtion instantanée ce qui sous entend que la membrane est formée immédiatement lorsqu'elle est immergée dans le bain de non-solvant et la démixtion retardée pour laquelle il faut plus de temps pour que la membrane se forme. Ces deux types de démixtion peuvent être caractérisés par le moment où la démixtion liquide-liquide débute. La Figure I.17 montre les chemins de composition dans un film polymère lors de l'immersion dans un bain de non-solvant (à  $t < 1$  seconde).

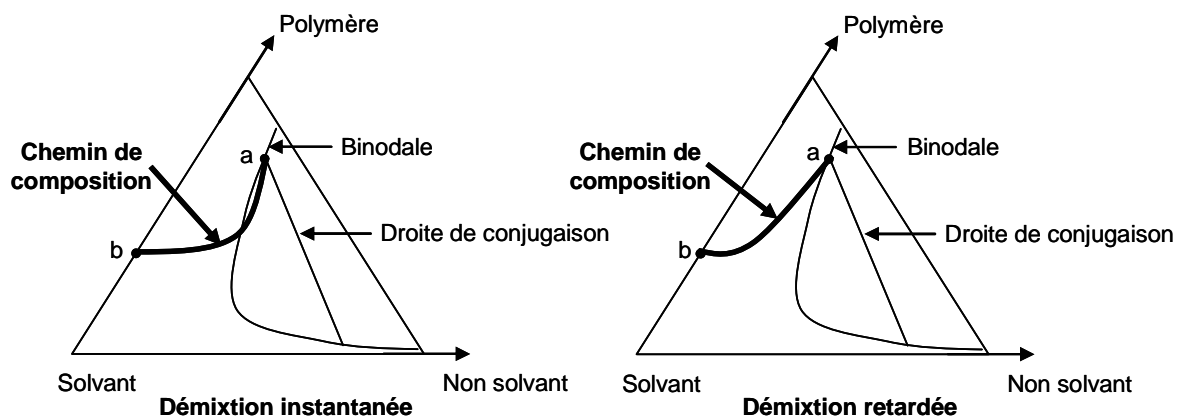


Figure I.17 : Chemin de composition lors de l'immersion dans un bain de non solvant. A gauche ; démixtion instantanée, à droite ; démixtion retardée (adapté de (MUL91)).

Les chemins de composition donnent la concentration au sein du film au temps  $t$ . Au temps  $t + 1$ , le chemin de composition est autre. Etant donné que les diffusions commencent à l'interface film / bain, les variations de composition ont lieu d'abord à la surface du film. Le point  $a$  donne la composition à la surface du film alors que le point  $b$  donne la composition à l'intérieur du film. Le point  $a$  est déterminé par la relation d'équilibre à l'interface film / bain ( $\mu_i^{film} = \mu_i^{bain}$ ). La composition à l'intérieur du film correspond à la concentration initiale dans les deux cas.

Dans la Figure I.17 de gauche, une partie des compositions, en dessous de la couche de surface, a traversé la courbe binodale, cela indique qu'une démixtion instantanée a eu lieu lors de l'immersion. Dans la Figure I.17 de droite, toutes les compositions sont dans la région monophasique (région de miscibilité), cela indique que la démixtion n'a pas lieu lors de l'immersion. Au-delà d'un temps plus long, les compositions, en dessous de la couche de surface, traversent la binodale et la démixtion débute. En conséquence, nous pouvons

distinguer deux types de démixtion et les morphologies des membranes seront donc complètement différentes.

Pour une démixtion liquide-liquide instantanée, les membranes présentent une couche de surface poreuse. Ce mécanisme de démixtion conduit à la formation d'une membrane poreuse (de microfiltration ou ultrafiltration). Par contre, pour une démixtion liquide-liquide retardée, les membranes présentent une couche dense en surface. Cette démixtion conduit à la formation de membranes denses (de séparation de gaz ou osmose inverse). Dans les deux cas, l'épaisseur de la couche de surface dépend des paramètres de formation de la membrane (concentration du polymère, coagulation, additifs).

A ce stade, nous avons dressé l'inventaire des différentes techniques d'élaboration des membranes polymères par inversion de phase qui s'offrent à nous. Nous avons également repris en détail les lois thermodynamiques et cinétiques qui régissent ces procédés. Notre objectif étant d'utiliser des copolymères à blocs pour la préparation de membranes à morphologie contrôlée, il nous est paru indispensable d'approfondir leur organisation en masse et en solution d'un point de vue expérimental et théorique et la suite de ce chapitre est consacrée à ces aspects.

## **II LES COPOLYMERES A BLOCS EN TANT QU'AGENT STRUCTURANT**

### **II.1 DE LA MACRO-SEPARATION DE PHASE A LA MICRO-SEPARATION DE PHASE**

Dans un mélange constitué de deux homopolymères, si les polymères sont miscibles, le mélange est homogène et présente des propriétés intermédiaires entre les deux composés. Mais, dans la majorité des cas, les polymères ne sont pas miscibles et tendent à minimiser leur interface de contact en formant une dispersion d'un des composants dans l'autre. C'est ce qu'on appelle la macro-séparation de phase. Ce phénomène est comparable à celui d'une émulsion eau dans huile.

Par contre, lorsque deux polymères immiscibles sont chimiquement liés par un point de jonction, comme c'est le cas dans les copolymères à blocs, la taille des phases ségréguées

ainsi que leur organisation spatiale en sont considérablement affectées. En effet, comme pour les mélanges de deux homopolymères, les blocs du copolymère tendent à se séparer mais ne peuvent le faire à une échelle macroscopique en raison de la liaison covalente les unissant.

Afin de minimiser les contacts défavorables entre les différents blocs, les chaînes auront tendance à se déployer perpendiculairement à une interface réduite sur laquelle se localiseront les points de jonction. Le confinement de ces points de jonction dans une région interfaciale réduite et l'étirement des chaînes lors de l'accroissement des phases sont responsables de la diminution d'entropie qui s'oppose à la séparation du milieu en phases de taille macroscopique. La morphologie des domaines qui se formeront à l'équilibre sera donc le résultat d'un compromis entre le terme enthalpique, dû à la répulsion des blocs, et le terme entropique. Dans ce cas la séparation de phase s'effectue à l'échelle mésoscopique, la période de la structure obtenue est du même ordre de grandeur que la taille des blocs et on parle de micro-séparation de phase.

## II.2 MORPHOLOGIES DES COPOLYMERES A BLOCS EN MASSE

### II.2.1 Les copolymères diblocs

Lorsqu'un copolymère à blocs effectue une séparation de microphases, différentes structures peuvent être obtenues (*SPO99*). La nature de ces structures est fonction de l'architecture et de la composition du copolymère. Pour les copolymères diblocs, les morphologies les plus couramment obtenues (Figure I.18) sont des structures lamellaires (L), gyroïdes cubiques bicontinues (G), hexagonales cylindriques (C) et sphériques cubiques-centrées (S) (*LOD04*). Et pour ces trois dernières, le bloc minoritaire constituera la phase dispersée dans une matrice du bloc majoritaire.

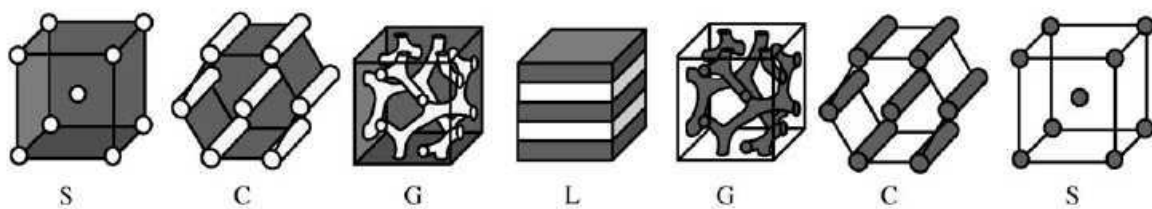


Figure I.18 : Représentation des nanostructures formées par un copolymère dibloc AB. Les domaines blanc et gris représentent respectivement les blocs A et B (*LOD04*).

Différentes théories thermodynamiques ont été développées de manière à prédire les morphologies obtenues en fonction du type de copolymère, de sa composition et de sa masse molaire. Ces études ont permis de mettre en évidence la stabilité des différentes morphologies au regard des paramètres ;  $(\chi \times N)$  qui définit le pouvoir de ségrégation du système et  $\phi_A$ . Ici,  $\phi_A$  est la fraction volumique du bloc  $A$ ,  $\chi$  est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins et  $N$  le degré de polymérisation. Le paramètre de Flory-Huggins reflète l'énergie d'interaction entre les différents blocs, donc la contribution enthalpique. Il est inversement proportionnel à la température alors que la contribution entropique configurationnelle liée à l'énergie de Gibbs est proportionnelle à  $N$ . Lorsque le produit  $(\chi \times N)$  devient supérieur à une certaine valeur critique  $(\chi \times N)_{ODT}$ , correspondant à la valeur de la transition ordre-désordre, le copolymère à blocs effectue une séparation en microphases.

La première description moléculaire de la structure des microdomaines dans les copolymères à blocs ordonnés fut développée par Meier en tenant compte de la compétition entre tension interfaciale et étirement de chaînes (MEI69). Quelques années plus tard, cette approche fut traitée de façon plus quantitative par Helfand et ses collaborateurs (HEL72, HEL75, HEL76). L'approche d'Helfand permet de prédire le type de structure que l'on obtiendra lorsque  $(\chi \times N)$  est élevé ( $\chi \times N \gg 100$ ) c'est-à-dire lorsque les chaînes se sont étirées. Son hypothèse est que les composants sont fortement isolés et que chaque domaine est quasiment pur, en d'autres mots que l'interface entre les microdomaines est de taille négligeable. La validité de cette théorie se limite donc au comportement des copolymères dit "en régime de ségrégation forte" et ne permet pas de décrire les phénomènes de transition ordre-ordre et ordre-désordre induits par la température.

A l'opposé, la théorie de Leibler (LEI80) décrit les copolymères à blocs dans le cas d'un "régime de ségrégation faible", c'est-à-dire lorsque le profil de composition (densité de chacun des composants) est approximativement sinusoïdal. Cette théorie s'intéresse donc à la structure pouvant être formée pour les faibles  $(\chi \times N)$ , proche de la transition ordre-désordre (jusqu'à  $(\chi \times N) = 12$  pour les diblocs symétriques pour qui  $(\chi \times N)_{ODT} = 10,495$ ).

Depuis 1995, un consensus semble s'être dégagé autour de l'illustration des différents régimes existants entre la ségrégation faible et forte d'un copolymère dibloc (ROS95). Cinq états ont été identifiés, dont trois régimes bien définis à l'état désordonné et deux régimes à l'état ordonné. Ils sont représentés sur la Figure I.19.



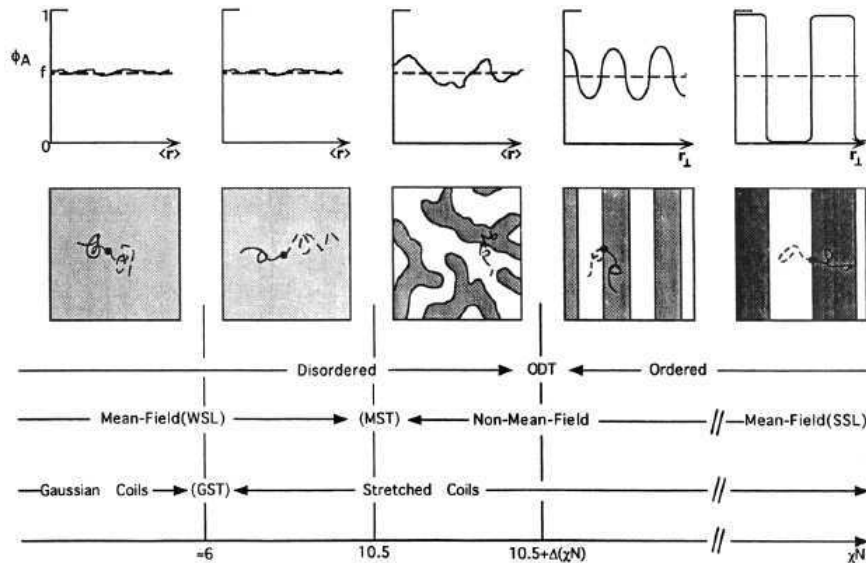


Figure I.19 : Représentation des cinq régimes décrivant l'organisation des blocs en fonction du pouvoir de ségrégation d'un copolymère dibloc symétrique. (Haut) Amplitude des fluctuations locales de composition pour chaque régime. (Bas) Schématisation correspondante de l'arrangement spatial associé à chaque régime (ROS95).

Une nouvelle méthode de calcul a ensuite été proposée par Matsen et ses collaborateurs (MAT94, MAT96). Elle a permis d'analyser l'agencement de plusieurs types de copolymères à blocs en masse et en film fin. Grâce au traitement de Matsen et de ses collaborateurs, les régimes de ségrégation faible et forte ont pu être unifiés tout en tenant compte du régime intermédiaire pour lequel les autres méthodes ne s'appliquaient pas. Cette méthode prédit, en bon accord avec les résultats expérimentaux (KHA95), les diagrammes de phase (Figure I.20) et d'autres quantités telle que l'espacement des domaines.

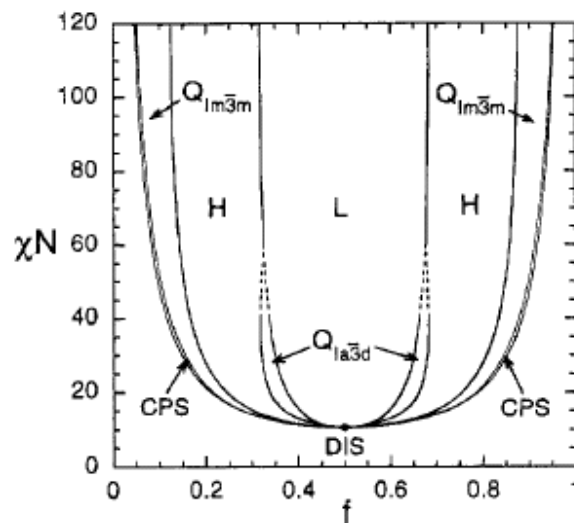


Figure I.20 : Diagramme de phases théorique d'un copolymère dibloc AB (MAT96).

Dans le cas d'un copolymère dibloc, lorsque  $(\chi \times N) < (\chi \times N)_{ODT} = 10,495$ , l'état du système est désordonné (noté DIS). Comme l'illustre la Figure I.20, pour des valeurs de  $(\chi \times N)$  plus élevées donc pour des degrés d'incompatibilité entre les blocs du copolymère supérieurs, différentes microstructures ordonnées sont possibles en fonction de la composition du copolymère à blocs. Lorsque le copolymère est symétrique c'est-à-dire pour  $f = 0,5$ , l'interface entre les blocs est plane et la phase est lamellaire (L). Alors que pour des diblocs asymétriques, la taille d'un des blocs étant supérieure à l'autre, le bloc le plus long doit s'étirer pour assurer une densité identique en tout point du mélange. Lorsque cet étirement devient trop difficile, le gain d'entropie pour le bloc long est réalisé en courbant l'interface séparant les deux blocs. L'adoption de cette configuration se fait donc au détriment de l'entropie du bloc le plus court. La courbure est fonction de la composition du copolymère et du degré d'incompatibilité entre ses blocs. De cette façon, les diblocs asymétriques pourront former soit des phases hexagonales cylindriques (H), soit des phases sphériques cubique-centrées ( $Q_{1m}\bar{3}_m$ ). Une phase complexe gyroïde cubique bicontinue ( $Q_{1a}\bar{3}_d$ ) a aussi été identifiée (HAJ94) entre les phases lamellaires et hexagonales cylindriques jusqu'à  $(\chi \times N) \sim 60$ . L'état énergétique correspondant à cette phase est tel que le rayon de courbure de ce système favorise tantôt un bloc et tantôt l'autre.

De plus, une phase lamelle trouée hexagonale (HPL) a été découverte sous une forme métastable (Figure I.21) dans cette région du diagramme (HAJ97). La courbure interfaciale de cette phase est sensiblement plus faible que celle de la phase gyroïde. Enfin, pour une asymétrie de composition très forte, le système passe dans un état désordonné où les blocs se mélangent de façon homogène.

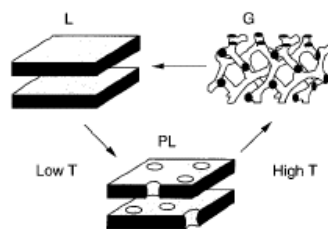


Figure I.21 : Représentation de l'agencement du composé minoritaire dans les phases lamellaire (L), gyroïde cubique bicontinue (G) et lamellaire trouée hexagonale (PL) (HAJ97).

La variation de  $\chi$  avec la température étant très faible, cela a compliqué l'étude expérimentale des diagrammes de phases. En effet, la plage de température accessible est trop réduite par rapport à la gamme théorique nécessaire. Ce type de travaux a donc nécessité

l'utilisation de copolymères de même composition mais de masse molaire variable pour atteindre leur comportement sur une large échelle des  $(\chi \times N)$ .

Khandpur et ses collaborateurs ont étudié le comportement de phase, près de la transition ordre-désordre, de dix copolymères diblocs poly(styrène)-poly(isoprène) PS-PI avec des fractions volumiques en poly(isoprène) PI allant de 0,24 à 0,82 (*KHA95*). Cinq microstructures distinctes telles que des phases sphériques, cylindriques hexagonales, lamellaires, lamellaires trouées hexagonales et cubiques bicontinues avec une symétrie du groupe d'espace  $Ia\bar{3}d$  ont été observées comme l'illustre la Figure I.22.

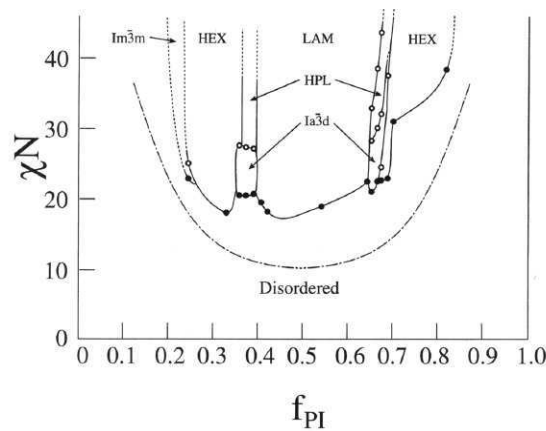


Figure I.22 : Diagramme de phase expérimental d'un copolymère dibloc polyisoprène-polystyrène (*KHA95*).

Comme cela a été dit précédemment, l'équilibre des morphologies des copolymères diblocs ordonnés est principalement gouverné par des facteurs moléculaires comme les différentes interactions résultant de toutes les combinaisons possibles entre paires de monomères et leur asymétrie, mais aussi la composition moléculaire, l'architecture et la longueur des chaînes. Mais, en plus de ces facteurs moléculaires, la pression hydrostatique influence elle aussi l'agencement des microphases. Steinhoff et ses collaborateurs ont montré que la pression peut induire l'agencement des microphases pour des conditions isothermes, et cela suggère que la nature compressible des copolymères à blocs ne doit pas être négligée dans une description précise du comportement de phase d'un copolymère à blocs (*STE98*).

Des études complémentaires, sur l'organisation des copolymères en cylindres à pression ambiante, menées par Balsara, Hashimoto et leurs équipes, ont révélé que le passage lors d'une trempe de l'état désordonné à la morphologie ordonnée se fait par nucléation et

croissance de grains ordonnés, avec une vitesse de croissance du grain proportionnelle au degré de refroidissement (*BAL98, HAS98*).

### *II.2.2 Les copolymères triblocs*

La plupart des travaux sur les copolymères à blocs présentant une morphologie périodiquement ordonnée se sont concentrés sur les copolymères diblocs AB (*MAT96*) car ils possèdent l'architecture la plus simple. Cependant, il existe de nombreuses autres architectures pour les copolymères à blocs et même si cela peut paraître étonnant, la série des différentes morphologies accessibles reste inchangée. Toutefois, la modification de l'architecture déplace de façon significative la localisation des limites des phases (*MIL94, MAT94\**). Ces variations ont aussi pour conséquence de stabiliser la phase lamellaire trouée qui était fortement métastable pour les copolymères diblocs.

Le comportement des triblocs ABA (*MAT99*) est globalement similaire à celui des diblocs AB. Afin d'expliquer l'effet limité du changement d'architecture sur le comportement de phase, on peut considérer un tribloc symétrique ABA ordonné dont le degré de polymérisation est égal à  $(2 \times N)$ . Si le mélange présente une bonne ségrégation, alors les chaînes polymères s'étirent pour réduire l'interface. Cependant, le centre du bloc B, qui en toute logique se situe près du centre du domaine riche en B, reste par contre relativement peu étiré. Dans ce cas, les triblocs sont assimilables à un système de diblocs et l'énergie libre du mélange n'est virtuellement pas affectée. En réalité, le comportement de phase des copolymères triblocs ABA et leurs homologues diblocs AB de degré de polymérisation  $N$  n'est identique que dans le cas du régime de ségrégation forte (*MAT95*).

La différence majeure entre ces deux architectures est que, pour les copolymères triblocs, les deux extrémités du bloc B sont localisées sur une interface. On peut alors distinguer deux types de configurations (*GEH92, MAT99*) comme l'illustre la Figure I.23. Il y a la configuration "boucle" pour laquelle les deux extrémités du bloc B se situent sur la même interface et dans la configuration "pont" où les deux extrémités appartiennent à deux interfaces distinctes. Même si cela n'a que très peu d'effet sur le comportement de phase à l'équilibre, la présence de liens pontants entre des interfaces distinctes affecte fortement les propriétés mécaniques du matériau (*ADA94, RII95, RYU97*).

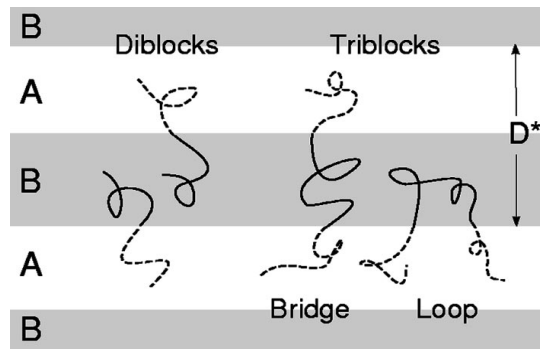


Figure I.23 : Configurations des copolymères diblocs AB et triblocs ABA (boucle et pont) dans une morphologie lamellaire (MAT99).

Un grand nombre de travaux de recherche ont déjà traité du cas des copolymères triblocs ABA. Très tôt, Helfand et Wassermann avaient prédit que les comportements de phase de diblocs AB et triblocs ABA homologues seraient quasi identiques aux fortes ségrégations (HEL76). En effet, au cours des expériences menées sur les copolymères triblocs ABA, les trois morphologies classiques que sont la structure lamellaire (L), hexagonale cylindrique (C) et sphérique cubique-centré (S) ont été communément observées. De plus, la structure gyroïde a aussi été identifiée (LAU97, AVG97) de part et d'autre de la région lamellaire d'un tribloc, prouvant ainsi que les comportements de phases complexes sont eux aussi similaires à ceux observés dans le cas des diblocs. Matsushita avait confirmé que l'espacement entre les domaines lamellaires était similaire pour des diblocs et des triblocs homologues (MAT95\*) mais par la suite, Mai a montré que cette distance entre domaines est légèrement plus élevée lorsqu'il s'agit de systèmes triblocs (MAI00).

Mayes et Olvera de la Cruz ont déterminé les limites de chaque phase dans le régime de ségrégation faible (MAY89) et ont ensuite modélisé les effets de fluctuation de concentration (MAY91). Bien que leur diagramme de phase pour les copolymères triblocs soit topologiquement le même que celui obtenu pour les diblocs, celui-ci présente un décalage significatif de la transition ordre-désordre. Et cela a été confirmé par la suite par d'autres équipes de recherche (GEH92).

En dépit de ce comportement de phase similaire, diverses expériences ont mis en évidence de grandes différences dans les propriétés mécaniques indiquant clairement que les copolymères triblocs adoptent les configurations "boucle" et "pont". Les calculs (MAT94) ont

prédit pour la morphologie lamellaire une fraction de configuration “pont” d’environ 40 % ce qui a ensuite été confirmé expérimentalement (WAT95).

Enfin, la technique de calcul utilisée pour donner une explication détaillée du comportement de phase des copolymères diblocs a été appliquée au cas des triblocs symétriques ABA (MAT99). Cette théorie a permis d’étudier les diagrammes de phase, les profils de distribution des blocs dans l’espace, les épaisseurs des interfaces, les espacements entre les domaines et comme nous l’avons dit précédemment, les fractions de configuration “pont”. Cette étude concerne aussi une comparaison détaillée entre les triblocs ABA et leurs homologues diblocs AB afin de mieux comprendre dans quelle mesure l’architecture affecte le comportement de phase (Figure I.24).

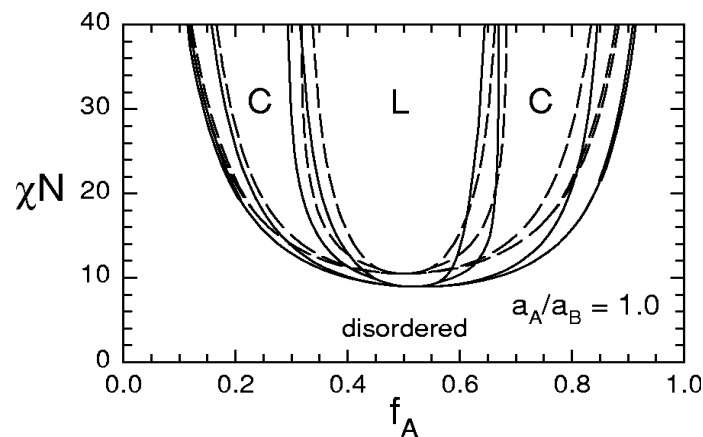


Figure I.24 : Comparaison du diagramme de phase d’un copolymère tribloc ABA (courbe pleine) et de son dibloc homologue AB (courbe en pointillés) (MAT99).

Les copolymères diblocs possèdent des terminaisons en B alors que les copolymères triblocs, dont le bloc B est central, ne possèdent que des terminaisons en A. Cette caractéristique prend toute son importance en régime de ségrégation faible où les blocs B pénètrent les domaines riches en A. Dans ce cas, la ségrégation des copolymères diblocs est plus faible que celle de leurs homologues triblocs. En effet, un bout de chaîne B pénètre plus facilement un domaine riche en A qu’un bloc central. L’état désordonné est donc plus facilement atteint pour un dibloc et les triblocs resteront ordonnés pour de plus faibles valeurs de  $(\chi \times N)$ . Ceci est particulièrement vérifié pour de grandes valeurs de  $\phi_A$  où le désordre apparaît car l’énergie requise pour déplacer un bloc B de son domaine est faible. Lorsque l’on s’éloigne de la transition ordre-désordre, les domaines riches en A sont virtuellement équivalents et les profils des interfaces A / B sont quasi identiques en passant d’un système

dibloc à un système tribloc. La seule différence remarquable réside dans les propriétés élastiques des domaines riches en B qui sont légèrement plus facile à étirer dans le cas des triblocs. Par conséquent, l'espacement entre les domaines est plus grand pour les triblocs (de l'ordre de 5 %), leur phase complexe est décalée pour des valeurs de  $\varphi_A$  plus faibles et leur phase lamellaire perforée est plus fortement métastable lorsque la partie B constitue le domaine majoritaire.

### II.3 FILMS FINS DE COPOLYMERE A BLOCS AUTO-ORGANISES

Les copolymères à blocs représentent donc une classe de matériaux extrêmement versatiles pour générer des films avec des structures mésoscopiques particulières et éventuellement fonctionnelles dans un cadre d'application membranaire. Il faut noter qu'en deux dimensions les structures bicontinues ne peuvent pas exister, ainsi la phase gyroïde ne concernera pas les films fins. Pour mettre à profit le potentiel des copolymères à blocs, il est essentiel de contrôler à la fois l'orientation et l'organisation latérale des domaines mésoscopiques créés lors de la séparation de phase. Pour obtenir des matrices bien ordonnées sous la forme de films fins, les procédés d'auto assemblage seuls ne sont pas suffisants, la mise en œuvre de moyens externes est donc nécessaire. En masse, un cisaillement mécanique a souvent été employé afin de contrôler l'orientation spatiale des domaines (*CHE97, LAU99*). Pour l'élaboration des films fins de copolymères à blocs, les champs électriques (*MOR96, THU00*), le cisaillement (*ALB97, VIL02*), les gradients de température (*BOD99*), la graphoépitaxie (*SEG01, CHE02\**), la cristallisation (*REI99, DeR00*), les substrats chimiquement modelés (*FAS97, ROC99, ROC01, KIM03*) ou les interactions interfaciales contrôlées (*MAN97, HUA98*) ont été utilisés dans un même but.

L'élaboration d'un film fin bien organisé par la technique du recuit peut prendre jusqu'à plusieurs heures ou nécessiter certaines restrictions dans le choix de l'épaisseur du film. Ces deux contraintes sont des handicaps notables pour une mise en application de ces films.

Van Dijk et van den Berg ont étudié la formation des mésophases cylindriques au sein de films fins d'un copolymère tribloc poly(styrène)-poly(butadiène)-poly(styrène) PS-PB-PS et ont trouvé que l'orientation des cylindres de poly(styrène) PS dépend de l'épaisseur du film (*VAN95*). L'existence de surfaces de part et d'autre d'un film impose une orientation de la

structure de telle sorte que ces surfaces deviennent des plans de symétrie pour celle-ci. Cela implique que l'orientation des cylindres doit être soit parallèle soit perpendiculaire à la surface. Pour les films d'épaisseur inférieure à la taille de deux unités répétitives, l'orientation adoptée par les cylindres est perpendiculaire à la surface. Par contre, la direction parallèle est obtenue pour des valeurs spécifiques de l'épaisseur.

Généralement, l'orientation parallèle est thermodynamiquement favorisée, car elle possède deux degrés de liberté, par rapport à l'orientation perpendiculaire qui n'en a qu'un seul. Mais dans les films fins, une orientation parallèle coûterait trop de liberté configurationnelle à la chaîne polymère. La structure à l'équilibre est donc celle pour laquelle les cylindres sont orientés perpendiculairement à la surface et où les distances entre les unités répétitives peuvent être maintenues.

Si l'épaisseur moyenne du film n'est pas un multiple de la distance répétitive, des variations microscopiques de l'épaisseur du film se développent en surface conduisant à la formation de régions épaisses et fines. En effet, si l'épaisseur moyenne du film ne dépasse pas la taille de 2-3 unités répétitives, la surface fait apparaître des “*collines*” et des “*vallées*” qui se forment lors d'un recuit. Dans ces cas les régions épaisses sont d'une épaisseur égale à un nombre entier de fois la taille d'une unité répétitive. Dans les régions hautes les cylindres seront parallèles à la surface alors que dans les régions basses ils seront perpendiculaires.

Henkee et ses collaborateurs avaient précédemment mené une étude sur la morphologie des films fins en poly(styrène)-poly(butadiène) PS-PB en fonction de la composition et avaient montré dans ce cas précis que les films peuvent prendre une conformation dite “*en terrasses*” afin de maintenir la périodicité de la phase minoritaire (HEN88). Pour une série de copolymères analogues, Mansky et ses collaborateurs ont, de leur côté, généré des structures pour lesquelles le composant minoritaire s'est aligné perpendiculairement au plan du film (MAN95, MAN96).

Dans quelques cas il a été aussi montré qu'il est possible d'obtenir une organisation avec d'autres techniques que le recuit. Fukunaga et ses collaborateurs ont par exemple montré qu'un traitement dans des vapeurs de solvant peut remarquablement améliorer l'organisation lamellaire des copolymères dans les films fins (FUK00\*, FUK02). Après un séchage lent de la solution, celle-ci est exposée à des vapeurs de solvant et ensuite un procédé d'extraction est



mis en oeuvre. Une extraction lente des vapeurs de solvant conduit à un alignement parallèle des microphases lamellaires alors qu'un séchage rapide donne une orientation perpendiculaire des lamelles. Dans la même veine, Hahm et Sibener (*HAH00*) et Kimura et ses collaborateurs (*KIM03*<sup>\*</sup>) ont imaginé d'autres techniques d'élaboration des films fins pour démontrer qu'avec une évaporation suffisamment lente du solvant il est possible d'obtenir des microdomaines cylindriques orientés parallèlement au substrat bien alignés et avec un ordre à grande échelle.

Kim et Libera ont de leur côté tenté d'expliquer le développement de la morphologie cylindrique dans des gouttes de poly(styrène)-poly(butadiène)-poly(styrène) PS-PB-PS en fonction de la vitesse d'évaporation du solvant. Lorsque cette évaporation est rapide, la microstructure obtenue est typique d'une séparation de microphase pour laquelle l'ordre à grande échelle n'a pas pu s'établir. Une vitesse d'évaporation intermédiaire génère des cylindres de poly(styrène) PS arrangés hexagonalement dans une matrice de poly(butadiène) PB et dont l'axe principal est perpendiculaire au plan du film. Enfin lorsque l'évaporation est très lente, les cylindres sont tous alignés dans le plan du film. Un post traitement réalisé grâce à un recuit de l'échantillon, dans le cas d'une microstructure obtenue par séchage lent et caractérisée par des domaines où les cylindres sont verticaux et des domaines où ils sont dans le plan, permet de convertir cette morphologie en une structure où tous les cylindres sont dans le plan. Comme une élévation de la température ou de la concentration en solvant, augmente la capacité du polymère à diffuser dans le système, cette relativement haute diffusivité donne suffisamment de temps au système pour que le film puisse adopter l'état le plus stable d'un point de vue thermodynamique. Par conséquent, si moins de temps est accordé à ce même système pour atteindre son équilibre, celui-ci se retrouve effectivement dans un état bloqué correspondant à une microstructure métastable (*KIM98*, *KIM98*<sup>\*</sup>).

Il ressort de ces études que l'évaporation du solvant est aussi un moyen très puissant pour contrôler l'orientation des structures. Dans ce cas, des films copolymère à blocs peuvent être préparés par la technique de centrifugation, où des gouttes d'une solution du polymère dans un solvant volatil organique sont déposées sur un substrat solide tournant (souvent des wafers de silicium sont utilisés à cause de leur surface plane uniforme). Le film polymère est étalé par des forces centrifuges et le solvant volatil est rapidement évaporé. Avec soin, la méthode peut donner des films fins organisés. L'épaisseur du film peut être contrôlée en

agissant sur la vitesse de rotation, la concentration du copolymère à blocs en solution ou la volatilité du solvant, qui influence aussi la rugosité de surface.

Lammertink et ses collaborateurs ont réalisé des films fins avec des copolymères à blocs poly(isoprène)-poly(ferrocenyldimethylsilane) PI-PFS de différentes compositions. Ces copolymères conduisent tous à des structures cylindriques et en fonction de la composition, la morphologie des films élaborés va de cylindres parallèles à la surface pour lesquels l'ordre à grande distance n'a pas eu le temps d'être atteint, à des cylindres organisés perpendiculairement dans un réseau hexagonal. Ces auteurs ont insisté sur le fait que ces deux orientations ont aussi pu être obtenues en élaborant des films de différentes épaisseurs avec le même copolymère (*LAM00*). Comme l'illustre la Figure I.25, les copolymères à blocs asymétriques de cette étude, qui forment des morphologies cylindriques hexagonales, donnent des domaines de bandes ou de cercles sur deux dimensions. Les bandes résultent de cylindres alignés parallèlement au substrat, et une surface avec des cercles apparaît quand les cylindres sont orientés perpendiculairement.

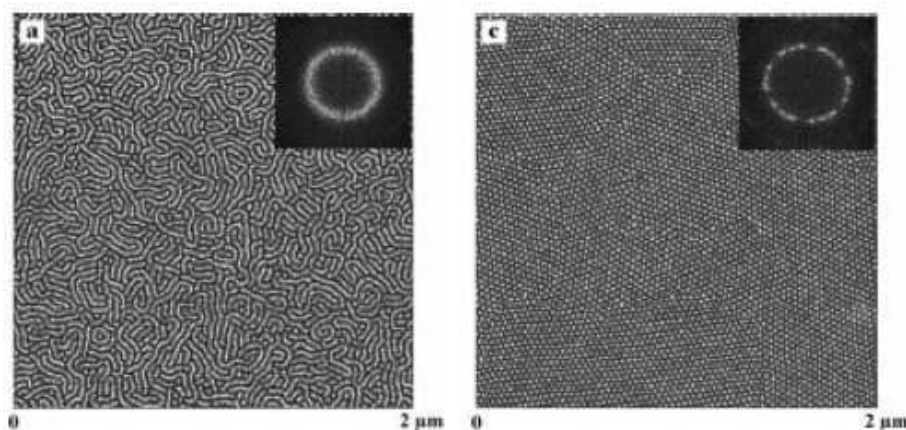


Figure I.25 : Morphologie cylindrique hexagonale du PI-PFS parallèle (domaine de bandes) et perpendiculaire (domaine de cercles) au substrat (*LAM00*).

Enfin, Lin et ses collaborateurs ont récemment décrit un moyen d'obtenir rapidement un film fin présentant une morphologie cylindrique orientée perpendiculairement à la surface à partir d'un copolymère dibloc poly(styrène)-poly(oxyéthylène) PS-POE. Le principal inconvénient de cette méthode est de nature environnementale car elle nécessite l'utilisation de benzène en tant que solvant du système (*LIN02*). Toutefois, il apparaît qu'une évaporation rapide du solvant permet de contrôler l'orientation en bloquant les copolymères dans un état de non équilibre.

## II.4 LES COPOLYMERES A BLOCS EN PRESENCE DE SOLVANT

Une approche impliquant l'évaporation d'un solvant pour l'établissement de la morphologie d'un copolymère à blocs (par microséparation de phase) et le contrôle de son orientation, nécessite la connaissance du comportement de ces copolymères en présence de solvant. En effet, cette technique utilise une solution polymère diluée dont la concentration évolue au cours du procédé. Dans ce cas, le solvant choisi peut avoir une grande influence sur le système et c'est ce qui va être abordé dans cette section.

Comme nous l'avons vu précédemment, les copolymères à blocs ont attiré une attention considérable sur eux de par leur capacité à s'auto-assembler en une variété de structures ordonnées. La plupart des recherches dans ce domaine se sont focalisées sur les copolymères à blocs en masse. Dans ce cas, les facteurs gouvernant leur auto-assemblage sont bien identifiés. L'immiscibilité entre les blocs du copolymère (qui peut être quantifiée par le paramètre d'interaction  $\chi$ ) dirige leur ségrégation lors d'un abaissement de température ( $\chi \sim T^{-1}$ ). C'est grâce au lien unissant les blocs que le système subit une transition ordre-désordre, pour une valeur donnée de  $(\chi \times N)$ , vers des microdomaines riches en A et B. La composition du copolymère détermine fortement la forme et la symétrie des microstructures ordonnées, mais, les masses molaires généralement employées pour les échantillons (c'est-à-dire élevées) rendent la température de transition ordre-désordre souvent difficile à atteindre.

Pour pallier ce problème, des chercheurs ont préparé des échantillons ordonnés à partir d'une solution, cependant l'addition d'un diluant au système lui donne des degrés de liberté supplémentaires qui compliquent le comportement de phase du copolymère à blocs. Les études menées sur le comportement des solutions de copolymère à blocs ont montré qu'en plus des transitions ordre-désordre et ordre-ordre, il peut y avoir une séparation de macrophases et des régions où deux phases coexistent. En effet, Hong et Noolandi ont considéré le cas des solvants neutres et ont démontré que lorsque le solvant est un mauvais solvant, il peut y avoir une séparation de macrophases qui conduit à l'obtention de phases riches en solvant et riches en copolymère (HON83).

En régime concentré et pour un solvant neutre et bon, le comportement de phase d'une solution suit "*l'approximation de la dilution*" : c'est-à-dire que pour chaque composition  $\phi$ , la

position de la transition ordre-désordre et des transitions ordre-ordre peut être déterminée à partir du diagramme de phases du copolymère pur en remplaçant  $(\chi_{AB} \times N)$  par  $(\Phi \times \chi_{AB} \times N)$  où  $\Phi$  est la fraction volumique (concentration) du copolymère. Donc,  $(\Phi \times \chi_{AB} \times N)_{TOD, TOO} = f(\varphi)$ , avec  $\chi_{AB}$  le paramètre d'interaction A-B.

En solutions semi diluées, le gonflement des chaînes ne peut pas être ignoré. Olvera de la Cruz (OLV89) ainsi que Fredrickson et Leibler (FRE89) ont quant à eux donné une autre expression pour la transition ordre-désordre :  $(\Phi^{1.59} \times \chi_{AB} \times N)_{TOD} = f(\varphi)$ . De leur côté, Birshtein et Zhulina ont considéré les effets du gonflement des copolymères à forte ségrégation (BIR90).

Les études expérimentales sur le comportement de phase des solutions concentrées de copolymère dans des solvants neutres ont essentiellement concerné les copolymères poly(styrène)-poly(isoprène) PS-PI dans le toluène et le dioctyl phtalate. Sous certains aspects, les résultats sont en bon accord avec la théorie, en d'autres mots, la période de la phase lamellaire est fonction de la concentration. Mais pas pour d'autres, par exemple la concentration des copolymères diblocs symétriques à la transition ordre-désordre ne correspond pas au résultat de "l'approximation de la dilution", (LOD95) et ce, même si l'addition du solvant stabilise la phase désordonnée.

Contrairement aux copolymères à blocs en masse, pour lesquels le diagramme de phases universel peut être construit en fonction de  $(\chi_{AB} \times N)$  et  $\varphi$ , les diagrammes de phases des solutions de copolymère ont pour variables  $\varphi$ ,  $N$ ,  $\Phi$ ,  $\chi_{AB}$ ,  $\chi_{AS}$  et  $\chi_{BS}$ . La sélectivité du solvant est déterminée par les valeurs relatives  $\chi_{AS}$  et  $\chi_{BS}$ . Par exemple, le solvant est neutre (au sens de non spécifique) si  $\chi_{AS} = \chi_{BS}$  alors que le solvant est dit sélectif à B lorsque  $\chi_{AS} > \chi_{BS}$ . Un diagramme de phase cubique peut être construit en fonction de  $\varphi$ ,  $\Phi$  et  $(\chi_{AB} \times N)$  pour les systèmes constitués de copolymères à blocs avec une valeur particulière pour  $N$  et un solvant dont les paramètres d'interaction sont  $\chi_{AS}$  et  $\chi_{BS}$  (Figure I.26). Les quatre faces verticales du cube correspondent aux diagrammes de phases : du copolymère pur pour différentes compositions (face du fond), des solutions d'homopolymère A et B dans S (cotés) et le solvant pur S (face avant) ; avec l'axe vertical correspondant à la température. Trois plans orthogonaux sont représentés dans le cube pour : une concentration fixe en copolymère  $\Phi$ , pour une composition constante  $\varphi$  (une macromolécule) et pour une température T (ou  $\chi \times N$ ) donnée. Pourtant, un cube ne suffit pas pour introduire toutes les possibilités ; les trois

paramètres  $\chi$  varient différemment avec la température et  $\chi_{AB}$  et  $N$  peuvent avoir des effets séparés.

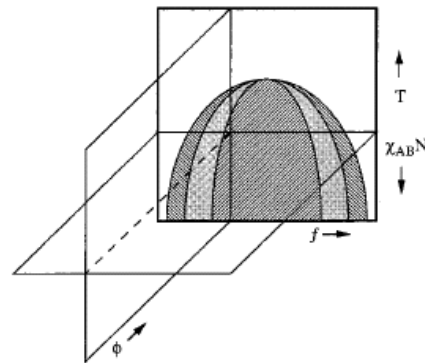


Figure I.26 : Diagramme de phase cubique en fonction de  $\phi$ ,  $\Phi$  et  $\chi_{AB}N$  pour les systèmes constitués de copolymères à blocs avec une valeur particulière pour  $N$  et un solvant dont les paramètres d'interaction sont  $\chi_{AS}$  et  $\chi_{BS}$  (HUA98).

Huang et Lodge ont étudié le comportement de phase des copolymères à blocs en présence d'un solvant en se concentrant sur les effets de la sélectivité et la concentration (HUA98) ; ces résultats complètent les travaux de Withmore et ses collaborateurs (WIT90, BAN92, WIT92). Les diagrammes de phase ont pu être construits (Figure I.27) en effectuant une comparaison avec les énergies libres des formes classiques : lamelles (L), cylindres hexagonaux (C) et sphères cubiques centrées (S). Les autres phases ordonnées, comme la phase gyroïde, ne sont pas traitées explicitement, et les solutions micellaires désordonnées n'ont pas été abordées de façon quantitative.

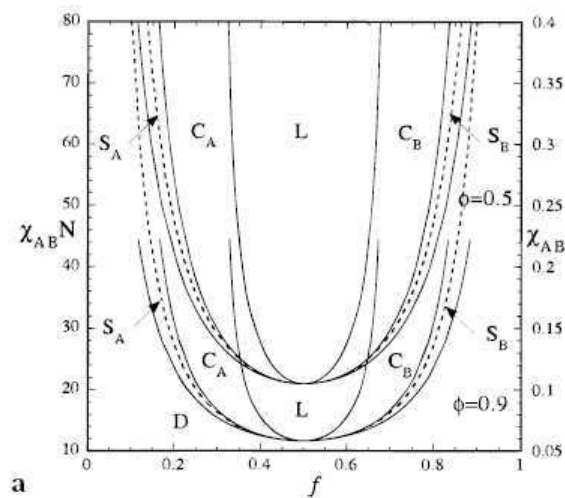


Figure I.27 : Diagramme de phase pour un copolymère dibloc avec  $N=200$  dans un bon solvant neutre ( $\chi_{AS} = \chi_{BS} = 0.4$ ) pour  $\Phi$  constant.

En masse, la composition du copolymère  $\phi$  détermine sa courbure interfaciale, alors qu'en solution, ce sont sa composition et la sélectivité du solvant qui influencent la morphologie adoptée. Lorsqu'un solvant neutre est ajouté, le comportement de phase attendu est assimilable à celui du même copolymère pris individuellement. Le diagramme de phase suit donc "*l'approximation de la dilution*" c'est-à-dire qu'il suffit de remplacer  $(\chi_{AB} \times N)$  par  $(\Phi \times \chi_{AB} \times N)$ . Par contre, pour un solvant légèrement sélectif, cette approximation échoue et des nouvelles séquences sont obtenues pour les transitions de phases.

Par exemple, un copolymère à blocs symétrique, en masse ou en présence d'un solvant neutre, présente une transition  $D \rightarrow L$  lorsque  $(\chi_{AB} \times N)$  augmente. Mais ce même copolymère en présence d'un solvant sélectif présente les transitions  $D \rightarrow S_A \rightarrow C_A \rightarrow L$ .

La concentration du polymère a elle aussi un effet très marqué sur les transitions de phase. En admettant que le solvant est neutre ou peu sélectif, les valeurs de  $(\chi_{AB} \times N)$  pour la transition ordre-désordre et les transitions ordre-ordre s'élèvent quand  $\Phi$  diminue.

Dans leurs calculs, Huang et Lodge considèrent la phase désordonnée comme homogène, cette approche n'est donc pas valide pour la prédiction des régimes micellaires (HUA98). En fait, la structure micellaire fait partie intégrante de la phase désordonnée car il n'y a pas d'ordre à longue distance.

Les différents aspects et concepts qui nous seront utiles pour l'élaboration de membranes à morphologie contrôlée en utilisant la microséparation de phase d'une solution de copolymère à blocs soumise à un procédé d'évaporation viennent d'être décrits. Comme nous l'avons précisé dans l'introduction générale, une deuxième stratégie était envisagée pour obtenir des membranes à morphologie contrôlée, basée sur l'auto-organisation interfaciale des copolymères amphiphiles dans une solution polymère où se produit une séparation de phase. Nous allons donc à présent nous intéresser à la forme des structures auto-assemblées que ces copolymères forment spontanément en solution et à l'auto-organisation de ces derniers aux interfaces.

## II.5 COPOLYMERES A BLOCS ET SOLVANT SELECTIF

Les molécules amphiphiles, telles que les tensioactifs et les copolymères à blocs, qui possèdent à la fois une affinité pour “l'eau” et “l'huile”, jouent un rôle fondamental dans les applications technologiques grâce à leur aptitude unique à s'auto-organiser aux interfaces et en solution. Cette capacité leur permet de *modifier les propriétés interfaciales* et d'*améliorer la compatibilité entre deux espèces*. En effet, les tensioactifs en solution peuvent former des assemblages supramoléculaires (spontanément auto-assemblés) thermodynamiquement stables comme les micelles, les microémulsions, les cristaux liquides lyotropes ou les vésicules. Les copolymères à blocs peuvent, eux aussi, exprimer leur caractère amphiphile en s'associant sous la forme de micelles en solution diluée, comme par exemple dans l'eau. Mais aussi, en s'auto-assemblant sous la forme de cristaux liquides lyotropes dans un solvant sélectif, ou encore en atteignant une variété de microstructures, en l'absence de solvants ou dans des systèmes ternaires isothermes constitués du copolymère et de deux solvants, chacun sélectif d'un bloc.

### II.5.1 Systèmes binaires copolymère à blocs / solvant sélectif

Les copolymères di- et tri- blocs en solution diluée, dans des solvants polaires comme l'eau, mais aussi, dans les milieux organiques non polaires, s'associent pour former des micelles. Par exemple, pour un copolymère diblocs AB, ces micelles peuvent prendre une structure cœur couronne bien définie avec un cœur constitué de blocs A insolubles et une couronne de blocs B solubles. Dans ce cas, la taille des micelles dépend fortement de la longueur des blocs du polymère. En effet, comme le montre la Figure I.28, il existe une relation linéaire liant, le nombre d'agrégation  $Z$ , c'est-à-dire le nombre de copolymères à blocs dans une micelle, au degré de polymérisation du bloc insoluble  $N_A$  (FOR96). Ces résultats expérimentaux peuvent être traduits par la loi :  $Z = Z_0 \times N_A^\alpha \times N_B^{-\beta}$  où  $\alpha = 2$  et  $\beta = 0,8$ . Et dans ce cas,  $Z_0$  dépend principalement de l'enthalpie de mélange entre le bloc A insoluble du polymère et le solvant. L'équation précédente permet de décrire la formation des micelles, pour les copolymères diblocs (QIN94) et triblocs (CHA92), mais aussi, pour les tensioactifs cationiques, anioniques et non ioniques, ce qui traduit l'universalité de ces mécanismes d'auto-assemblage. Et le diamètre des micelles, qui peut être estimé à partir du

nombre d'agrégation  $Z$ , pourra par conséquent être déterminé via les degrés de polymérisation  $N_A$  et  $N_B$  des blocs.

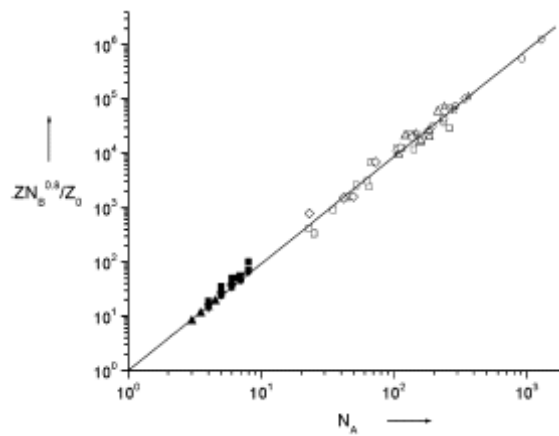


Figure I.28 : Nombre d'agrégation  $Z$  en fonction du degré de polymérisation  $N_A$  du bloc insoluble (FOR96).

Classiquement, le facteur permettant d'accéder à la forme de l'auto-assemblage des amphiphiles est la taille de la partie hydrophobe par rapport à celle de la partie hydrophile, ce qui détermine la *courbure de l'interface hydrophobe / hydrophile* (Figure I.29).

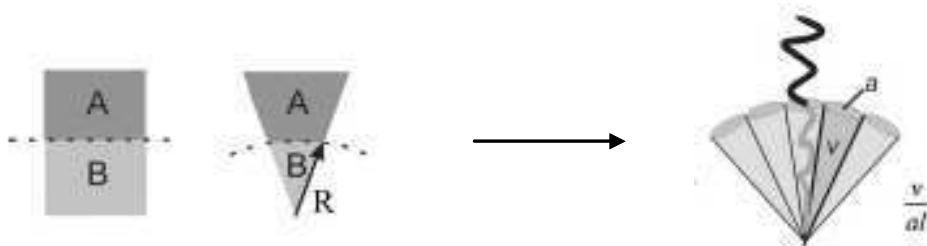


Figure I.29 : Géométrie locale et courbure interfaciale des structures auto assemblées décrites par le paramètre d'empilement  $v/al$  (adapté de FOR03).

Un des concepts particulièrement utile pour déterminer la structure que va prendre l'auto-assemblage est celui de "*paramètre d'empilement*" développé par Israelachvili et ses collaborateurs en 1976 (ISR76). Cette conceptualisation thermodynamique de l'auto-assemblage des amphiphiles s'appuie sur le fait que ces molécules, à la fois hydrophiles et lipophiles, présentent la particularité de s'auto-assembler en construisant des interfaces au sein du solvant. La géométrie des objets ainsi formés en solution va alors dépendre essentiellement de deux facteurs : *la structure de l'amphiphile* et *la nature du solvant*, c'est à



dire du milieu environnant. Le premier facteur peut être quantifié grâce au paramètre géométrique  $V/(a \times l)$  (Figure I.30), où  $a$  représente la surface par tête polaire de l'amphiphile,  $l$ , la longueur de la chaîne étirée, et  $V$ , son volume. La forme de l'objet, formé en solution, variera donc en fonction de la valeur que prendra ce paramètre :

- Pour  $V/(a \times l) < 1/3$ , des micelles sphériques dans l'eau, dites "micelles directes", sont aisément obtenues ;
- Pour  $1/3 < V/(a \times l) < 1/2$ , ces micelles se déforment pour conduire à des micelles cylindriques ;
- Pour des valeurs se rapprochant de l'unité, on obtient plutôt des vésicules et des bicouches planes ;
- Enfin, en dessous de l'unité, les amphiphiles donneront soit des microémulsions, soit des micelles dans des solvants apolaires dites "micelles inverses".




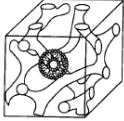

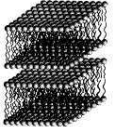

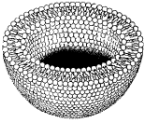

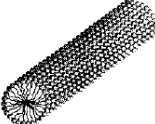

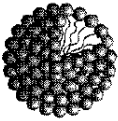
$v/al > 1$			Micelle inverse
$v/al \geq 1$			Microémulsion
$v/al \approx 1$			Bicouche plane
$1/2 < v/al < 1$			Vésicule
$1/3 < v/al < 1/2$			Micelle cylindrique
$v/al < 1/3$			Micelle sphérique

Figure I.30 : Corrélations entre le paramètre d'empilement  $V/(a \times l)$ , la géométrie du tensioactif et son mode d'auto organisation (adapté de (ISR76)).

Ce paramètre géométrique  $V/(a \times l)$ , qui reflète l'allure générale de l'amphiphile de départ, est étroitement lié à la structure finale de l'agrégation, en effet dans la Figure I.30 :

- Les micelles sphériques directes sont obtenues avec des amphiphiles de structure "conique" pour laquelle la base du cône correspond à la tête polaire ;
- Les micelles cylindriques sont réalisées avec des tensioactifs dont la forme est un tronc de cône aplati ;
- Les vésicules sont le résultat de l'assemblage des tensioactifs bicaténaires et bolaformes (qui peuvent se replier) dont la forme globale est un tronc de cône ;
- Les bicouches planes sont obtenues pour des tensioactifs ayant une structure "cylindrique" comme c'est parfois le cas avec les bicaténaires ;
- Enfin, les microémulsions et les micelles inverses correspondent à des tensioactifs dont la forme est un tronc de cône inversé, ce qui est particulièrement aisées à obtenir pour des bicaténaires ramifiés.

Ce concept est illustré Figure I.31 dans le cas d'une série de copolymères à blocs poly(butadiène)-poly(oxyéthylène) PB-POE pour laquelle la diminution du rapport bloc hydrophile / hydrophobe conduit au passage des micelles sphériques, aux cylindriques et finalement aux vésicules (*ANT03*). Par ailleurs l'augmentation de  $V$ , pour une longueur de bloc hydrophile donnée, peut conduire elle aussi à cette succession de formes (*VAN95\**).

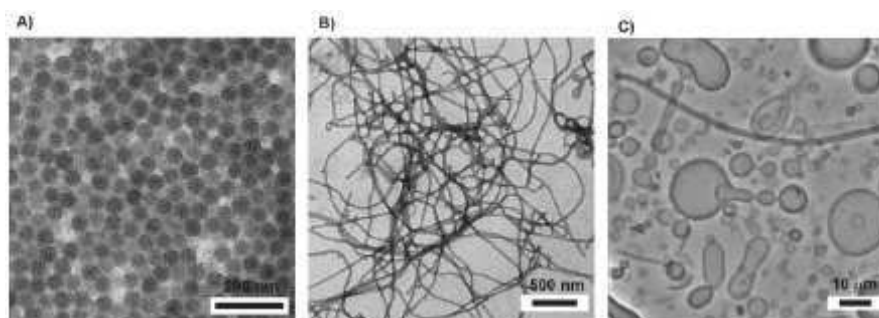


Figure I.31 : Microscopie électronique à transmission (A : micelles sphériques, B : micelles cylindriques) et micrographie optique (C : vésicules) des différentes formes obtenues pour une série de copolymères à blocs PB-POE (*ANT03*).

Pour des concentrations élevées, les copolymères à blocs forment des phases cristallines liquides lyotropes. Ce phénomène est causé par l'addition d'un solvant sélectif à

un des blocs du copolymère, ce qui modifie le ratio entre les blocs en augmentant la quantité relative d'un bloc par rapport à l'autre. Un des bloc étant gonflé par le solvant, la courbure de l'interface séparant les blocs est modifiée, et par conséquent la géométrie de la structure auto-assemblée ne sera plus la même. La composition du copolymère est donc un paramètre qui lui confère une morphologie préférentielle, mais celle-ci peut évoluer aussi en fonction de la quantité de solvant présente.

### II.5.2 Systèmes ternaires copolymère à blocs /solvant sélectif 1 / solvant sélectif 2

L'étude des systèmes ternaires qui contiennent un copolymère à blocs ABA et deux solvants, dont l'un est sélectif des blocs A et l'autre des blocs B, confirme la capacité qu'ont les solvants à réguler l'agencement des copolymères à blocs (Figure I.32).

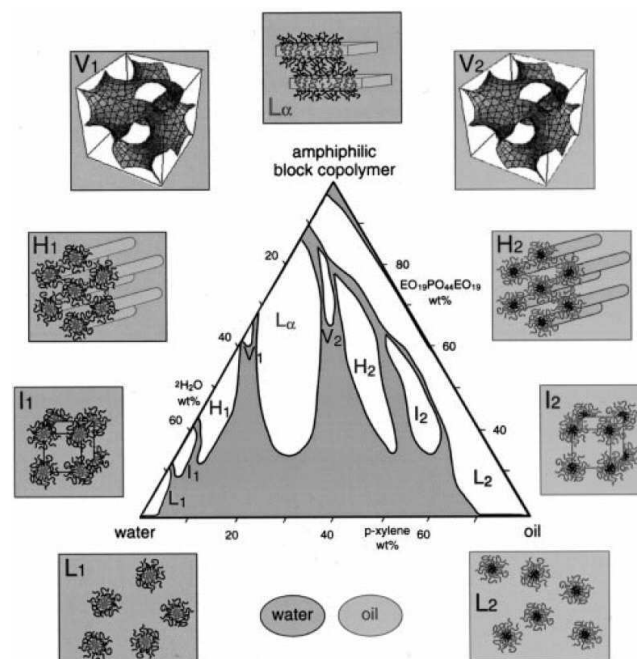


Figure I.32 : Diagramme de phase du système ternaire  $(EO)_{19}(PO)_{43}(EO)_{19} / H_2O / Xylène$  à  $25^\circ C$  (ALE98).

Les copolymères à blocs poly(oxyéthylène)-poly(oxypropylène)-poly(oxyéthylène) POE-POP-POE en combinaison avec l'eau et le xylène, qui sont respectivement sélectifs des blocs poly(oxyéthylène) POE et poly(oxypropylène) POP, présentent un polymorphisme microstructural singulier avec neuf morphologies distinctes. Parmi ces morphologies, *sept sont ordonnées* : lamellaire, cylindrique huile dans eau (ou 'normal'), cylindrique eau dans huile (ou 'inverse'), cubique micellaire normal et inverse, et deux cubiques bicontinues; et

*deux sont désordonnées*: micellaire normale et micellaire inverse (ALE98). Le fait que ces différentes morphologies puissent être formées à partir du même copolymère à blocs sans changer la température atteste de la diversité de solvatation du copolymère à blocs. Leur nature macromoléculaire permet un “*réglage fin de la courbure interfaciale*” et par conséquent, de la morphologie à travers le gonflement des blocs POE et POP par l’eau et l’huile respectivement.

Dans le cas des tensioactifs chacune de ces morphologies peut être formée en présence d’eau et de solvants organiques, mais elles n’ont jamais pu être observées toutes ensemble comme c’est le cas pour le copolymère à blocs. Contrairement aux POE-POP-POE, les tensioactifs restent dans le régime de ségrégation forte et sont de taille comparable à celle des molécules de solvant qui ne peuvent pas gonfler les chaînes de tensioactif et modifier leur courbure interfaciale. Les systèmes ternaires composés du copolymère triblocs POE-POP-POE, de l’eau et d’une huile, ont été utilisés pour étudier les effets du poids moléculaire du copolymère (ALE97), de la composition du copolymère et de la qualité du solvant (HOL98) sur la morphologie. Ce comportement de phase dans les solvants sélectifs n’est pas unique. Il a aussi été observé (ALE97) pour les copolymères à blocs poly(oxyéthylène)-poly(oxybutylène) POE-POB et poly(oxyéthylène)-poly(styrène) POE-PS, mais aussi dans les mélanges poly(styrène)-poly(éthylène-co-butylène)-poly(styrène) PS-PEB-PS, asphaltène, maltène (HO97).

### *II.5.3 Comparaison avec l’auto-assemblage des copolymères à blocs en masse*

Il n’est pas suffisant de comparer le comportement de phase des systèmes ternaires contenant un copolymère à blocs amphiphile avec celui des systèmes ternaires contenant des amphiphiles à chaînes courtes. En effet, il est tout aussi important de comparer ce système au cas de l’auto-assemblage des copolymères à blocs en masse. Lors de l’augmentation de la ségrégation entre les différents blocs d’un copolymère à blocs, des transitions ordre-désordre se produisent et lorsque  $(\chi \times N)$  est élevé, des microstructures ordonnées sont formées avec des morphologies qui dépendent de la composition du copolymère. Les microstructures formées par un copolymère à blocs dans les mélanges eau / huile sont comparables à celles rencontrées pour les copolymères à blocs (sans solvant) pour des températures en dessous de la transition ordre-désordre. Néanmoins, des copolymères avec différentes compositions sont

nécessaires pour obtenir ces diverses structures lorsque le système ne contient pas de solvant. Dans le cas du POE-POP-POE, la même macromolécule peut conduire à différentes structures, en fonction du type et de la quantité de solvant présent. Par conséquent, la fraction de volume de composés apolaires (donnée par la somme des fractions de volume de POP et d'huile) semble être le principal paramètre gouvernant le comportement de phase. Le polymorphisme structurel des systèmes copolymère à blocs / eau / huile serait donc régi par des mécanismes similaires à ceux des systèmes copolymères à blocs sans solvant.

Les connaissances prérequis sur l'organisation des copolymères à blocs aux interfaces ont été développées afin de correctement utiliser ces derniers en tant qu'additif dans une solution polymère susceptible de subir une séparation de phase. Pour terminer cette partie bibliographique, nous avons réalisé un bilan des connaissances acquises sur les effets induits sur la structure et les performances des membranes par l'introduction d'un additif dans la solution polymère.

### **III MODIFICATION DE LA MORPHOLOGIE ET DES PROPRIETES DES MEMBRANES POLYMERES PAR INTRODUCTION D'UN ADDITIF DANS LA FORMULATION.**

De nos jours, l'utilisation croissante des techniques de filtration impliquant des perméats aqueux nécessite le développement de membranes polymères hydrophiles. Cette problématique concerne la gamme des techniques de séparation allant de la microfiltration (0,1 – 10  $\mu\text{m}$ ) à l'ultrafiltration (0,001 - 0,01  $\mu\text{m}$ ).

Pourtant, sur cette gamme, la majorité des membranes polymères commercialisées sont élaborées à partir de polymères hydrophobes. L'utilisation de ces polymères s'explique par la facilité de leur mise en œuvre et leur capacité à produire des membranes possédant une grande variété de structures poreuses. De plus ces mêmes polymères présentent généralement une bonne stabilité thermique et une forte résistance aux acides et bases. Cependant, leur utilisation reste limitée car leur caractère hydrophobe rend difficile le mouillage des membranes par des fluides aqueux. La différence de pression ( $\Delta P$ ) nécessaire pour qu'un fluide permette de déplacer un autre fluide dans les pores d'une membrane est fonction du

matériau membranaire, de la taille des pores et de la tension interfaciale entre les fluides comme le montre la relation suivante :

$$\Delta P = \frac{-2 \times \gamma \times \cos \theta}{r_p} \quad \text{Équation I.18}$$

où  $\gamma$  est la tension interfaciale entre les deux fluides,  $\theta$  est l'angle de contact entre le matériau membranaire et le liquide et  $r_p$  est le rayon de pore. La différence de pression minimale pour rendre la membrane perméable dépend donc du matériau membranaire, des liquides employés et de la taille des pores de la membrane. Si les pores de la membrane sont remplis d'air alors la tension interfaciale sera celle de l'interface fluide / air. Les membranes hydrophobes présentent un grand angle de contact  $\theta$  entre la membrane et le liquide. Ce constat, associé au fait qu'il existe une relation liant la différence de pression  $\Delta P$  à l'inverse du rayon de pore  $r_p$  a pour conséquence que la pression requise pour mouiller des membranes hydrophobes est très élevée en raison de la faible valeur du diamètre des pores généralement inférieure au micromètre. Aux fortes pressions utilisées pour mouiller ces membranes, la compression de ces dernières peut conduire à l'affaissement irréversible de la structure poreuse et à une diminution de la perméabilité.

En raison du caractère hydrophobe de leur surface les phénomènes d'adsorption sont importants, elles sont donc réservées à une utilisation où l'adsorption des particules n'est pas spécifique. En effet, dans le cadre d'une application pharmaceutique ou thérapeutique, les pores seraient rapidement bloqués et la membrane colmatée. Une solution évidente pour pallier cet inconvénient serait l'utilisation de polymères hydrophiles en tant que matériau membranaire. Néanmoins, de tels polymères, comme la cellulose, sont rarement utilisés à cause de leur faible résistance chimique et de la difficulté de leur mise en œuvre.

De nombreux efforts ont donc été fournis dans un souci de contrôler les structures de ces membranes polymères et d'en modifier les propriétés hydrophobes. On peut par exemple citer la modification chimique de membranes préformées, à l'aide d'un traitement plasma qui introduit des groupements hydrophiles en surface ou par dépôt d'une fine couche de polymère hydrophile en surface de la membrane hydrophobe. On peut aussi faire référence à l'introduction de groupes acides sulfoniques, avant ou après la formation des membranes car cette technique permet d'augmenter leur mouillabilité mais elle conduit à des membranes

présentant des propriétés échangeuses d'ions. Enfin on peut encore parler de l'utilisation d'un additif dans la formulation lors de l'élaboration des membranes. Pour cette dernière méthode, les additifs utilisés ont couvert une large gamme de produits allant des polymères hydrophiles, aux acides, en passant par les tensioactifs, mais aussi plus récemment les copolymères.

### III.1 LES ADDITIFS POLYMERES HYDROPHILES

Des polymères hydrosolubles, tels que la poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) et le poly(oxyéthylène) (POE) ont majoritairement été utilisés en tant qu'agent porogène dans la préparation de membranes poreuses hydrophobes. En plus de leur efficacité en tant que promoteur de porosité, il a été montré qu'une partie de ces additifs reste au sein de la membrane ce qui confère une diminution de la tension interfaciale.

#### ✂ La poly(vinyl pyrrolidone)

L'addition d'un composé de haut poids moléculaire à la solution polymère change de façon considérable la structure des membranes ; la porosité devient plus élevée, les pores sont bien interconnectés et la formation des macrovides est supprimée. L'exemple le plus connu de ces systèmes est l'utilisation de la PVP, un polymère hydrosoluble, dans les solutions de poly(sulfone) (PSU), poly(éther sulfone) (PES), ou poly(éther imide) (PEI) et de N-méthyl pyrrolidone (NmP).

Certains chercheurs ont travaillé sur le mécanisme de formation des membranes en présence de ce type d'additif. Cabasso a suggéré qu'une séparation de phase entre les deux polymères se produit et empêche la formation d'une peau dense en surface (*CAB76, CAB77*). D'après Roesink, la grande interconnectivité entre les pores des membranes de microfiltration obtenues à partir du PEI et de la PVP résulte des cloisons fines de PVP formées entre les pores qui se sont cassées lors du séchage de la membrane (*ROE88, ROE89*).

Boom et ses collaborateurs ont étudié le système quaternaire PES / PVP / NMP / eau (*BOO92, BOO94, BOO94\**, *BOO94\*\**). Ils ont suivi une nouvelle approche de la séparation de phase afin de trouver un mécanisme décrivant la formation des structures caractéristiques des

membranes contenant de la PVP. Leur point de départ réside dans un double constat. D'une part le fait qu'il y a une très forte interaction entre la PVP et le PES et d'autre part la diffusion des deux polymères l'un par rapport à l'autre qui est lente. Donc, au tout début du transfert de matière, Boom considère les deux polymères comme un seul composé dont les interactions avec la NMP et l'eau sont égales aux valeurs intermédiaires du PES et de la PVP pris séparément. La zone de démixtion de ce système virtuel quasi-ternaire est par conséquent très restreinte ; le système virtuel peut contenir une grande quantité de non-solvant (jusqu'à 50 % en volume) sans démixer. Les binodales virtuelles du système quasi-ternaire sont représentées dans la Figure I.33(b) pour différentes proportions entre le PES et la PVP. Cependant, cette représentation n'est valable que pour un laps de temps très court.

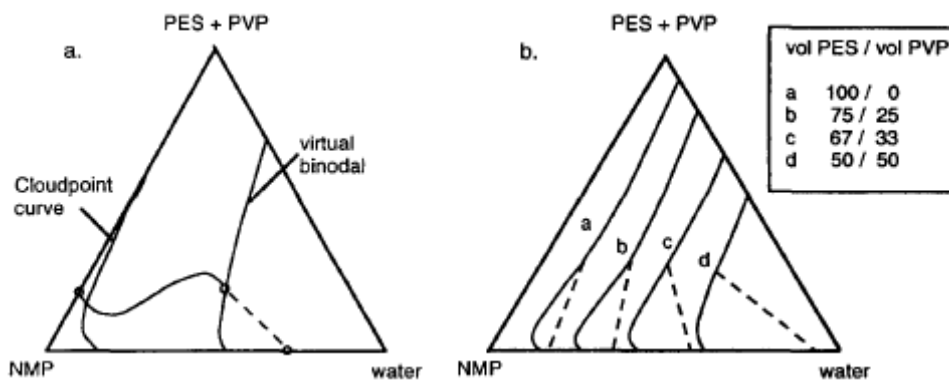


Figure I.33 : Coupes des diagrammes de phase quaternaires pour un rapport constant entre les concentrations de PES et PVP. a) Courbe du point de trouble (binodale à l'équilibre) et binodale virtuelle pour un système contenant des quantités égales de PES et PVP. b) binodales virtuelles pour le système PES / PVP / NMP / eau, valides tant qu'aucun mouvement entre les deux polymères n'est possible. Les lignes en pointillés sont les droites de conjugaison (WIE96).

Lorsque les deux polymères sont considérés comme des espèces en mouvement, le domaine de démixtion devient plus important et une petite quantité d'eau suffit pour faire démixer le système Figure I.33(b). Dans ce cas, la binodale du système quaternaire correspond à la binodale à l'équilibre et coïncide avec la courbe du point de trouble du système.

Boom et ses collaborateurs ont ainsi défini deux échelles de temps pour décrire les phénomènes de diffusion. La première est une échelle de temps courte durant laquelle le solvant et le non-solvant diffusent entre les chaînes polymères et sur cette échelle de temps, l'inter-diffusion entre les deux polymères est considérée comme négligeable. Le système est



donc quasi-ternaire et les binodales virtuelles sont valables. La seconde est une échelle de temps longue lors de laquelle il y a la diffusion des deux polymères l'un par rapport à l'autre. Dans les premiers instants après l'immersion (quelques fractions de seconde) le phénomène prédominant est celui impliqué pour une échelle de temps courte. Mais lorsque les processus de diffusion se poursuivent, ce sont les phénomènes compatibles avec l'échelle de temps longue qui deviennent les plus importants.

L'aptitude de la PVP à se comporter comme un agent porogène peut s'expliquer avec ce modèle. Boom a déterminé le chemin de composition suivi lors de l'immersion dans un bain de non-solvant Figure I.33(a). Le calcul de ce chemin de composition ne tient compte que de la diffusion du solvant et du non solvant et utilise les binodales virtuelles. Cependant, immédiatement après l'immersion, la courbe du point de trouble est atteinte et la diffusion d'un polymère par rapport à l'autre commence (même si cette diffusion a lieu principalement dans une échelle de temps longue). Donc, lorsque la binodale à l'équilibre est considérée (courbe du point de trouble), le chemin de composition se retrouve à l'intérieur du domaine de démixtion ce qui entraîne une démixtion instantanée. Dans ce cas, les conditions requises pour une démixtion retardée sont de fait exclues. Et comme cela a été dit précédemment, la démixtion instantanée d'un système conduit à la formation de structures très poreuses.

Boom et ses collaborateurs ont aussi calculé les compositions des deux phases produites lors de la séparation de phase de ces systèmes quaternaires. Ces calculs indiquent qu'une des deux phases est constituée de PES, de NmP et d'eau alors que l'autre contient de la PVP, de la NmP et de l'eau. Il semble alors que les deux polymères ont une force de transfert leur permettant de se séparer totalement pour conduire à une phase riche en PES et l'autre riche en PVP. Le processus de démixtion du système est donc principalement déterminé par la diffusion des deux polymères entre eux. Le temps d'incubation pour la nucléation est nul et donc la démixtion débute dès que la courbe du point de trouble est traversée. Néanmoins, l'échange par diffusion entre le solvant et le non-solvant étant beaucoup plus rapide que le processus de démixtion, la "*super-saturation*" de la solution polymère peut toujours avoir lieu. Une telle situation diffère fondamentalement de celle d'un système ternaire lors d'une précipitation par immersion. Pour ce dernier, la région métastable ne peut pas être traversée sans que des germes de la phase pauvre en polymère ne se forment.

Selon ce mécanisme, les chemins de compositions pourraient même se situer dans la région instable. Boom et ses collaborateurs ont montré qu'une décomposition spinodale a lieu dans ces systèmes ce qui peut fournir une explication à la forte interconnectivité des pores mise en évidence dans le cas de membranes contenant de la PVP. En effet, les pores interconnectés sont le fruit de l'interpénétration de deux phases continues ; l'une pauvre en PES et l'autre riche en PES, cette dernière constituant la matrice de la membrane.

Comme l'explique le modèle de Smolders, les macrovides peuvent se développer par croissance de germes de concentration élevée en solvant (*SMO92*). Or, pour ces systèmes quaternaires, la formation des germes de la phase riche en PVP est si lente par rapport à la diffusion du non-solvant dans la solution polymère, qu'il n'y a pas de germes de concentration élevée en solvant. De plus la super-saturation rend la solution polymère fortement instable alors que pour que les macrovides puissent croître il faudrait au contraire que la solution polymère soit stable. La PVP est donc très efficace pour la suppression des macrovides.

La séparation de phase génère une phase riche en polymère (PES) et une phase pauvre en polymère (c'est-à-dire riche en PVP). Dans la phase riche en polymère, la concentration en PES croît en donnant lieu à une augmentation de la viscosité jusqu'à ce que la vitrification prenne place, ce qui est généralement considéré comme la fin du processus de structuration. Lorsque la vitrification a lieu, la composition d'équilibre n'est pas encore atteinte et une partie des molécules de PVP restent emprisonnées dans la matrice PES. Cet emprisonnement conduit à une membrane présentant un caractère hydrophile causé par la présence résiduelle d'une petite quantité de PVP.

La distribution de taille des pores des membranes en PES avec de petites quantités de PVP, de différents poids moléculaires, reste inchangée. Ces membranes ne présentent pas de modification significative de leur sélectivité. Par contre, leur perméabilité augmente avec l'ajout de PVP. Si l'addition de PVP au PES ne produisait que des effets sur la structure, les changements substantiels observés à la fois sur le colmatage et sur l'adsorption de molécules à la surface, ne seraient pas obtenus (*OCH01*). Dans la littérature, ces résultats ont été expliqués par la présence de PVP dans la structure, celui-ci confère à la membrane un caractère hydrophile, conduisant à une augmentation de la perméabilité (*LAF87*). De plus, une corrélation a pu être établie entre la quantité d'atomes d'azote présents en surface d'une membrane en PSU et la taille de ses pores (*PAL01*). La présence de ces atomes, due à

l'addition de la PVP dans la formulation de ces membranes, met en évidence sa migration en surface.

Enfin, Xu et ses collaborateurs ont étudié l'effet de la PVP sur la morphologie de membranes à fibres creuses en PEI. Leur étude a montré qu'une augmentation du poids moléculaire et de la concentration de la PVP provoque un changement de la morphologie résultant du passage d'une structure en doigts de gant à une structure en éponge (XU99). Les fibres creuses préparées avec les PVP de masses molaires les plus élevées ont le rejet le plus fort mais le flux à l'eau le plus faible. En effet ces membranes présentent une peau de surface plus dense et une couche en éponge plus épaisse.

### ✂ Le poly(oxyéthylène)

Le poly(oxyéthylène) POE en tant qu'additif est moins fréquemment utilisé que son homologue la PVP même s'il peut jouer un rôle similaire dans les procédés d'élaboration des membranes par séparation de phase, c'est-à-dire supprimer les macrovides et donner un caractère hydrophile à la membrane.

Cet additif, dans les proportions appropriées, peut aussi bien être utilisé pour augmenter la viscosité de la solution polymère que pour améliorer l'interconnectivité des pores (LIU03). Ce polymère peut également donner un caractère hydrophile à la membrane car au moins une petite quantité de celui-ci demeure piégée dans la structure. Par contre, les macrovides de la membrane ne peuvent être complètement supprimés par la seule addition de cet homopolymère lorsque son poids moléculaire est trop faible ( $400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Mais lorsque leurs masses molaires l'autorisent, ces polymères peuvent empêcher la croissance des macrovides et produire des membranes présentant une surface plus poreuse et une sous structure cellulaire plus compacte (SHI01, LI04).

De plus, l'augmentation de la concentration de cet additif dans la solution de polymère améliore le flux à l'eau pure et la mouillabilité des membranes mais en contrepartie affaiblit leur résistance mécanique (MAH04, ART04). Ces résultats sont attribués au relargage de l'additif dans le bain de coagulation lors de l'élaboration de la membrane. Il est supposé que la quasi-totalité du POE est libérée lors de l'étape de coagulation, conduisant à une membrane

fortement poreuse avec des pores en surface dont la taille est proportionnelle à la concentration en additif. Cet additif est donc généralement décrit comme un promoteur de porosité (*WAN02*).

D'un côté, les POE de petits poids moléculaires (200 et 400 g.mol<sup>-1</sup>) se comportent comme des agents réducteurs de pores conduisant à l'obtention de membranes plus denses (*KIM04*), de l'autre les POE plus long (600, 2000 et 6000 g.mol<sup>-1</sup>) se conduisent comme des additifs porogènes (*KIM98\*\**, *TAN05*). Dans ce dernier cas, la solution de polymère devient moins stable d'un point de vue thermodynamique, alors que dans un même temps la démixtion maintient son caractère instantané tout en diminuant sa vitesse de précipitation. Cette caractéristique explique l'augmentation de la taille des pores en surface et l'amélioration de la porosité de la couche de surface, mais aussi la forme moins fine de la structure en doigt de gant et enfin l'allongement de la distance séparant la surface du début des macrovides.

Par contre, pour les valeurs de la masse molaire supérieures à 1000 g.mol<sup>-1</sup>, la taille des pores et la porosité de la membrane diminuent. Ces résultats ont pu être expliqués par la détermination de la viscosité et du point de trouble de ces solutions polymère. En effet, pour des faibles valeurs du poids moléculaire, c'est le facteur thermodynamique qui joue un rôle décisif dans la séparation de phase. Plus la masse molaire de l'additif est élevée, moins la solution polymère sera stable et par conséquent la démixtion sera instantanée et conduira à une membrane de plus en plus poreuse. A l'opposé, pour les poids moléculaires élevés, c'est le facteur cinétique qui prédomine et dans ce cas, plus la viscosité de la solution augmente, plus la démixtion est retardée et plus la membrane tend à devenir dense (*TAN05*).

Des membranes élaborées avec des additifs polymères hydrosolubles, tel que la PVP et le POE, ont été comparées (*TOR99*). Les résultats indiquent clairement que leur flux à l'eau est plus élevé lorsque l'additif est le POE. Pourtant, l'analyse de la viscosité des solutions polymères montre qu'elles sont similaires. La variation entre les perméabilités de ces membranes ne peut donc être reliée à ce paramètre. L'étendue de l'augmentation du flux à l'eau semble plus, être reliée à une modification de la porosité de la membrane, qu'à une variation de la taille des pores induite par la nature et la concentration de l'additif utilisé. La démixtion lorsque l'additif polymère est le POE est donc plus rapide que lorsque l'additif est la PVP. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que le degré de saturation des solutions

avec le POE est plus élevé et donc le système est thermodynamiquement moins stable que celui avec la PVP.

Enfin, pour ces polymères hydrophiles hydrosolubles, seule une petite quantité est retenue dans la membrane et elle est susceptible d'être relarguée au cours d'une utilisation prolongée en milieu aqueux. En plus de ce problème de relargage, il a été constaté que cette technique ne donne des résultats prometteurs que dans le cas des membranes en PES. En effet, cette méthode ne conduit pas à des membranes mouillables lorsque le polymère hydrophobe est le PSU (KRA79).

### III.2 LES ACIDES

Les additifs de faible poids moléculaire, comme les acides, ont eux aussi été très souvent employés. Ainsi, lorsque l'acide propionique est utilisé en tant qu'additif dans la solution polymère (PSU / NmP), la perméabilité des membranes obtenues par précipitation par immersion est fortement améliorée (HAN99). Le nombre d'études fondamentales concernant l'effet de ce type d'additif sur la formation des membranes est limité. Généralement, l'influence que peut avoir un additif acide sur le système est attribuée à l'interaction spécifique qu'il a avec le polymère et qui conduit soit à un gonflement de celui-ci (KIN72), soit à la formation d'agrégats supramoléculaires (VAS87). De leur côté, Kesting et ses collaborateurs ont décrit l'effet de l'addition d'un acide carboxylique (non solvant du polymère) sur le flux des membranes pour la séparation gazeuse et l'association de cet additif avec le solvant utilisé (KES93). Cette explication convient assez bien pour expliquer l'amélioration du flux des membranes lorsque le nombre de pores diminue, mais ne donne en aucun cas une ligne directrice pour prévenir la formation des macrovides.

Plus récemment, Beerlage a utilisé différents acides carboxyliques en tant qu'additif dans des solutions de poly(imide) / diméthylformamide DMF servant à l'élaboration de membranes d'ultrafiltration. Les résultats montrent que certains de ces acides dicarboxyliques réduisent le nombre de pores de la couche de surface et empêchent la formation des macrovides ; le meilleur résultat a été obtenu avec l'acide oxalique (BEE94). Beerlage en conclut que pour être efficace l'acide dicarboxylique doit remplir trois critères :

- Ils doivent posséder au moins deux groupes –OH accessibles,
- La solubilité de l'acide dicarboxylique dans le bain de coagulation doit être faible,
- Les liaisons hydrogènes intramoléculaires dans l'additif doivent être impossibles.

D'après Beerlage, les molécules d'acide dicarboxylique efficaces sont capables de former, grâce à leurs deux groupes hydroxyles, un complexe ponté sur le carbonyle et l'azote de l'imide (Figure I.34). Dans cet exemple, les interactions entre le diacide et deux groupes imides appartenant à des chaînes adjacentes sont également envisageables.

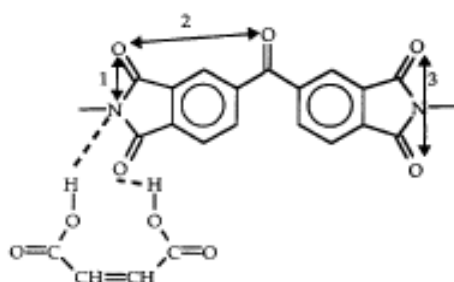


Figure I.34 : Représentation du complexe formé entre l'acide maléique et le poly(imide) PIm. La formation de ce complexe provoque une diminution de la flexibilité de la chaîne poly(imide) étant donné que l'atome d'azote de l'imide servait de « point pivot » (de lien flexible) (WIE96).

Comme l'a montré Smit, dans la chaîne PIm, l'azote est un lien flexible ou « point pivot » (SMI91). La formation d'un complexe entraîne donc une diminution de la flexibilité de la chaîne par encombrement stérique sur le point pivot. Par conséquent, et comme l'indique l'augmentation de la viscosité de la solution polymère lors de l'addition de l'acide dicarboxylique approprié, le complexe obtenu modifie les propriétés du polymère. Comme l'a annoncé Beerlage, la diminution du nombre de pores peut donc s'expliquer par l'incapacité des chaînes de polymère rendues plus rigides à se démêler rapidement, ce qui serait nécessaire pour la création des pores.

L'étude des effets produits par des additifs de faible poids moléculaire comme les acides montre que la formation d'un complexe ponté peut avoir une influence marquée sur la formation et les propriétés de la membrane.

### III.3 LES TENSIOACTIFS

La formation des macrovides dans les membranes peut être provoquée ou inhibée en ajoutant des tensioactifs non ioniques dans la formulation et en jouant sur la composition de la solution polymère (*LIN97, LAI99*). Il est donc possible d'ajuster les performances des membranes à l'aide des tensioactifs.

A ce sujet, des études ont été menées sur l'élaboration de membranes planes asymétriques en poly(sulfone) PSU ou poly(méthacrylate de méthyle) PMMA en présence de monooléate de sorbitanne (Span-80<sup>®</sup>) et monooléate de poly(oxyéthylène) sorbitanne (Tween-80<sup>®</sup>) (*WAN98, TSA00*). Ces travaux ont montré que dans un coagulant hydrophile, un tensioactif hydrophile accroît la formation des macrovides alors que les tensioactifs lipophiles les suppriment. Des recherches plus poussées, menées par Tsai et ses collaborateurs en 2002, ont suggéré que le monooleate de sorbitanne (Span-80<sup>®</sup>) provoque une diminution de la vitesse de pénétration de l'eau dans la solution polymère ce qui inhibe la formation des macrovides (*TSA02*).

Une étude a été menée sur l'élaboration de membranes d'ultrafiltration à partir d'un mélange de poly(éther sulfone) (PES) et de phosphatidylcholine de soja (SPC). Dans ce cas, l'enrichissement de la surface des membranes par les groupes choline du phospholipide les rend plus hydrophiles. Les auteurs ont remarqué que lorsque la quantité de SPC augmente, la résistance des membranes au colmatage est considérablement améliorée mais le flux à l'eau pure diminue de façon considérable (*WAN06*).

D'une manière générale ces travaux mettent clairement en évidence le caractère très prometteur de l'implication d'additifs amphiphiles dans la formulation des membranes polymères.

### III.4 LES COPOLYMERES

Les copolymères ont principalement été utilisés en tant qu'additif modificateur de surface des membranes obtenues par séparation de phase. Même si les diverses équipes de recherche se sont majoritairement centrées sur leur capacité à changer une surface hydrophile

en surface hydrophobe et inversement, certains auteurs ont pu constater d'autres effets induits par ces additifs copolymères sur les propriétés et la morphologie des membranes.

#### *III.4.1 Macromolécules Modificatrices de Surface*

##### **∞ Augmentation de l'hydrophobie de surface**

Le groupe de recherche de Santerre et Matsuura a été un des premiers à synthétiser de nouvelles macromolécules fluorées possédant la capacité de modifier les surfaces. Ces additifs, de nature copolymère, ont une structure de type amphiphile constituée d'une chaîne principale poly(uréthane) PU terminée par deux chaînes polymère de faible polarité (segments fluorés). Ces macromolécules modificatrices de surface (MMS) ont été mélangées à d'autres polymères comme le PU (*TAN97*), le PES (*HAM97*) et le PVDF (poly(fluorure de vinylidène)) (*KHA02*), afin d'augmenter l'hydrophobie de surface des membranes.

Les propriétés à l'intérieur des membranes restent, par contre, relativement inchangées car seule une petite quantité de MMS (généralement moins de 5 % en masse) est ajoutée à la solution polymère.

Des macromolécules de différentes formulations ont été synthétisées, en faisant varier les combinaisons et les stœchiométries entre les différents réactifs qui sont ; des diisocyanates, des polyols et des alcools monofonctionnels fluorés (*PHA99*, *TAN97\**), et ont ensuite été comparées selon plusieurs conditions d'élaboration des membranes afin de comprendre l'origine de leur migration en surface. La solubilité de ces macromolécules dans le polymère semble être le facteur déterminant et dépend de leur masse molaire, de leur structure mais aussi de la "force" de leurs parties polaires. Ces paramètres peuvent être contrôlés par plusieurs facteurs comme, la longueur de la chaîne principale, le nombre de liaisons C-F et la nature des produits utilisés pour synthétiser la chaîne principale de la macromolécule.

##### **∞ Augmentation de l'hydrophilie de surface**

Hester et ses collaborateurs ont de leur côté généré sur des membranes en PVDF des surfaces hydrophiles à capacité d'adsorption de protéines réduite, en ajoutant à la formulation



de petites quantités (< 10 %) de polymère en peigne PMMA-POEM (poly(méthacrylate de méthyle)-poly(méthacrylate d'oxyéthylène)). La ségrégation de ce copolymère amphiphile, induite par l'immersion de la solution de polymère dans le bain de coagulation, provoque cette fois, l'enrichissement de la surface de la membrane en bloc POE (*HES99*). La même étude a ensuite été réalisée pour le système PVDF / PVDF-POEM (poly(fluorure de vinylidène)-poly(méthacrylate d'oxyéthylène)) et les résultats ont montré une nette amélioration de la résistance au bio-colmatage des membranes. Enfin, l'eau imprègne spontanément les membranes contenant 5 % en masse de PVDF-POEM (*HES02*), ce qui atteste bien de l'augmentation notable du caractère hydrophile de ce type de membrane par ajout de polymère en peigne.

#### *III.4.2 Copolymères à base de poly(vinylpyrrolidone)*

Comme cela a été explicité précédemment, c'est la solubilité de l'additif copolymère dans le polymère qui semble être le paramètre déterminant dans ce type de système. Yoo et ses collaborateurs ont vérifié cette hypothèse en étudiant la miscibilité du PSU avec des copolymères du type PVP-PS (poly(1-vinylpyrrolidone)-poly(styrène)) contenant différentes quantités de 1-vinylpyrrolidone (VP). Les mélanges ainsi réalisés sont miscibles lorsque le copolymère comprend 68 à 88 % en masse de VP et immiscibles au delà de ces limites (*YOO03*). Le flux à l'eau des membranes élaborées à partir des mélanges miscibles devient plus élevé que celui des membranes en PSU, sans pour autant modifier les propriétés de rejet aux solutés. La morphologie de ces membranes reste globalement inchangée même si une structure en éponge apparaît en surface. A l'inverse, les membranes préparées à partir des mélanges immiscibles montrent des pores relativement plus larges, ce qui a pour conséquence de diminuer le rejet des solutés. La modification de l'hydrophilie des membranes grâce aux copolymères PVP-PS reste toutefois limitée de par le caractère hydrophobe du styrène.

Le poly(acrylonitrile) PAN étant plus hydrophile que le poly(styrène) PS, l'équipe de Kim s'est ensuite tournée vers l'étude des copolymères PVP-PAN (poly(1-vinylpyrrolidone)-poly(acrylonitrile)) en tant qu'additif dans les membranes PSU (*KIM05*). Dans ce cas, le PSU forme plus difficilement des mélanges miscibles avec le copolymère. En utilisant un procédé traditionnel d'inversion de phase, les mélanges miscibles conduisent cette fois à des membranes d'ultrafiltration alors que des membranes pour la microfiltration ont été réalisées à partir des mélanges immiscibles. Ici, les membranes d'ultrafiltration présentent de

meilleures performances, en terme de “rejet des solutés” et “flux à l’eau”, que les membranes en PSU ou PSU / PVP.

#### *III.4.3 Copolymères commerciaux du type poly(oxyéthylène)-poly(oxypropylène)-poly(oxyéthylène) POE-POP-POE*

D’autres chercheurs se sont penchés sur les effets que pourraient induire des additifs copolymères triblocs POE-POP-POE (poly(oxyéthylène)-poly(oxypropylène)-poly(oxyéthylène)) commerciaux sur la structure et les propriétés des membranes élaborées par séparation de phase. Ce type de copolymère a plusieurs dénominations commerciales selon le fabricant : Synperonic, Poloxamer, Pluronic.

Pour commencer, Wang et ses collaborateurs ont utilisé cette catégorie d’additifs dans leur formulation (Pluronic F127<sup>®</sup>, HLB = 22) et ont obtenu des membranes avec de meilleures propriétés de perméation et une résistance au colmatage plus élevée (WAN05). De plus, lorsque la quantité de F127<sup>®</sup> introduite augmente, le colmatage et son caractère irréversible sont l’un et l’autre fortement réduits. En effet, le flux relativement élevé de ces membranes facilite leur recyclage. Enfin les auteurs ont émis l’hypothèse que la partie hydrophobe du copolymère lui permet de s’accrocher à la matrice polymère alors que les segments en POE rendent la surface de la membrane plus hydrophile.

Dans une autre étude, Wu et ses collaborateurs ont de leur côté trouvé que lorsqu’une petite quantité d’un additif de même nature chimique (Pluronic P123<sup>®</sup>, HLB = 8) est ajoutée au PVDF-HFP (poly(fluorure de vinylidène-hexafluoropropylène)), des mésopores aux tailles bien définies sont formés. Le P123<sup>®</sup> a donc pour sa part, la capacité de diminuer la taille des pores et d’augmenter leur densité (WU05).

#### *III.4.4 Copolymères à blocs contenant un bloc de structure chimique identique à la matrice polymère*

Pour finir, la littérature liée à la modification de surface des membranes, concerne aussi la possibilité d’incorporer le POE en tant que partie intégrante de la structure d’une membrane en PSU en utilisant des copolymères POE-PSU (poly(oxyéthylène)-poly(sulfone)) (HAN97, HAN00). Ce développement inclut la synthèse d’un copolymère amphiphile POE-

PSU contenant des segments POE hydrophiles et PSU hydrophobes. Lors du procédé d'inversion de phase par immersion, la nature amphiphile du copolymère favorise sa ségrégation en surface et les segments de POE hydrosolubles s'arrangent à la surface de la membrane grâce à leur affinité pour le coagulant. La partie en PSU, qui supporte le POE, permet cette fois de façon certaine d'ancrer le copolymère dans la matrice de la membrane. Cette fonction est très importante pour la stabilité mécanique de la surface modifiée. Un des avantages de cette méthode est que la modification autant de la surface interne que de la surface externe de la membrane demeure homogène. Le lien covalent entre le POE et le PSU préserve l'intégrité de la surface de la membrane lors de son utilisation. Cela permet également de supprimer les problèmes liés à la désorption lente des adsorbats et à la perte du caractère hydrophile initial qui en résulte.

Roux et ses collaborateurs ont eux aussi diminué de façon significative le caractère hydrophobe généralement associé aux membranes en PSU en incorporant des copolymères à blocs POE-PSU mais dans leur cas il s'agit de copolymères branchés. Leurs résultats indiquent que le degré de modification des surfaces des membranes se corrèle bien avec la quantité de copolymère ajoutée à la formulation (*ROU06*).

## CONCLUSION

Cette étude bibliographique a permis de préciser le contexte général de ce travail de thèse. Les principaux procédés d'élaboration des membranes ont tout d'abord été répertoriés et les processus thermodynamiques et cinétiques s'y rattachant ont été présentés. Il apparaît que ces deux aspects influent directement sur les processus de structuration de la membrane. Une précipitation par évaporation du solvant semble bien adaptée à la préparation d'une membrane à partir d'une solution de copolymère pur alors qu'une précipitation par immersion paraît plus intéressante pour l'élaboration des membranes polymère lors de l'ajout d'un copolymère à blocs à la formulation. De plus il ressort des approches citées que le contrôle rigoureux des paramètres du dernier procédé n'est pas systématiquement pris en considération. Par exemple, le degré d'humidité au cours de l'étalement de la solution polymère n'est que très rarement mesurée. Pourtant l'hygrométrie du milieu environnant peut avoir une forte influence sur la structure et les propriétés de la membrane.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux propriétés d'auto-assemblage des copolymères à blocs en masse et en présence de solvants plus ou moins sélectifs. On constate alors, que les processus de microséparation de phase sont affectés par des facteurs tels que la composition et l'architecture du copolymère, voire, la concentration et la vitesse d'évaporation lorsque l'on utilise un mélange dans un solvant non sélectif. En solution dans des solvants pour lesquels un des blocs du copolymère présente une affinité particulière, ces macromolécules présentent aussi une aptitude à s'auto-organiser. Dans ce cas, la géométrie de l'auto-assemblage des amphiphiles est spontanément adoptée et déterminée par la structure du copolymère et les phases entre lesquelles il se positionne. Il ressort de cette dernière observation qu'un copolymère à blocs, positionné sur une interface, ne conservera sa courbure spontanée que si ses blocs gonflent de manière équivalente dans les milieux auquel ils appartiennent.

Pour terminer, nous nous sommes finalement intéressés aux cas des recherches menées sur les procédés d'élaboration de membranes par séparation de phase et plus particulièrement à la formulation de leur solution polymère. Nous avons remarqué qu'un certain nombre de travaux ont été effectués avec divers additifs comme des homopolymères hydrophiles, des acides ou des tensioactifs. Par contre, les systèmes impliquant des copolymères à blocs, comme celui que nous avons étudié, n'ont fait l'objet que d'un très petit nombre d'études. De plus, la plupart de ces études visent à caractériser les structures obtenues dans différentes conditions et non à changer la nature de l'additif. Elles ont tout de même montré que les copolymères conduisent en règle générale à des modifications de surface via un processus de ségrégation.

Notre objectif dans ce travail scientifique a été d'élaborer des membranes polymère à morphologie et performances contrôlées, en travaillant sur la formulation mise en œuvre dans un procédé d'inversion de phase. Nous avons pour cela choisi d'employer des copolymères à blocs. En effet, ces systèmes ont fait l'objet de nombreuses études et ont prouvé dans des circonstances multiples leurs potentialités assez uniques.

Notre étude montre de façon très originale que des membranes polymères peuvent être élaborées à partir des structures organisées à l'échelle mésoscopique obtenues par le biais des copolymères à blocs. Cette application potentielle est très souvent donnée en perspective des travaux menés sur l'auto-organisation des copolymères à blocs. Pourtant aucune équipe à

notre connaissance n'a encore à ce jour obtenu une membrane possédant des pores de dimension contrôlée et calibrée issus de la microséparation de phase d'un copolymère à blocs. Nous pouvons par conséquent espérer comme retour de ce projet ambitieux l'obtention de résultats particulièrement innovants et ouvrant la porte vers une nouvelle famille de membranes séparatives.

Ces travaux viseront également à développer une nouvelle génération d'additifs utilisés dans la formulation de membranes préparées par séparation de phases. Il est légitime d'envisager que la combinaison du comportement aux interfaces des copolymères à blocs aux caractéristiques intrinsèques de la matrice polymère conduira à des propriétés d'ensemble des membranes très intéressantes. Nous pouvons même attendre de cette stratégie qu'elle nous permette de maîtriser de façon très précise la microstructure finale des membranes. De manière indirecte, nous espérons également que cette partie de notre travail participera à la compréhension des procédés industriels de fabrication de membranes.

Nous avons ici opté pour une approche pluridisciplinaire, le but étant de mener à bien les différentes étapes permettant d'accéder à l'élaboration d'une membrane à morphologie et performances contrôlées. Pour cela, nous serons amenés à considérer ce projet dans sa globalité sans trop s'éloigner de l'objectif final. La première étape pour chaque système a consisté à développer la synthèse de matériaux originaux en tenant compte des spécificités requises en vue de l'application vers laquelle chacun d'eux est destiné. Ces produits de base pour l'élaboration de membrane ont été par la suite mis à contribution sous différentes conditions d'élaboration de matériaux afin d'en évaluer les processus de structuration. L'accumulation des données expérimentales qui en résulte devrait finalement permettre d'affiner les paramètres du procédé d'élaboration de membrane retenu en vue d'accéder à la microstructure désirée.

*Partie II :*  
*Résultats & Discussions*



# Chapitre 1 :

## Copolymères triblocs PS-POE-PS

INTRODUCTION.....	69
<b>I RAPPELS SUR LES POLYMERISATIONS RADICALAIRES .....</b>	<b>69</b>
<b>II PREPARATION D'UNE NOUVELLE MACRODIALCOXYAMINE .....</b>	<b>73</b>
II.1 CHOIX DU SYSTEME D'AMORÇAGE.....	73
II.2 SYNTHÈSE DE L'ALCOXYAMINE ACIDE AA-SG1 .....	75
II.2.1 Définition et caractérisation du réactif de départ : la MONAMS .....	75
II.2.2 Modification chimique de la MONAMS .....	78
II.3 COUPLAGE DE L' AA-SG1 SUR LES DEUX EXTREMITES D'UN POE.....	80
<b>III SYNTHÈSE DE COPOLYMERES A BLOCS PS-POE-PS.....</b>	<b>86</b>
III.1 MISE EN EVIDENCE DU CARACTERE CONTROLE DE LA POLYMERISATION DU STYRENE .....	88
III.2 VERIFICATION DE LA PURETE DES POLYMERES TRIBLOCS PS-POE-PS.....	93
III.3 BIBLIOTHEQUE DES DIFFERENTS COPOLYMERES TRIBLOCS PS-POE-PS SYNTHETISES.....	97
CONCLUSION.....	102





### INTRODUCTION

La première partie nous a révélé que les propriétés d'auto-association des copolymères à blocs sont issues d'un équilibre entre les propriétés individuelles des constituants, la répartition des phases, leur orientation, et le comportement de l'interface qui assure la continuité entre les blocs. Désirant utiliser cette aptitude à s'auto-associer des copolymères à blocs pour obtenir des matériaux membranaires structurés, notre choix s'est porté sur les copolymères triblocs en raison de leurs meilleures propriétés mécaniques en comparaison des autres familles de polymères à blocs (*ADA94*, *RH95*, *RYU97*). La ségrégation entre le poly(styrène) PS et le poly(oxyéthylène) POE étant de bonne qualité, nous nous sommes tout particulièrement intéressés au cas des copolymères poly(styrène)-poly(oxyéthylène)-poly(styrène) PS-POE-PS. Une des conditions nécessaires au développement des structures nano-organisées est que ces copolymères doivent présenter une composition et une architecture bien définies, ce qui implique que chaque bloc doit avoir une masse molaire précise avec une distribution de taille étroite et de ce fait ces copolymères doivent donc être synthétisés par polymérisation dite "*contrôlée*". Une polymérisation radicalaire contrôlée étant plus facile à mettre en œuvre et plus flexible qu'une polymérisation ionique vivante, nous avons opté pour cette méthode. Comme le bloc POE n'est pas accessible par polymérisation radicalaire, nous avons décidé de préparer un POE difonctionnalisé qui servira de macro-amorceur pour une polymérisation radicalaire contrôlée du styrène. Par cette technique, nous avons préparé une bibliothèque de copolymères triblocs PS-POE-PS. Ces derniers serviront en premier de molécules modèles pour comprendre leurs propriétés d'auto-assemblage. Dans un deuxième temps seront explorées les possibilités de valorisation de ces triblocs dans le domaine des applications membranaires et en particulier pour développer des procédés séparatifs. En parallèle, nous avons cherché à confirmer le caractère contrôlé de notre méthode de synthèse et de la pureté des produits formés en suivant l'évolution de la composition du copolymère par prélèvement d'échantillons tout au long de la synthèse. Mais avant toute autre chose, il est important de redéfinir ce qu'est une polymérisation radicalaire et rappeler dans quel cas elle est dite "*contrôlée*".

## I RAPPELS SUR LES POLYMERISATIONS RADICALAIRES

La polymérisation radicalaire conventionnelle est utilisée dans de nombreux procédés industriels car, contrairement aux polymérisations ioniques, c'est une technique facile à

mettre en œuvre. Elle permet l'utilisation de différents types de monomères dans des conditions expérimentales variables. Néanmoins, elle ne permet pas le contrôle de divers paramètres structurels comme : l'architecture, la fonctionnalisation des extrémités, les masses molaires et leur distribution. Généralement, ces problèmes sont attribués à deux phénomènes particuliers : les réactions de terminaison irréversibles et les transferts de chaîne. La séquence des événements, dits d'amorçage et de propagation de cette polymérisation peut être résumée par la Figure II.1.1.

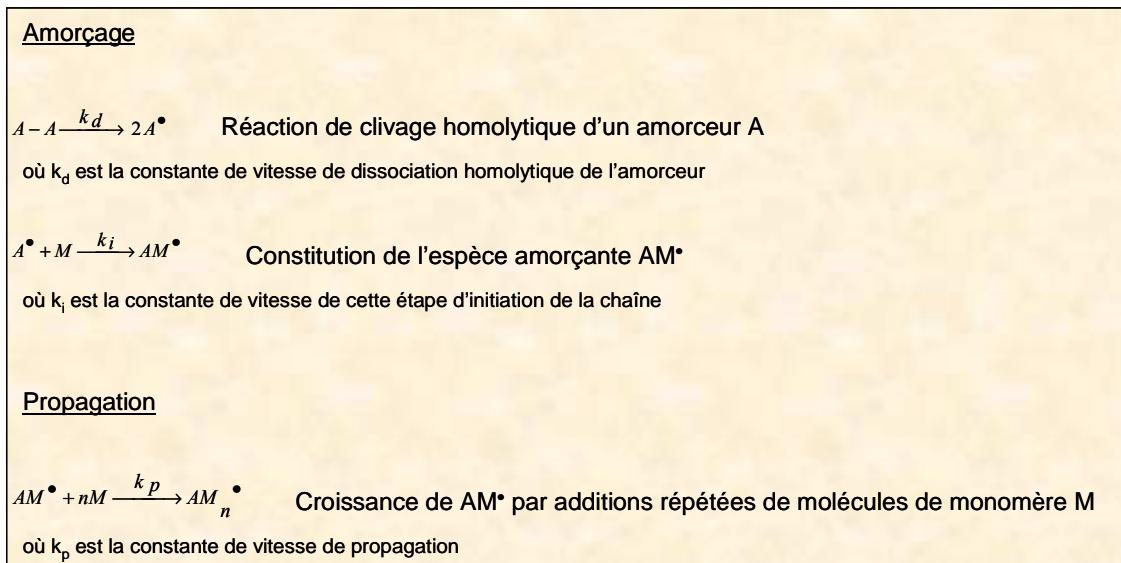


Figure II.1.1 : Amorçage et propagation dans une polymérisation radicalaire conventionnelle (ODI94).

La propagation de la chaîne est stoppée, à un instant donné, à cause de la destruction du centre actif par une réaction spécifique. En effet, les chaînes de polymère peuvent précocement cesser de grandir car des réactions (de destruction mutuelle de deux centres radicalaires) dites de terminaisons irréversibles ont lieu. Ces réactions se produisent soit par recombinaison (ou couplage), soit plus rarement par dismutation, c'est-à-dire par transfert d'un radical hydrogène (situé en  $\beta$  du centre radicalaire) sur un autre radical. Ces deux modes de terminaisons peuvent être représentés par la Figure II.1.2.

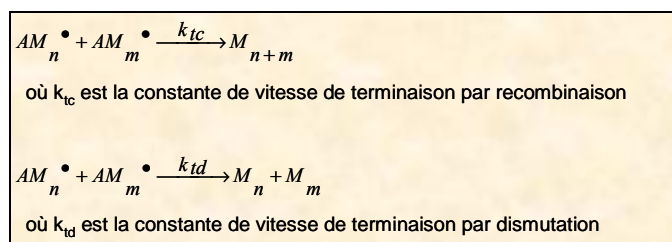


Figure II.1.2 : Terminaisons dans une polymérisation radicalaire conventionnelle (ODI94).

L'arrêt prématuré de la croissance des polymères peut aussi s'effectuer par transfert d'un atome d'hydrogène, d'un autre atome, ou d'un groupe d'atomes, issus d'un composé présent dans le système sur le radical en croissance. Ce phénomène est appelé transfert de chaîne et entraîne la formation d'un radical B• qui réamorçage la propagation. Ces déplacements de radicaux peuvent être schématisés par la Figure II.1.3.

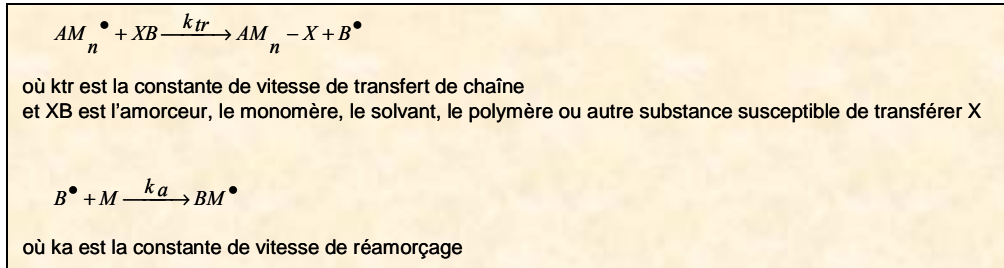


Figure II.1.3 : Transfert et réamorçage dans une polymérisation radicalaire conventionnelle (ODI94).

C'est principalement pour pallier ces inconvénients (réactions de terminaison et transfert de chaîne) que la polymérisation radicalaire contrôlée a été développée. Cette technique, contrairement à la polymérisation radicalaire conventionnelle, permet de préparer des polymères présentant des architectures bien définies. La polymérisation radicalaire contrôlée utilise l'équilibre d'activation / désactivation qu'il peut y avoir entre une espèce dormante (inactive) et une espèce qui se propage (active) dite "propageante" schématisé en Figure II.1.4.

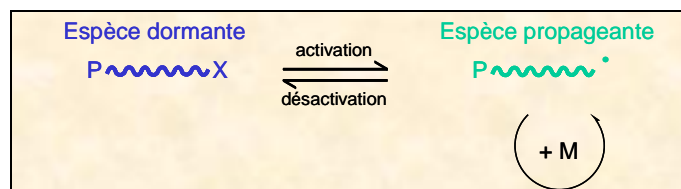


Figure II.1.4 : Equilibre d'activation / désactivation en polymérisation radicalaire contrôlée.

Cet équilibre qui peut conduire à la formation d'une chaîne désactivée concurrence cinétiquement les réactions irréversibles de terminaison et de transfert de chaîne. Mais cette fois la formation des espèces dormantes est réversible ce qui permet de maintenir en continu une faible concentration en espèces propageantes. Ainsi, l'activation / désactivation des chaînes en croissance préserve la réactivité des centres radicalaires vis-à-vis des monomères, cette stratégie autorisant le contrôle de l'extension des macromolécules. Toutefois, la faible concentration en radicaux "propageants" qui en résulte, ralentit la cinétique de polymérisation.

Deux approches (Figure II.1.5) ont été développées afin d’atteindre cet équilibre entre espèces actives et inactives. La première méthode (a) fait appel à une réaction de terminaison dite “réversible” c’est-à-dire que la liaison  $M_n-Y$  de l’espèce inactive peut se scinder de façon homolytique pour conduire à deux radicaux. La seconde (b) se base sur un transfert de chaîne “dégénératif” (ou réversible) lors duquel un radical en croissance  $M_p^\bullet$  attaque l’espèce dormante  $M_n-Y$  et provoque le départ de l’espèce active  $M_n^\bullet$ .

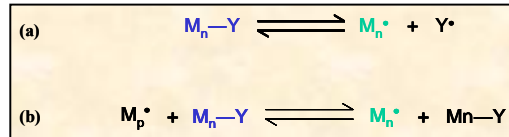


Figure II.1.5 : Equilibres mis en jeu lors des polymérisations radicalaires contrôlées.

La première catégorie (Figure II.1.6 : (a) ATRP et (b) NMP) regroupe la polymérisation par transfert d’atome et la polymérisation par les nitroxydes. Alors que la polymérisation aux dérivés iodés et les polymérisations par addition fragmentation font partie de la seconde (Figure II.1.6 : (c) ITP et (d) procédé RAFT et MADIX).

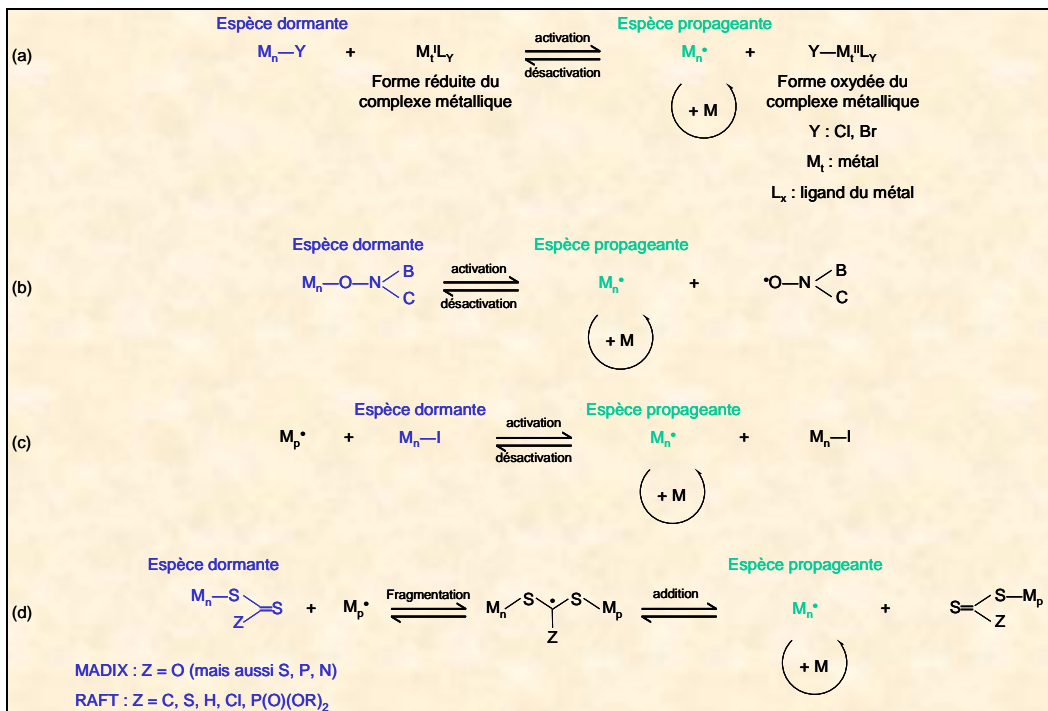


Figure II.1.6 : Equilibre d’activation / désactivation (a) en polymérisation par transfert d’atome (ATRP : Atom Transfer Radical Polymerisation ), (b) en polymérisation par les nitroxydes (NMP : Nitroxide Mediated Polymerisation ), (c) en polymérisation aux dérivés iodés (ITP : Iodine Transfer Polymerisation), (d) en polymérisation par addition fragmentation (RAFT : Reversible Addition Fragmentation chain Transfer et MADIX : Macromolecular Design via Interchange of Xanthate).

## II PREPARATION D'UNE NOUVELLE MACRODIALCOXYAMINE

### II.1 CHOIX DU SYSTEME D'AMORÇAGE

Parmi ces différentes techniques la méthode que nous avons choisie est la polymérisation par les nitroxydes. Elle a pour particularité d'utiliser un nitroxyde qui est un radical disubstitué  $\text{NO}^\bullet$  décrit comme un hybride de résonance entre deux formes limites mésomères (Figure II.1.7).

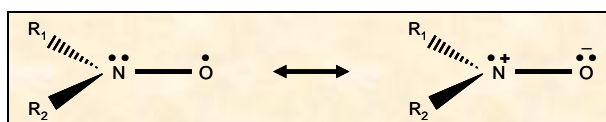


Figure II.1.7 : Représentation schématique d'un radical nitroxyde (AUR89).

Ces nitroxydes sont très stables à température ambiante car leurs trois électrons  $\pi$  sont distribués sur deux orbitales moléculaires  $\Pi$  et  $\Pi^*$ . La formation d'un dimère entre deux radicaux nitroxydes n'est donc pas favorisée car elle n'augmente pas le nombre d'électrons liants. Ces radicaux ne sont toutefois pas capables d'amorcer une polymérisation mais vont plutôt avoir tendance à réagir sur un radical carboné pour former une alcoxyamine. Selon que l'on se positionne d'un côté ou de l'autre de l'équilibre d'activation / désactivation d'une polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes, la réaction peut s'amorcer de deux manières différentes. En effet en partant de la droite de l'équilibre (Figure II.1.6(b)), l'utilisation conjointe d'un amorceur radicalaire conventionnel (tel que l'AIBN) et d'un nitroxyde constitue ce qu'on appelle un "amorçage bicomposant". Alors que la décomposition homolytique thermiquement activée d'une alcoxyamine (à gauche de l'équilibre), conduisant à la formation d'un amorceur radical carboné et d'un nitroxyde, est employée pour un amorçage dit "amorçage monocomposant". Pour ce dernier, l'efficacité de l'amorçage est supposée proche de 100 %. Nous avons donc choisi de nous placer dans le cas d'un amorçage monocomposant. Le bloc POE des copolymères triblocs que nous désirons préparer n'étant pas synthétisable par polymérisation radicalaire, nous avons décidé que l'alcoxyamine serait dans notre cas une macrodialcoxyamine, c'est-à-dire un POE terminé par deux nitroxydes.

Georges et ses collaborateurs ont été les premiers à proposer un système permettant le contrôle de la polymérisation du styrène par un nitroxyde (TEMPO) (*GEO93, VER93*). Pour autant, le TEMPO nécessite de se placer à des températures particulièrement élevées et conduit à de long temps de polymérisation. Les chercheurs se sont donc évertués, pendant plusieurs années, à essayer de contourner ces différents inconvénients. Mais ce n'est qu'en 1997, grâce à la création de deux nouveaux nitroxydes acycliques le TIPNO et le SG1 (Figure II.1.8) par l'équipe de Tordo, qu'une véritable progression a été accomplie (*BEN97, GRI97, LeM99, LeM00*). En effet, avec ces deux nouveaux systèmes, les limites imposées par le TEMPO ont pu être surmontées.

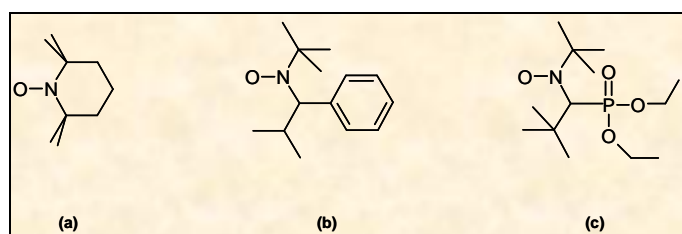


Figure II.1.8 : Nitroxydes stables utilisées en PRC (a) TEMPO (b) TIPNO (c) SG1.

Dans le nitroxyde SG1, l'hydrogène positionné en  $\beta$  de l'atome d'azote se situe quasiment dans le plan nodal de l'aminoxyle. Par conséquent, le recouvrement entre les orbitales  $\pi$  de la fonction NO et celle du C-H est impossible et ce radical est stable (*REZ94*). De plus, l'environnement de ce même atome d'hydrogène est très encombré par la présence d'un groupement tertiobutyle. La réaction de dismutation du SG1 est donc gênée par ce groupement et devient négligeable (*ANA02*).

Comme nous l'avons dit précédemment, un amorçage monocomposant nécessite la décomposition thermique d'une alcoxyamine. Or, la comparaison des alcoxyamines à base de TEMPO et de SG1 montre que cette dernière espèce présente de plus forts atouts. En effet, l'énergie nécessaire à la dissociation de sa liaison C-O est beaucoup plus faible que celle de l'alcoxyamine à base de TEMPO (*MAR00, MAR01, MAR03, BER05*), ce qui a pour conséquence d'accélérer la vitesse de polymérisation pour des températures plus faibles. Un avantage supplémentaire de l'utilisation de ce type d'alcoxyamine face à celle du TEMPO est que son encombrement stérique limite les réactions secondaires (Figure II.1.9) généralement observées (*ANA02*).

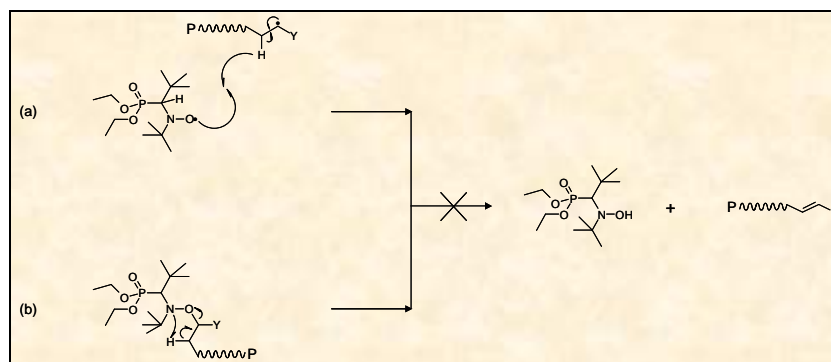


Figure II.1.9 : Réactions secondaires éliminées dans le cas d'une polymérisation radicalaire contrôlée par le SG1 (a) entre le macroradical et le nitroxyde (b) de l'espèce propageante désactivée.

Nous avons donc choisi de travailler à partir du nitroxyde SG1 et plus particulièrement de préparer la macro-alcoxyamine difonctionnalisée SG1-POE-SG1 qui servira de macro-amorceur dans la polymérisation radicalaire contrôlée du styrène.

## II.2 SYNTHÈSE DE L'ALCOXYAMINE ACIDE AA-SG1

### II.2.1 Définition et caractérisation du réactif de départ : la MONAMS

La synthèse d'un SG1 comporte trois étapes (Figure II.1.10) dont les deux premières correspondent à la formation de l'aminophosphonate à partir du pivaldéhyde et la troisième à l'oxydation de l'aminophosphonate en nitroxyde  $\beta$ -phosphonylé (*GRI00*, *GIL00*, *GUE02*).

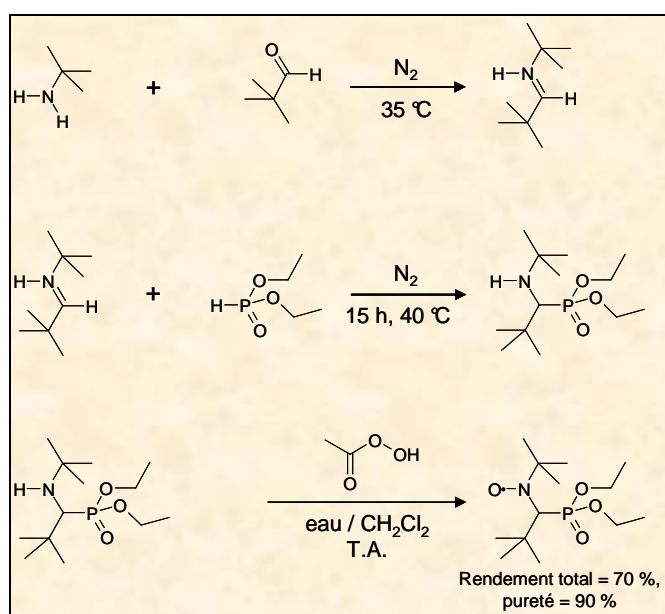


Figure II.1.10 : Synthèse d'un radical nitroxyde SG1.



La préparation de son alcoxyamine implique quant à elle le couplage de ce radical nitroxyde avec un radical carboné. En fonction de l'origine du groupement alkyle, deux voies de synthèse sont envisageables (Figure II.1.11). Plus précisément, soit (a) le radical R<sup>•</sup> est généré en faisant réagir le nitroxyde avec un composé halogénocarboné RX en présence d'un organométallique L<sub>2</sub>CuBr (MAT96<sup>\*</sup>; COU00), soit (b) il est issu d'un organomagnésien RMgBr comme l'a décrit Hawker (HAW96, NAG96).

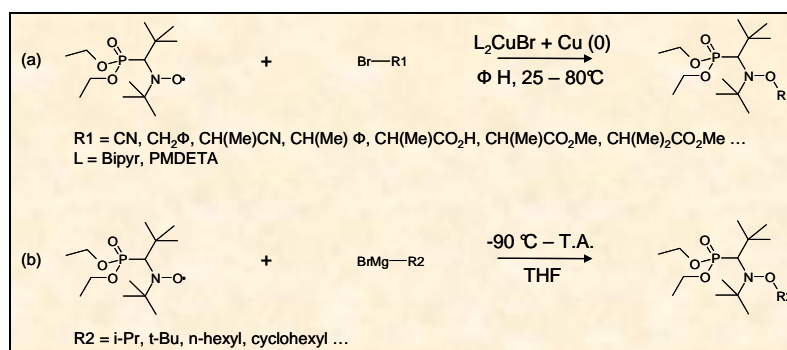


Figure II.1.11 : Synthèse des alcoxyamines à partir d'un dérivé halogéné (a) ou d'un réactif de Grignard (b)

L'exploitation industrielle de la synthèse (Figure II.1.11(b)) avec le 2-bromopropionate de méthyle a été mise en œuvre par la société Arkema et génère une des alcoxyamines issues du SG1 les plus couramment utilisées : la MONAMS. Pour préparer la macro-dialcoxyamine SG1-POE-SG1, nous avons décidé d'utiliser cette alcoxyamine. En effet, la fonction réactive de type ester présente sur la MONAMS peut facilement être transformée de manière chimique et donner accès à une nouvelle alcoxyamine acide méthylpropionique-SG1 que nous appellerons AA-SG1. A partir de cette nouvelle alcoxyamine, les deux extrémités d'un POE seront ensuite fonctionnalisées pour conduire à la macroalcoxyamine difonctionnelle SG1-POE-SG1. La MONAMS, ou N-tertiobutyl, N-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl, O-1 méthoxycarbonyléthylhydroxylamine est décrite comme un mélange hétérogène de diastéréoisomères (Dia I : R,R / S,S) et (Dia II : R,S / S,R). Afin de mieux visualiser les deux carbones asymétriques de cette molécule nous avons représenté la structure à trois dimensions de la MONAMS sur la Figure II.1.12.

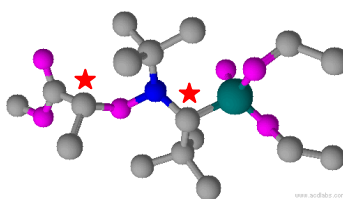


Figure II.1.12 : Structure à trois dimensions de la MONAMS.

D'après les valeurs données dans la littérature, le spectre RMN-<sup>1</sup>H de la MONAMS, résumé dans le Tableau II.1.1, est constitué d'un nombre élevé de pics correspondant aux couples (R,R / S,S) et (R,S / S,R). De plus, le rapport diastéréoisomérique du mélange (Dia I / Dia II), déterminé à partir du spectre RMN-<sup>31</sup>P, est donné égal aux proportions 56 / 44 (COU00\*).

MONAMS	2s, 18H	2s, 18H	3t, 12H	2d, 6H	2d, 2H	2s, 6H	2m, 8H	2q, 2H
(Dia I)	1,10	1,16	1,30	1,50	3,28	3,70	3,9 – 4,3	4,60
(Dia II)	1,13	1,16	1,27 et 1,29	1,47	3,36	3,70	3,85 – 4,3	4,65

Tableau II.1.1 : Résultats du spectre RMN-<sup>1</sup>H de la MONAMS donnés dans la littérature.

La MONAMS étant le produit de départ de notre synthèse nous avons réalisé son analyse en RMN-<sup>1</sup>H afin de contrôler et d'identifier les pics annoncés dans la littérature. Le spectre RMN-<sup>1</sup>H (Figure II.1.13) permet de confirmer la structure de la MONAMS et la présence des couples (R,R / S,S) et (R,S / S,R) : (a) : δ 1,11 et 1,14 ppm (2s, 18H, CH<sub>3</sub> avec 1 -C<sup>β</sup>H et 2 -C<sup>β</sup>H<sub>3</sub>), (b) : δ 1,17 et 1,18 ppm (2s, 18H, CH<sub>3</sub> avec 1 -N<sup>β</sup> et 2 -C<sup>β</sup>H<sub>3</sub>), (c) : δ 1,28 et 1,30 ppm (2t, 15H, CH<sub>3</sub> avec 1 -C<sup>α</sup>H<sub>2</sub> et 1 -O<sup>β</sup>), (d) : δ 1,50 ppm (1m, 6H, CH<sub>3</sub> avec 1 -O<sup>β</sup> et 1 -C<sup>β</sup>(=O)OR), (e) : δ 3,28 et 3,37 ppm (2d, 2H, CH avec 1 -N<sup>α</sup>, 1 -P<sup>α</sup> et 3 -C<sup>β</sup>H<sub>3</sub>), (f) : δ 3,71 ppm (1s, 6H, CH<sub>3</sub> avec 1 -O<sup>α</sup>-C(=O) ), (g) : δ 3,9 – 4,3 ppm (2m, 8H, CH<sub>2</sub> avec 1 -C<sup>α</sup>H<sub>3</sub> et 1 -O<sup>α</sup>), (h) : δ 4,61 et 4,66 ppm (2q, 2H, CH avec 1 -C<sup>α</sup>H<sub>3</sub>, 1 -O<sup>α</sup> et 1 -C<sup>α</sup>(=O)OR).

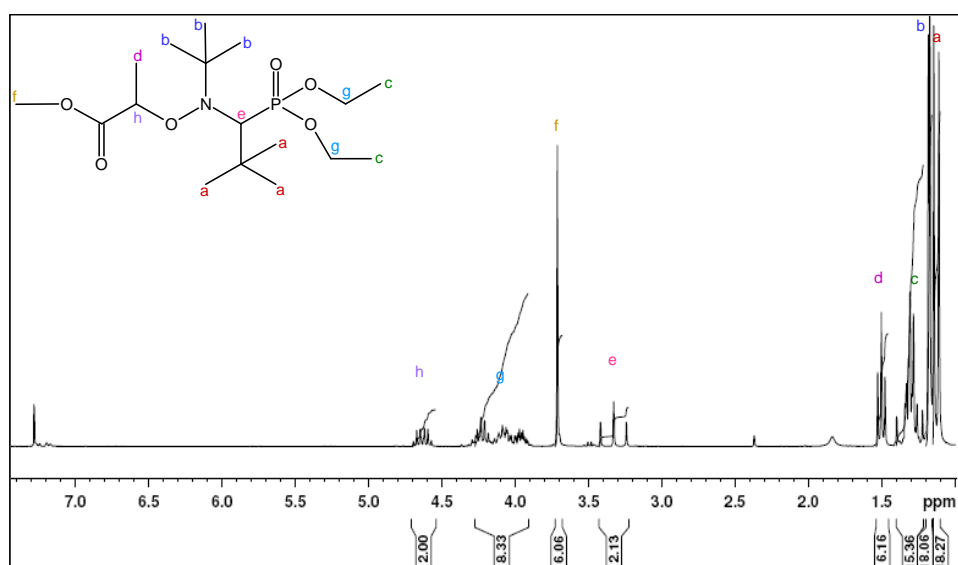


Figure II.1.13 : Spectre RMN-<sup>1</sup>H de la MONAMS.

Néanmoins, certaines différences par rapport aux résultats donnés par Couturier (*COU00\**) sont constatées. En effet, les pics se situant vers 1,29 ppm correspondant aux  $\text{CH}_3^{\text{c}}$  avec 1  $-\text{C}^{\alpha}\text{H}_2$  et 1  $-\text{O}^{\beta}$  nous permettent de distinguer uniquement la présence de 2 triplets, contrairement à Couturier qui en annonce trois. De plus, contrairement aux pics se situant vers 3,32 ppm dont l'allure générale nous permet de certifier qu'ils correspondent à la superposition de deux doublets, nous ne sommes pas capable de faire une telle affirmation pour les pics présents vers 1,50 ppm. Nous préférons parler de multiplet dont l'allure laisse supposer la présence de deux doublets. Enfin, nous avons tenté d'évaluer les proportions entre les diastéréoisomères à partir du spectre RMN- $^1\text{H}$ . Le rapport diastéréoisomérique du mélange (Dia I / Dia II) déterminé à partir de nos résultats nous donne en moyenne les proportions 46 / 54 contre 56 / 44 à partir du spectre RMN- $^{31}\text{P}$  de Couturier. Cette mesure étant beaucoup moins précise en RMN- $^1\text{H}$  qu'en RMN du phosphore, on peut considérer que ces résultats sont en bon accord.

### II.2.2 Modification chimique de la MONAMS

L'acide 2-[ N-tertiobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy ] propionique (AA-SG1) est simplement préparé par hydrolyse du N-tertiobutyl,N-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthylpropyl, O-1 méthoxycarbonyléthylhydroxylamine (MONAMS) selon la réaction (Figure II.1.14) :

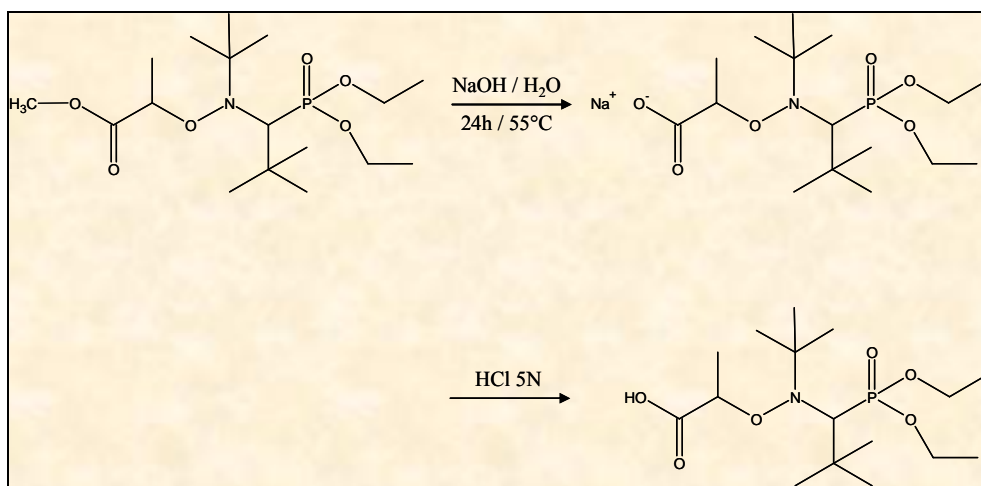


Figure II.1.14 : Synthèse de l'AA-SG1

Le produit une fois synthétisé a été caractérisé par RMN- $^1\text{H}$ . Le spectre associé est présenté sur la Figure II.1.15 et est en très bon accord avec la structure attendue. Les pics ont

ainsi pu être attribués : (a) :  $\delta$  1,12 et 1,18 ppm (2s, 18H, CH<sub>3</sub> avec 1 -C <sup>$\beta$</sup> H et 2 -C <sup>$\beta$</sup> H<sub>3</sub>), (b) :  $\delta$  1,19 et 1,20 ppm (2s, 18H, CH<sub>3</sub> avec 1 -N <sup>$\beta$</sup>  et 2 -C <sup>$\beta$</sup> H<sub>3</sub>), (c) :  $\delta$  1,31 et 1,34 ppm (1t et 1m, 15H, CH<sub>3</sub> avec 1 -C <sup>$\alpha$</sup> H<sub>2</sub> et 1 -O <sup>$\beta$</sup> ), (d) :  $\delta$  1,49 et 1,61 ppm (2d, 6H, CH<sub>3</sub> avec 1 -O <sup>$\beta$</sup>  et 1 -C <sup>$\beta$</sup> (=O)OR), (e) :  $\delta$  3,33 et 3,42 ppm (2s, 2H, CH avec 1 -N <sup>$\alpha$</sup> , 1 -P <sup>$\alpha$</sup>  et 3 -C <sup>$\beta$</sup> H<sub>3</sub>), (f) :  $\delta$  3,96 - 4,37 ppm (2m, 8H, CH<sub>2</sub> avec 1 -C <sup>$\alpha$</sup> H<sub>3</sub> et 1 -O <sup>$\alpha$</sup> ), (g) :  $\delta$  4,54 et 4,70 ppm (2q, 2H, CH avec 1 -C <sup>$\alpha$</sup> H<sub>3</sub>, 1 -O <sup>$\alpha$</sup>  et 1 -C <sup>$\alpha$</sup> (=O)OR).

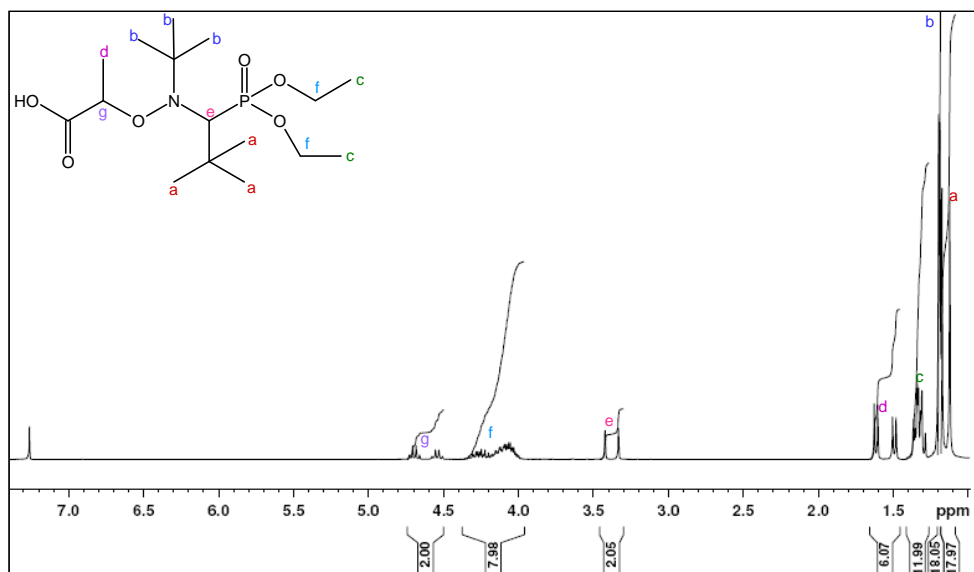


Figure II.1.15 : Spectre RMN-<sup>1</sup>H de l'AA-SG1.

Contrairement au spectre RMN-<sup>1</sup>H de la MONAMS, les multiplicités de chaque pic peuvent être déterminées dans la quasi-totalité et correspondent très bien aux résultats théoriques. De plus, le rapport (Dia I / Dia II) calculé à partir des deux singulets à 3,33 et 3,42 ppm est cette fois égal à 50 / 50. Le produit obtenu est donc un mélange équimolaire des deux couples diastéréoisomères représentés Figure II.1.16.

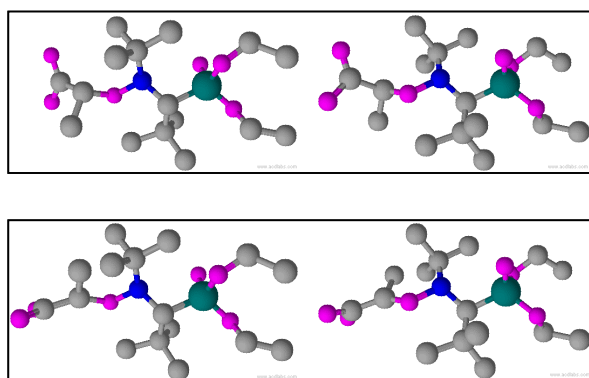


Figure II.1.16 : Structure à 3 dimensions de l'AA-SG1 (couples R,S / S,R et R,R / S,S).

Enfin, l'absence totale du pic caractéristique du CH<sub>3</sub> de la fonction ester (à 3,71 ppm) nous permet de conclure que notre produit ne contient pas de MONAMS résiduelle.

### II.3 COUPLAGE DE L'AA-SG1 SUR LES DEUX EXTREMITES D'UN POE

Nous nous sommes ensuite proposés d'utiliser cette nouvelle alcoxyamine afin de synthétiser une macroalcoxyamine difonctionnelle à base de POE que nous appellerons SG1-POE-SG1. En général, pour rendre un polymère actif, le chimiste utilise soit une technique de greffage radicalaire, soit une technique faisant intervenir un amorceur fonctionnel par exemple de type azoïque, mais ces techniques ne sont pas complètement satisfaisantes. En effet la première méthode conduit à une distribution aléatoire des fonctions réactives sur les chaînes, alors que la seconde est limitée par l'efficacité de l'amorceur utilisé et par le fait que les chaînes initiées peuvent se terminer par couplage ou transfert. La voie de synthèse que nous avons décidé de suivre présente l'avantage de produire des polymères dont la fonctionnalité des bouts de chaînes est parfaitement contrôlée et pourra être utilisée par la suite. En particulier, cette synthèse repose sur le couplage de deux alcoxyamines (AA-SG1) de part et d'autre d'un POE par estérification entre l'acide porté par l'AA-SG1 et les fonctions hydroxyles des bouts de chaîne du polymère, selon la réaction Figure II.1.17 :

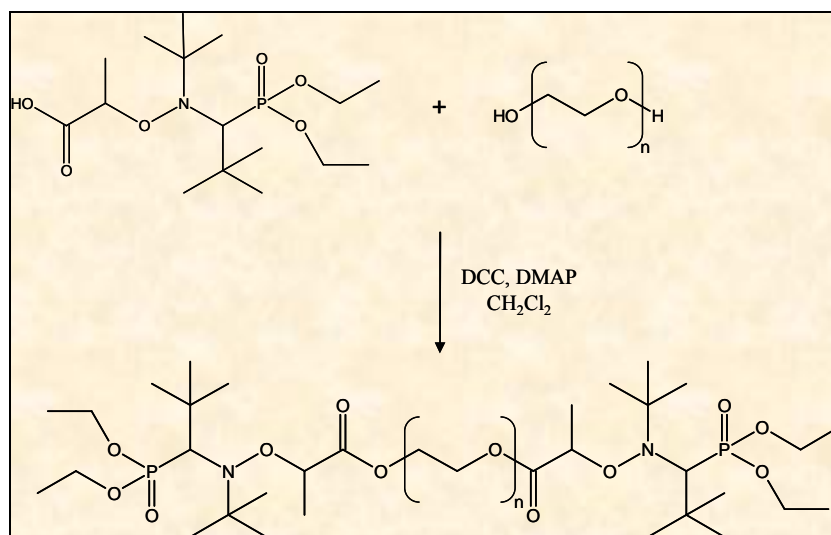


Figure II.1.17 : Couplage de l'AA-SG1 sur les extrémités d'un POE.

Cette réaction a été réalisée avec des POE de masses molaires 1450, 3350, 10000 et 35000 g.mol<sup>-1</sup>. La RMN du proton a ensuite été utilisée pour caractériser les différents SG1-POE-SG1 synthétisés. Le spectre d'une de ces macrodialcoxyamines (avec un POE de 10000

$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est donné en exemple sur la Figure II.1.18 et les résultats obtenus pour chaque masse molaire envisagée sont mis sous la forme d'un tableau (Tableau II.1.2).

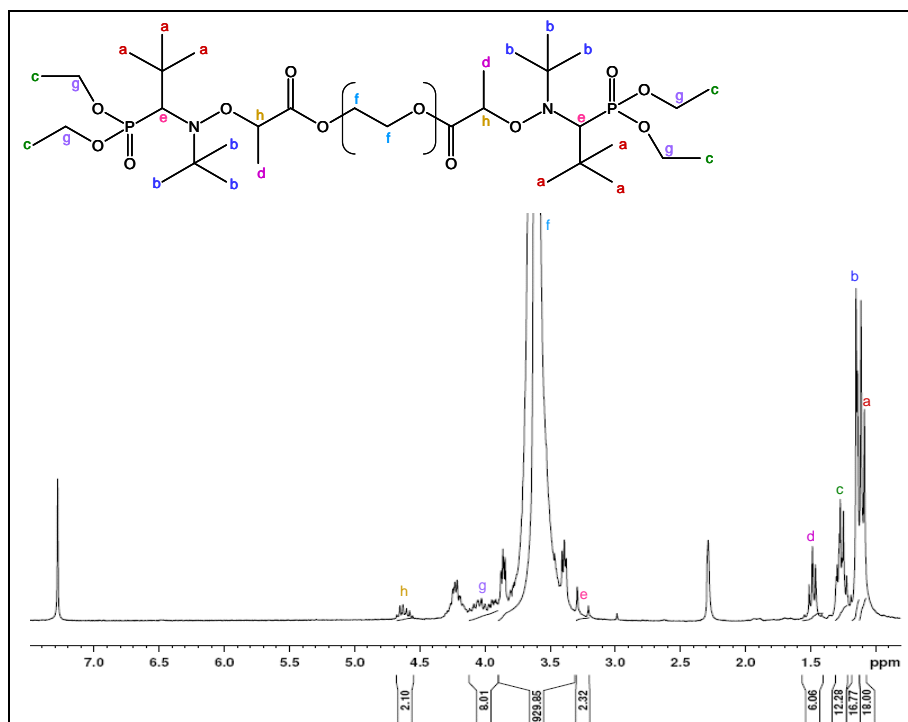


Figure II.1.18 : Spectre RMN- $^1\text{H}$  de l'SG1-POE $_{1000}$ -SG1.

Pour chaque POE, la substitution des groupes hydroxyles par les groupes nitroxydes  $\beta$ -phosphonylés est clairement mise en évidence par l'apparition d'une série de pics correspondants aux protons de l'AA-SG1. Si l'on effectue une comparaison entre les intégrations de ces différents pics et celle du pic associé aux  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$  du POE vers 3,6 ppm, les résultats obtenus sont à chaque fois en bon accord avec la structure et les masses molaires proposées. En effet, d'après les intégrations des pics de chaque macrodialcoxyamine, les quantités respectives de AA-SG1 et POE peuvent être calculées et les proportions obtenues sont dans un rapport 2 : 1. Ce résultat prouve donc l'efficacité du couplage entre l'AA-SG1 et le POE à chacune de ses extrémités.

	a	b	c	d	e	f	g	h
<b>SG1-POE<math>_{1450}</math>-SG1</b>	<b>2s, 18H</b>	<b>2s, 18H</b>	<b>2m, 13H</b>	<b>1t, 6H</b>	<b>2s, 2H</b>	<b>1t, 154H</b>	<b>2m, 8H</b>	<b>2q, 2H</b>
(Dia I)	1,11	1,16			3,23	3,66		4,61
(Dia I et II)			1,25 – 1,36	1,51			3,85 – 4,18	
(Dia II)	1,14	1,18			3,32			4,67
<b>SG1-POE<math>_{3350}</math>-SG1</b>	<b>2s, 18H</b>	<b>2s, 16H</b>	<b>2m, 12H</b>	<b>1t, 6H</b>	<b>2s, 2H</b>	<b>1t, 344H</b>	<b>2m, 8H</b>	<b>2q, 2H</b>
(Dia I)	1,12	1,17	1,28		3,23	3,65		4,62
(Dia I et II)				1,52			3,88 – 4,12	
(Dia II)	1,14	1,18	1,30		3,32			4,69

SG1-POE <sub>10000</sub> -SG1	2s, 18H	2s, 17H	2m, 12H	1t, 6H	2s, 2H	1t, 930H	2m, 8H	2q, 2H
(Dia I)	1,09	1,14	1,25		3,20	3,63		4,59
(Dia I et II)				1,49			3,90 – 4,12	
(Dia II)	1,11	1,15	1,27		3,29			4,64
SG1-POE <sub>35000</sub> -SG1	2s, 18H	2s, 21H	2m, 12H	1t, 6H	2s, -	1t, 3518H	m, -	-
(Dia I)	1,14	1,20			3,49	3,66		
(Dia I et II)			1,25	1,30			~ 4,25	
(Dia II)	1,18	1,23			3,51			

Tableau II.1.2 : Déplacements chimiques obtenus par RMN-<sup>1</sup>H des différents SG1-POE-SG1.

La spectrométrie de masse a ensuite été utilisée afin d’obtenir de plus amples informations sur la structure de ces macroalcoxyamines, c'est-à-dire sur les masses molaires des unités répétitives et groupes terminaux. En effet, les techniques d’ionisation douce que sont la spectrométrie de masse électrospray ESI et MALDI-TOF permettent d’obtenir et d’analyser des ions polymères présentant pas ou peu de fragmentation (*NIE99, CHE02, LEE01, IM04, ESS00, REI99\**). Nous avons donc appliqué ces deux modes d’analyse sur chacune de nos macroalcoxyamines. Ces expériences ont été effectuées au Spectropole de Marseille. Un grand nombre d’informations étant ressorti pour chaque macroamorceur SG1-POE-SG1, nous allons par la suite traiter plus en détail les résultats obtenus pour chacun d’entre eux. Tout d’abord, le spectre de masse de l’échantillon SG1-POE<sub>1450</sub>-SG1 réalisé après ionisation électrospray en mode positif est présenté Figure II.1.19 et l’ensemble des résultats qui y sont associés est présenté dans un tableau situé en annexe (Annexe 1).

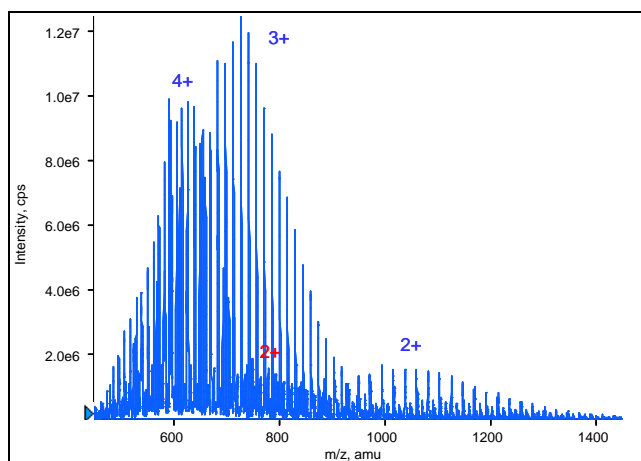


Figure II.1.19 : Spectre de masse (ESI+) de l’échantillon SG1-POE<sub>1450</sub>-SG1.

L’analyse globale de ce spectre de masse permet de distinguer un total de quatre distributions. Les trois enveloppes principales représentent les distributions d’un même

polymère sous trois états de charge différents (+2, +3, +4), alors que l'enveloppe secondaire correspond à la distribution d'un autre polymère sous l'état de charge +2.

L'analyse des résultats indique que l'un d'entre eux correspond bien à la macroalcoxyamine attendue. En effet, pour le polymère sous trois états de charge, la somme des masses des groupements terminaux correspond à la masse théorique de deux fonctions terminales AA-SG1 ( $716 \text{ g.mol}^{-1}$ ). De plus, si l'on considère la donnée du fournisseur pour le  $M_n$  du poly(oxyéthylène) initial ( $1450 \text{ g.mol}^{-1}$ ), la valeur attendue pour la masse molaire de cette macroalcoxyamine sera de  $2166 \text{ g.mol}^{-1}$ . Or nos résultats, qui varient en fonction de l'état de charge considéré ( $M_n$  varie entre 2103 et  $2360 \text{ g.mol}^{-1}$  et augmentent naturellement avec l'état de charge), sont en bon accord avec cette valeur.

Par contre, pour l'autre polymère, les calculs ont dû être effectués à partir des données de l'unique distribution. Dans la mesure où la nature des groupes terminaux, X et Y, de ce polymère est inconnue, ce calcul a été réalisé de façon à évaluer la valeur minimale de la somme réelle des masses des groupements terminaux et conduit aux équations  $m_X + m_Y = 33,0 + 44w$  et  $m_X + m_Y = 34,8 + 44w$ , où  $w$  est un nombre entier. Ces résultats ne peuvent en aucun cas être attribués à la présence de deux groupes terminaux AA-SG1 mais malgré tout les valeurs des paramètres de distribution de ce second polymère restent dans le bon ordre de grandeur ( $M_n \sim 2251 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M_w \sim 2271 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Connaissant la masse d'un groupement méthoxy  $\text{CH}_3\text{O}-$  ( $31 \text{ g.mol}^{-1}$  proche des valeurs obtenues dans les équations précédentes) et sachant que les poly(oxyéthylène)s dihydroxylé sont souvent contaminés par le poly(oxyéthylène) monométhylé, on peut alors supposer que ce polymère secondaire est en réalité le produit de l'addition d'une seule alcoxyamine AA-SG1 sur le poly(oxyéthylène) monométhylé.

Le spectre de masse obtenu après ionisation MALDI de ce même échantillon est présenté Figure II.1.20 et l'ensemble des résultats qui y sont rattachés sont donnés en annexe (Annexe 1).

Le spectre de masse obtenu après ionisation MALDI ne présente qu'une seule enveloppe qui équivaut à un polymère ne correspondant pourtant pas à la macroalcoxyamine escomptée. En effet, la somme des masses des groupements terminaux ( $700 \text{ g.mol}^{-1}$ ) la plus proche de la valeur attendue ( $716 \text{ g.mol}^{-1}$ ) n'est obtenue que pour une erreur commise sur le



résultat théorique supérieure à 2 % ce qui est incompatible avec la précision des mesures par cette technique.

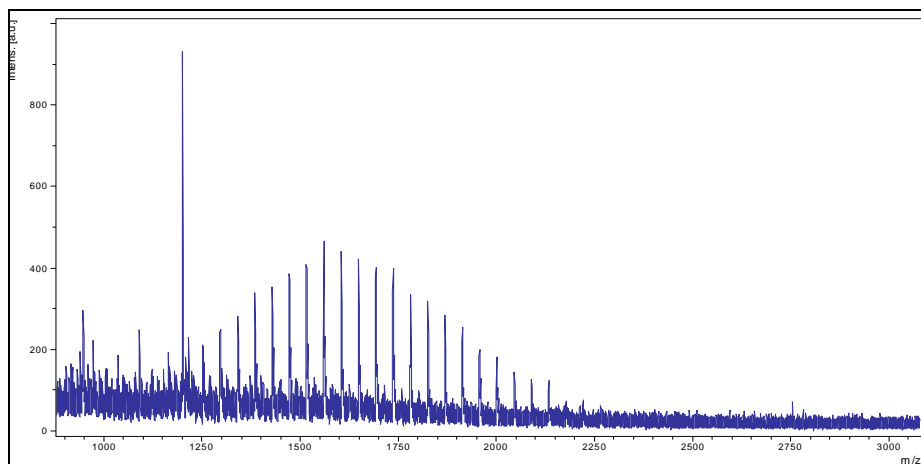


Figure II.1.20 : Spectre de masse (MALDI+) de l'échantillon SG1-POE<sub>1450</sub>-SG1.

L'ionisation électrospray est considérée comme une technique d'ionisation plus douce que l'ionisation MALDI, notamment dans le cas de polymères comportant des groupements terminaux fragiles. Le polymère observé sur le spectre MALDI pourrait alors être le produit de la dégradation de la macroalcoxyamine lors de l'ionisation, ce qui n'était pas le cas lors de l'ionisation électrospray.

L'échantillon SG1-POE<sub>3350</sub>-SG1 a lui aussi été analysé par spectrométrie de masse en utilisant les deux modes d'ionisation. Le spectre de masse obtenu après ionisation électrospray de cet échantillon est présenté Figure II.1.21 et l'ensemble des résultats donnés dans un tableau en annexe (Annexe 2).

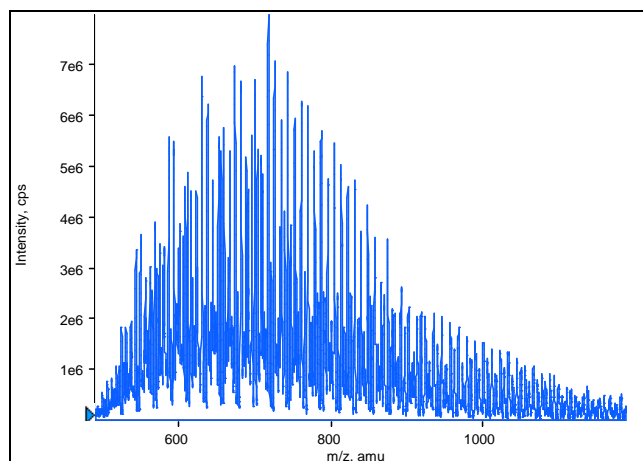


Figure II.1.21 : Spectre de masse (ESI+) de l'échantillon SG1-POE<sub>3350</sub>-SG1.

Un total de cinq enveloppes distinctes a été répertorié au sein de ce spectre de masse. Les trois enveloppes principales représentent les distributions du même polymère sous trois états de charge différents (+4, +5, +6) et les deux enveloppes secondaires correspondent aux distributions d'un second polymère sous deux états de charge (+4, +5). Comme pour le SG1-POE<sub>1450</sub>-SG1, le spectre met en évidence la présence de deux polymères distincts et le polymère, sous les trois états de charge différents, correspond à la macroalcoxyamine attendue. En suivant le même raisonnement que précédemment, il est possible d'évaluer la nature exacte du polymère secondaire et, une fois de plus, les résultats laissent supposer que ce produit est issu de l'addition d'une alcoxyamine AA-SG1 sur le poly(oxyéthylène) monométhylé.

Contrairement à la macroalcoxyamine SG1-POE<sub>1450</sub>-SG1 précédente, le spectre de masse obtenu après ionisation MALDI en mode positif du SG1-POE<sub>3350</sub>-SG1 (Figure II.1.22 et Annexe 2) indique également la présence de deux polymères distincts.

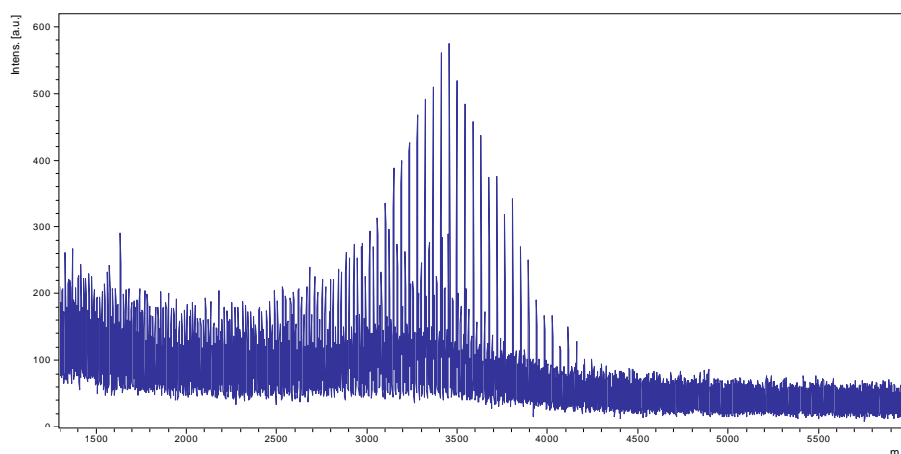


Figure II.1.22 : Spectre de masse (MALDI+) de l'échantillon SG1-POE<sub>3350</sub>-SG1.

En effet, deux enveloppes, correspondant à deux polymères, ont été répertoriées au sein de ce spectre. Dans ce cas, c'est la distribution secondaire qui correspondra à la macroalcoxyamine SG1-POE<sub>3350</sub>-SG1 dont la structure a été proposée, alors que, les signaux de la distribution principale pourront être attribués à la macroalcoxyamine monofonctionnelle CH<sub>3</sub>O-POE<sub>3350</sub>-SG1.

En conclusion, deux polymères ont cette fois été détectés dans les deux modes d'ionisation utilisés. Il est intéressant de noter que la macroalcoxyamine visée donne lieu aux signaux les plus abondants après ionisation électrospray alors que la distribution

prépondérante observée sur le spectre MALDI correspond au second polymère. Ce résultat illustre bien des rendements d'ionisation différents pour les deux macroalcoxyamines en fonction du mode d'ionisation utilisé. Par ailleurs, les résultats obtenus pour les paramètres de distribution sont sensiblement différents en fonction de la méthode d'ionisation.

La masse molaire du SG1-POE<sub>35000</sub>-SG1 étant trop élevée pour pouvoir être analysée en spectrométrie de masse, la dernière macroalcoxyamine caractérisée par cette technique est le SG1-POE<sub>10000</sub>-SG1. Dans un premier temps, le spectre de masse après ionisation électrospray de l'échantillon SG1-POE<sub>10000</sub>-SG1 a été réalisé mais l'enchevêtrement de trop nombreuses enveloppes dues à l'existence du polymère sous différents états de charge a rendu ce spectre de masse inexploitable. Par contre, le spectre de masse obtenu après ionisation MALDI, ne présentant qu'une seule distribution, est donné Figure II.1.23 et l'ensemble des résultats qui en découlent sont situés en annexe (Annexe 3).

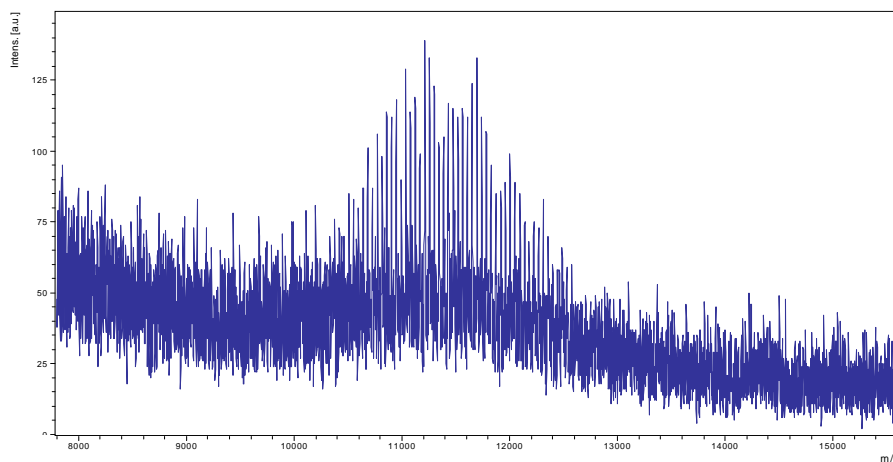


Figure II.1.23 : Spectre de masse (MALDI+) de l'échantillon SG1-POE<sub>10000</sub>-SG1.

De la même façon que pour les autres macroalcoxyamines, les valeurs déduites du calcul démontrent que les signaux observés sur le spectre MALDI sont la conséquence de la présence de la macroalcoxyamine visée. En effet, la somme des masses des groupements terminaux théoriques a pu être retrouvée et les paramètres de distribution sont égaux à  $M_n \sim 11283 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_w \sim 11310 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### III SYNTHÈSE DE COPOLYMERES A BLOCS PS-POE-PS

Une polymérisation radicalaire est dite contrôlée lorsque, la concentration en espèces actives reste constante au cours du temps, c'est-à-dire que la conversion logarithmique avec le

temps  $\ln [M_0] / [M] = f(t)$  est linéaire (*absence de terminaisons irréversibles*), la courbe du degré de polymérisation en fonction de la conversion  $\overline{DP}_n = f(\text{conversion})$  est linéaire (*absence de réaction de transfert irréversible*). La distribution des masses molaires de polymolécularité  $I_p$  est étroite et proche d'une distribution de Poisson (Figure II.1.24 et Équation II.1.1).

$$I_p \xrightarrow{n \rightarrow \infty} I + \frac{\overline{DP}_n}{(\overline{DP}_n + 1)^2} \cong I + \frac{1}{\overline{DP}_n} \quad \text{Équation II.1.1}$$

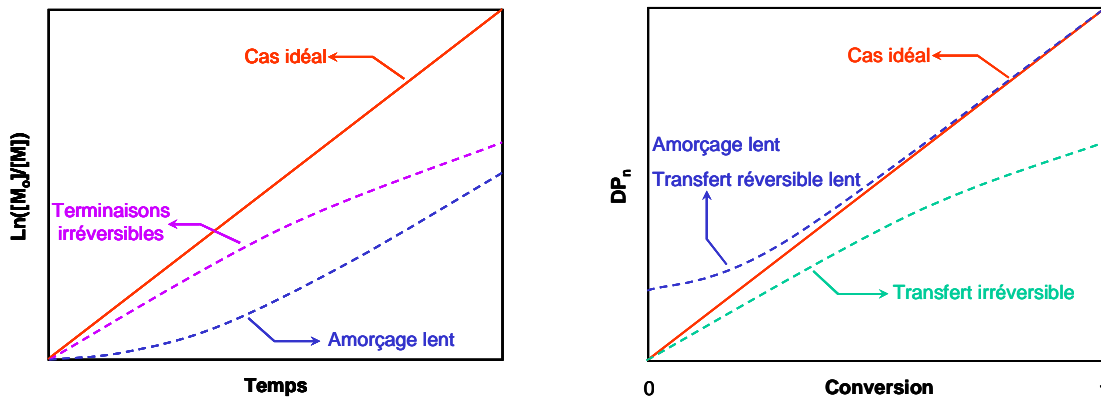


Figure II.1.24 : Evolution de la cinétique (à gauche) et du degré de polymérisation moyen en nombre (à droite) au cours d'une polymérisation radicalaire contrôlée dans le cas idéal (en rouge), lors d'un amorçage lent (en bleu) et pour des terminaisons et transferts irréversibles (respectivement en violet et vert).

Avant de nous engager dans la préparation d'une librairie de copolymères nous avons préalablement testé nos macrodialcoxyamines SG1-POE-SG1 en polymérisation radicalaire contrôlée du styrène en présence de solvant, puis en masse. Nous pourrions ainsi caractériser ce système de polymérisation et établir quelques comparaisons entre les deux méthodes de synthèse.

Avec ce travail, nous allons aussi étudier l'influence de la structure de cette nouvelle macrodialcoxyamine sur les caractéristiques macromoléculaires du polymère synthétisé. L'étude de cette synthèse est donc d'une importance primordiale pour envisager la préparation d'une librairie de copolymères triblocs. Ici, les copolymères triblocs PS-POE-PS ont été obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée du styrène sur la macro-

dialcoxyamine SG1-POE-SG1. Le schéma réactionnel de cette synthèse peut être résumé par la Figure II.1.25 :

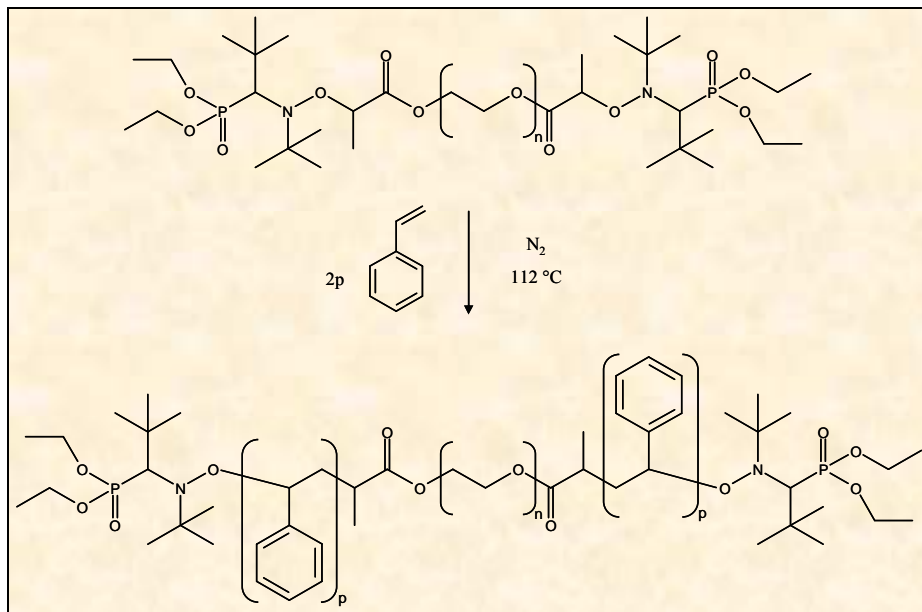


Figure II.1.25 : Schéma réactionnel de la synthèse des PS-POE-PS.

Le premier résultat obtenu pour cette polymérisation est d'ordre qualitatif et se caractérise par une augmentation continue de la viscosité du milieu réactionnel (en présence de dioxane ou non) au cours de la synthèse ce qui est le signe d'une augmentation du taux de conversion du monomère à des valeurs relativement élevées.

### III.1 MISE EN EVIDENCE DU CARACTERE CONTROLE DE LA POLYMERISATION DU STYRENE

Les critères expérimentaux que nous avons décidé de prendre en compte pour mettre en évidence le caractère contrôlé d'une polymérisation radicalaire sont les suivants :

- L'évolution de  $\ln \frac{1}{1 - \text{conversion}}$  en fonction du temps  $t$  doit être linéaire,
- L'évolution des masses molaires moyennes en nombre expérimentales  $\overline{M}_{n,exp}$  avec la conversion du monomère doit elle aussi être linéaire,
- Et l'indice de polymolécularité  $I_p$  doit être inférieur à 1,5.

Tout d'abord, la macroalcoxyamine difonctionnelle SG1-POE<sub>10000</sub>-SG1 a été testée en polymérisation radicalaire du styrène à 112 °C en présence de dioxane. Cette température a été choisie pour avoir un compromis entre une bonne vitesse de réaction et l'absence d'auto-amorçage thermique de la polymérisation du styrène. Les conditions expérimentales concernant cette synthèse sont réunies dans le Tableau II.1.3.

Exp.	m <sub>styrène</sub> (g)	m <sub>SG1-POE<sub>10000</sub>-SG1</sub> (g)	m <sub>dioxane</sub> (g)	Temps (h)	Conversion finale en styrène
PS <sub>4</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>4</sub>	1,69	1,50	5,01	3h50	0,937

Tableau II.1.3 : Conditions expérimentales et résultats de la polymérisation radicalaire contrôlée du styrène en présence de dioxane à 112 °C amorcée par le SG1-POE<sub>10000</sub>-SG1.

La Figure II.1.26 montre l'évolution de la conversion (rapport entre les intégrations en RMN-<sup>1</sup>H du styrène polymérisé et total) et de la conversion logarithmique en styrène lors de cette expérience. La conversion logarithmique est linéaire en fonction du temps ce qui indique une concentration en radicaux "propageants" constante tout au long de la polymérisation. Les réactions de terminaison irréversibles restent donc très négligeables. Le fait que la polymérisation présente une cinétique du premier ordre constitue de plus une preuve de l'efficacité d'amorçage de la macroalcoxyamine difonctionnelle.

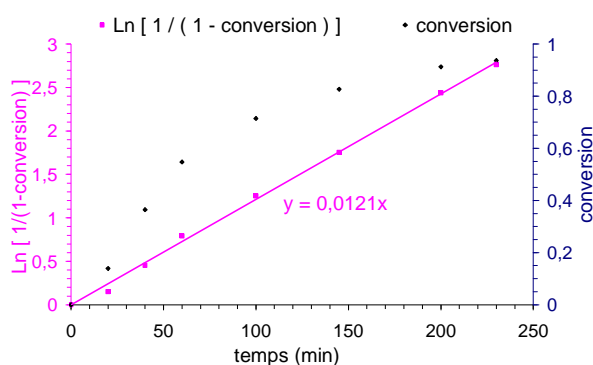


Figure II.1.26 : Evolution de la conversion (◆) et de la conversion logarithmique (■) en styrène en fonction du temps lors de la polymérisation radicalaire contrôlée en présence de dioxane à 112 °C amorcée par le SG1-POE<sub>10000</sub>-SG1.

Dans la Figure II.1.27, les masses molaires moyennes en nombre du PS, déterminées par RMN-<sup>1</sup>H à partir du rapport entre les intégrations des pics du POE et du PS, augmentent linéairement en fonction de la conversion en monomère pour suivre la droite théorique.

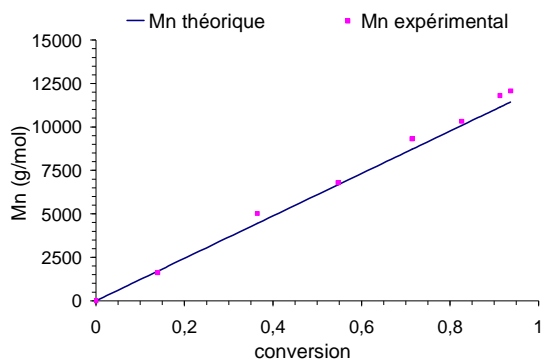


Figure II.1.27 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre théorique (-) et expérimentale (■) en fonction de la conversion en styrène lors de la polymérisation radicalaire contrôlée en présence de dioxane à 112 °C amorcée par le SG1-POE<sub>10000</sub>-SG1.

Malgré ces résultats, la détermination de la masse molaire par RMN-<sup>1</sup>H des blocs PS du copolymère “après précipitation” montre que cette valeur est en réalité égale à la moitié de la masse déterminée précédemment (Tableau II.1.4).

Exp.	$\overline{M}_{nPSthéo}$ (g/mol)	$\overline{M}_{nPSexp}$ (g/mol)
PS <sub>4</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>4</sub>	11431	6399

Tableau II.1.4 : Masse molaire par RMN-<sup>1</sup>H des blocs PS du copolymère théorique (d’après la conversion) et expérimentale (après purification).

Nous avons utilisé du dioxane sans purification ultérieure. Il est connu que les éthers contiennent toujours une petite quantité de peroxydes qui peuvent initier l’homopolymérisation du styrène. Dans ce cas, le SG1 libéré dans le milieu réactionnel peut assurer le contrôle de cette polymérisation. De plus, l’analyse en spectrométrie de masse des macro-amorceurs a montré la présence de la macroalcoxyamine monofonctionnelle CH<sub>3</sub>O-POE-SG1. On peut alors supposer que la déviation de la masse molaire observée pour les blocs PS est provoquée par la formation de l’homopoly(styrène) hPS initiée par des peroxydes issus du dioxane et du copolymère dibloc amorcé par la macroalcoxyamine monofonctionnelle. La masse molaire expérimentale du PS déterminée par RMN-<sup>1</sup>H “du milieu réactionnel” était donc en réalité la somme des masses molaires de l’homopoly(styrène) et des blocs PS des copolymères. Cette hypothèse sera par la suite confirmée grâce à une étude réalisée en chromatographie 2D.

Les macroalcoxyamines SG1-POE-SG1 (avec  $M_n = 10000$  et  $35000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour le POE) ont ensuite été utilisées en polymérisation radicalaire contrôlée du styrène en masse à  $112 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les conditions expérimentales et une partie des résultats sont rassemblées dans le Tableau II.1.5.

Exp.	$m_{\text{styrène}}$ (g)	$m_{\text{SG1-POE-SG1}}$ (g)	Temps (h)	Conversion	$\overline{M}_n^{PS, \text{théo}}$ (g/mol)	$\overline{M}_n^{PS, \text{exp}}$ (g/mol)
PS <sub>21</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>21</sub>	11.93	1.00	7	0.381	48666	42232
PS <sub>48</sub> -POE <sub>35</sub> -PS <sub>48</sub>	13.63	1.00	4	0.263	127917	97292

Tableau II.1.5 : Conditions expérimentales et résultats des polymérisations radicalaires contrôlées en masse du styrène à  $112 \text{ }^\circ\text{C}$  amorcées par le SG1-POE<sub>10000</sub>-SG1 et le SG1-POE<sub>35000</sub>-SG1.

Cette fois, une bonne adéquation est obtenue entre les masses molaires théoriques et expérimentales “après précipitation”. D’après la Figure II.1.28, les évolutions des conversions logarithmiques en styrène en fonction du temps sont linéaires quelle que soit la masse molaire de la macroalcoxyamine ce qui est le signe d’une concentration constante en radicaux “propageants”. Cependant, la vitesse de réaction diminue très nettement car la viscosité du milieu est plus élevée.

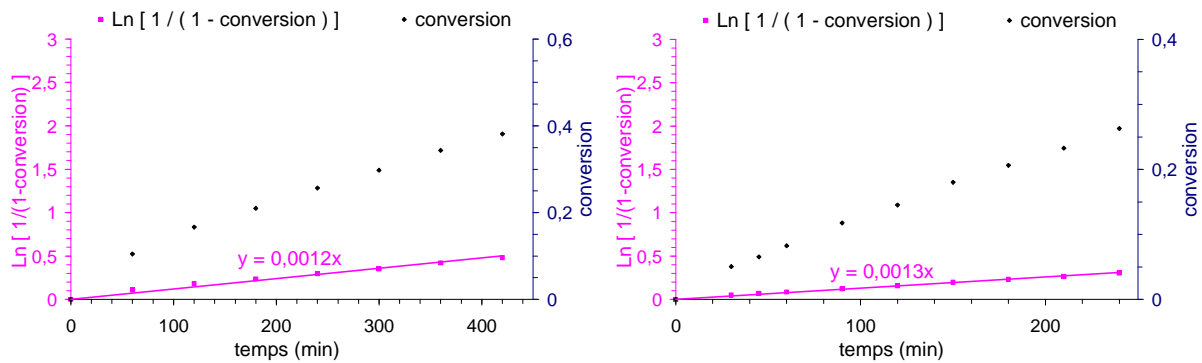


Figure II.1.28 : Evolution de la conversion et de la conversion logarithmique en styrène en fonction du temps lors de la polymérisation radicalaire contrôlée en masse à  $112 \text{ }^\circ\text{C}$  amorcée par le SG1-POE<sub>10000</sub>-SG1 (à gauche) ou par le SG1-POE<sub>35000</sub>-SG1 (à droite).

La Figure II.1.29 présente les évolutions des masses molaires du polystyrène au cours de ces deux expériences et on constate qu’elles augmentent linéairement en fonction de la



conversion en styrène. Néanmoins, il existe un léger décalage entre les masses molaires théoriques et expérimentales. Cette déviation peut être due à la présence déjà signalée des macroamorceurs monofonctionnels et à une faible quantité de réactions de transfert irréversibles. Les caractéristiques de contrôle de la polymérisation restent cependant tout à fait satisfaisantes.

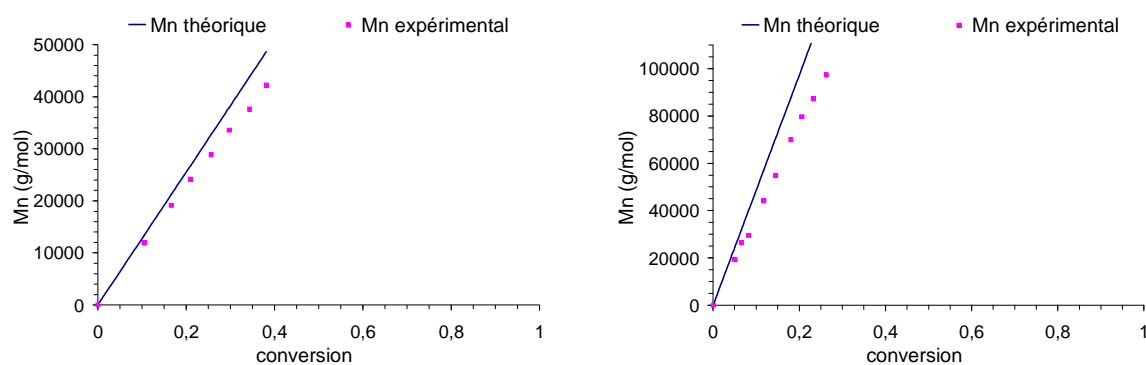


Figure II.1.29 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre théorique en fonction de la conversion en styrène lors de la polymérisation radicalaire contrôlée en masse à 112 °C amorcée par le SG1-POE<sub>10000</sub>-SG1 (à gauche) ou par le SG1-POE<sub>35000</sub>-SG1 (à droite).

La comparaison directe des résultats cinétiques obtenus en présence de solvant (dioxane) et en masse, montre que pour une même macroalcoxyamine (SG1-POE<sub>10000</sub>-SG1) la vitesse de polymérisation en masse est nettement plus faible qu'en présence de dioxane. Ce résultat peut être relatif à la combinaison de deux effets : la viscosité du mélange et la concentration en amorceur dans le milieu réactionnel. Lorsque la polymérisation est effectuée en masse, la solubilisation de la macrodialcoxyamine est réalisée à l'aide du styrène. Le styrène est de ce fait le solvant du système. La concentration en styrène dans le milieu est donc plus élevée en masse qu'en présence de dioxane. La viscosité du milieu réactionnel sera donc plus élevée en masse qu'en présence de dioxane ce qui aura pour effet de freiner la vitesse de polymérisation. De plus, la fraction molaire de fonction alcoxyamine par rapport au styrène sera plus faible. Or, d'après les équations régissant "l'effet radical persistant" (Annexe 4), la vitesse de polymérisation est fonction de la concentration en amorceur. Ce phénomène donne donc une raison supplémentaire d'expliquer une vitesse de polymérisation moins élevée en masse.

En conclusion, cette nouvelle macroalcoxyamine difonctionnelle SG1-POE-SG1 a permis de contrôler efficacement la polymérisation du styrène en masse. Comme nous le

verrons par la suite, les indices de polymolécularité obtenus sont faibles pour ce type d'amorceur dit "amorceur polymère difonctionnel". D'après l'ensemble des résultats précédents, on peut dire que ces nouvelles macrodialcoxyamines présentent toutes les caractéristiques requises pour espérer nous diriger avec succès vers la polymérisation radicalaire de copolymères triblocs avec des longueurs de blocs contrôlées.

### III.2 VERIFICATION DE LA PURETE DES POLYMERES TRIBLOCS PS-POE-PS

Comme nous l'avons dit précédemment, lorsque la polymérisation est effectuée dans le dioxane, l'homopolymérisation du styrène amorcée par la présence de peroxydes résiduels dans le dioxane, peut s'ajouter à la réaction amorcée par le SG1-POE-SG1. On peut donc supposer que dans ce cas le produit de la réaction est un mélange complexe constitué du copolymère tribloc PS-POE-PS et de l'homopolymère PS. Nous avons donc décidé de réaliser des mesures de chromatographie 2D, couplant la chromatographie liquide aux conditions critiques LC-CC avec la chromatographie d'exclusion stérique SEC (expériences réalisées au CROPS, Marseille). Cette technique permet d'accéder à une carte en deux dimensions pour laquelle un axe correspond à la composition chimique et l'autre au volume hydrodynamique.

Pour mémoire, la chromatographie liquide aux conditions critiques LC-CC est un mode chromatographique permettant de séparer les espèces présentes dans l'échantillon uniquement en fonction de leur composition chimique. En effet, le comportement chromatographique des macromolécules en contact avec une paroi poreuse adsorbante peut être défini grâce au paramètre d'interaction  $\epsilon$  (Figure II.1.30), qui décrit l'affinité des unités monomères vis à vis de l'adsorbant (la surface de la colonne).

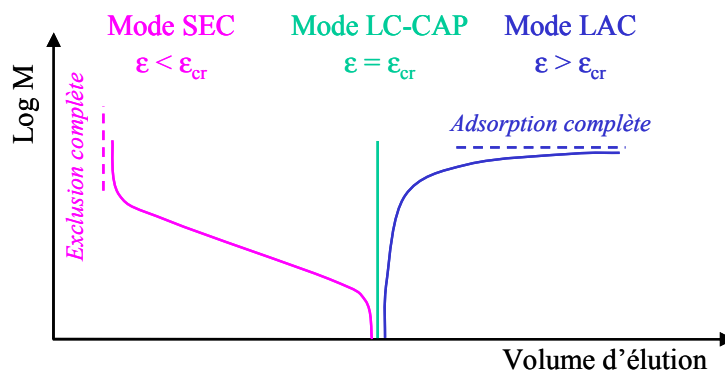


Figure II.1.30 : Les différents modes en chromatographie liquide.

Lorsque  $\varepsilon$  est inférieur à  $\varepsilon_{cr}$  (peu ou pas d'interactions avec la surface adsorbante), la séparation des macromolécules est gouvernée par les effets d'exclusion stérique : c'est le mode SEC (Size Exclusion Chromatography). Lorsque  $\varepsilon$  est supérieur à  $\varepsilon_{cr}$  (interactions avec la surface adsorbante proportionnelle au nombre d'unité monomère), ce sont les effets enthalpiques qui gouvernent la séparation des macromolécules : c'est le mode LAC (Liquid Adsorption Chromatography). La chromatographie liquide au point critique d'adsorption LC-CAP est un mode chromatographique intermédiaire entre la chromatographie d'exclusion stérique et la chromatographie liquide d'adsorption. Dans ce cas  $\varepsilon = \varepsilon_{cr}$ , c'est-à-dire que les interactions entropiques et les interactions enthalpiques se compensent exactement. Ce sera les différences chimiques entre les macromolécules qui modifieront l'affinité du polymère pour la surface de la colonne. La séparation des espèces se fait donc uniquement selon leurs différences de composition chimique, indépendamment de leurs masses molaires.

Notre but était de déterminer la proportion d'homopoly(styrène) et contrôler la pureté des copolymères à blocs, c'est-à-dire de détecter de petites quantités de sous produits issus de la polymérisation, dans trois cas extrêmes. Les mesures de chromatographie bidimensionnelle ont donc été réalisées sur le produit brut issu de la réaction dans le dioxane à 120°C, du copolymère à blocs issu de la synthèse en milieu dioxane à 112°C après purification par précipitation et le mélange réactionnel de la polymérisation en masse à 112°C. Les conditions expérimentales de ces trois polymérisations sont rassemblées dans le Tableau II.1.6.

Exp.	$m_{\text{styrène}}$ (g)	$m_{SG1-POE_{10000}-SG1}$ (g)	$m_{\text{dioxane}}$ (g)	Temps (min)	Température (°C)
PS <sub>8</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>8</sub>	3,81	0,75	3,00	120	120
PS <sub>10</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>10</sub>	1,65	1,00	5,17	1440	112
PS <sub>26</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>26</sub>	5,02	0,75	-	930	112

Tableau II.1.6 : Conditions expérimentales des trois polymérisations radicalaires contrôlées du styrène amorcée par le SG1-POE<sub>10000</sub>-SG1.

La Figure II.1.31 présente les résultats de la chromatographie 2D du produit brut issu de la réaction dans le dioxane à 120°C. La forme de la tache indique la présence de deux fractions de composition chimique et masse molaire différentes. Les taches 1 et 2 correspondent respectivement à l'homopoly(styrène) hPS et au copolymère à blocs PS-POE-PS. La quantité relative des deux espèces est obtenue à partir des intensités respectives de

chacun des pics correspondant aux deux fractions. Comme nous pouvions le supposer, l'échantillon prélevé avant l'étape de purification a une concentration élevée en hPS (55,6 % en masse). De plus, les masses molaires en nombre ainsi que l'indice de polymolécularité du PS dans le copolymère tribloc et l'hPS sont quasiment identiques. Enfin, l'absence de tache pour les volumes d'éluion élevés en SEC met en évidence qu'il n'y a aucune trace de macroalcoxyamine n'ayant pas réagi.

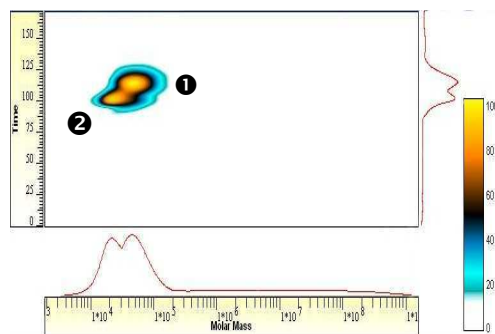


Figure II.1.31 : Chromatogramme 2D du produit brut issu de la réaction dans le dioxane à 120°C.

Pour l'échantillon analysé après purification par précipitation du copolymère à blocs issu de la synthèse en milieu dioxane à 112°C (Figure II.1.32), la quantité d'homopolymère hPS a très fortement diminué (7,9 % en masse). La fraction très largement majoritaire est cette fois attribuée aux copolymères à blocs. Le signal correspondant aux copolymères à blocs présente une distribution de masse molaire étroite et une certaine distribution de la composition chimique. D'après l'ensemble des résultats précédents, la petite proportion du troisième produit qui apparaît, pourrait correspondre au copolymère dibloc issu de la macroalcoxyamine monofonctionnelle.

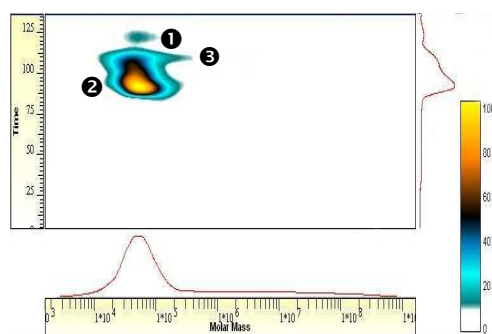


Figure II.1.32 : Chromatogramme 2D du copolymère à blocs issu de la synthèse en milieu dioxane à 112°C après purification par précipitation.

On peut donc dire que comme le laissait supposer les résultats du suivi cinétique par RMN-<sup>1</sup>H de la polymérisation en présence de solvant, la chromatographie 2D montre qu'une partie du styrène est consommée pour former l'hPS. La longueur des blocs PS de part et d'autre du POE sera donc toujours égale à la moitié de la masse molaire visée. Pour autant, cette voie de synthèse reste rapide et permet de préparer des copolymères triblocs présentant une faible polymolécularité et une bonne pureté après purification. Cette méthode est donc tout à fait intéressante dans le cadre de notre étude.

En réalisant la synthèse en masse à 112 °C, il est possible de limiter la formation du hPS. En effet, après un temps de réaction de 930 minutes, pour lequel le taux de conversion du styrène est estimé à 80 % par RMN-<sup>1</sup>H, les résultats de chromatographie 2D du mélange réactionnel avant l'étape de purification (Figure II.1.33) indiquent clairement une forte réduction de la quantité de hPS formé (14,4 % en masse). Enfin l'autre fraction peut être attribuée sans ambiguïté au copolymère à blocs PS-POE-PS de masse molaire moyenne estimée à 44100 g.mol<sup>-1</sup>.

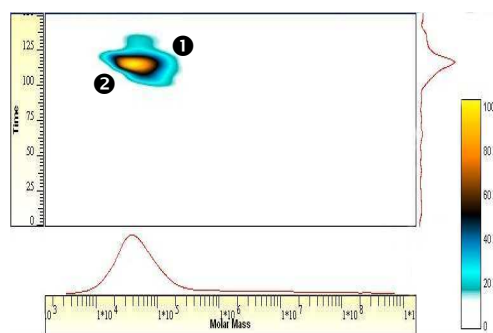


Figure II.1.33 : Chromatogramme 2D du mélange réactionnel lors d'une polymérisation en masse à 112°C.

La polymérisation radicalaire du styrène en masse est donc une méthode bien contrôlée permettant l'accès à des produits de haute pureté. Néanmoins, elle a pour principal inconvénient de nécessiter de grande quantité de styrène. Toutefois, il est possible de contourner ce problème en choisissant les conditions expérimentales appropriées et en figeant simplement le milieu réactionnel par abaissement de la température lorsqu'un certain état d'avancement de la polymérisation est atteint.

III.3 BIBLIOTHEQUE DES DIFFERENTS COPOLYMERES TRIBLOCS PS-POE-PS SYNTHETISES

Une bibliothèque de copolymères triblocs PS-POE-PS a été constituée en utilisant les deux voies de synthèse. Les masses molaires des blocs POE et PS ont été choisies de façon à balayer l'ensemble d'un diagramme de phase  $\chi \times N = f(\Phi)$ , où  $\chi$  est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins,  $N$  est le degré de polymérisation et  $\Phi$  est la fraction volumique d'un des blocs (Tableau II.1.7).

Pour cela, deux types de variations ont été envisagées, la première garde constante la fraction volumique de chaque bloc au sein du copolymère et modifie la taille du bloc central POE, la seconde maintient la longueur du bloc POE fixe et introduit des longueurs variables pour les blocs PS.

$\Phi_{PS}$ (%)	$M_{n_{POE}}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_{n_{PS}}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_{n_{PS-POE-PS}}$ (g.mol <sup>-1</sup> )
75	1450	2044	5538
75	3350	4722	12794
40	10000	3132	16264
55	10000	5743	21486
75	10000	14095	38190
90	10000	42286	94572
75	35000	49334	133668

Tableau II.1.7 : Valeurs visées pour  $\Phi_{PS}$  et masses molaires du bloc POE, du bloc PS et du copolymère correspondantes.

Chaque copolymère a par la suite été caractérisé par différentes techniques comme la RMN-<sup>1</sup>H, la chromatographie d'exclusion stérique (SEC pour *Size Exclusion Chromatography*) avec détection UV / RI (pour *UltraViolet / Refractive Index*) ou détection MALLS / RI (pour *Multi Angular Laser Light Scattering / Refractive Index*) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*).

La RMN-<sup>1</sup>H nous a permis de déterminer la proportion relative de chacun des blocs et ainsi d'accéder à la mesure des masses molaires en nombre de chaque bloc du copolymère. En

effet, les spectres RMN-<sup>1</sup>H de cette série de copolymère présentent chacun un ensemble de trois massifs. Le massif situé entre 6,2 et 7,2 ppm correspond au CH du phényl du bloc PS, le pic très intense vers 3,6 ppm aux CH<sub>2</sub> du POE et l'ensemble de multiplets à 0,7 - 2,4 ppm aux CH et CH<sub>2</sub> aliphatiques du PS. Connaissant la masse molaire du POE central, la longueur des blocs PS a pu être estimée. A partir de ces résultats, la fraction volumique  $\Phi_{PS}$  (avec  $\rho_{POE} = 1,1210$  et  $\rho_{PS} = 1,0534$  g/cm<sup>3</sup> à 20 °C) du bloc PS vis à vis du bloc POE, a pu être évaluée et ces résultats sont résumés dans le Tableau II.1.8.

Produit	$M_n^{POE}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_n^{PS}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_n^{PS-POE-PS}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\Phi_{PS}$ (%)
PS <sub>1,6</sub> -POE <sub>1,4</sub> -PS <sub>1,6</sub>	1450	1584	4618	69.9
PS <sub>5,3</sub> -POE <sub>3,3</sub> -PS <sub>5,3</sub>	3350	5358	14066	77.3
PS <sub>4</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>4</sub>	10000	3402	16804	42.0
PS <sub>6</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>6</sub>	10000	5628	21256	54.5
PS <sub>10</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>10</sub>	10000	9755	29510	67.5
PS <sub>32</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>32</sub>	10000	31903	73806	87.2
PS <sub>59</sub> -POE <sub>35</sub> -PS <sub>59</sub>	35000	59067	153134	78.2

Tableau II.1.8 : Valeurs des masses molaires des blocs PS et du copolymère déterminées par RMN-<sup>1</sup>H

La chromatographie d'exclusion stérique a ensuite permis d'accéder à la détermination des masses molaires des polymères et à leur distribution. Cependant, l'information obtenue dépend de la méthode de détection.

La méthode la plus simple consiste à utiliser une détection de concentration de type UV / RI. On obtient ainsi un profil de concentration des espèces éluées en fonction de leur volume d'élution c'est-à-dire de leur taille en solution. Le sommet du pic correspond à la masse molaire moyenne chromatographique ( $M_c$ ) qui se situe entre les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et en masse ( $M_w$ ). Par une calibration avec des standards de masses molaires connues, on peut alors calculer les masses moléculaires et l'indice de polymolécularité ( $I_p$ ) du produit analysé.

Par contre, si on couple un réfractomètre à un détecteur de diffusion de lumière, on accède sans calibration à la masse molaire vraie en chaque point du chromatogramme. Cette méthode permet donc de déterminer directement  $M_n$ ,  $M_w$  et  $I_p$ .

Nous avons utilisé ces deux méthodes d'analyse (Tableau II.1.9) et quel que soit le détecteur utilisé, les chromatogrammes révèlent tous un seul pic très étroit. Les indices de polymolécularité obtenus pour une détection UV / RI sont inférieurs à 1,4 mais ces valeurs sont à prendre en compte avec précaution car la calibration relative utilisée dans ce cas les rend moins fiables, néanmoins, elles donnent une bonne information sur le contrôle de la polymérisation.

Produit	$M_n^{PS-POE-PS}$	$I_p$	$dn/dc$	$M_n^{PS-POE-PS}$	$I_p$
	UV / RI (g.mol <sup>-1</sup> )	UV / RI	(mL/g)	MALLS / RI (g.mol <sup>-1</sup> )	MALLS / RI
PS <sub>1.6</sub> -POE <sub>1.4</sub> -PS <sub>1.6</sub>	7400	1.15	0.307	3100	1.04
PS <sub>5.3</sub> -POE <sub>3.3</sub> -PS <sub>5.3</sub>	14100	1.33	0.319	9100	1.16
PS <sub>4</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>4</sub>	15800	1.31	0.131	19000	1.09
PS <sub>6</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>6</sub>	21900	1.36	0.161	26000	1.11
PS <sub>10</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>10</sub>	37500	1.21	0.188	35600	1.08
PS <sub>32</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>32</sub>	52500	1.27	0.227	53000	1.19
PS <sub>59</sub> -POE <sub>35</sub> -PS <sub>59</sub>	-	-		138700	1.15

Tableau II.1.9 : Résultats de SEC avec détection UV/RI et DDL/RI des échantillons PS-POE-PS.

La première méthode de caractérisation que nous avons appliquée à nos copolymères est celle qui possède une détection UV / RI. Comme nous l'avons sous entendu précédemment, cette technique ne nous donne accès au  $M_n$  qu'en équivalent PS. Les blocs PS et POE de nos copolymères possédant des coefficients de Mark-Houwink ( $K, a$ ) différents, la valeur exacte des  $M_n$  ne peut pas être extraite de la calibration utilisée. Toutefois, cette méthode donne une information fiable sur les masses molaires relatives entre nos copolymères.

Nous avons ensuite déterminé les valeurs exactes des  $M$  et  $I_p$  grâce à la chromatographie d'exclusion stérique avec une détection MALLS / RI. On remarque alors que les résultats sur les valeurs des  $M_n$  calculées par les deux méthodes sont en bon accord entre elles et avec la masse molaire attendue pour le bloc PS. On peut donc assurer que les valeurs des  $M_n$  trouvées par la méthode avec détection UV / RI pour ce type de copolymère restent relativement correctes par rapport à l'erreur commise lors de la calibration.



Enfin, aucun autre pic que celui du copolymère tribloc ne peut être distingué que ce soit en détection UV / RI ou MALLS / RI. Le pourcentage d'homopoly(styrène), présent dans le produit purifié, est donc si faible que ce dernier se retrouve écranté par le copolymère, ce qui n'aurait pas été le cas, si les espèces avaient été présentes à des concentrations du même ordre de grandeur.

De plus, si une partie des macroalcoxyamines n'avait pas réagi, celles-ci pourraient être facilement repérées en chromatographie d'exclusion stérique. En effet, en détection UV / RI ces petites espèces polymère, n'ayant pas d'absorption UV, seraient uniquement détectées par le réfractomètre pour des volumes d'élution élevés. Nous pouvons donc conclure cette description des résultats de caractérisation, en affirmant que la totalité de la macroalcoxyamine a réagi lors de la synthèse.

Par la suite, nous avons confronté les résultats obtenus en RMN-<sup>1</sup>H aux résultats issus de la SEC. En premier lieu, il ressort de cette comparaison, que pour des masses molaires faibles (inférieures à 15000 g.mol<sup>-1</sup>) des écarts non négligeables apparaissent entre les valeurs. Néanmoins au delà de cette limite, les valeurs obtenues par ces trois techniques sont en accord assez satisfaisant.

Les valeurs en chromatographie d'exclusion stérique avec détection UV / RI auront plutôt tendance à se rapprocher des résultats trouvés en détection MALLS / RI lorsque la longueurs de la chaîne augmente. En parallèle de cela, l'écart entre les valeurs obtenues par les techniques chromatographiques et la résonance magnétique nucléaire tend à s'élargir lorsque la masse molaire du produit croît. Ce phénomène est bien évidemment à mettre en relation avec le fait que la RMN-<sup>1</sup>H est une technique mieux adaptée à la caractérisation de molécules de petites dimensions.

Enfin, quel que soit le copolymère tribloc PS-POE-PS étudié, son comportement thermique est globalement le même. Pour illustrer ce propos, nous avons représenté en Figure II.1.34 le résultat du deuxième cycle de l'analyse DSC modulée de l'échantillon PS<sub>59</sub>-POE<sub>35</sub>-PS<sub>59</sub>.

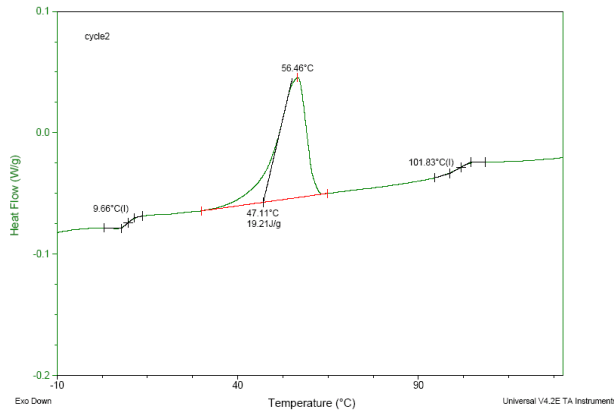


Figure II.1.34 : Deuxième cycle de l'analyse DSC modulée de l'échantillon PS<sub>59</sub>-POE<sub>35</sub>-PS<sub>59</sub>.

Les analyses en DSC présentent toutes deux températures de transition vitreuse distinctes, ce qui indique clairement l'immiscibilité des polymères correspondants. Les valeurs des températures de transition vitreuse de l'homopoly(oxyéthylène) hPOE et de l'homopoly(styrène) hPS se situent respectivement vers -40 °C et 100 °C. Or, la seconde transition vitreuse de nos analyses se situe systématiquement aux alentours de cette dernière valeur, il est donc évident qu'elle correspond aux deux blocs PS terminaux de nos copolymères. Par contre, la première transition vitreuse des copolymères triblocs détectée par la DSC est toujours observée vers 10 °C, ce qui est relativement éloigné de la valeur attendue pour un POE. La structure des triblocs est telle que le bloc POE se situe au centre du copolymère et son environnement s'en retrouve ainsi fortement modifié. Il n'est donc pas surprenant d'observer une modification d'une de ses propriétés physicochimiques telle que la température de transition vitreuse. La première transition vitreuse de nos copolymères peut ainsi être attribuée au bloc central POE. En suivant le même raisonnement, l'important flux de chaleur observé entre ces deux transitions vitreuses est attribué à la fusion du bloc POE.

L'ensemble des résultats a été résumé dans le Tableau II.1.10. Dans quatre cas nous avons pu constater qu'un phénomène très intéressant se produisait sur le pic de fusion du bloc POE entre la première et la seconde chauffe de la DSC. En effet, pour quatre copolymères, il est possible d'observer un dédoublement du pic de fusion et le flux de chaleur, associé au pic avec la température de fusion la plus basse, augmente au cours du deuxième cycle thermique.

Produit	T <sub>g</sub> <sub>POE</sub> (°C)	T <sub>f</sub> <sub>POE 1ère chauffe</sub> (°C)	T <sub>f</sub> <sub>POE 2ème chauffe</sub> (°C)	T <sub>g</sub> <sub>PS</sub> (°C)
PS <sub>1.6</sub> -POE <sub>1.4</sub> -PS <sub>1.6</sub>	11	30	30	69
PS <sub>5.3</sub> -POE <sub>3.3</sub> -PS <sub>5.3</sub>	12	59	59	-
PS <sub>4</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>4</sub>	9	<b>52 / 55</b>	52	95
PS <sub>6</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>6</sub>	17	<b>49 / 61</b>	49	96
PS <sub>10</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>10</sub>	8	60	<b>47 / 59</b>	92
PS <sub>32</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>32</sub>	7	<b>34 / 61</b>	39	91
PS <sub>59</sub> -POE <sub>35</sub> -PS <sub>59</sub>	10	53	56	102

Tableau II.1.10 : Résultats de DSC modulée des échantillons PS-POE-PS.

Comme nous savons qu'il est possible d'induire une auto-organisation dans les copolymères à blocs en leur faisant subir un recuit, il est raisonnable de penser que le phénomène observé en DSC correspond à l'organisation des copolymères triblocs. Le déplacement de la température de fusion, vers une température légèrement inférieure, correspondrait à une transition désordre-ordre. Cette hypothèse, qui consiste à considérer que la température de fusion la plus basse des deux correspondrait à celle du copolymère organisé sera par la suite confirmée lors de l'étude par DSC des films copolymères auto-organisés (voir chapitre 2 page 133).

## CONCLUSION

Pour finir, les résultats de caractérisation des polymères présentés dans ce chapitre montrent que la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes est une méthode de choix pour obtenir des copolymères triblocs PS-POE-PS. Nous avons ici associé au styrène un autre polymère, le POE, qui ne peut pas être obtenu par polymérisation radicalaire, pour former des copolymères triblocs. En effet, le styrène a été polymérisé de part et d'autre d'un POE de façon à obtenir des copolymères de nature et d'architecture innovantes. Nous avons de plus démontré que cette polymérisation du styrène pouvait être réalisée de manière contrôlée à partir de macrodialcoxyamines SG1-POE-SG1. Ainsi, des cinétiques de premier ordre par rapport au styrène ont été obtenues. Outre le bon comportement cinétique, les masses molaires expérimentales augmentent linéairement avec la conversion et les indices  $I_p$  sont faibles. Grâce aux deux méthodes mises en oeuvre nous avons préparé des copolymères à blocs PS-POE-PS de taille contrôlée et de pureté élevée.

# Chapitre 2 :

## Membranes Composites

### Nanostructurées

INTRODUCTION.....	103
<b>I ETUDE PRELIMINAIRE.....</b>	<b>104</b>
I.1 TEMPERATURES CARACTERISTIQUES.....	104
I.2 TECHNIQUE DE DEPOT.....	106
I.3 CHOIX DU SOLVANT.....	108
I.4 ELLIPSOMETRIE.....	109
I.4.1 Vérification de la qualité de contrôle sur l'épaisseur.....	109
I.4.2 Détermination systématique des épaisseurs.....	112
I.5 ANGLE DE CONTACT.....	113
<b>II MORPHOLOGIE DES COPOLYMERES PS-POE-PS.....</b>	<b>114</b>
II.1 EFFET DE LA COMPOSITION SUR LA MORPHOLOGIE DES FILMS FINS.....	115
II.1.1 Evaluation théorique du copolymère à blocs PS-POE-PS.....	115
II.1.2 Différentes organisations obtenues avec des PS-POE-PS en film fin.....	117
II.1.3 Contrôle sur la taille des cylindres.....	121
II.1.4 Distorsion de la structure cylindrique.....	123
II.2 EFFET DE LA VITESSE D'EVAPORATION.....	124
II.3 EFFET DE LA CONCENTRATION.....	128
<b>III MEMBRANES COMPOSITES.....</b>	<b>130</b>
III.1 MISE EN PLACE D'UN PROTOCOLE DE DEGRADATION.....	130
III.1.1 Essais préliminaires.....	130
III.1.2 Cinétique de la dégradation du POE par HI.....	135
III.2 DEPOT SUR MEMBRANE D'ULTRAFILTRATION.....	135
III.2.1 Optimisation sur le choix du support.....	135
III.2.2 Effet de l'hydrophobie de surface.....	138
III.2.3 Effet de la topographie de surface.....	138
III.2.4 Perméabilité et seuil de coupure.....	139
CONCLUSION.....	143



### INTRODUCTION

Les objets ou substances d'intérêt biologique ont une taille qui peut varier entre moins d'un nanomètre et quelques micromètres. Les membranes mésoporeuses, dont la taille des pores peut varier jusqu'à plusieurs dizaines de nanomètres, constituent une solution intéressante pour la séparation de ce type de molécules, c'est à dire principalement les acides aminés, les peptides ou encore les protéines.

La plupart des milieux poreux utilisés dans les applications de filtration, séparation, purification sont le plus généralement désordonnés. Les procédés de fabrication des membranes, comme les procédés sol-gel et la précipitation contrôlée des polymères, conduisent souvent à des variations assez grandes de la forme, de la taille, de la direction et de la topologie des pores au sein du milieu. Ces membranes sont intéressantes en terme de débit et pour des raisons de coût mais en général limitées pour les études séparatives fines.

Le but de ce chapitre est de préparer des membranes poreuses à géométrie parfaitement définie, dont l'intérêt est d'une part, de fixer la taille des pores et d'autre part, d'espérer augmenter la densité de pores par rapport à un système à organisation de type plutôt aléatoire. Pour cela nous avons décidé d'utiliser la propriété des copolymères à blocs capables d'effectuer une microséparation de phase dans différentes morphologies à l'échelle mésoscopique. Dans ce contexte, les caractéristiques intrinsèques à chaque copolymère préparé au chapitre précédent seront dans un premier temps étudiées.

Les applications membranaires requièrent l'élaboration de films homogènes et continus. Nous aborderons donc par la suite les divers résultats de l'élaboration des couches minces nanostructurées de copolymère PS-POE-PS et leurs caractéristiques dans chacun des cas seront décrites.

La réalisation de membranes polymères à partir de ces couches auto-organisées sera ensuite décrite. Cette réalisation implique en premier la création d'une porosité comme cela a déjà été annoncé. A cette fin un protocole de dégradation chimique sélective d'un des blocs du copolymère, n'altérant pas la morphologie du matériau, sera d'abord optimisé. La mise en forme des membranes composites envisagées sera ensuite présentée. L'utilisation de ces membranes comme filtre d'une solution nécessite la caractérisation des écoulements liquides à travers celles-ci. Ainsi, après la présentation des étapes de préparation des membranes poreuses auto-organisées, nous nous attacherons à étudier leur perméabilité à l'eau pure et leur sélectivité par la détermination du seuil de coupure de ces membranes.

## I ETUDE PRELIMINAIRE

### I.1 TEMPERATURES CARACTERISTIQUES

Dans un premier temps, notre objectif a été d'étudier la morphologie de la bibliothèque de copolymères PS-POE-PS préparée au chapitre précédent. Or, ces copolymères à blocs sont du type amorphe-cristallin-amorphe. Trois phénomènes physiques, la séparation de microphases, la cristallisation des blocs POE et la vitrification des blocs PS, entrent donc en compétition les uns avec les autres pour conduire à la morphologie finale du système. Chacun de ces évènements est associé à une température caractéristique, respectivement, la température de transition ordre-désordre  $T_{ODT}$ , la température de cristallisation  $T_c$  et la température de transition vitreuse  $T_g$ . En fonction de la position relative de ces trois températures (*ZHU99*), des cristallisations confinées ou non ont été observées.

Lorsque  $T_g \ll T_c$  et  $T_{ODT}$ , les copolymères à blocs cristallins-amorphes présentent une cristallisation non confinée. Ce processus prend le dessus sur la morphologie de phase pour former une morphologie lamellaire alternant plans amorphes et cristallins. En effet, dans ce cas la cristallisation correspond à une situation d'une interaction moléculaire plus forte que le processus de séparation de microphases. Si  $T_g \ll T_{ODT} < T_c$ , cette cristallisation non confinée débutera dans une phase désordonnée (*YAN95, RYA95, NOJ92*) alors que si  $T_g \ll T_c < T_{ODT}$  ce sera à partir d'une phase ordonnée (*RAN95, RYA97, HAM98\**, *MAI97*).

Par contre, si  $T_g > T_c$  la cristallisation est totalement confinée. Cette fois, la morphologie de phase exerce de très fortes restrictions spatiales sur les blocs cristallisables. En fonction de la position de la  $T_{ODT}$ , cette cristallisation confinée sera observée, soit dans des phases ordonnées, soit désordonnées. Deux cas ont été identifiés. Lorsque  $T_g > T_c$  et  $T_{ODT}$ , la cristallisation est confinée dans une phase désordonnée (*ZHU99*). Mais si  $T_{ODT} > T_g > T_c$ , la vitrification rapide des phases amorphes confine la cristallisation à l'intérieur de la phase ordonnée (*COH94, HAM96, HAM96\**, *KHA95\**, *ZHA96, WEI99*).

Il faut noter que dans certains cas, comme pour les copolymères à blocs à forte ségrégation où  $T_g \sim < T_c \ll T_{ODT}$ , bien que la température de transition vitreuse soit moins élevée que la température de cristallisation, une cristallisation partiellement confinée a lieu (*QUI98*). La mobilité des copolymères à blocs dans les cas de forte ségrégation est réduite et

la vitesse de cristallisation est relativement élevée. Par conséquent, lorsque la cristallisation se produit, seul un réarrangement local des segments a pu avoir lieu.

Au chapitre précédent nous avons mis en évidence que pour nos copolymères à blocs, synthétisés au cours de ces travaux, la température de transition vitreuse du PS est supérieure au point de fusion du POE. Par conséquent, la cristallisation du POE, présent au centre de ces copolymères, sera confinée.

De plus, lors de leur travaux sur un copolymère dibloc PS-POE, Zhu et ses collaborateurs (ZHU01) ont estimé que le paramètre d'interaction moyen du système ( $\chi_{OE/St}$ ) est égal à :

$$\chi_{OE/St} = -7.05 \times 10^{-3} + \frac{21.3}{T} \quad (T \text{ en } ^\circ K) \quad \text{Équation II.2.1}$$

Dans cette étude, la valeur de  $(\chi \times N)_{ODT}$  calculée d'après cette équation est évaluée à 11,1, ce qui est légèrement supérieur à la valeur prédite par la théorie (10,5). Même si dans notre cas le copolymère est un tribloc, nous avons utilisé les résultats du dibloc PS-POE afin d'évaluer en première approximation la  $T_{ODT}$  des PS-POE-PS élaborés au cours de notre étude (Tableau II.2.1). Pour cela nous avons préalablement calculé le degré de polymérisation  $N$  à 20°C à partir de la formule suivante :

$$N_{20^\circ C} = \frac{2(\rho_S \cdot M_{POE} + \rho_{OE} \cdot M_{PS})}{\rho_{OE} \cdot M_S + \rho_S \cdot M_{OE}} \quad \text{Équation II.2.2}$$

avec :  $\rho_S = 1,0534 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $\rho_{OE} = 1,1210 \text{ g.cm}^{-3}$  à 20 °C (ZHU01).

Matériau	$\Phi_{PS}$	$N_{20^\circ C}$	$(\chi \times N)_{ODT}$	$T_{ODT}$ (°C)
PS <sub>1.6</sub> -POE <sub>1.4</sub> -PS <sub>1.6</sub>	69,9	62,1	~ 11,5	~ - 160
PS <sub>5.3</sub> -POE <sub>3.3</sub> -PS <sub>5.3</sub>	77,3	190,5	~ 14	~ - 10
PS <sub>4</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>4</sub>	46,0	239	~ 9	~ 200
PS <sub>6</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>6</sub>	54,5	284	~ 9	~ 280
PS <sub>10</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>10</sub>	67,5	397,5	~ 10	~ 390
PS <sub>32</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>32</sub>	87,2	1007	~ 26	~ 380
PS <sub>59</sub> -POE <sub>35</sub> -PS <sub>59</sub>	78,2	2078	~ 14,5	~ 1240

Tableau II.2.1 : Résultats des calculs théorique de  $\Phi_{PS}$ ,  $N_{20^\circ C}$  et  $T_{ODT}$  pour la bibliothèque de PS-POE-PS.



Nous avons également utilisé le diagramme théorique d'un copolymère tribloc ABA construit par Matsen (*MAT99*) afin d'évaluer la valeur de  $(\chi \times N)_{ODT}$  de nos copolymères. Enfin nous avons déterminé la  $T_{ODT}$  approximative grâce à l'équation II.2.1.

Au vu des résultats obtenus pour les différents copolymères, il apparaît que la  $T_{ODT}$  est inférieure à la  $T_g$  pour seulement deux d'entre eux. Ainsi, pour les copolymères PS<sub>1,6</sub>-POE<sub>1,4</sub>-PS<sub>1,6</sub> et PS<sub>5,3</sub>-POE<sub>3,3</sub>-PS<sub>5,3</sub>, la cristallisation se produira plutôt dans une phase désordonnée. A l'inverse, pour les autres copolymères de la série synthétisés au chapitre précédent, la transition ordre-désordre aurait lieu pour des températures plus élevées que celle de la transition vitreuse du PS. Nous pouvons donc raisonnablement émettre l'hypothèse que la cristallisation du POE sera dans ce cas confinée dans une phase ordonnée.

### I.2 TECHNIQUE DE DEPOT

L'organisation et l'orientation d'un copolymère à blocs peuvent être contrôlées en combinant ses caractéristiques propres avec les effets d'un champ externe appliqué au système. Les techniques employées dans ce but sont d'origines diverses et peuvent être de nature thermique, mécanique, électrique ou utiliser les interactions avec une surface. La forme et la qualité de l'organisation sont alors relatives aux opérations subies par le matériau. Suivant le niveau de contraintes mis en œuvre au sein du système, il est parfois même possible d'atteindre des morphologies métastables. En effet, des travaux ont montré que dans certains cas l'élaboration de films copolymères à blocs par évaporation d'un solvant conduit à des structures se trouvant dans un état hors d'équilibre bloqué (*HAS83, LOD02, MOR90*).

La méthode la plus connue pour élever l'ordre d'une structure copolymère à blocs consiste à effectuer un recuit du matériau. Ce traitement thermique permet aux chaînes du polymère de se relaxer et aux microdomaines de minimiser leurs énergies interfaciales. Cette technique n'est pourtant, la plupart du temps, utilisée qu'en complément d'une autre méthode d'orientation car son efficacité n'est que très partielle et dépend fortement de l'état de la structure initiale.

Une palette d'autres méthodes, exerçant toutes une contrainte sur l'écoulement hydrodynamique d'un copolymère à l'état fondu, permet d'orienter la morphologie. La structure obtenue est dans ce cas, soit le résultat d'un changement de la conformation des

## Chapitre II : Membranes composites nanostructurées

chaînes, soit d'un transfert de contraintes vers un des blocs. Ces techniques sont toutes d'origine mécanique et peuvent aller de l'extrusion, à l'écoulement dans un rhéomètre, en passant par le cisaillement cyclique entre plateaux parallèles.

La présence d'une anisotropie électrique ou magnétique au sein d'un copolymère à blocs rend possible l'orientation du matériau qui sera alors liée à sa polarisation. En effet, lorsqu'un champ externe est appliqué, les interfaces sur lesquelles s'exerce un moment s'aligneront parallèlement à son vecteur. Ces stimuli électriques ou magnétiques restent toutefois moins efficaces que les contraintes mécaniques. Afin d'illustrer ces propos, il est possible de regrouper de façon non exhaustive quelques références bibliographiques dans le Tableau II.2.2.

Méthode d'orientation	Avantages / Inconvénients	Références
<b>Recuit du matériau</b>		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Obligation d'une cellule spéciale</li> <li>▪ Cinétique lente</li> </ul>	(COR03) (BOD99)
<b>Application d'une contrainte mécanique</b>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Extrusion</i></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Difficile</li> <li>▪ Nécessité d'une grande quantité de matière</li> <li>▪ Qualité de l'orientation variable dans l'épaisseur du matériau</li> </ul>	(HAR03) (ODE77)
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Cisaillement cyclique entre plateaux parallèles</i></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Facile</li> <li>▪ Orientation parallèle et perpendiculaire à la surface</li> </ul>	(MOR03) (CHE02**)
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>Écoulement dans un rhéomètre</i></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Reproductibilité</li> <li>▪ Contrôle sur la direction d'orientation</li> <li>▪ Taille des échantillons petite</li> </ul>	(LAN02) (SEB02)
<b>Utilisation d'un champ électromagnétique</b>		
	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Cinétique lente</li> <li>▪ Direction de l'orientation liée au matériau</li> </ul>	(BOE03) (ELH03)

Tableau II.2.2 : Méthodes d'orientation.

Contrairement à toutes ces méthodes qui imposent un champ externe à un copolymère fondu polyphasé désordonné, nous avons préféré mettre en œuvre la méthode de dépôt centrifuge. Notre choix a été motivé par la volonté d'obtenir une orientation homogène de la microstructure sur de grands domaines de la surface élaborée. En effet, les techniques

précédemment évoquées ont pour inconvénient majeur de présenter une quantité considérable de défauts. La qualité de l'organisation atteinte par ces processus varie avec la taille et l'orientation initiale des domaines.

A l'opposé, notre démarche permet d'appliquer une déformation à une solution homogène fluide avant la séparation de phase. L'évaporation forcée du solvant induite par la rotation d'un plateau support autorise le développement in situ de la morphologie du copolymère à blocs. Dans ce cas, l'orientation de la structure s'étendra sur de plus larges domaines et comprendra moins d'imperfections que pour les autres méthodes grâce à la présence d'un champ de déformation pendant l'évaporation du solvant.

### I.3 CHOIX DU SOLVANT

La voie que nous avons retenue pour l'élaboration de nos matériaux est l'évaporation d'un solvant. Gardant à l'esprit notre objectif final de membrane séparative, il est indispensable que nous nous placions de sorte à obtenir une morphologie orientée perpendiculairement à la surface du film. Pour une microstructure cylindrique, Xuan et ses collaborateurs ont annoncé que cette orientation est obtenue lorsque le solvant choisi est un bon solvant pour les deux blocs et qu'un seul des deux blocs se situe en dessous de sa température de transition vitreuse (*XUA04*). D'après nos résultats antérieurs, ce dernier critère est rempli pour nos copolymères à température ambiante. Nous avons donc par la suite cherché un solvant satisfaisant la première condition. Or, l'affinité relative d'un solvant pour chacun des blocs est gouvernée par le paramètre d'interaction polymère-solvant  $\chi_{P-S}$  défini par (*BRA89*) :

$$\chi_{P-S} = \frac{V_m \times (\delta_S - \delta_P)^2}{R \times T} + 0.34 \quad \text{Équation II.2.3}$$

avec :  $V_m$ , le volume molaire du solvant (en  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;  $R$ , la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ cm}^3 \cdot \text{MPa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;  $T$ , la température (en K) et  $\delta_S$  et  $\delta_P$  les paramètres de solubilité du solvant et du polymère (en MPa).

Or d'après Flory-Huggins, le critère de miscibilité complète entre un polymère et un solvant est  $\chi_{P-S} < 0,5$ . Nous avons donc réalisé ce calcul pour plusieurs solvants et les meilleurs résultats, obtenus pour le benzène et le toluène, sont résumés dans le Tableau II.2.3.

	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\delta$ (MPa)	$\chi_{P-Benzène}$	$\chi_{P-Toluène}$
Toluène	106,8	18,2	-	-
Benzène	89,4	18,8	-	-
PS	-	18,6	0,341	0,346
POE	-	20,1	0,402	0,497

Tableau II.2.3 : Résultats du calcul de  $\chi_{P-S}$  pour le cas du benzène et du toluène.

Les valeurs de  $\chi_{P-S}$  à 22°C pour notre système indiquent que le toluène et le benzène sont tous deux des bons solvants des blocs PS et POE du copolymère. Toutefois, pour un copolymère à blocs donné, un bon solvant peut être respectivement neutre ou sélectif selon que son affinité pour les différents types de blocs est équivalente ou différente. Cette sélectivité du solvant peut cependant avoir un effet néfaste sur les morphologies (LOD03, HAN00, FUK00\*). D'après nos calculs, la sélectivité du solvant pour un des blocs du copolymère sera plus marquée lorsque le solvant est le toluène. Le benzène modifiera moins la morphologie naturellement adoptée par le copolymère. Néanmoins, la toxicité élevée de ce dernier nous a poussé à l'écartier de notre choix et nous avons décidé de travailler avec le toluène.

### I.4 ELLIPSOMETRIE

La préparation des films orientés a été réalisée en trois étapes ; la préparation des solutions polymères, leur étalement et évaporation par spin-coating, et finalement un séchage sous vide primaire. L'observation préliminaire au MEB des dépôts montre que leur surface est très homogène (aucune rugosité de surface). Il est donc possible de déterminer l'épaisseur de ces films par ellipsométrie.

#### *I.4.1 Vérification de la qualité de contrôle sur l'épaisseur*

Le spin-coating est une technique bien adaptée aux dépôts de couches organiques. Son principe consiste à étaler de façon homogène et contrôlée une solution grâce à la rotation du substrat. L'évaporation rapide du solvant induite par la giration du support engendre la

formation d'un film solide. Des paramètres expérimentaux, tels que la nature du solvant, la viscosité de la solution initiale et la vitesse de révolution, autorisent un contrôle sur l'épaisseur des films qui sera comprise entre quelques dizaines de nanomètres et plusieurs microns. Des travaux théoriques et expérimentaux sur la méthode de la tournette ont montré le rôle essentiel des différents paramètres ajustables évoqués sur la qualité et l'épaisseur des films fabriqués (*FLA84, BOR89*). La force centrifuge provoquée par la rotation du plateau, étend la solution sur le substrat, alors que les forces de frottement intrinsèques au fluide, tendent à maintenir sa cohésion. La vitesse de giration  $\omega$  et la viscosité  $\eta$  (proportionnelle à la concentration  $c$ ) de la solution initiale jouent un rôle décisif sur l'épaisseur du film synthétisé. D'après Walsh, l'épaisseur d'un film peut être déduite de la vitesse de rotation et de la concentration en polymère selon l'expression (*WAL03*) :

$$d = A \cdot c^m \cdot \omega^{-n} \quad \text{Équation II.2.4}$$

avec :  $m$  et  $n$  deux réels positifs.

D'autres paramètres, comme la durée sur laquelle la vitesse est maintenue constante (conditionnant la phase d'évaporation du solvant) influencent profondément les caractéristiques des films (*CHA01*). En revanche, la rampe d'accélération utilisée au cours du cycle n'a qu'une action très limitée sur les propriétés du matériau (*CEC01*). L'optimisation de la vitesse de rotation au moment du dépôt a fait l'objet d'une première phase de tests où les épaisseurs des films après leur séchage ont été estimées par ellipsométrie. La Figure II.2.1 présente la courbe des épaisseurs des films obtenus à partir d'une solution de PS<sub>4</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>4</sub> à une concentration de 3 mg.mL<sup>-1</sup> en fonction de la vitesse de rotation de la tournette.

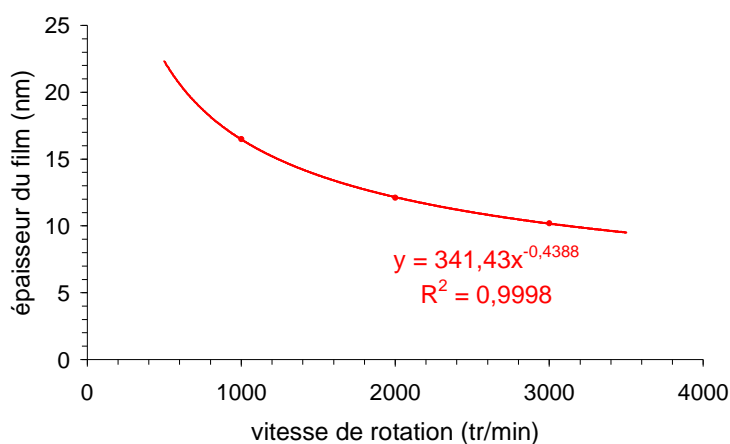


Figure II.2.1 : Epaisseur des films en fonction de la vitesse de dépôt.

A partir de cette courbe ajustée aux données expérimentales, il est possible d'exprimer l'épaisseur  $d$  des films en fonction de  $\omega$ , la vitesse de rotation utilisée lors du dépôt :

$$d = A_1 \cdot \omega^{-0,4388}$$

avec :  $d$  en nm et  $\omega$  en  $\text{tr} \cdot \text{min}^{-1}$ .

La Figure II.2.2 présente, quand à elle, l'évolution de l'épaisseur  $d$  des films lorsque la concentration  $c$  de ce même copolymère en solution avec le toluène varie.

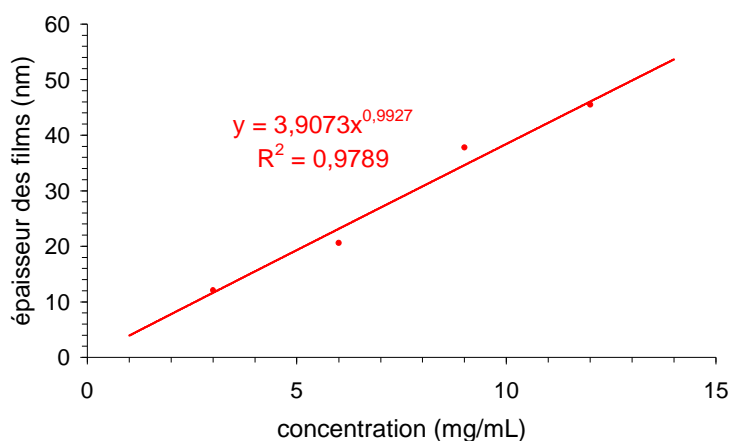


Figure II.2.2 : Epaisseur des films en fonction de la concentration (à 2000  $\text{tr}/\text{min}$  pendant 20s).

Bien que notre courbe soit proche de la linéarité, selon l'expression donnée par Walsh, cette évolution suit une loi de puissance. Il en ressort que pour rester conforme à ce modèle :

$$d = A_2 \cdot c^{0,9927}$$

avec :  $d$  en nm et  $c$  en  $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ .

Enfin, un ajustement global des données expérimentales permet d'évaluer les coefficients  $A$ ,  $m$  et  $n$  utilisés dans l'expression de l'épaisseur des films de Walsh :

$$d = 109,74 \cdot c^{0,9927} \cdot \omega^{-0,4388}$$

avec :  $d$  en nm,  $c$  en  $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  et  $\omega$  en  $\text{tr} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Les coefficients déterminés sont en assez bon accord avec la théorie, et notamment, la dépendance en  $1/\sqrt{\omega}$  prédite en considérant les forces s'exerçant sur le film au cours de la

rotation. Enfin, ces résultats mettent en relief que la méthode de dépôt que nous avons choisi est bien adaptée pour contrôler l'épaisseur des films élaborés avec notre copolymère.

### I.4.2 Détermination systématique des épaisseurs

Dans la suite de cette étude, nous avons fixé la concentration à  $100 \text{ mg.mL}^{-1}$  et la vitesse de rotation à  $2000 \text{ tr.min}^{-1}$ . La viscosité d'une solution d'un polymère dans un solvant donné est essentiellement liée à la nature et la concentration du polymère. La concentration étant arrêtée pour des copolymères à blocs de masses molaires distinctes, il est évident que la viscosité des solutions, autrement dit, l'épaisseur des films élaborés, en sera affectée. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que le paramètre déterminant pour l'auto-organisation des copolymères à blocs par voie solvant est la vitesse d'évaporation. Or, dans le cas des solutions peu concentrées, la modification de la viscosité de la solution n'a que peu d'effet sur la rapidité avec laquelle le solvant est évaporé relativement à l'effet produit sur cette variable par la technique de dépôt centrifuge.

Les paramètres que nous avons fixés permettront l'obtention de films minces élaborés sous des conditions de séchage identiques. La Figure II.2.3 présente les valeurs des épaisseurs des films  $d$  mesurées par ellipsométrie en fonction de la masse molaire du copolymère.

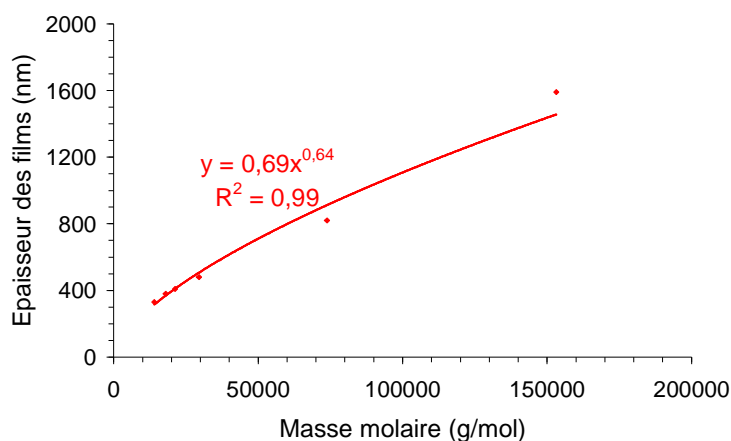


Figure II.2.3 : Épaisseurs des films minces mesurées par ellipsométrie en fonction de la masse molaire des copolymères.

Ces résultats sont reproductibles et en accord avec l'évolution de la viscosité des solutions utilisées. En effet, la loi de Mark-Houwink-Sakurada permet de relier la viscosité intrinsèque à la masse molaire moyenne viscosimétrique  $M_v$  par la relation :

$$[\eta] = K \times M_v^a \quad \text{Équation II.2.5}$$

Il s'agit d'une relation semi empirique où les coefficients  $K$  et  $a$  varient avec le couple (solvant / polymère) considéré et la température de la solution. En supposant que l'épaisseur du film varie linéairement avec la viscosité de la solution, on trouve que  $a \approx 0,64$  pour notre système d'après la Figure II.2.3. Or, cette valeur a priori correspond bien avec les résultats de la littérature (Tableau II.2.4) pour les différents blocs constitutifs du copolymère pris indépendamment (BR89).

Polymère	K ( $\times 10^{-3}$ mL/g)	$\alpha$	T (°C)	M (g/mol)
Poly(styrène)	100	<b>0,5</b>	25	500 - 5000
	44	<b>0,65</b>	25	5000 - 45000
Poly(oxyéthylène)	15,5	<b>0,7</b>	35	400 - 4000

Tableau II.2.4 : Valeurs annoncées pour les coefficients  $K$  et  $a$  du poly(styrène) et poly(oxyéthylène).

### I.5 ANGLE DE CONTACT

Les mesures d'angle de contact nous ont dans un premier temps permis de caractériser l'état de surface du matériau. En effet, cette caractérisation quantifie l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité et en l'absence de migration du liquide dans le cœur du matériau ne concerne que la partie superficielle d'un dépôt. Dans notre cas, le bloc poly(styrène) PS est hydrophobe et le bloc poly(oxyéthylène) POE est hydrophile. L'importance relative de chacun d'entre eux au sein du copolymère devrait donc avoir un effet sur ce paramètre.

Afin de rendre compte de l'influence de la fraction volumique en PS dans le copolymère sur la mouillabilité des surfaces des dépôts, nous avons comparé les résultats des angles de contact pour des valeurs de  $\Phi_{PS}$  comprises entre 46 et 87,2 % (Figure II.2.4). A titre de comparaison, les valeurs des angles de contact pour des surfaces en poly(styrène) et en



poly(oxyéthylène) données dans la littérature (*SCH04*) sont elles aussi introduites dans la Figure II.2.4.

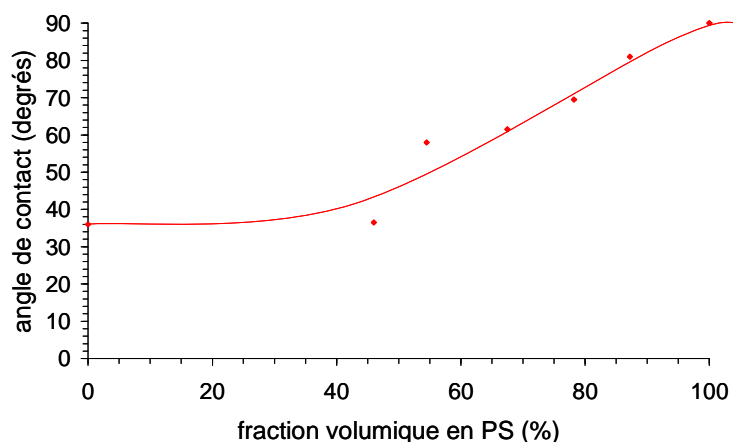


Figure II.2.4 : Valeurs des angles  $\theta$  mesurés en fonction de la fraction volumique en PS dans le copolymère.

L'augmentation de l'angle de contact avec la fraction volumique en PS met clairement en évidence la croissance des parties hydrophobes aux extrémités du copolymère. De plus, l'examen de la courbe obtenue indique, comme on pouvait s'y attendre, que l'angle de contact à la surface des copolymères évolue vers celui du PS pris individuellement qui est de  $90^\circ$ .

## II MORPHOLOGIES DES COPOLYMERES PS-POE-PS

Comme notre objectif est de préparer des membranes avec des pores cylindriques de taille contrôlée, nous n'avons en aucun cas cherché à étudier de façon exhaustive la morphologie de tous les dépôts des copolymères triblocs PS-POE-PS élaborés. L'observation des structures engendrées par ces copolymères s'est par conséquent limitée à trois gammes de fractions volumiques différentes. L'influence des conditions de préparation des échantillons ainsi que celles du recuit ont aussi été rapidement évaluées de façon à optimiser les conditions d'élaboration de nos films pour l'obtention de membranes à morphologie contrôlée. La morphologie de surface des films fins a été pour chaque échantillon étudiée par microscopie à force atomique.

II.1 EFFET DE LA COMPOSITION SUR LA MORPHOLOGIE DES FILMS FINS

II.1.1 Evaluation théorique du copolymère à blocs PS-POE-PS

Plusieurs copolymères triblocs PS-POE-PS, dont les caractéristiques moléculaires sont détaillées au chapitre précédent, ont été synthétisés afin d'explorer rapidement leur diagramme de phase et obtenir des structures de morphologies diverses. Dans cette partie, nous allons estimer le comportement de phase théorique de ces copolymères amphiphiles.

La séparation des microphases dans les systèmes copolymères à blocs résulte de l'incompatibilité chimique entre leurs blocs constitutifs. La force motrice à l'origine de ce phénomène est donc principalement définie par  $\chi$  le paramètre d'interaction entre les différents blocs polymères. Dans la suite de ce travail, nous avons suivi la démarche décrite par Zhu et ses collaborateurs (ZHU01). Ainsi, nous avons considéré que le paramètre de Flory-Huggins  $\chi$  peut être assimilé au paramètre d'interaction empirique  $\Lambda$ . Ce dernier peut être calculé à partir des paramètres de solubilité de Scott-Hildebrandt  $\delta_i$ , d'après l'expression suivante :

$$\chi_{12} \equiv \Lambda_{12} = \frac{V_{ref} \times (\delta_1 - \delta_2)^2}{R \times T} \quad \text{Équation II.2.6}$$

Pour notre copolymère à blocs, nous avons donc pris le volume molaire moyen de référence égal à  $V_{ref} = (v_{OE} + v_S) / 2$  où  $v_{OE}$  et  $v_S$  sont les volumes molaires moyens de l'oxyde d'éthylène et du styrène considérés égaux à  $v_{OE} = M_{OE} / \rho_{OE}$  et  $v_S = M_S / \rho_S$ . Le calcul du paramètre  $\chi$  a été effectué pour une température de 20°C correspondant aux conditions de nos expériences, avec  $\rho_S = 1,0534 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $\rho_{OE} = 1,1210 \text{ g.cm}^{-3}$  (ZHU01),  $\delta_{PS} = 18,6 \text{ MPA}^{1/2}$  et  $\delta_{POE} = 20,1 \text{ MPA}^{1/2}$  (BRA89).

Généralement, la stabilité des différentes morphologies d'un copolymère à blocs est étudiée au regard des paramètres  $(\chi \times N)$  et  $\Phi$ . Les valeurs de ces paramètres pour chacun des copolymères ont été déterminées grâce aux calculs effectués dans le chapitre 1 § III.3 et chapitre 2 § I.1104 et regroupés dans le Tableau II.2.5.

Matériau	$\Phi_{PS}$	$N_{20^\circ C}$	$(\chi \times N)$
PS <sub>1.6</sub> -POE <sub>1.4</sub> -PS <sub>1.6</sub>	69,9	62,1	3,9
PS <sub>5.3</sub> -POE <sub>3.3</sub> -PS <sub>5.3</sub>	77,3	190,5	12,1
PS <sub>4</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>4</sub>	46,0	239	15,2
PS <sub>6</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>6</sub>	54,5	284	18,1
PS <sub>10</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>10</sub>	67,5	397,5	25,3
PS <sub>32</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>32</sub>	87,2	1007	64,2
PS <sub>59</sub> -POE <sub>35</sub> -PS <sub>59</sub>	78,2	2078	132,4

Tableau II.2.5 : Valeurs des paramètres  $\Phi_{PS}$ ,  $N_{20^\circ C}$  et  $\chi N$  calculés pour chaque copolymère.

Il est possible de définir quatre zones de ségrégation thermodynamique des blocs définies en termes du produit  $(\chi \times N)$  (Tableau II.2.6). La qualité de l'organisation et la dimension des interphases en seront directement affectées.

$(\chi \times N) < 10.5$	Zone de miscibilité totale
$10.5 < (\chi \times N) < 12.5$	Zone de faible ségrégation
$12.5 < (\chi \times N) < 95$	Zone de ségrégation intermédiaire
$(\chi \times N) > 100$	Zone de forte ségrégation

Tableau II.2.6 : Domaines de ségrégation thermodynamique (MAT96).

Pour nos différents copolymères PS-POE-PS élaborés les valeurs de  $(\chi \times N)$  sont comprises entre 3,9 et 132,4, ce qui recouvre tous les régimes de ségrégation. La majorité des copolymères se trouvent dans le domaine de ségrégation intermédiaire. La structure du matériau sera donc relativement bien ordonnée, avec une interphase étroite entre domaines PS et POE. Par contre, la valeur calculée pour le copolymère PS<sub>1.6</sub>-POE<sub>1.4</sub>-PS<sub>1.6</sub> nous indique que le bloc PS et le bloc POE auront tendance à former une seule phase miscible tandis que, pour le PS<sub>5.3</sub>-POE<sub>3.3</sub>-PS<sub>5.3</sub>, se situant dans la zone de ségrégation faible, cette séparation de phase s'effectuera difficilement. A l'inverse, les blocs PS et POE du copolymère PS<sub>59</sub>-POE<sub>35</sub>-PS<sub>59</sub> montrent une très forte incompatibilité, le matériau correspondant sera alors composé de deux phases pures bien distinctes.

Matsen et Thompson ont calculé les limites des phases sur des diagrammes théoriques  $(\chi \times N) = f(\Phi)$  pour des copolymères triblocs ABA avec trois rapports  $a_A / a_B$  où,  $a_A$  et  $a_B$  sont respectivement les longueurs statistiques des segments A et B (MAT99). Nous avons reporté

sur la Figure II.2.5 le diagramme obtenu en prenant  $a_A/a_B = 0,77$  qui se rapproche le plus de notre valeur et y avons positionné nos différents copolymères (Tableau II.2.5). En effet, pour notre système :

$$\frac{a_A}{a_B} = \frac{a_{PS}}{a_{POE}} = \frac{v_{OE} \cdot b_S^2}{v_S \cdot b_{OE}^2} = 0,73$$

avec :  $b_S = 0,68$  nm et  $b_{OE} = 0,50$  nm (ZHU01).

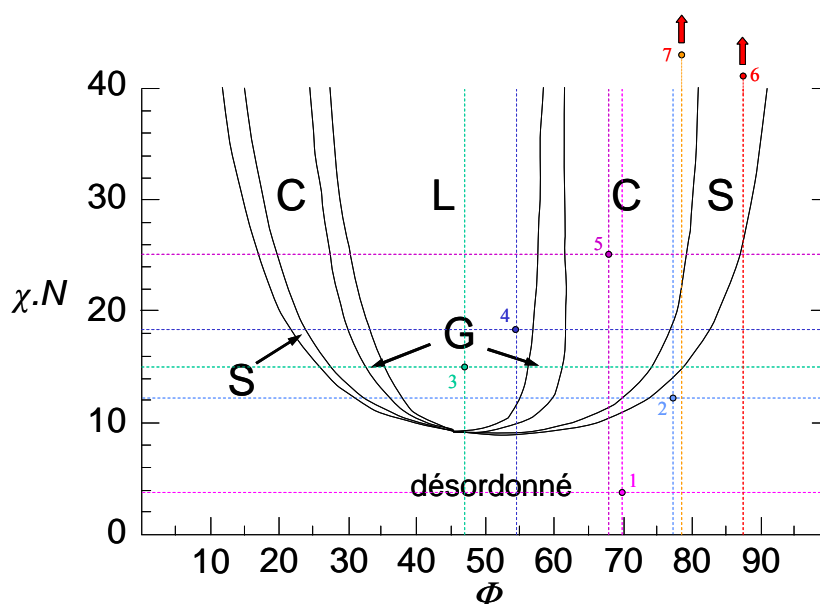


Figure II.2.5 : Diagramme de phase théorique et positions théoriques des échantillons (1) : PS<sub>1,6</sub>-POE<sub>1,4</sub>-PS<sub>1,6</sub> (2) : PS<sub>5,3</sub>-POE<sub>3,3</sub>-PS<sub>5,3</sub> (3) : PS<sub>4</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>4</sub> (4) : PS<sub>6</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>6</sub> (5) : PS<sub>10</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>10</sub> (6) : PS<sub>32</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>32</sub> (7) : PS<sub>59</sub>-POE<sub>35</sub>-PS<sub>59</sub>.

En conclusion, nous pouvons constater que, théoriquement, différentes morphologies devraient être obtenues avec nos échantillons, comme des phases lamellaires, cylindriques et sphériques.

### II.1.2 Différentes organisations obtenues avec des PS-POE-PS en film fin

Comme l'application visée est la réalisation d'une membrane, la préparation d'un échantillon en masse très épais, comme c'est généralement le cas dans les études sur

l'organisation des copolymères à blocs, ne présente aucun intérêt dans notre cas. Nous avons de ce fait plutôt concentré nos efforts sur la détermination des morphologies associées à nos copolymères à blocs lorsqu'ils sont sous la forme d'un film fin. En fonction des conditions d'élaboration, une structure lamellaire obtenue à partir d'un copolymère à blocs "symétrique" peut s'orienter parallèlement ou perpendiculairement au substrat (Figure II.2.6). Identiquement, les copolymères à blocs "asymétriques" associés à des morphologies cylindriques ou sphériques forment en surface des domaines uniformes ou constitués de disques. Ces agencements superficiels apparaissent respectivement pour des cylindres alignés parallèlement au substrat et des sphères positionnées en profondeur ou des cylindres orientés perpendiculairement et des sphères situées en surface. Nous rappelons que les structures bicontinues ne peuvent pas exister en deux dimensions.

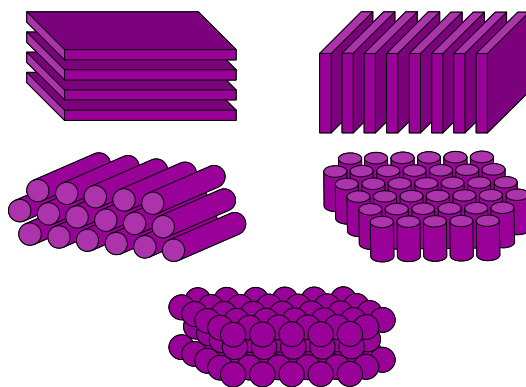


Figure II.2.6 : Morphologies et orientations des copolymères à blocs en 2 dimensions.

Pour les deux copolymères  $PS_{1,6}$ - $POE_{1,4}$ - $PS_{1,6}$  et  $PS_{5,3}$ - $POE_{3,3}$ - $PS_{5,3}$ , nous obtenons des structures désorganisées. En effet, nous n'observons aucune phase distincte sur les images AFM de ces échantillons. Les blocs PS et POE semblent totalement mélangés. Ces résultats confirment le diagramme de phase théorique que nous avons établi précédemment (Figure II.2.5). Ces deux copolymères sont en dessous de la transition ordre-désordre, ce qui conduit à l'état désordonné observé.

Le résultat des analyses en AFM de l'échantillon  $PS_4$ - $POE_{10}$ - $PS_4$  est présenté en Figure II.2.7. L'alternance des bandes claires et sombres atteste de la présence de feuillettes en POE et PS orientés perpendiculairement au substrat. Le copolymère  $PS_4$ - $POE_{10}$ - $PS_4$  se microsépare donc dans une structure lamellaire comme on pouvait le prévoir d'après le diagramme de phase Figure II.2.5. La largeur des lamelles brillantes est d'environ 10 nm et

celle des plus foncées est estimée à 5 nm. La cristallisation d'un des blocs du copolymère modifie parfois l'épaisseur des lamelles (*HAM96\**). La dimension des lamelles observées peut donc être reliée à la cristallisation confinée du POE lors de la préparation du film fin.

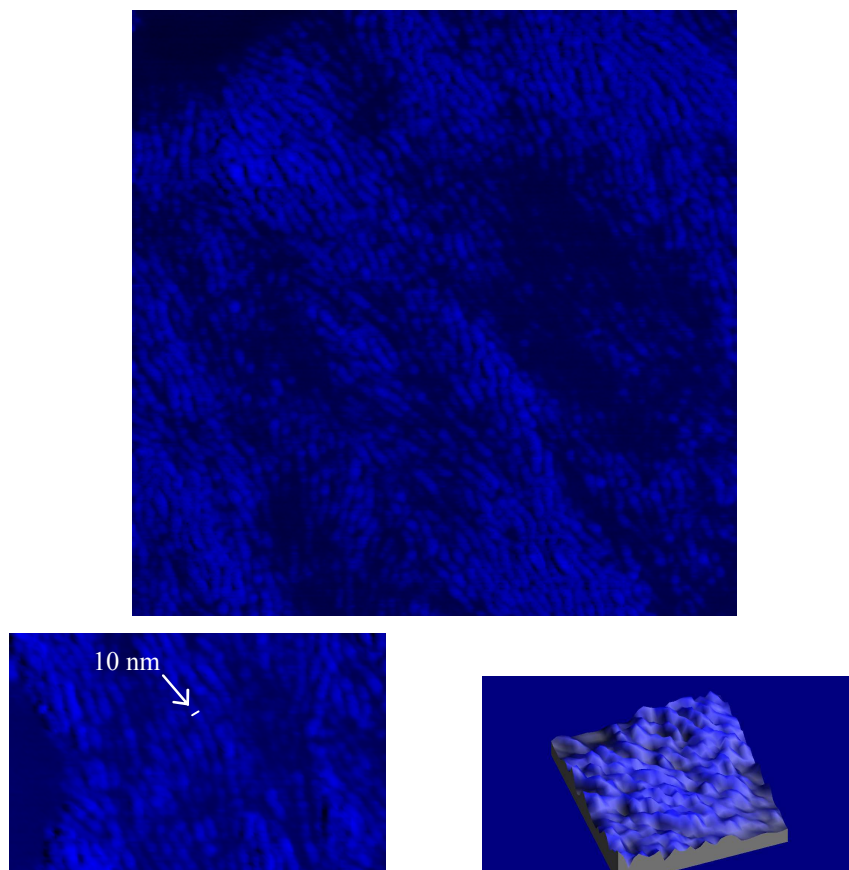


Figure II.2.7 : AFM de l'échantillon PS<sub>4</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>4</sub> (à 100mg/mL) :  
cliché de 1 × 1 μm, grossissement et vue 3D de la topographie de surface.

L'examen par AFM de la surface d'un film fin préparé avec le copolymère PS<sub>10</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>10</sub> conduit aux clichés donnés Figure II.2.8. Des disques, marquant l'existence soit de cylindres orientés perpendiculairement, soit de sphères, sont cette fois apparus. Etant donné la fraction volumique en PS de cet échantillon ( $\Phi_{PS} = 67,5$ ), nous pouvons supposer, toujours d'après le diagramme de phase théorique (Figure II.2.5), que la structure formée est constituée de cylindres de POE dans une matrice de PS. De plus, les disques observés semblent majoritairement organisés suivant une structure hexagonale distordue ce qui constitue une preuve supplémentaire que nous sommes en présence de cylindres. L'étude plus approfondie de ces clichés révèle pour terminer que le diamètre moyen de ces cylindres est de 10 nm et que leur espacement centre à centre est de 34 nm.

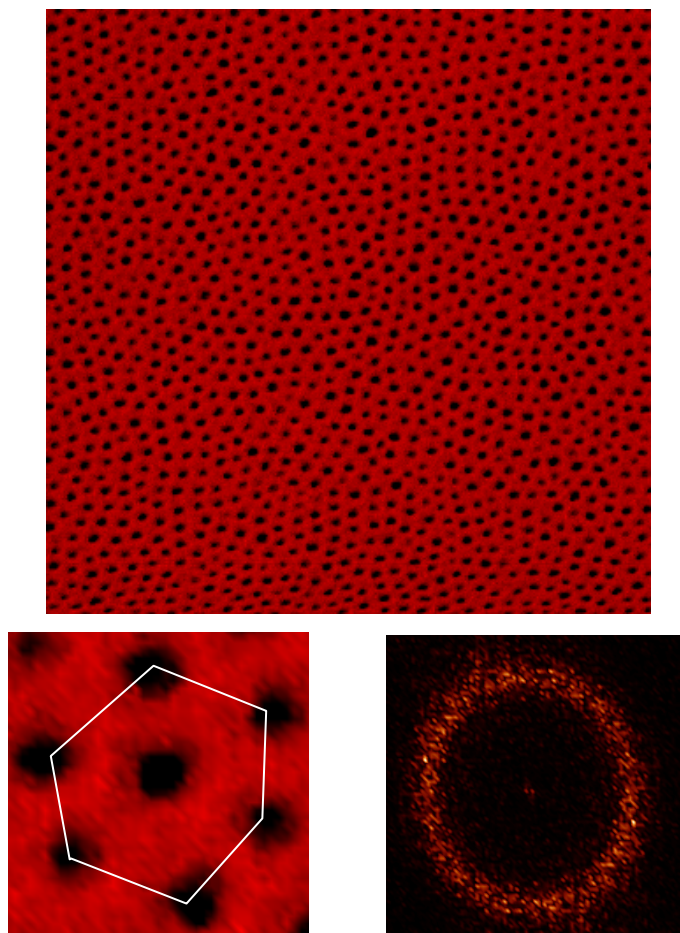


Figure II.2.8 : AFM de l'échantillon PS<sub>10</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>10</sub> (à 100 mg/mL) : cliché de 1 × 1 μm, grossissement et transformée de Fourier de l'image.

Finalement, la Figure II.2.9 montre les images extraites de la caractérisation par AFM du film PS<sub>32</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>32</sub>. Comme précédemment, la surface est recouverte de disques. Mais cette fois, le copolymère utilisé est caractérisé par une forte asymétrie de composition ( $\Phi_{PS} = 87,2$ ) et conduit en théorie à une phase sphérique (Figure II.2.5). Si l'on examine de plus près les clichés obtenus, plusieurs indices vont dans ce sens. En premier lieu, les disques ont une dispersion en taille plus marquée. Ce phénomène peut simplement s'expliquer par de légères variations sur la hauteur de la position de ces sphères par rapport à la surface. De plus, l'agencement des disques les uns par rapport aux autres, sur l'agrandissement, laisse dans ce cas supposer une structure cubique. Enfin, les dimensions caractéristiques sont environ égales à 10 et 30 nm respectivement pour le diamètre et la distance centre à centre.

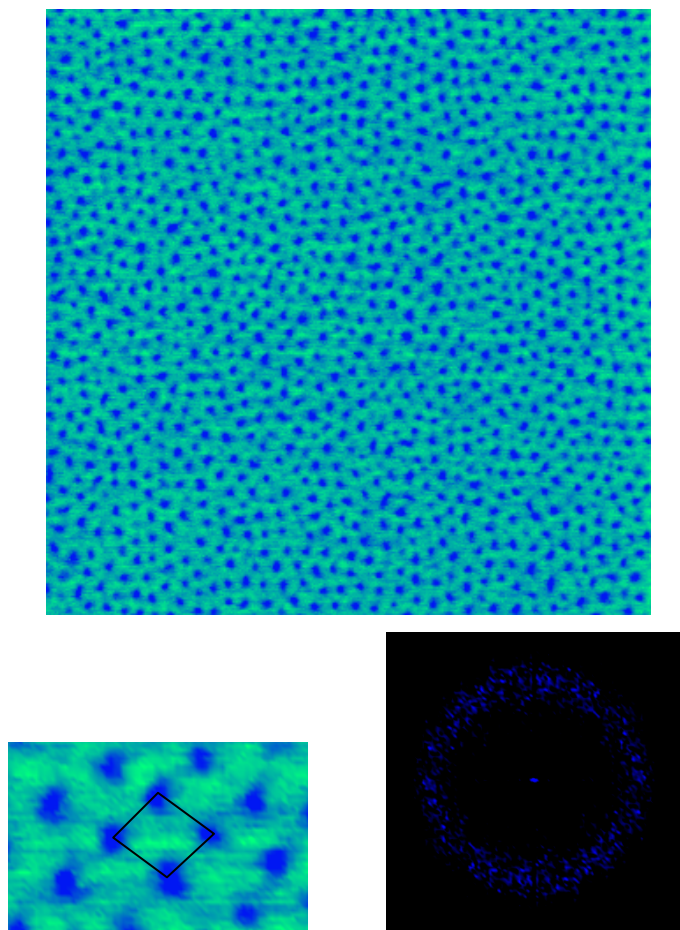


Figure II.2.9 : AFM de l'échantillon PS<sub>32</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>32</sub> (à 100 mg/mL) : cliché de 1 × 1 μm, grossissement et transformée de Fourier de l'image.

Pour conclure, contrairement aux résultats de Mai (*MAI00*) pour le système poly(oxybutylène)-poly(oxyéthylène)-poly(oxybutylène) POB-POE-POB, dans notre système les structures observées sont en bon accord avec la théorie. La morphologie cylindrique perpendiculaire trouvée correspond de plus à une configuration idéale souvent utilisée dans les modèles numériques appliqués aux membranes. L'élaboration de membranes à partir de cette structure auto-organisée pourrait, par conséquent, permettre de confronter des résultats expérimentaux à ces modélisations.

### *II.1.3 Contrôle sur la taille des cylindres*

Nous avons dans un second temps voulu vérifier s'il est possible de contrôler le diamètre des cylindres en faisant varier la longueur du bloc POE. La morphologie cylindrique ayant été théoriquement identifiée sur une gamme de  $\Phi_{PS}$  allant de 62 à 80 %, nous nous



sommes proposé d'étudier la morphologie d'un film fin préparé avec le PS<sub>59</sub>-POE<sub>35</sub>-PS<sub>59</sub> ( $\Phi_{PS} = 78,2\%$ ).

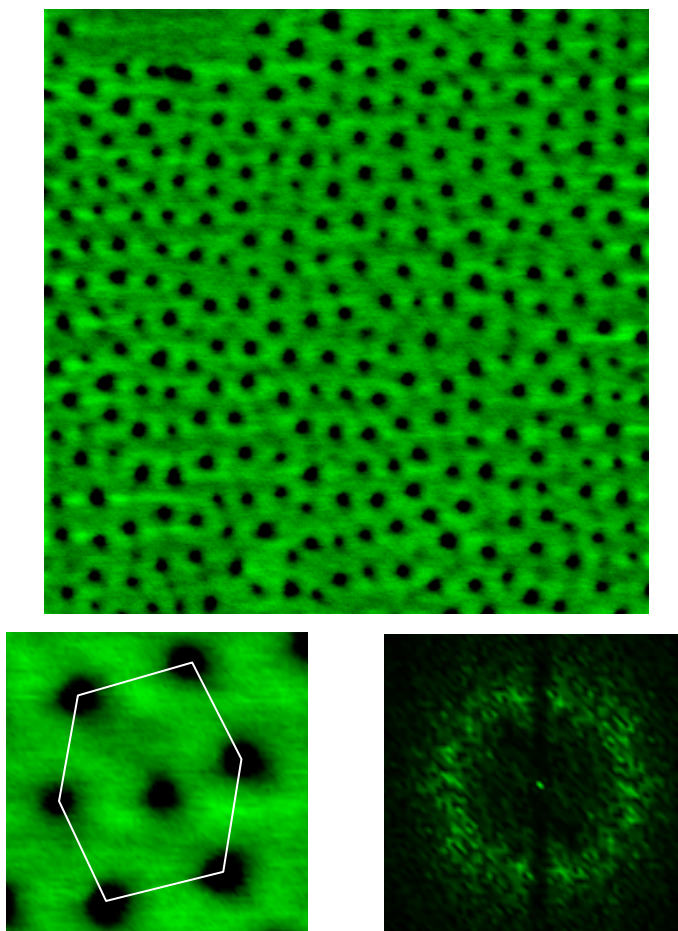


Figure II.2.10 : AFM de l'échantillon PS<sub>59</sub>-POE<sub>35</sub>-PS<sub>59</sub> (à 100 mg/mL) : cliché de  $1 \times 1 \mu\text{m}$ , grossissement et transformée de Fourier de l'image.

Même si la structure semble avoir plus de mal à s'organiser, on retrouve un réseau de cylindres perpendiculaires à la surface du film. Cette difficulté rencontrée par le copolymère à blocs pour s'auto-assembler est très certainement liée à sa masse molaire plus élevée que celle des copolymères précédents. En effet, la longueur des blocs est à présent importante, ce qui a bien évidemment des conséquences sur la mobilité des chaînes. Par contre, la netteté des contours des cylindres met en évidence que la dimension des interphases est bien plus restreinte que dans le cas du PS<sub>10</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>10</sub>. Ce résultat est conforté par les calculs des régimes de ségrégation effectués au § II.1.1. Enfin, l'analyse statistique des images réalisées en AFM (Figure II.2.10) nous a permis de déterminer que la période centre à centre de deux cylindres vaut 50 nm et le diamètre des cylindres est égal à 20 nm.

La comparaison des résultats obtenus pour les copolymères triblocs PS<sub>10</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>10</sub> et PS<sub>59</sub>-POE<sub>35</sub>-PS<sub>59</sub> peut alors être effectuée. Ces deux copolymères forment tous deux des structures cylindriques où les cylindres de POE apparaissent plus mous que la matrice en PS. On peut dans ce cas déduire comme premières conclusions que la cristallisation du POE n'a pas lieu au cours du procédé et que ce dernier permet d'obtenir rapidement une morphologie cylindrique orientée normalement à la surface. Cette orientation ne correspond pourtant pas à la structure à l'équilibre qui peut facilement être retrouvée en effectuant un recuit au dessus des deux T<sub>g</sub> du copolymère (110 °C).

Comme nous le souhaitons, la dimension des cylindres suit la croissance de la taille des blocs. Le passage du bloc POE d'une masse molaire de 10000 à 35000 g.mol<sup>-1</sup>, en conservant une fraction volumique similaire, permet l'augmentation du diamètre des cylindres de 10 à 20 nm. Dans un même temps, la taille des blocs PS ayant elle aussi été modifiée, l'espacement centre à centre entre les cylindres passe de 34 à 50 nm. Ces résultats laissent à l'évidence envisager qu'il est possible de produire des membranes avec des canaux de taille contrôlée par le poids moléculaire du copolymère.

### *II.1.4 Distorsion de la structure cylindrique*

Pour chaque échantillon, on constate une distorsion de la symétrie théorique de la structure. L'évaporation du solvant mise en œuvre au cours de notre procédé est certainement responsable de la déformation du réseau idéal. En effet, Shibayama et ses collaborateurs (*SHI83*), ainsi que Mori et ses collaborateurs (*MOR90*), ont montré par diffraction des rayons X aux petits angles que la séparation des microphases à température ambiante pour un dibloc poly(isoprène)-poly(styrène) PI-PS dans le toluène a lieu pour une concentration d'environ 75 %. Même si aucune mesure n'a été réalisée dans notre cas pour déterminer cette concentration des copolymères triblocs, on peut envisager que la séparation de microphases de notre système se produit à une concentration du même ordre de grandeur. Nos films étant préparés par la méthode de spin-coating, cette concentration critique sera très rapidement atteinte et s'associera à des variations de volume pluridirectionnelles causées par l'évaporation du solvant et la force centrifuge. Par exemple, pour les copolymères PS<sub>10</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>10</sub> et PS<sub>59</sub>-POE<sub>35</sub>-PS<sub>59</sub>, la contraction de la matrice perpendiculairement aux cylindres et l'extension du film provoquée par la rotation du substrat durant l'évaporation du solvant peuvent être compensées par un ajustement de la position des cylindres (Figure II.2.11). Ce raisonnement permet d'expliquer la distorsion de la structure hexagonale. En

suivant la même logique que précédemment, les déformations observées pour les autres morphologies peuvent elles aussi être expliquées.

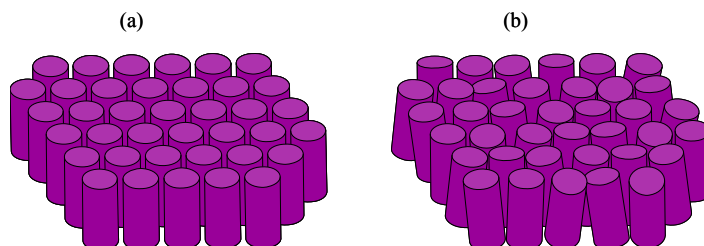


Figure II.2.11 : Représentation schématique de la structure cylindrique hexagonale des blocs POE pour un agencement (a) idéal et (b) distordu.

### II.2 EFFET DE LA VITESSE D'EVAPORATION

La plupart des travaux sur les morphologies des copolymères à blocs sont généralement réalisés sur des échantillons relativement épais (dimensions caractéristiques allant de quelques dizaines de micromètres à plusieurs millimètres) ayant subi un long recuit sous vide. Ces conditions, minimisent les effets thermodynamiques provenant de la surface, maximisent la probabilité d'atteindre l'état d'équilibre et ne nécessitent pas l'utilisation d'un solvant volatil. Les recherches se sont par la suite orientées vers l'évolution de ces microstructures lorsqu'elles sont soumises à des déformations, des variations de températures ou à la présence d'un solvant (*HAS86*, *HAR90*, *SAK93*, *HAM93*, *HAI94*<sup>\*</sup>). Les effets de surface et la cinétique de la séparation de microphases modifient alors de façon significative les morphologies observées à l'équilibre. En effet, en faisant varier l'épaisseur de l'échantillon lors d'un recuit ou la vitesse d'évaporation du solvant à partir d'une solution, l'orientation de la structure par rapport à la surface peut être modifiée. Dans ce cas, on se situe bien loin des études menées à l'équilibre pour lesquelles les propriétés moyennes des échantillons (épais) étaient examinées par diffraction aux petits angles ou par observation d'une section choisi aléatoirement.

Dans ce contexte, notre but a été de décrire l'effet de la vitesse d'évaporation du solvant (toluène) sur la morphologie adoptée dans un film fin élaboré par spin-coating à partir du copolymère tribloc  $PS_6$ - $POE_{10}$ - $PS_6$  avec  $\Phi_{PS} = 54,5$  %. Le diagramme de phase théorique (Figure II.2.5) construit au § II.1.1 situait ce copolymère dans la zone de morphologie lamellaire près de la limite avec la phase bicontinue. Pourtant, comme nous le développerons par la suite, la structure adoptée par ce copolymère est cylindrique. Ces quelques observations

en contradiction peuvent facilement être expliquées, d'une part, par l'approximation liée à l'utilisation d'un diagramme obtenu pour une valeur de  $a_A / a_B = 0,77$  alors que dans notre cas la valeur est de 0,73 et d'autre part, du fait de l'impossibilité pour la phase gyroïde d'exister en deux dimensions. Ces deux constats entraînent un décalage de la limite de phase cylindrique vers des  $\Phi_{PS}$  inférieurs. Le copolymère étudié dans cette partie se retrouvera donc immédiatement positionné dans la phase cylindrique, ce qui effectivement correspond à notre observation expérimentale.

D'après Kim, suivant la vitesse d'évaporation du solvant dans une solution, plusieurs orientations de la morphologie peuvent être observées (KIM 98). De façon comparable, lorsque le dépôt est effectué sur wafer de silicium, nous avons identifié trois cas de figure correspondants à trois vitesses d'évaporation distinctes et donnant accès à différentes structurations et orientations de la morphologie.

Pour des conditions d'évaporation relativement rapides (spin-coating "rapide"), on obtient une structure cylindrique désorganisée (Figure II.2.12). Il apparaît que dans cette microstructure les cylindres préfèrent s'orienter parallèlement à la surface et ne sont pas ordonnés.

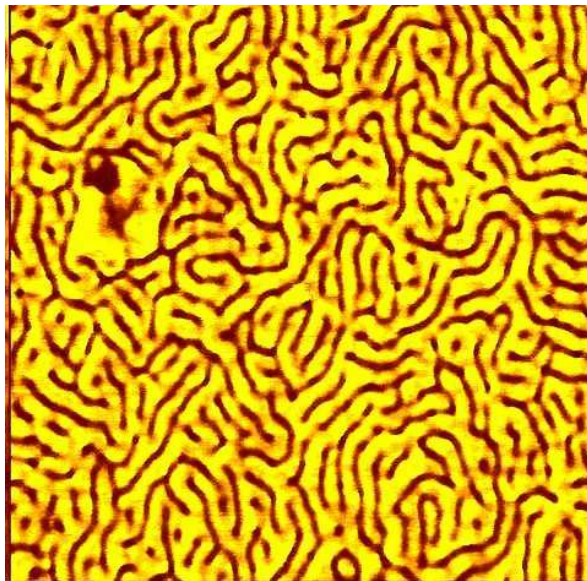


Figure II.2.12 : AFM ( $1 \times 1 \mu\text{m}$ ) du film fin de  $\text{PS}_6\text{-POE}_{10}\text{-PS}_6$  par évaporation rapide du toluène (à 100 mg/mL).

Lorsque la vitesse d'évaporation diminue (spin-coating "intermédiaire"), une morphologie ordonnée constituée de cylindres de POE dans une matrice en PS est produite (Figure II.2.13). L'axe de ces cylindres est très majoritairement perpendiculaire à la surface. Néanmoins, on observe de petites régions, s'étendant sur quelques nanomètres, pour lesquelles l'axe des cylindres se situe très certainement dans le plan du film.

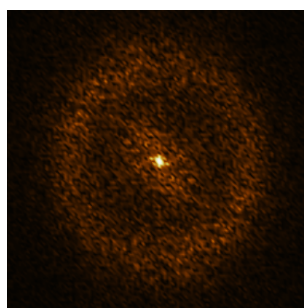
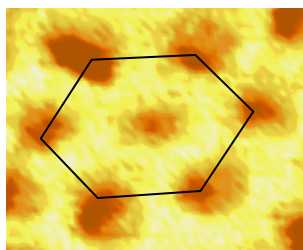
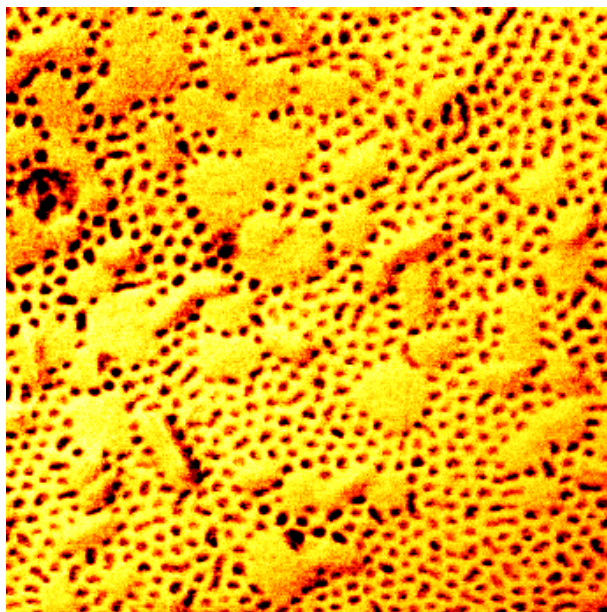


Figure II.2.13 : AFM ( $1 \times 1 \mu\text{m}$ ) du PS<sub>6</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>6</sub> par évaporation intermédiaire du toluène (à 100 mg/mL).

Enfin, pour une évaporation lente du solvant (spin-coating “lent”), on obtient une surface homogène ou l’on ne distingue qu’une seule phase (Figure II.2.14). Dans ce cas, les cylindres sont sûrement orientés parallèlement à la surface.

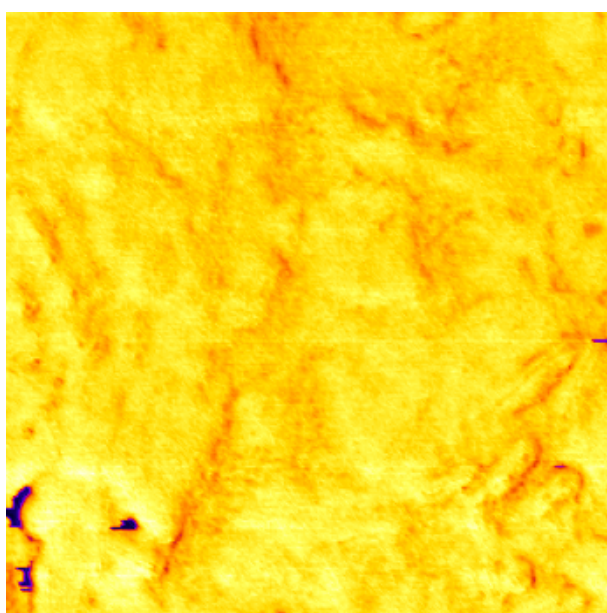


Figure II.2.14 : AFM ( $1 \times 1 \mu\text{m}$ ) du PS<sub>6</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>6</sub> par évaporation lente du toluène (à 100 mg/mL)

Il en ressort que les différentes morphologies observées sont fonction de l'intervalle de temps pendant lequel la quantité de solvant au sein du film est restée élevée. Pour une forte concentration en solvant, la diffusivité du polymère dans le mélange est meilleure. L'état le plus stable d'un point de vue thermodynamique sera donc adopté lorsque cette diffusivité sera maintenue pendant suffisamment longtemps. Si cette période est restreinte à un laps de temps plus court, la structure du système va se retrouver figée dans un état métastable.

Les images des Figure II.2.12, Figure II.2.13 et Figure II.2.14 montrent clairement l'évolution de la morphologie avec la vitesse d'évaporation du solvant. L'évaporation la plus rapide (Figure II.2.12) conduit à un film polymère solide en quelques minutes. Même si aucun ordre n'a eu le temps d'être créé, il apparaît de façon évidente des microdomaines distincts, respectivement clairs et sombres, riches en PS et POE. Ce résultat indique que le système a effectué une séparation de phase mais le temps qui lui a été accordé n'a pas été suffisamment long pour qu'il puisse évoluer de cette structure désorganisée vers une nouvelle structure présentant un ordre à longue distance. Harkless et ses collaborateurs (*HAR90*) avaient montré par diffraction des rayons X que les domaines micro-séparés d'un dibloc PS-PB sont tout d'abord désordonnés et que c'est un phénomène de nucléation-croissance qui conduit par la suite à la structure sphérique totalement organisée.

Lorsque la vitesse d'évaporation diminue, nous avons obtenu des structures cylindriques verticales puis horizontales. Ces résultats supposent que la morphologie orientée dans le plan est thermodynamiquement plus stable que celle avec une orientation perpendiculaire. La morphologie obtenue dans un film fin est donc issue d'un compromis entre influence cinétique et thermodynamique. La migration forcée du solvant en surface a affecté l'orientation adoptée. Faridi et ses collaborateurs ont montré (*FAR95*) que la mobilité d'un solvant est reliée à la tortuosité et l'orientation de la morphologie dans laquelle il se déplace. Par conséquent, une *structure lamellaire*, constituée de couches parallèles à la surface, limitera la diffusion du solvant vers la surface. On peut donc supposer qu'une évaporation rapide forcera les lamelles à s'orienter perpendiculairement à la surface de manière à faciliter la migration du solvant, comme nous l'avons constaté au § II.1.2.

Dans ce paragraphe, la morphologie étudiée est *cylindrique*. Contrairement à la structure lamellaire, cette fois les deux types d'orientations fournissent a priori un chemin de diffusion continu pour le solvant. Mais, le déplacement du solvant vers la surface dans la morphologie orientée dans le plan sera tout de même plus difficile que dans la morphologie

verticale. Une extraction rapide du solvant aura donc tendance à favoriser l'alignement des cylindres perpendiculairement à la surface.

De plus, il est évident que la rapidité avec laquelle le solvant est évaporé crée un fort gradient de concentration du solvant au sein du film. Dans ces conditions, et comme l'ont montré Kim et Libera, les cylindres vont naturellement croître dans la direction de ce gradient de concentration et traverser le film de part en part (*KIM98\**).

### II.3 EFFET DE LA CONCENTRATION

Nous nous sommes aussi intéressé à l'effet de la concentration de la solution polymère sur les propriétés des films pour des conditions de préparation identiques. Nous avons donc testé une solution à  $10 \text{ mg.mL}^{-1}$  pour le  $\text{PS}_{10}\text{-POE}_{10}\text{-PS}_{10}$  et une solution à  $150 \text{ mg.mL}^{-1}$  pour le  $\text{PS}_{59}\text{-POE}_{35}\text{-PS}_{59}$ . La morphologie et l'épaisseur des films obtenus ont respectivement été analysées par AFM (Figure II.2.15 et Figure II.2.16) et ellipsométrie (Tableau II.2.7). Les résultats ont par la suite été comparés à ceux d'une solution à  $100 \text{ mg.mL}^{-1}$  (§ II.1.2II.1.3).

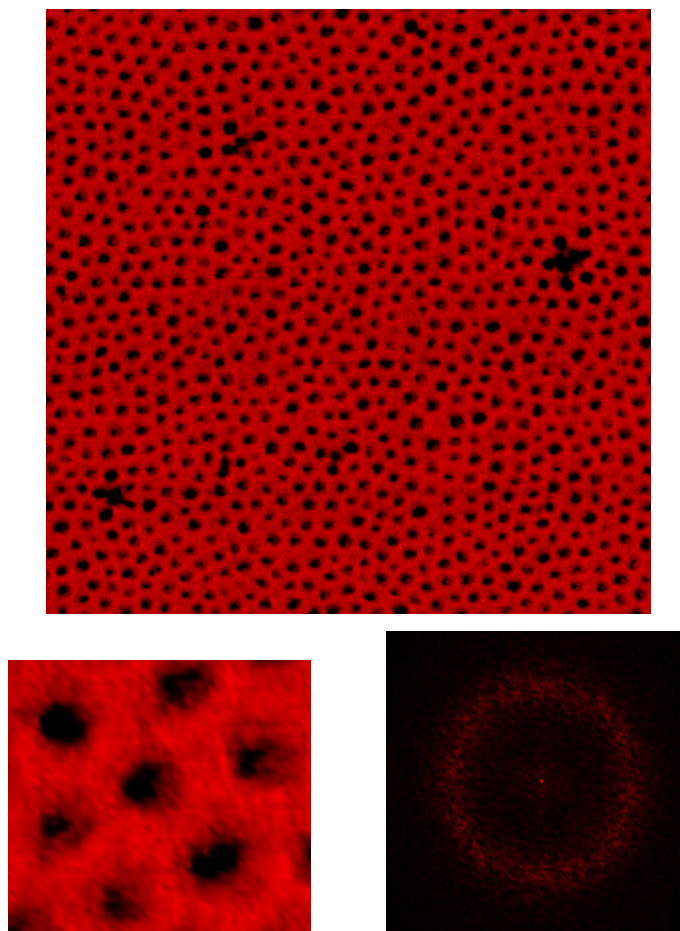


Figure II.2.15 : AFM ( $1 \times 1 \mu\text{m}$ ) de l'échantillon  $\text{PS}_{10}\text{-POE}_{10}\text{-PS}_{10}$  (à  $10 \text{ mg/mL}$ ).

## Chapitre II : Membranes composites nanostructurées

Comme on peut le constater sur les images AFM (Figure II.2.15 et Figure II.2.16), la morphologie cylindrique et l'orientation des cylindres de POE est maintenue quelle que soit la concentration envisagée. De plus le diamètre et l'espacement des cylindres ne sont pas affectés par cette modification.

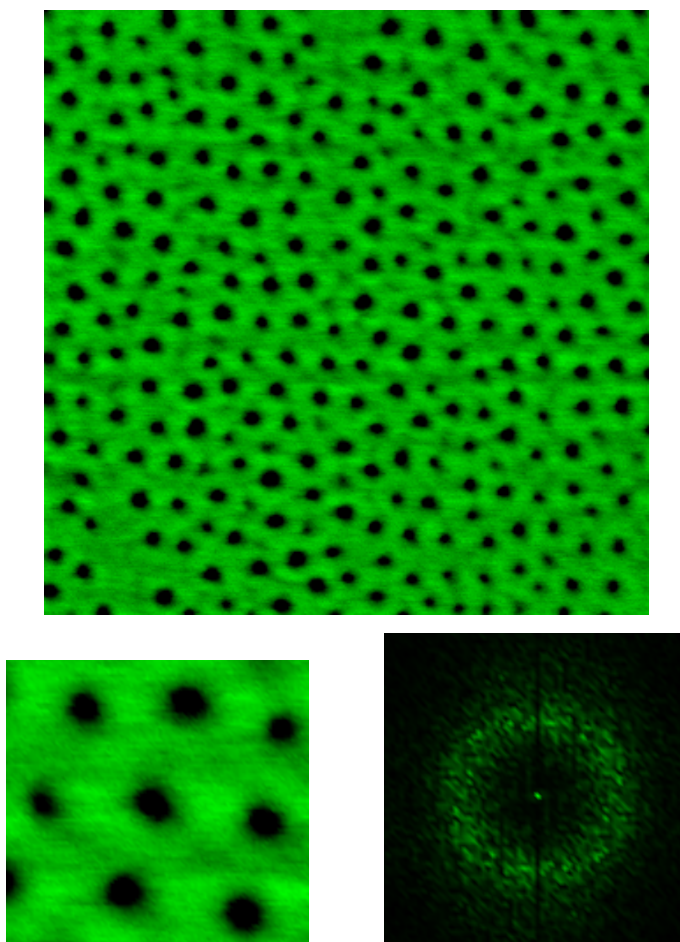


Figure II.2.16 : AFM ( $1 \times 1 \mu\text{m}$ ) de l'échantillon  $\text{PS}_{59}\text{-POE}_{35}\text{-PS}_{59}$  (à 150 mg/mL).

Par contre, les résultats sur les mesures d'épaisseur effectuées par ellipsométrie indiquent clairement que la dimension de ces films est fortement modifiée (Tableau II.2.7).

Matériau	Concentration (mg/mL)	Epaisseur (nm)
$\text{PS}_{10}\text{-POE}_{10}\text{-PS}_{10}$	10	36
	100	480
$\text{PS}_{59}\text{-POE}_{35}\text{-PS}_{59}$	100	1590
	150	2780

Tableau II.2.7 : Epaisseurs déterminées par ellipsométrie pour les matériaux  $\text{PS}_{10}\text{-POE}_{10}\text{-PS}_{10}$  et  $\text{PS}_{59}\text{-POE}_{35}\text{-PS}_{59}$  en fonction de la concentration de la solution initiale.



L'orientation de la morphologie par le procédé que nous avons choisi est causée par l'effet combiné de la vitesse d'évaporation et de l'énergie de surface. Un dépôt par spin-coating force l'évaporation du solvant avec un flux orienté vers la surface. En faisant varier la concentration de la solution sur une gamme de 10 à 150 mg.mL<sup>-1</sup>, l'effet produit sur la vitesse d'évaporation reste négligeable relativement à l'effet de la technique employée. Les variations sur la vitesse d'évaporation induites par la modification de la concentration ne sont donc pas suffisantes pour passer dans les gammes d'évaporation rapide ou lente. En conséquence, la vitesse globale de cette évaporation reste quasi inchangée. La morphologie ainsi que son orientation restent identiques. A l'inverse, l'augmentation ou la diminution de la concentration de la solution polymère affecte sa viscosité. L'épaisseur d'un dépôt centrifuge étant étroitement liée à la fluidité de la solution déposée, la dimension du film s'en retrouve très fortement modifiée.

Nous avons utilisé la dynamique de l'évaporation d'un solvant pour contrôler l'orientation des microdomaines dans nos films. Notre cas est donc très différent des expériences de Knoll et ses collaborateurs pour lesquelles le système est déjà microséparé lorsque le séchage commence (*KNO02*). La morphologie de leur copolymère a donc largement assez de temps pour se stabiliser et leurs structures sont toutes des structures à l'équilibre. Dans leur étude, ils montrent alors que la morphologie et son orientation sont contrôlées par l'épaisseur du film. Dans notre cas, le système initial est constitué d'une seule phase, la formation de la structure a seulement lieu durant le séchage et est largement contrôlée par la vitesse d'évaporation. L'épaisseur du film n'a donc que peu d'influence sur la morphologie et l'orientation de notre matériau.

### III MEMBRANES COMPOSITES

#### III.1 MISE EN PLACE D'UN PROTOCOLE DE DEGRADATION

##### *III.1.1 Essais préliminaires*

L'étape suivante a été de mettre en place un protocole permettant de créer des mésopores, par dégradation chimique sélective des cylindres de POE, sans compromettre l'intégrité de la matrice en PS. Cela a été réalisé en clivant les liaisons éther aliphatiques trouvées dans le POE avec l'acide iodhydrique HI (*BUR54, MAO05*).

## Chapitre II : Membranes composites nanostructurées

Afin de tester cette procédure de dégradation, nous avons préparé un échantillon épais de PS<sub>10</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>10</sub> par évaporation “lente” du toluène. L'échantillon après avoir été immergé dans une solution aqueuse de HI (40 °C), neutralisé puis rincé, a été analysé en RMN-<sup>1</sup>H. Son spectre montre qu'environ 83 % du POE est dégradé. Une section de cet échantillon a ensuite été réalisée dans l'azote liquide pour être observée en MEB (Figure II.2.17).

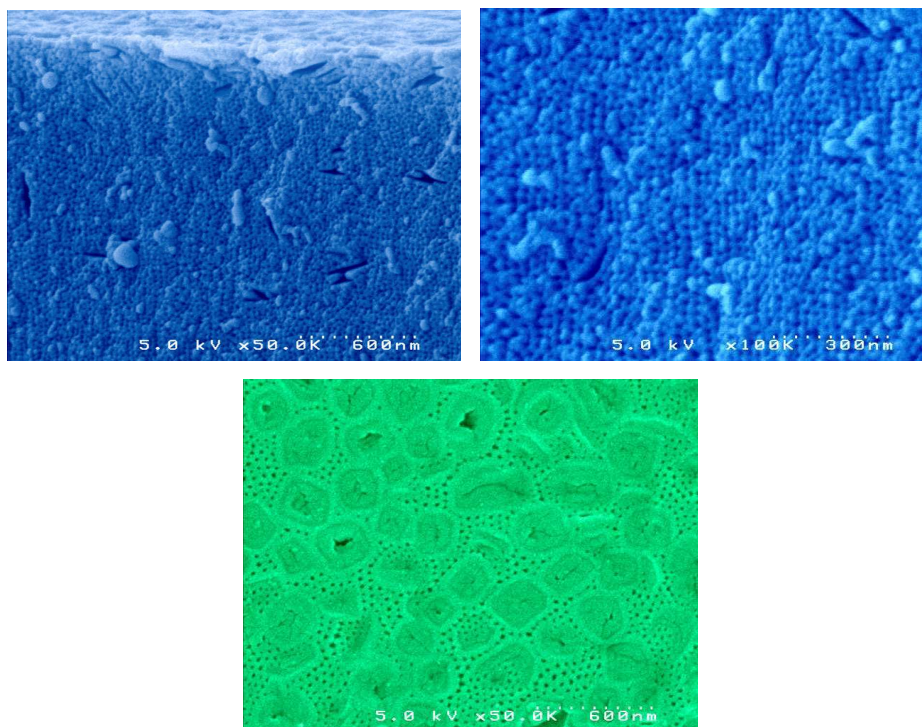


Figure II.2.17 : MEB de l'échantillon épais de PS<sub>10</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>10</sub> après dégradation chimique au HI.

Cette analyse révèle qu'une structure mésoporeuse avec une très étroite distribution de taille des pores est produite. Cette création des pores par élimination du POE a été effectuée sans altérer l'organisation de l'échantillon. On constate de plus, que le diamètre moyen de ces cylindres dégradés (10 nm) correspond à la dimension annoncée à partir des analyses en AFM au paragraphe II.1.2. Par contre, lorsque cette dégradation est réalisée à la température de 60 °C choisie par Mao dans son article (*MAO05*) notre échantillon semble perdre son organisation.

Les cylindres dans cet échantillon sont orientés perpendiculairement en surface et parallèlement en profondeur. Le même raisonnement que précédemment (§ II.2) peut donc s'appliquer. En effet, les cylindres s'orientent perpendiculairement en surface car l'évaporation y est rapide. Par contre, lorsqu'on s'éloigne de la surface, les cylindres vont progressivement s'orienter parallèlement à la surface. En effet, l'évaporation au sein de

l'échantillon est plus lente et les gradients de concentration au sein de celui-ci sont moins prononcés, les effets thermodynamiques contrôlent alors l'orientation de la morphologie. Des résultats similaires avaient été décrits par Henkee et ses collaborateurs (*HEN88*) pour une structure lamellaire obtenue par évaporation de gouttes d'une solution de PS-PB.

Afin de nous placer dans une configuration donnant accès à des films d'épaisseur plus compatible avec une application "membrane", nous avons laissé s'évaporer une solution du copolymère PS<sub>10</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>10</sub> étalée par tape casting sur une plaque de verre. Le système étant placé dans une atmosphère bien ventilée au cours de son séchage, la vitesse d'évaporation est considérée comme intermédiaire. En nous plaçant dans ces conditions, nous espérons trouver un compromis entre tenue mécanique du film et obtention de canaux traversant de part en part le matériau. Le film récupéré une fois sec a ensuite été analysé en MEB et AFM (Figure II.2.18).

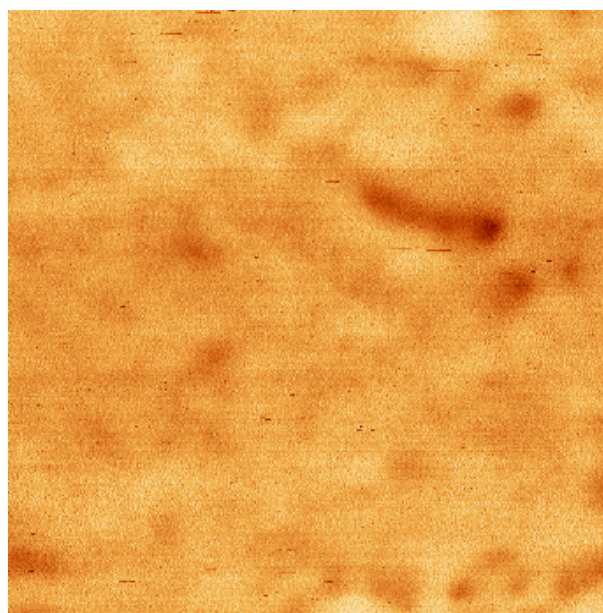
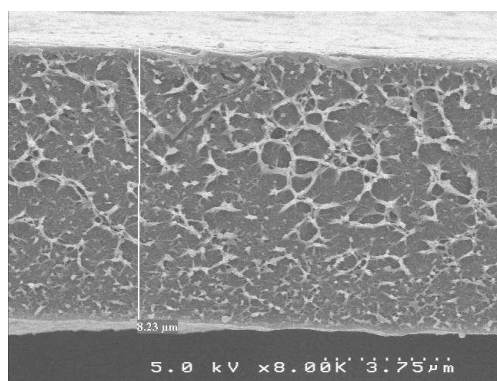


Figure II.2.18 : MEB et AFM ( $1 \times 1 \mu\text{m}$ ) du film élaboré à partir d'une solution de PS<sub>10</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>10</sub> étalée par tape casting sur une plaque de verre.

Il en ressort que le dépôt ainsi réalisé est dense, d'épaisseur  $8 \mu\text{m}$  et ne présente pas d'organisation apparente. Nous avons donc décidé de réaliser un traitement thermique du film à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , juste au dessus de la température de transition vitreuse du POE et de sa fusion. Le film après ce recuit présente une amélioration très significative de son organisation car une structure cylindrique perpendiculaire apparaît (Figure II.2.19). Ce résultat met à jour, comme

nous l'attendions, que pour une vitesse d'évaporation moyenne du solvant, l'orientation des cylindres au sein du film est majoritairement normale à la surface. La structuration du matériau n'était donc pas suffisamment aboutie avant le recuit pour être observée en AFM. Plusieurs raisons peuvent être évoquées pour expliquer ce phénomène comme l'influence du support (wafer de silicium remplacé par une plaque de verre), l'épaisseur plus importante du film ou le ralentissement de la vitesse d'évaporation.

En restant au dessous de la température de transition vitreuse du PS, nous avons préservé la structure de non équilibre, obtenue pour les conditions où nous nous sommes placés, tout en améliorant l'organisation. Pour désigner ce type de préparation, on parlera de film "évaporé / recuit".

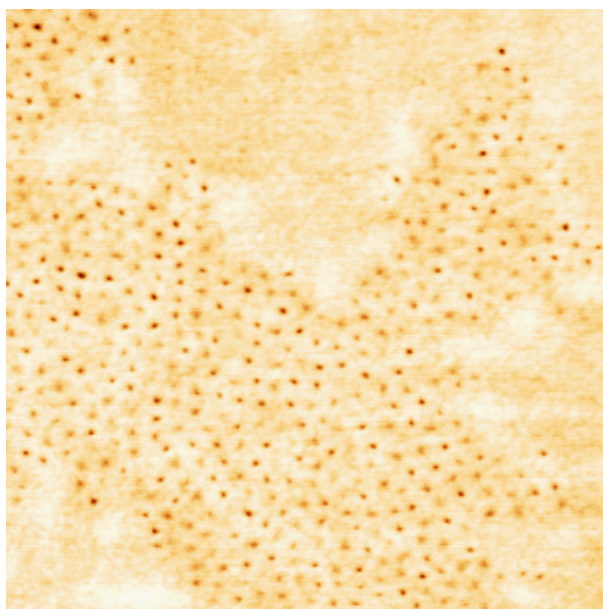


Figure II.2.19 : AFM ( $1 \times 1 \mu\text{m}$ ) du film élaboré à partir d'une solution de  $\text{PS}_{10}\text{-POE}_{10}\text{-PS}_{10}$  recuit à  $50^\circ\text{C}$ .

L'hypothèse avancée au chapitre I (page 102) selon laquelle la température de cristallisation du bloc POE varie lorsqu'il est organisé a été confirmée en réalisant l'analyse en DSC de notre film après son recuit (Figure II.2.20). En effet, la température du pic de cristallisation trouvée pour le copolymère à blocs  $\text{PS}_{10}\text{-POE}_{10}\text{-PS}_{10}$  lorsqu'il est sous la forme d'un film nano-organisé ( $49^\circ\text{C}$ ) correspond à la température de cristallisation apparue au second cycle de l'analyse en DSC du copolymère sous la forme d'une poudre. Une auto-organisation des copolymères a donc bien eu lieu lors de leur refroidissement entre le premier et le deuxième cycle de l'étude de leur comportement thermique.

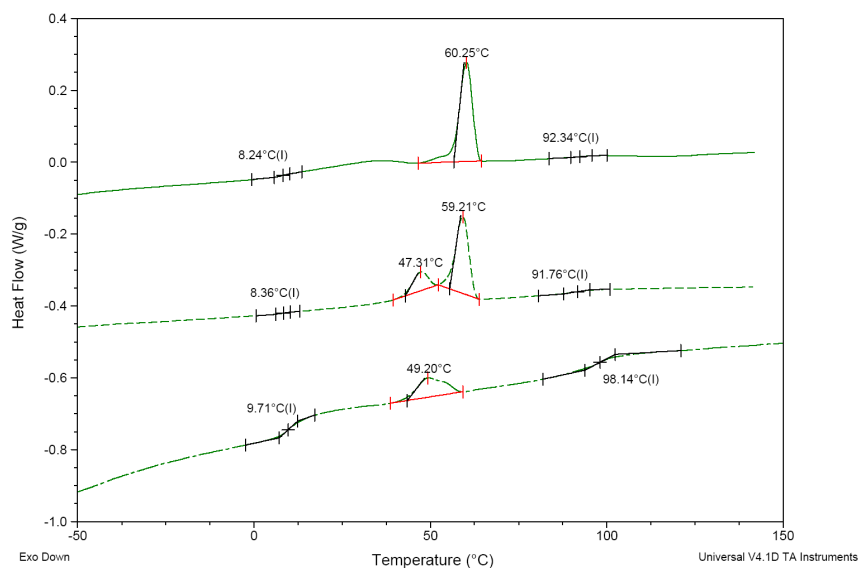


Figure II.2.20 : DSC modulée du PS<sub>10</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>10</sub> (ligne pleine = copolymère (1ère chauffe); ligne en pointillés = copolymère (2ème chauffe); ligne brisée = film nanostructuré).

Après traitement au HI, l'analyse du spectre RMN-<sup>1</sup>H du film obtenu montre qu'environ 81 % du POE est dégradé. Par ailleurs, l'observation en MEB montre qu'une partie des cylindres n'a pas été détruite (Figure II.2.21). L'étape de dégradation sélective du POE n'est donc pas suffisamment optimisée et nécessite une étude plus approfondie. De plus, le film est très cassant et encore plus après la coupure chimique. Sa manipulation est alors très difficile ce qui empêche toute utilisation en tant que membrane auto-supportée. L'utilisation d'une telle membrane n'est donc pas envisageable et pour y remédier une mise en forme mieux adaptée doit être appliquée.

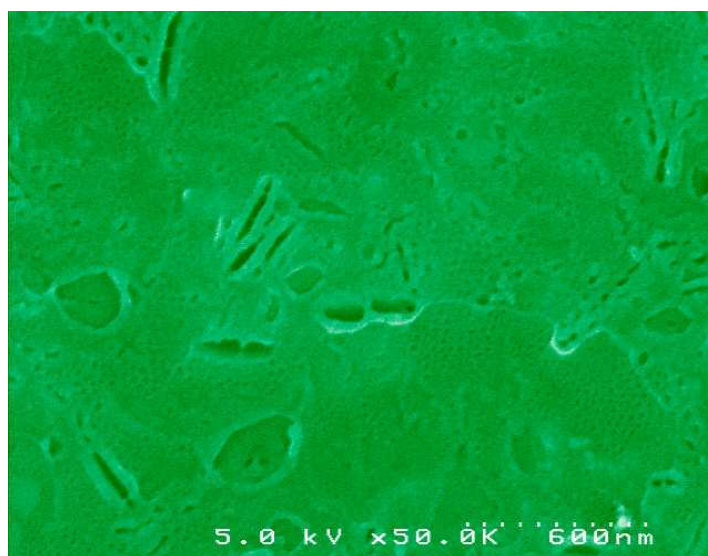


Figure II.2.21 : MEB du film nanostructuré après dégradation chimique

III.1.2 Cinétique de la dégradation du POE par HI

Dans un souci d'accéder à une meilleure connaissance sur cette étape de création des mésopores, nous avons ensuite réalisé un suivi cinétique par RMN-<sup>1</sup>H. Pour cela, des films minces nanostructurés de PS<sub>10</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>10</sub> et PS<sub>59</sub>-POE<sub>35</sub>-PS<sub>59</sub> ont été élaborés en suivant le même protocole que précédemment mais cette fois la dégradation du POE a été effectuée sur différents intervalles de temps. Le taux de POE dégradé a ensuite été déterminé grâce à l'analyse des spectres RMN-<sup>1</sup>H en comparant le pic du POE avant et après dégradation. Les résultats qui en découlent sont rassemblés dans la Figure II.2.22.

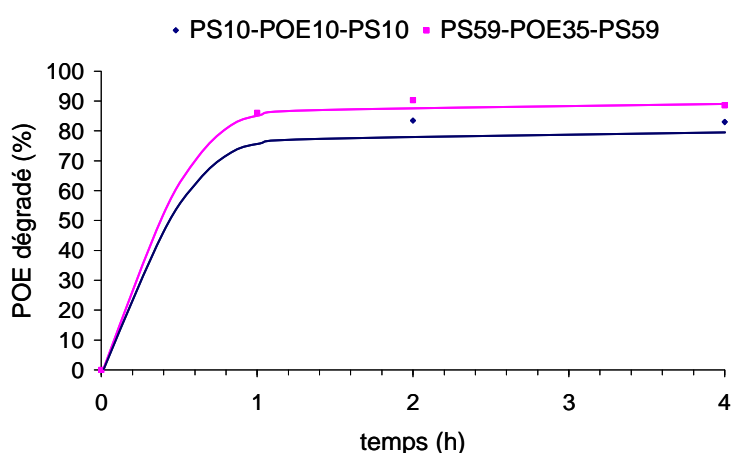


Figure II.2.22 : POE dégradé déterminé par RMN-<sup>1</sup>H en fonction du temps.

Ces résultats mettent clairement en évidence qu'au delà de deux heures le taux de POE dégradé n'évolue plus et atteint un maximum de 85 % pour le PS<sub>10</sub>-POE<sub>10</sub>-PS<sub>10</sub> et 90 % pour le PS<sub>59</sub>-POE<sub>35</sub>-PS<sub>59</sub>. Par mesure de précaution, le temps employé pour cette étape sera par la suite fixé à quatre heures.

III.2 DEPOT SUR MEMBRANE D'ULTRAFILTRATION

III.2.1 Optimisation sur le choix du support

La préparation de membranes dites "auto-supportées" à base de copolymère à blocs organisé à l'échelle mésoscopique étant inexploitable, il est apparu intéressant de savoir si une autre méthode de mise en forme pouvait engendrer des matériaux applicables au domaine

membranaire tout en conservant des morphologies identiques. Notre travail a donc eu pour objectif d'identifier et de résoudre les problèmes qui surviennent lorsqu'un matériau poreux est utilisé en tant que support.

Dans un premier temps nous avons utilisé comme matrice support des céramiques en cordiérite ( $\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$ ) préparées au laboratoire dont le diamètre de pores est de  $8\ \mu\text{m}$  et un textile non tissé en polyester comme supports poreux. Dans cette série d'expériences, nous n'avons pas obtenu la formation d'une couche en surface. La viscosité de la solution de copolymère étant trop faible relativement à la procédure appliquée, celle-ci est aspirée dans les pores. Il en résulte un enrobage des grains pour la céramique et des fibres pour le textile. Néanmoins, après une dégradation chimique au HI sur le textile, nous avons tout de même pu constater que la fine pellicule alors formée est nanostructurée comme attesté au vu des clichés effectués en MEB (Figure II.2.23).

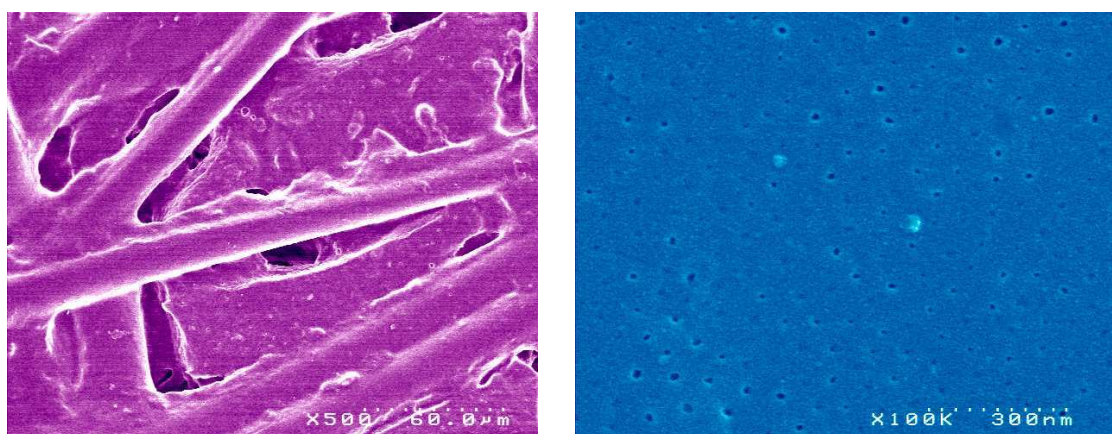


Figure II.2.23 : MEB du dépôt sur textile après dégradation chimique au HI.

Nous avons par la suite essayé de contourner ce problème dans une seconde série d'expériences en utilisant des édifices poreux avec une dimension des pores mieux adaptée à la viscosité de nos solutions polymères. Pour cela nous avons utilisé des céramiques en alumine- $\alpha$  ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) produites par la société Inoceramic<sup>®</sup> (Allemagne) et des membranes en Nylon de la compagnie Magna Filter Media<sup>®</sup> (USA). Ces supports sont tous les deux présentés par les fournisseurs comme ayant des pores de 100 nm.

La modification apparente de la rugosité de surface de ces trames observée en MEB montre qu'il est possible d'élaborer un dépôt homogène en surface. La morphologie associée à ces pellicules a été examinée en AFM (Figure II.2.24).

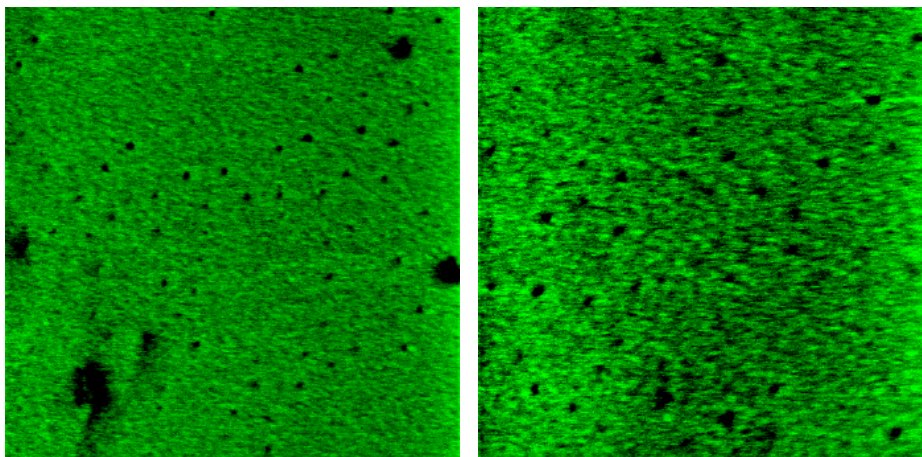


Figure II.2.24 : AFM ( $1 \times 1 \mu\text{m}$ ) des dépôts réalisés sur la céramique en alumine- $\alpha$  (à gauche) et la membrane en nylon (à droite).

Les images obtenues montrent que le copolymère semble avoir beaucoup de mal à s'auto-organiser. Or, ces supports présentent tous les deux un caractère hydrophile marqué. Les wafers de silicium utilisés au début de ce chapitre sont pour leur part bien connus pour leur hydrophobie de surface. Il semble alors évident qu'une condition indispensable à la nanostructuration optimale du copolymère est un support hydrophobe. Notre choix s'est donc finalement tourné vers des supports membranaires hydrophobes d'ultrafiltration en poly(éther imide) et en poly(éther sulfone) (Figure II.2.25). La première catégorie de ces substrats correspond à des membranes conçues par inversion de phase au laboratoire. Alors que la seconde se rapporte à des membranes commerciales distribuées par Millipore<sup>®</sup>.

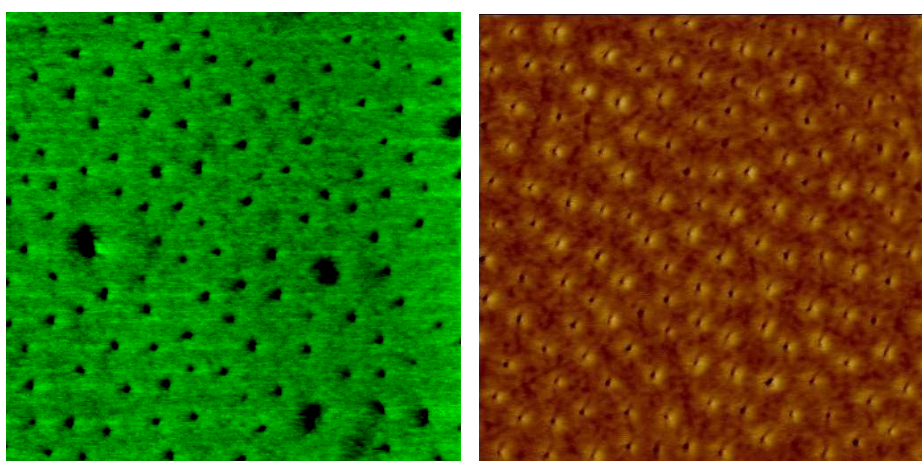


Figure II.2.25 : AFM ( $1 \times 1 \mu\text{m}$ ) des dépôts réalisés sur les membranes en poly(éther imide) (à gauche) et en poly(éther sulfone) (à droite).



De la même manière que précédemment, on obtient une couche fine homogène en surface dont l'architecture a été analysée en AFM. A chaque fois, les blocs POE forment des cylindres perpendiculaires au plan de la membrane dont l'organisation est nettement améliorée par rapport aux supports précédents comme l'indique l'augmentation du nombre de cercles noir sur les images.

### III.2.2 Effet de l'hydrophobie de surface

L'hypothèse sur l'effet de l'hydrophobie de surface a ensuite été confirmée par l'étude des dépôts sur des membranes en poly(éther imide) et additif poly(oxyéthylène)-poly(éther imide)-poly(oxyéthylène) POE-PEI-POE (1 % en masse). En effet, comme on peut le constater sur les clichés de AFM (Figure II.2.26), lorsque la proportion de poly(oxyéthylène) augmente (de 30 à 40 %) au sein du support poreux sur lequel le dépôt est effectué, la surface et le nombre de zones sur lesquelles les cylindres orientés perpendiculairement à la surface n'apparaissent pas, augmentent. Il faut noter que cette observation est locale. La confirmation de ce résultat nécessiterait une analyse statistique de la surface.

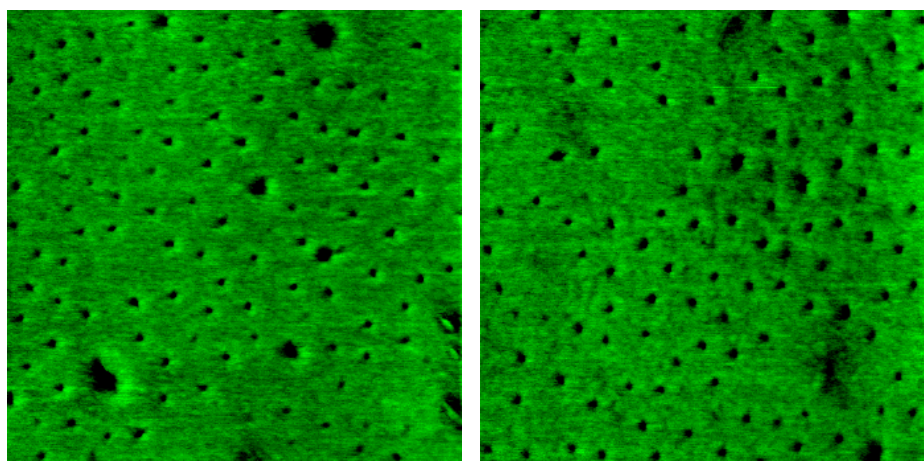


Figure II.2.26 : AFM ( $1 \times 1 \mu\text{m}$ ) des dépôts sur membranes en poly(éther imide) et additif POE-PEI-POE (1 %) avec 30 % de POE (à gauche) et 40 % de POE (à droite).

### III.2.3 Effet de la topographie de surface

L'amélioration de l'organisation semble plus marquée dans le cas des membranes composites utilisant un support poly(éther sulfone) que sur du poly(éther imide). Pourtant, les

valeurs des énergies de surface de ces polymères sont du même ordre de grandeur. La nature du matériau polymère sur lequel est réalisé le dépôt n'est donc pas le seul paramètre clef dans la qualité de l'organisation. Or, si l'on compare la rugosité relative de ces deux types de support, on constate que les membranes poly(éther sulfone) utilisées sont plus lisses. On peut alors supposer que la structuration des copolymères à blocs est aussi très sensible à l'homogénéité du plan sur lequel la solution polymère est déposée. Si l'on s'intéresse de plus près aux résultats obtenus pour des membranes en poly(éther sulfone) avec différents seuils de coupure, on constate clairement que la topographie de la surface a une influence majeure sur l'organisation. En effet, plus le seuil de coupure de ces membranes est élevé, plus la surface est rugueuse. De ce fait, le copolymère a du mal à s'organiser (Figure II.2.27). Si l'on se réfère au même critère que dans la section précédente, on remarque cette fois que le nombre et la taille des domaines ne présentant pas de cylindres perpendiculaires croissent, lorsque le seuil de coupure des membranes support augmente.

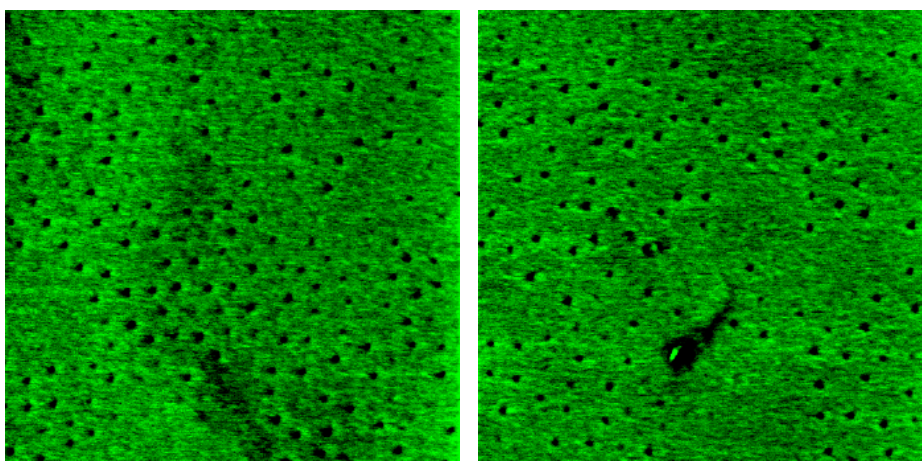


Figure II.2.27 : AFM ( $1 \times 1 \mu\text{m}$ ) des dépôts réalisés sur les membranes en poly(éther sulfone) avec des seuils de coupure à 300000 (à gauche) et 500000 (à droite).

### *III.2.4 Perméabilité et seuil de coupure*

La dégradation chimique des cylindres de POE présents en surface de la membrane en poly(éther sulfone) (MWCO 300000) a ensuite été effectuée en suivant le protocole précédemment optimisé. L'efficacité de cette dégradation a été visuellement vérifiée par MEB (Figure II.2.28). Comme le certifie ce cliché, une structure mésoporeuse a bien été créée en surface. Bien qu'à  $\pm 2 \%$  près, le nombre de cylindres (sur une surface de  $1 \mu\text{m}^2$ ),

partiellement ou totalement attaqués, observés en MEB soit le même qu'en AFM, la proportion de cylindres qui semblent entièrement dégradés ne correspond qu'à environ 60 % du nombre total.

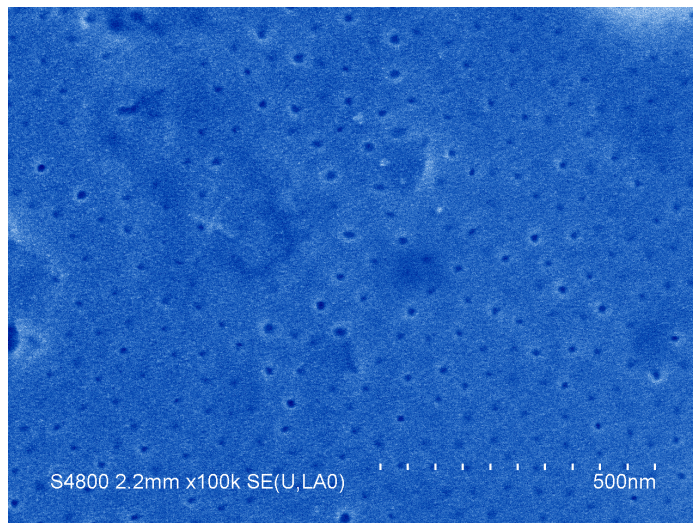


Figure II.2.28 : MEB des surfaces des membranes en poly(éther sulfone) avec des seuils de coupure à 300000 recouvertes par un dépôt de PS-POE-PS après dégradation chimique.

Nous constatons à partir de ce premier résultat, que cette technique de dégradation ne semble pas être d'une efficacité parfaite. Bien qu'un nombre conséquent de pores cylindriques de dimension calibrée soit formés, il apparaît qu'une quantité non négligeable de ces tunnels ne sont que partiellement débouchés ce qui en diminuerait leur diamètre effectif. Malgré cela, cette première tentative laisse penser qu'il sera possible d'obtenir des résultats plus convaincants dans l'avenir. Aussi, nous avons décidé de tester cette membrane en perméabilité à l'eau et seuil de coupure afin d'en confirmer leur potentiel au sens de la filtration séparative.

Les performances de cette membrane ont donc été évaluées dans un premier temps en terme de perméabilité à l'eau pure. Comme l'illustre la Figure II.2.29, l'évolution de la densité de flux volumique de la membrane en fonction de la pression est linéaire. L'écoulement de l'eau à travers la membrane suit bien la loi de Darcy qui décrit les écoulements dans les matériaux poreux à l'échelle macroscopique. La valeur de la perméabilité, déduite de la pente de la caractéristique linéaire, est de  $2.27 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ . Bien que cette perméabilité semble au premier abord assez faible, si l'on garde à l'esprit que les matériaux constituant la matrice de cette membrane (poly(styrène) et poly(éther sulfone)) sont des polymères hydrophobes présentant une faible mouillabilité à l'eau et que 40 % des pores

cylindriques ne sont encore que partiellement dégagés, ce résultat n'est pas réellement surprenant.

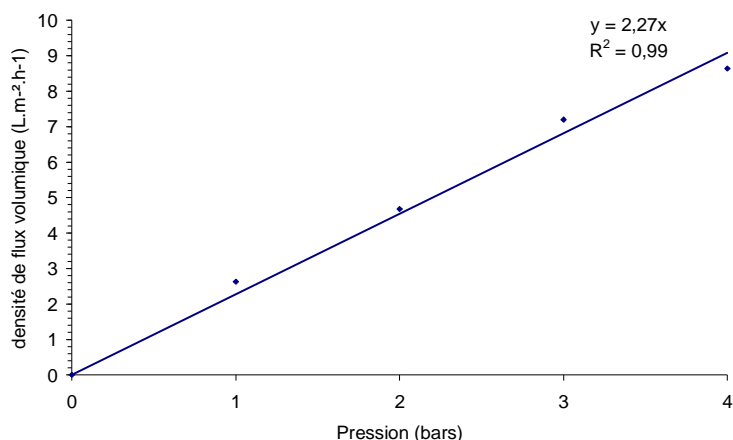


Figure II.2.29 : Densité de flux volumique à température ambiante en fonction de la pression.

A ce stade de l'étude, il devenait logique et incontournable de vérifier que l'objectif que nous nous étions fixé était atteint, à savoir, pouvoir réaliser une membrane présentant une mésoporosité ordonnée de taille calibrée et contrôlée en se servant d'un copolymère à blocs s'organisant dans une morphologie cylindrique.

Nous avons pour cela déterminé le seuil de coupure du support vierge et de la membrane élaborée. La valeur du diamètre de pore correspondant à une rétention de 90 % peut être estimée à partir des courbes données Figure II.2.30. Ce graphique a été réalisé en utilisant les équations de Einstein Stokes (Equations II.2.7 et II.2.8) qui permettent de relier la masse molaire  $M$  des poly(oxyéthylène)s à leur rayon hydrodynamique ( $GUM03$ ).

$$r_M^{ES} = 16.73 \times 10^{-10} M^{0.557} \quad \text{Équation II.2.7}$$

avec :  $M = 400, 1450, 4600$  et  $10000 \text{ g.mol}^{-1}$

$$r_M^{ES} = 10.44 \times 10^{-10} M^{0.587} \quad \text{Équation II.2.8}$$

avec :  $M = 35000, 100000$  et  $300000 \text{ g.mol}^{-1}$

Ainsi, les valeurs de rétention obtenues pour chaque poly(oxyéthylène) peuvent être reportées sur une courbe en fonction de leur diamètre. On constate alors que le support sur lequel a été réalisé le dépôt du copolymère ne retient qu'à 49 % le poly(oxyéthylène) dont le diamètre est d'environ 34 nm ( $300000 \text{ g.mol}^{-1}$ ). La dimension des pores de ce support est donc très nettement supérieure à la dimension des cylindres que nous visons. Par contre, le seuil de coupure de notre membrane composite (rétention à 90 %) correspond à un diamètre de pore de 20 nm. En effet, le poly(oxyéthylène) de masse molaire  $100\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ , ce qui correspond à un diamètre d'environ 18 nm, est retenu à 88 %.

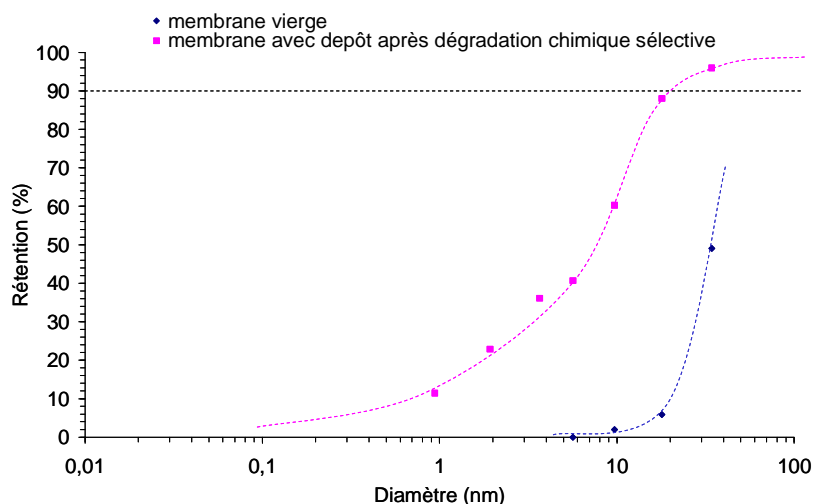


Figure II.2.30 : Rétention de différents poly(oxyéthylène)s en fonction de leur diamètre pour la membrane support vierge et avec un dépôt après dégradation chimique.

Néanmoins, on constate que la rétention ne diminue pas brutalement pour des solutés dont la dimension est inférieure à 20 nm. Au contraire, la rétention du poly(oxyéthylène) diminue progressivement jusqu'à ce que son diamètre soit de 1 nm. Nous n'avons donc pas encore atteint la membrane modèle que nous espérons obtenir. Ce résultat est très certainement dû à la dégradation non idéale des cylindres en poly(oxyéthylène). La dégradation chimique qui a été utilisée procède par destruction des liaisons éther le long de la chaîne polymère. Cette coupure ne s'effectue donc peut être pas systématiquement à l'interface des deux types de blocs. Ce phénomène a vraisemblablement pour conséquence la présence de "bras" de poly(oxyéthylène) dans les pores cylindriques ce qui aurait pour effet d'obstruer le passage du soluté. De plus, la nature chimique de ce soluté étant identique au bloc mal dégradé, ces deux derniers pourraient avoir des interactions contribuant à augmenter la rétention apparente des poly(oxyéthylène)s utilisés pour la détection du seuil de coupure.

### CONCLUSION

Nous avons étudié le comportement de phase des copolymères triblocs PS-POE-PS de différentes compositions et masses molaires et avons obtenu des morphologies lamellaires, cylindriques aussi bien que sphériques. Pour une composition du copolymère fixe, nous avons montré qu'il est possible de contrôler le diamètre des cylindres en modifiant la masse moléculaire du bloc POE. Parallèlement à cela, l'augmentation de la masse molaire des blocs PS allongera la distance centre à centre entre les cylindres. De plus, nous avons pu constater que durant l'évaporation du solvant, les objets (cylindres et sphères) sont forcés d'ajuster leur position ce qui provoque une distorsion du réseau. Nous avons également démontré qu'en jouant sur la vitesse d'évaporation du solvant, différentes orientations de la morphologie sont obtenues. En fonction de l'influence relative entre la cinétique d'évaporation et l'état thermodynamiquement stable, une microstructure cylindrique désorganisée, une morphologie cylindrique ordonnée perpendiculairement et une structure où les cylindres s'orientent parallèlement se sont formées. L'acide iodhydrique a ensuite été utilisé afin de dégrader sélectivement le bloc POE d'une structure cylindrique et ainsi créer un matériau avec des pores calibrés de taille mésoscopique. Enfin, nous avons utilisé ces différentes techniques mises au point pour l'élaboration d'une membrane composite dont la couche de surface est organisée et mésoporeuse. Cette membrane a été testée en perméabilité à l'eau et seuil de coupure. Pour conclure, les résultats que nous avons obtenus nous ont permis de montrer la faisabilité et le grand potentiel de notre démarche. La stratégie très innovante que nous avons développée ouvre donc la voie vers une nouvelle génération de membranes modèles.



# Chapitre 3 :

## Copolymères triblocs POE-PEI-POE

INTRODUCTION.....	145
<b>I RAPPELS SUR LA SYNTHÈSE DES POLY(IMIDE)S PAR POLYCONDENSATION.....</b>	<b>145</b>
I.1 DU POLY(IMIDE) AU POLY(ETHER IMIDE).....	145
I.2 POLYCONDENSATION EN UNE OU DEUX ETAPES.....	148
I.3 MÉCANISME DE FORMATION DU POLY(ACIDE AMIQUÉ).....	149
I.4 MÉCANISME DE FORMATION DU POLY(IMIDE).....	151
I.4.1 Voie chimique.....	151
I.4.2 Voie thermique.....	152
I.5 CONTRÔLE DE LA MASSE MOLÉAIRE DES POLYCONDENSATS.....	152
<b>II SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLY(ETHER IMIDE)S.....</b>	<b>153</b>
II.1 SYNTHÈSE DES POLY(ETHER IMIDE)S.....	153
II.2 CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES PEI-(BIS)AMINE.....	156
II.2.1 Analyse Infrarouge.....	156
II.2.2 Analyse RMN- <sup>1</sup> H.....	157
II.2.3 Détermination des masses molaires des PEI-(bis)amine.....	160
II.2.4 Analyse thermogravimétrique.....	160
II.2.5 Caractérisation des propriétés thermiques des PEI-(bis)amine par DSC.....	163
II.2.6 Conclusion.....	163
<b>III MODIFICATION DES <math>\alpha</math>-HYDROXY-<math>\omega</math>-MÉTHOXY-POLY(OXYÉTHYLENE).....</b>	<b>164</b>
III.1 SYNTHÈSE DES AMINO-POLY(OXYÉTHYLENE).....	165
III.2 CARACTÉRISATION DES DIFFÉRENTES ÉTAPES DE LA SYNTHÈSE.....	167
III.2.1 Analyse Infrarouge.....	167
III.2.2 Analyse RMN- <sup>1</sup> H.....	169
III.2.3 Analyse thermique par ATG et DSC.....	170
III.2.4 Conclusion.....	171
<b>IV SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POE-PEI-POE.....</b>	<b>172</b>
IV.1 SYNTHÈSE DES POE-PEI-POE.....	172
IV.2 CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES POE-PEI-POE.....	175
IV.2.1 Analyse infrarouge.....	175
IV.2.2 Analyse RMN- <sup>1</sup> H.....	177
IV.2.3 Détermination des masses molaires des copolymères.....	179
IV.2.4 Analyse thermique gravimétrique des copolymères.....	179
IV.2.5 Conclusion.....	180





### INTRODUCTION

Le but des travaux présentés dans ce chapitre a été de préparer des copolymères triblocs poly(oxyéthylène)-poly(éther imide)-poly(oxyéthylène) POE-PEI-POE qui ont été par la suite utilisés en tant qu'additifs dans la formulation de membranes poly(éther imide) PEI préparées par séparation de phase. Avant la présentation des résultats, nous allons faire un bref rappel sur la méthode de polymérisation que nous avons utilisé et sur les propriétés des poly(imide)s qui en résultent.

Nous présenterons dans un premier temps les conclusions tirées d'une étude préliminaire sur la synthèse des poly(éther imide)s aromatiques, effectuée afin d'en tester l'efficacité et le contrôle. La modification du groupe hydroxyle de plusieurs poly(oxyéthylène)s POE en groupe amino et la caractérisation des étapes successives de cette transformation seront développées dans un second temps. Enfin, pour synthétiser les copolymères à blocs poly(oxyéthylène)-poly(éther imide)-poly(oxyéthylène) POE-PEI-POE, la principale étape a été de former des liaisons chimiques covalentes entre des prépolymères poly(acide amique) et poly(oxyéthylène) fonctionnalisés. Notre stratégie peut ainsi se décomposer en trois phases ; la synthèse d'un poly(acide amique) par polycondensation, le greffage covalent du poly(oxyéthylène) sur ses deux extrémités et la déshydratation du bloc central conduisant à un poly(éther imide) aromatique. En procédant de cette manière, nous avons obtenu des copolymères triblocs que nous avons caractérisés par différentes méthodes d'analyse pour en valider la structure.

## I RAPPELS SUR LA SYNTHÈSE DES POLY(IMIDE)S PAR POLYCONDENSATION

### I.1 DU POLY(IMIDE) AU POLY(ETHER IMIDE)

Les polycondensats sont des matériaux dont les performances justifient le coût. Leurs propriétés spécifiques, qui résultent de leurs structures variables, permettent de les utiliser en tant que polymères techniques ou spéciaux. Une des grandes classes de polymère issus de la polycondensation est celle des poly(imide)s. Ces polymères peuvent se présenter sous deux

formes. La première est une structure dans laquelle les atomes du groupe imide font partie intégrante de la chaîne linéaire, à l'inverse la seconde utilise le motif hétérocyclique de la fonction imide Figure II.3.1.

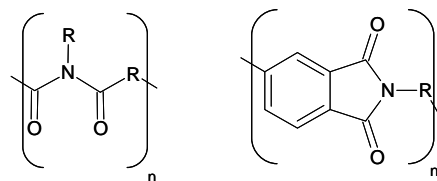


Figure II.3.1 : Poly(imide)s linéaire et aromatique.

Les poly(imide)s aromatiques, généralement obtenus par réaction entre un dianhydride et une diamine (Figure II.3.2), sont les seuls à connaître un développement important. Leurs propriétés de base communes sont la rigidité de leurs chaînes ainsi qu'une bonne thermostabilité chimique et mécanique. Ces caractéristiques peuvent être modifiées à souhait compte tenu de la diversité des unités constitutives pouvant être sollicitées. Cependant, leur coût, mais aussi la solubilité et les conditions de mise en forme des polymères qui en résultent, restreignent fortement le choix potentiel des précurseurs et conduisent à rechercher des compromis d'un point de vue économique.

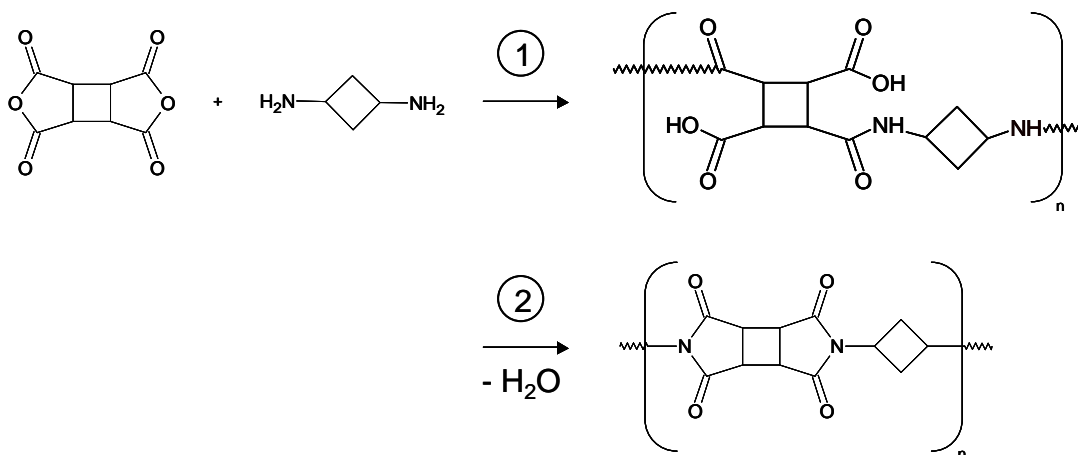


Figure II.3.2 : Schéma général de la polycondensation entre une diamine et un dianhydride. 1 : formation du poly(acide amique), 2 : cyclisation en poly(imide).

Les poly(éther)s aromatiques sont quant à eux une famille de polymères présentant elle aussi une grande stabilité thermique et chimique ainsi que des caractéristiques mécaniques excellentes. Ils possèdent surtout la capacité à être mis en forme bien plus

facilement que les poly(imide)s purs grâce à la déformabilité des liaisons –C-O-C-. Aussi sont apparus de nouveaux poly(imide)s intégrant cette propriété grâce à une structure alternant groupes imides et groupes éthers (Figure II.3.3). Cette stratégie permet d’atteindre un compromis satisfaisant entre caractéristiques thermochimiques, thermomécaniques et mise en oeuvre.

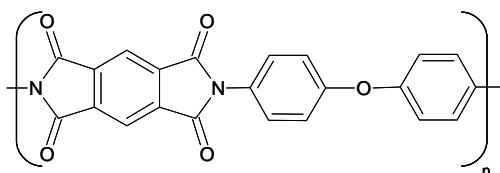


Figure II.3.3 : Poly(éther imide) aromatique.

Pour être plus précis, les valeurs des caractéristiques thermique et mécanique d’un poly(imide) et d’un poly(éther imide) aromatiques sont données dans le Tableau II.3.1.

Unités constitutives	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	σ <sub>r</sub> (MPa)
Benzophénone dianhydride + p,p'-bis(m-amino-phénoxy)biphényle	246	350	136
Dianhydride phtalique du bisphénol A + m-phénylène diamine	215	amorphe	105

Tableau II.3.1 : Caractéristiques thermiques et mécaniques d’un poly(imide) et d’un poly(éther imide) aromatiques.

Ces données permettent d’apprécier le niveau de performances de ces polymères. Leurs excellentes propriétés mécaniques sont effectives sur une large gamme de températures et sont reliées aux interactions développées entre les groupes carboxyles d’une chaîne et les atomes d’azote d’une autre (Figure II.3.4).

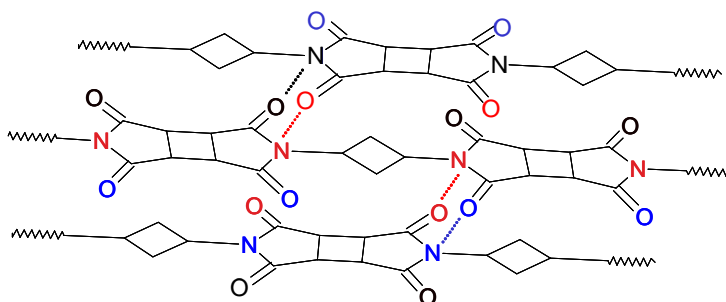


Figure II.3.4 : Interaction entre les atomes d’azote et les carboxyles de chaînes distinctes

De plus, les poly(imide)s sont insensibles à l'hydrolyse et aux radiations ionisantes, ils présentent une grande résistance à la dégradation thermo-oxydante et peuvent être utilisés à plus de 300 °C lorsque leur température de fusion l'autorise. Enfin, ils sont insolubles dans la majorité des solvants mais leur structure est parfois choisie afin de favoriser leur solubilité dans des solvants très polaires au détriment des autres caractéristiques. Les poly(éther imide)s aromatiques "commerciaux" sont préparés par une autre voie de synthèse. Cette méthode consiste à faire réagir un précurseur dinitrobisimide avec un bisphénolate alcalin, par substitution nucléophile aromatique (Figure II.3.5).

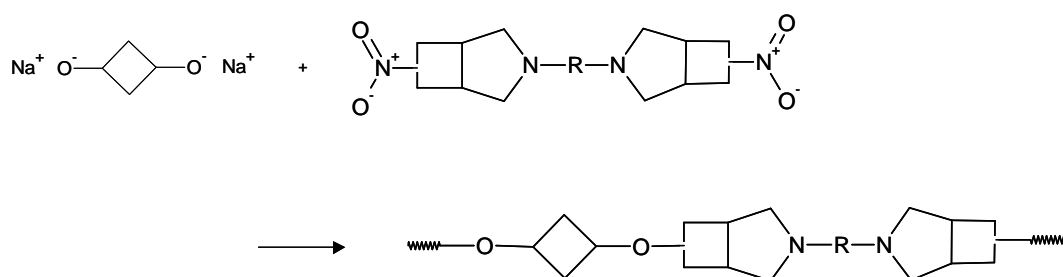


Figure II.3.5 : Substitution nucléophile aromatique entre un précurseur dinitrobisimide et un bisphénolate alcalin.

Compte tenu de notre choix sur le système de synthèse, nous allons développer par la suite les différentes possibilités et les mécanismes associés qui s'offrent à nous.

#### I.2 POLYCONDENSATION EN UNE OU DEUX ETAPES

En premier lieu, pour réaliser cette synthèse, il nous était possible d'effectuer la polycondensation en une ou deux étapes. Dans la procédure en une étape, le dianhydride et la diamine aromatiques sont directement mis en présence dans un solvant comme le nitrobenzène, le m-crésol ou l' $\alpha$ -chloronaphtalène à température élevée. La durée de vie de l'intermédiaire poly(acide amique) est dans ce cas extrêmement courte. La réactivité entre les unités constitutives dépend de plusieurs paramètres comme la concentration, le solvant ou la température (*SIL73*). Donc même si pour cette méthode l'imidation n'est pas totale, elle est particulièrement intéressante pour polymériser des précurseurs peu réactifs. La méthode en deux étapes consiste à réaliser, dans un premier temps, la synthèse d'un poly(acide amique), puis de le transformer en poly(imide) grâce à un processus de cyclisation intramoléculaire

(TAK96). Dans notre cas, le dianhydride et la diamine sélectionnés sont suffisamment réactifs pour utiliser la méthode en deux étapes.

### I.3 MECANISME DE FORMATION DU POLY(ACIDE AMIQUE)

La formation du poly(acide amique) résulte de l'attaque nucléophile de l'atome d'azote de l'amine sur le carbonyle de l'anhydride, ce qui entraîne l'ouverture du cycle. Après le transfert d'un proton de l'azote vers l'oxygène, l'amide-acide est formé (Figure II.3.6).

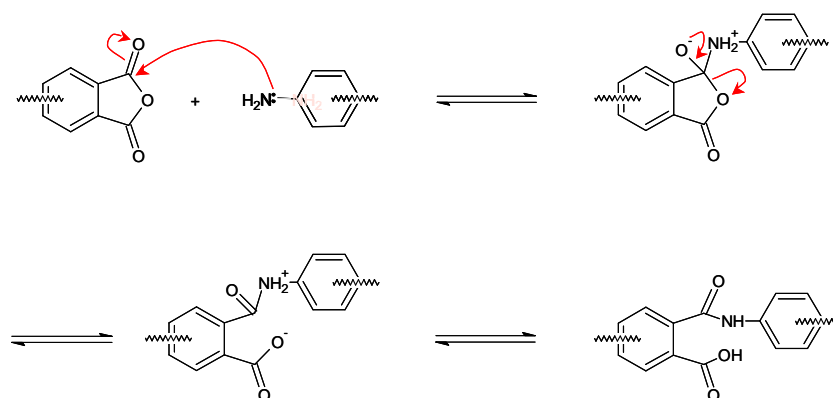


Figure II.3.6 : Mécanisme de formation du poly(acide amique)

Cette réaction est thermodynamiquement favorisée car l'ouverture du cycle stabilise le système. Elle se produit à température ambiante, est exothermique et est rapide et réversible. L'utilisation de solvants aprotiques polaires aide cette réaction. En effet, ces solvants forment des complexes par liaisons hydrogène fortes avec l'amide acide (Figure II.3.7). L'amide acide étant stabilisé par ces interactions, l'équilibre est fortement déplacé vers celui-ci. Ainsi l'utilisation des solvants comme le N,N-diméthylacétamide (DMAC), le N,N-diméthylformamide (DMF) et la N-méthylpyrrolidinone (NmP) est souvent recommandée.

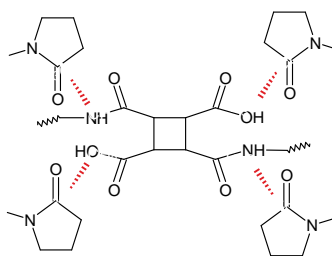


Figure II.3.7 : Interactions entre le poly(acide amique) et la NmP

L'attaque du carbonyle par l'amine peut s'effectuer de part et d'autre de la fonction anhydride. Ainsi des unités de répétition isomères de configuration seront formées au cours de la polymérisation. Par exemple, le dianhydride piromellitique conduira à des motifs substitués soit en para soit en méta et un dianhydride ponté formera trois types d'isomères de position (Figure II.3.8).

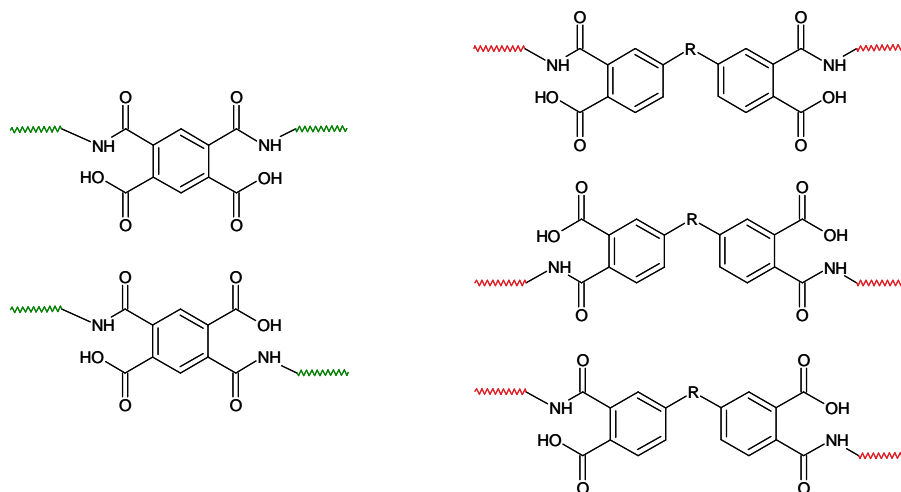


Figure II.3.8 : Exemples d'isomères de configuration

Un certain nombre de réactions secondaires peuvent intervenir au cours de la formation du poly(acide amique) et sont détaillées Figure II.3.9 (KOL76). L'hydrolyse de l'anhydride est de loin la plus néfaste car elle a un effet dramatique sur les masses molaires des poly(acide amique)s générés. Il est donc préférable de réaliser la polymérisation en milieu concentré et anhydre avec des monomères purifiés (VOL84) afin d'augmenter les rencontres entre les différents groupes fonctionnels et de diminuer les réactions secondaires dues aux impuretés. La réaction de dépolymérisation ne sera toutefois pas complètement éliminée mais n'a que peu d'effet étant donné la valeur de sa constante d'équilibre.

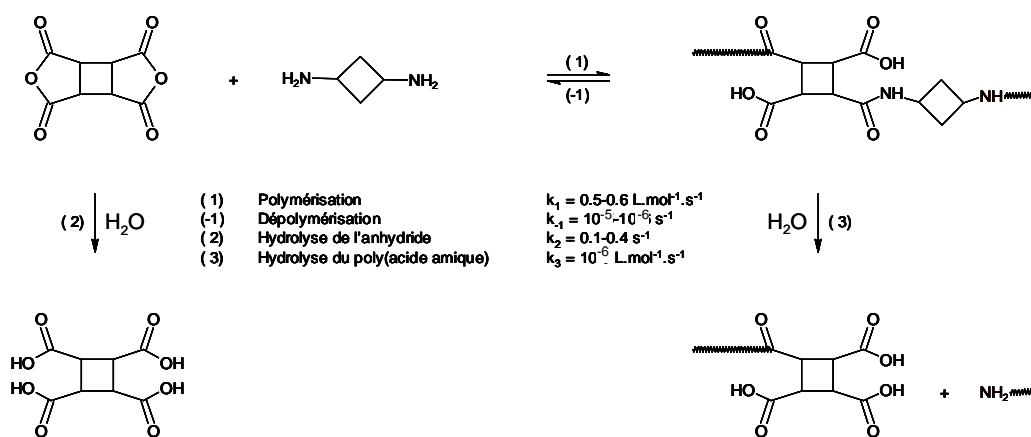


Figure II.3.9 : Réactions secondaires possibles lors de la synthèse du poly(acide amique)

I.4 MECANISME DE FORMATION DU POLY(IMIDE)

Dans la deuxième étape de la polycondensation, la conversion du poly(acide amique) en polyimide peut être réalisée par deux voies distinctes, l'une chimique, l'autre thermique. La première de ces voies repose sur un traitement du poly(acide amique) par des agents chimiques permettant d'accéder à la cyclisation du polymère. Alors que pour la seconde c'est sous l'effet d'un traitement thermique que l'imidation a lieu. Dans ce cas, les températures utilisées sont voisines de 200 °C lorsque la réaction est effectuée en solution, ou au-delà si la transformation est réalisée sur le polymère pur.

I.4.1 Voie chimique

Ainsi, à température ambiante, les poly(acide amique)s peuvent être convertis en poly(imide)s en utilisant conjointement un anhydride aliphatique et une amine tertiaire. Le mécanisme de l'imidation chimique avec l'anhydride acétique et la triéthylamine est présenté Figure II.3.10. On constate alors que l'amine tertiaire joue plusieurs rôles dans le processus réactionnel. Elle transforme le groupe acide carboxylique de l'amide-acide en carbonate d'ammonium et active l'anhydride acétique. Un anhydride mixte est alors formé et stimule la cyclisation de l'unité.

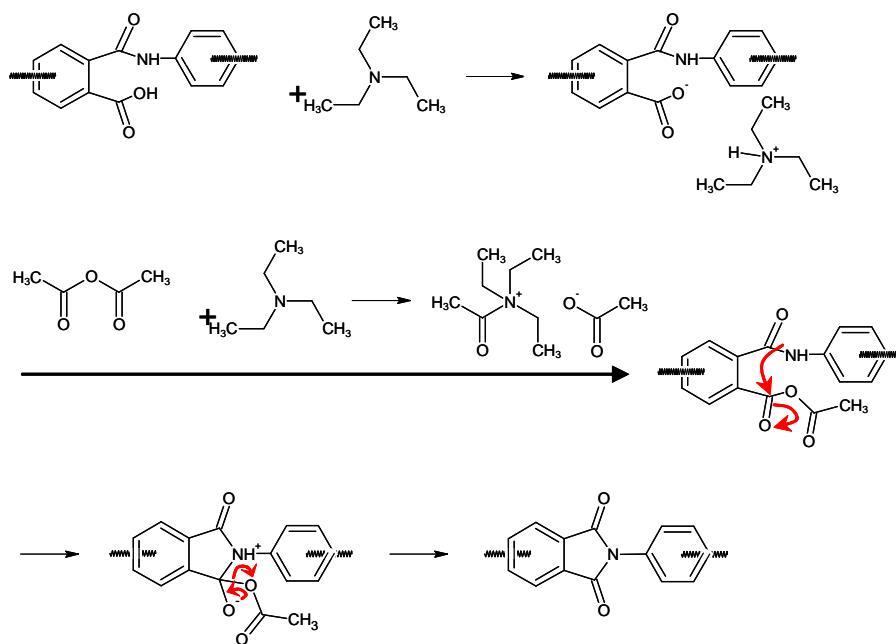


Figure II.3.10 : Mécanisme d'imidation chimique



1.4.2 Voie thermique

En l'absence de solvant, deux mécanisme (Figure II.3.11) sont proposés pour le processus d'imidation thermique (KRE66). Dans le premier, le proton initialement lié à l'azote est perdu avant cyclisation (Figure II.3.11(a)), alors que pour le second, il est perdu après (Figure II.3.11(b)).

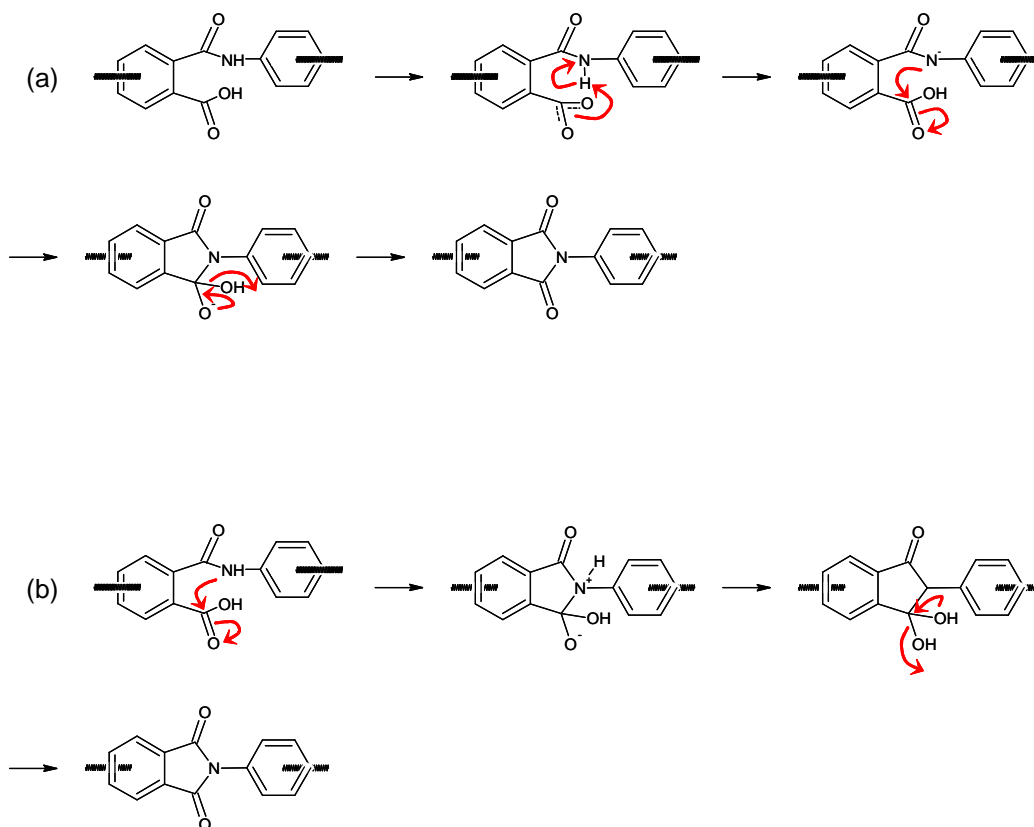


Figure II.3.11 : Mécanismes d'imidation thermique

Cette imidation est plus rapide en présence de solvant de type amide. En effet, ces petites molécules permettent au motif d'atteindre une conformation favorable à la cyclisation et avantagent la déprotonation de l'acide en se comportant comme des accepteurs de proton.

1.5 CONTROLE DE LA MASSE MOLAIRES DES POLYCONDENSATS

Un enjeu primordial à l'issue d'une polymérisation est le contrôle sur la masse molaire du polymère synthétisé. Les propriétés des polymères étant étroitement liées à leur masse molaire, on cherche en général à obtenir un produit pour lequel cette grandeur peut être prédéterminée. Etant donné que le degré de polymérisation est une fonction du temps de réaction, une des solutions évidentes pour obtenir la masse molaire recherchée est d'arrêter la

réaction après un temps convenable. Cependant, lorsque la réaction est stoppée, par refroidissement par exemple, le polymère obtenu n'est pas stable. Les extrémités du polymère sont constituées de groupes fonctionnels antagonistes et une simple élévation de la température est capable de réamorcer la polycondensation.

Cet inconvénient peut être évité en utilisant, un réactif monofonctionnel qui sera alors un tueur de fonctions terminales (stabilisation) ou, des concentrations en réactifs initiaux qui ne sont pas exactement stœchiométriques. En effet, en utilisant un léger excès d'un des réactifs, la polymérisation se poursuit jusqu'au moment précis où l'un d'entre eux est totalement consommé et où toutes les extrémités de chaîne possèdent le même groupe fonctionnel. Une polymérisation ultérieure sera alors inenvisageable et la masse molaire du polymère sera fixée. Ainsi l'utilisation d'un excès de diamine dans sa polycondensation avec un dianhydride donne naissance à un poly(acide amique) dont les extrémités sont aminées et inversement. La réactivité des groupements terminaux, amine ou anhydride, peut alors être mise à profit, soit pour fonctionnaliser le polymère, soit pour faire repartir une polycondensation avec des monomères de structures différentes.

## II SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLY(ETHER IMIDE)S

### II.1 SYNTHÈSE DES POLY(ETHER IMIDE)S

L'objectif de ce chapitre est de synthétiser des copolymères à blocs poly(oxyéthylène)-poly(éther imide)-poly(oxyéthylène) POE-PEI-POE qui seront ensuite utilisés comme additifs. Notre stratégie a été de former une liaison chimique covalente entre un bloc PEI préalablement préparé et deux blocs POE par réaction des fonctions terminales.

Afin d'évaluer le degré de contrôle sur la préparation de chaque prépolymère, nous avons dans un premier temps étudié individuellement les blocs constitutifs. Le premier système sur lequel nous avons concentré nos efforts est la synthèse du poly(éther imide) aromatique qui constituera par la suite le bloc central du polymère. Pour cela, nous avons décidé de synthétiser des poly(acide amique)s à partir d'un mélange de 1,3-phénylène diamine et 4,4'-(4,4'-isopropylidènediphenoxy)bis(phthalic anhydride) dans des proportions non stœchiométriques (Figure II.3.12). Puis, comme cela a été abordé dans la section précédente, une étape de cyclisation a été réalisée afin d'obtenir le poly(éther imide) correspondant.

L'imidation du système a dans notre cas été effectuée par distillation azéotropique avec le toluène.

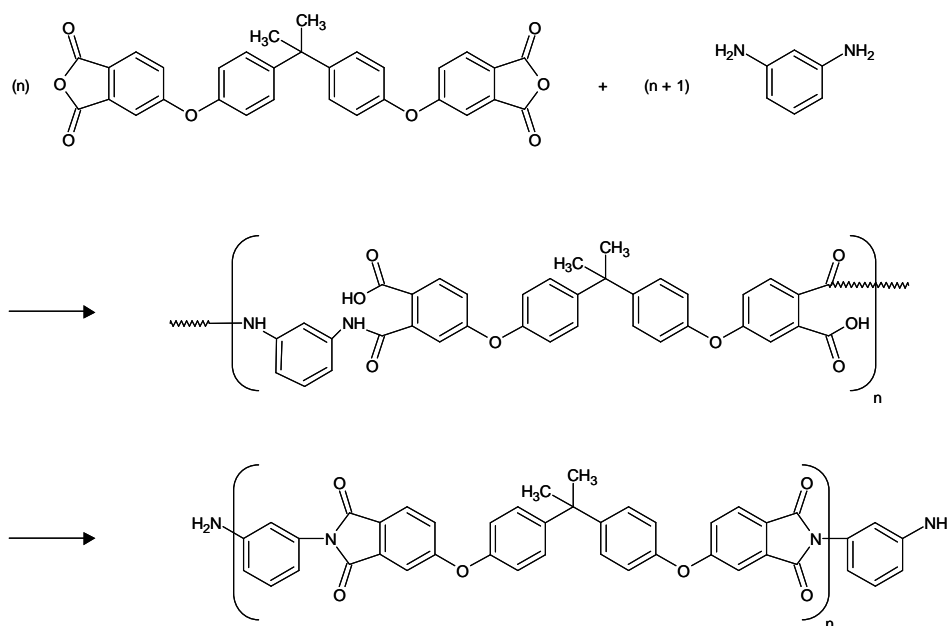


Figure II.3.12 : Schéma de synthèse des poly(éther imide)s aromatiques

L'écart à la stœchiométrie a une influence directe sur le degré de polymérisation moyen en nombre du produit. Désirant contrôler la masse molaire du polymère de façon efficace, nous avons dû ajuster avec beaucoup de précision le défaut stœchiométrique entre les réactifs bifonctionnels. Nous avons considéré que les polycondensations sont réalisées en milieu homogène et que les réactivités des fonctions amine et anhydride ne sont pas proportionnelles à la longueur des chaînes qui les portent. Grâce à ces deux hypothèses nous avons pu utiliser une relation classiquement employée permettant d'accéder au degré de polymérisation des polycondensats linéaires :

$$DP_n = \frac{1+r}{1+r-2 \times r \times p} \quad \text{Équation II.3.1}$$

avec :  $DP_n$ , le degré de polymérisation moyen en nombre ici égal au nombre total de molécules de dianhydride et de diamine présentes initialement, divisé par le nombre total de molécules présentes.

Ici,  $r$  est défini comme le rapport stœchiométrique égal à :

$$r = \frac{N_{anhydride}^0}{N_{amine}^0} \leq 1 \quad \text{Équation II.3.2}$$

avec :  $N^0_{anhydride}$  et  $N^0_{amine}$ , respectivement le nombre de groupes fonctionnels anhydride et amine présents initialement dans le système, et,  $p$ , le degré d'avancement de la réaction ici défini comme la fraction des groupes anhydrides ayant réagi à un moment donné.

L'expression du  $DP_n$ , obtenue après simplification considère que la fraction de groupes amines qui a réagi est donnée par  $(r \times p)$  et que celles des groupes anhydride et amine qui n'ont pas réagi sont respectivement égales à  $(1-p)$  et  $(1-r \times p)$ . En considérant un degré d'avancement  $p$  égal à un, nous avons calculé, à partir de cette équation, le rapport stœchiométrique  $r$  nécessaire pour atteindre des  $DP_n$  égaux à 5, 17 et 35, ce qui respectivement correspond à des masses molaires de 1293, 4849 et 10182 g.mol<sup>-1</sup> (Tableau II.3.2).

$M_n$ visée (g.mol <sup>-1</sup> )	$DP_n$ pour $p=1$	$r_{théo.}$
1293	5	0,666
4849	17	0,888
10182	35	0,944

Tableau II.3.2 : Résultats du calcul de  $r$ .

En pratique  $p$  s'approche de l'unité mais ne l'atteint jamais. Par conséquent, nous avons dans un second temps estimé le  $DP_n$  pour chacun des rapports stœchiométriques  $r_{théo.}$  précédemment déterminés en fonction de l'avancement de la réaction. Les résultats ont été rassemblés sous la forme de trois courbes données Figure II.3.13.

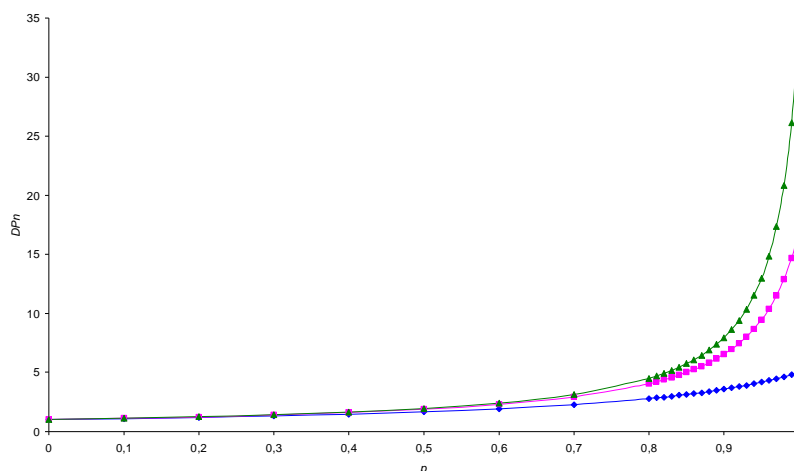


Figure II.3.13 :  $DP_n$  en fonction de l'avancement de la réaction pour les rapports stœchiométriques  $r_{théo.}$  du Tableau II.3.2,  $\blacktriangle$  :  $M_n$  visée = 1293 g.mol<sup>-1</sup>,  $\blacksquare$  :  $M_n$  visée = 4849 g.mol<sup>-1</sup>,  $\blacklozenge$  :  $M_n$  visée = 10182 g.mol<sup>-1</sup>

Le contrôle sur les masses molaires des polycondensats ne pourra donc être envisageable que pour des degrés d'avancement de la réaction relativement élevés. Nous avons effectué la synthèse de trois poly(éther imide)s aromatiques à terminaisons amine PEI-(bis)amine en utilisant les rapports stœchiométriques expérimentaux répertoriés dans le Tableau II.3.3. Les polymères obtenus à partir de ces mélanges non stœchiométriques ont ensuite été analysés par différentes techniques de caractérisation afin d'en vérifier la structure et déterminer les masses molaires.

Synthèse	$n_{\text{dianhydride}}$ (mol)	$n_{\text{diamine}}$ (mol)	$r_{\text{exp.}}$	$DP_n$ théo. pour $p=1$	$M_n$ théo. pour $p=1$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
PEI <sub>1.3</sub> -(bis)amine	0,0192	0,0288	0,6667	5,00	1294
PEI <sub>4.8</sub> -(bis)amine	0,0192	0,0216	0,8885	16,94	4830
PEI <sub>10</sub> -(bis)amine	0,0192	0,0203	0,9450	35,38	10295

Tableau II.3.3 : Conditions expérimentales des synthèses des poly(éther imide)s à terminaisons amine.

## II.2 CARACTERISATION STRUCTURALE DES PEI-(BIS)AMINE

### II.2.1 Analyse Infrarouge

Les spectres infra rouges des PEI-(bis)amine synthétisés sont en bon accord avec la nature des groupements fonctionnels (*FAR00*, *CHE93*, *PRA02*, *PRY93*, *HSU92*, *KAR99*) présents dans les polymères (Figure II.3.14).

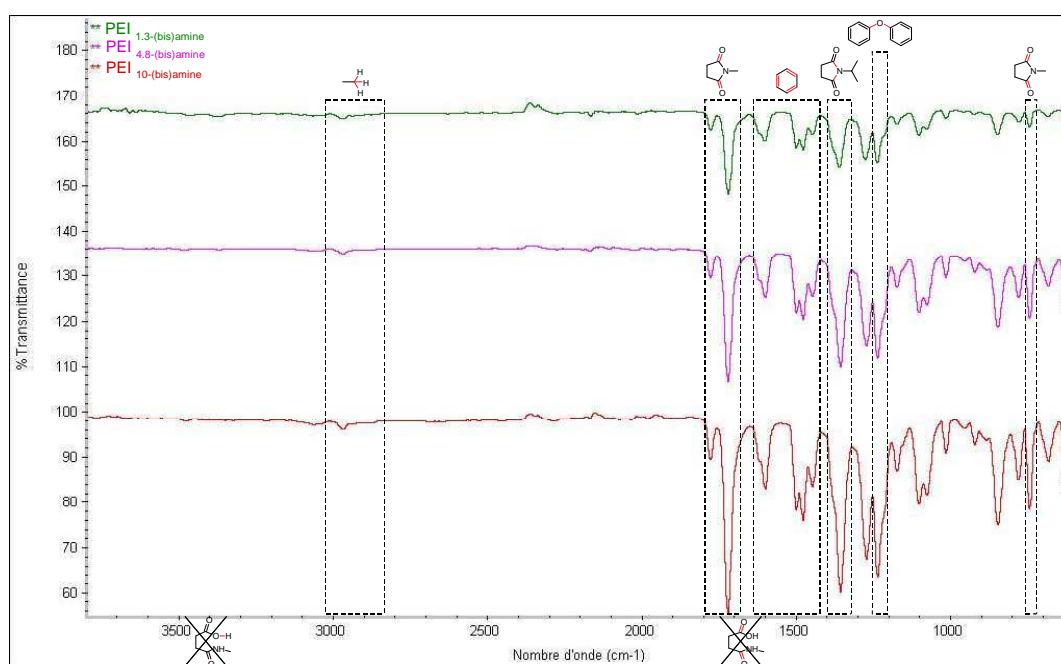


Figure II.3.14 : Spectres infra rouges des PEI-(bis)amine synthétisés

En premier lieu, on constate la présence de bandes caractéristiques des élongations symétriques ( $1775-1780\text{ cm}^{-1}$ ) et asymétriques ( $1717-1738\text{ cm}^{-1}$ ) et des déformations par torsion ( $725-740\text{ cm}^{-1}$ ) des carbonyles de la fonction imide aromatique respectivement vers  $1780$ ,  $1720$  et  $740\text{ cm}^{-1}$ . Parallèlement à cette observation, on vérifie que les bandes vers  $1660$  et  $1550\text{ cm}^{-1}$  caractérisant les étirement des carbonyles des fonctions amide (-CONH-) et acide (-COOH), présents dans le poly(acide amique), sont absentes du spectre. Les échantillons semblent donc totalement cyclisés. La bande située vers  $1360\text{ cm}^{-1}$  atteste également des vibrations des liaisons C-N présentes dans les cycles imides et permet de vérifier l'efficacité de la cyclisation lors de la distillation azéotropique avec le toluène. De plus, aucune bande permettant d'identifier une quelconque trace du produit intermédiaire n'est apparue dans la zone d'absorption des liaisons O-H entre  $3300$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Quatre bandes caractéristiques des élongations C=C des cycles aromatiques sont également observées dans la région  $1440-1620\text{ cm}^{-1}$ . La position, de même que l'intensité, de ces bandes est fortement dépendante de la substitution du cycle. Enfin, nous pouvons également attribuer les bandes vers  $2965$  et  $1235\text{ cm}^{-1}$ , aux élongations symétriques caractéristiques des liaisons C-H dans les groupements  $\text{CH}_3$  d'une part, et aux éthers aryliques d'autre part. Néanmoins, aucun signal pouvant être attribué aux fonctions amines terminales n'est apparu dans le spectre infrarouge.

### II.2.2 Analyse RMN-<sup>1</sup>H

L'attribution des différents pics des spectres RMN-<sup>1</sup>H des PEI-(bis)amine étant très difficile à réaliser, nous avons tout d'abord enregistré ceux de la 1,3-phénylène diamine et du 4,4'-(4,4'-isopropylidènediphénoxy)bis(phthalic anhydride) de départ.

Le spectre RMN-<sup>1</sup>H du premier précurseur présente une série de pics bien définis qui ont pu facilement être attribués aux différents atomes d'hydrogène de la 1,3-phénylène diamine : (a) :  $\delta$  4,61 ppm (1s, 4H, NH<sub>2</sub>), (b) :  $\delta$  5,77 ppm (1s + 1d, 3H, CH avec 2 -C<sup>β</sup>(NH<sub>2</sub>) et 2 CH avec -C<sup>α</sup>(NH<sub>2</sub>)), (c) :  $\delta$  6,62 ppm (1t, 1H, CH avec 2 -C<sup>α</sup>(NH<sub>2</sub>)).

Les nombreux signaux observés sur le spectre du 4,4'-(4,4'-isopropylidènediphénoxy)bis(phthalic anhydride) ont aussi été identifiés : (d) :  $\delta$  1,70 ppm (1s, 6H, CH<sub>3</sub> avec 1 -C<sup>α</sup>(Φ)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), (e) :  $\delta$  7,12 ppm (1d, 4H, CH avec 1 -O<sup>β</sup>- et 1 -C<sup>β</sup>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), (f) :  $\delta$  7,38 ppm (1d, 4H, CH avec 1 -C<sup>β</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et 1 -C<sup>β</sup>-O-), (g) :  $\delta$  7,40 ppm (1d, 2H, CH

avec 1  $-O^{\beta}-$  et 1  $-C^{\beta}-C(=O)$ ), (h) :  $\delta$  7,50 ppm (1d, 2H, CH avec 1  $-C^{\beta}(=O)$  et 1  $-C^{\beta}-O-$ ), (i) :  $\delta$  8,05 ppm (1s, 2H, CH avec 1  $-C^{\beta}(=O)$  et 1  $-O^{\beta}-$ ).

Notre but était de contrôler l'efficacité de l'étape d'imidation et de vérifier si les degrés de polymérisation moyen en nombre des trois polymères correspondaient bien aux grandeurs visées. Après l'analyse des réactifs de départ, nous avons attribué les différents pics observés pour les polymères en RMN- $^1H$ . Ces résultats permettent d'identifier la structure des chaînes comme dans le cas de la Figure II.3.15 du PEI $_{1,3-(bis)amine}$  préparé à partir d'un rapport stœchiométrique  $r_{exp.} = 0,6667$ .

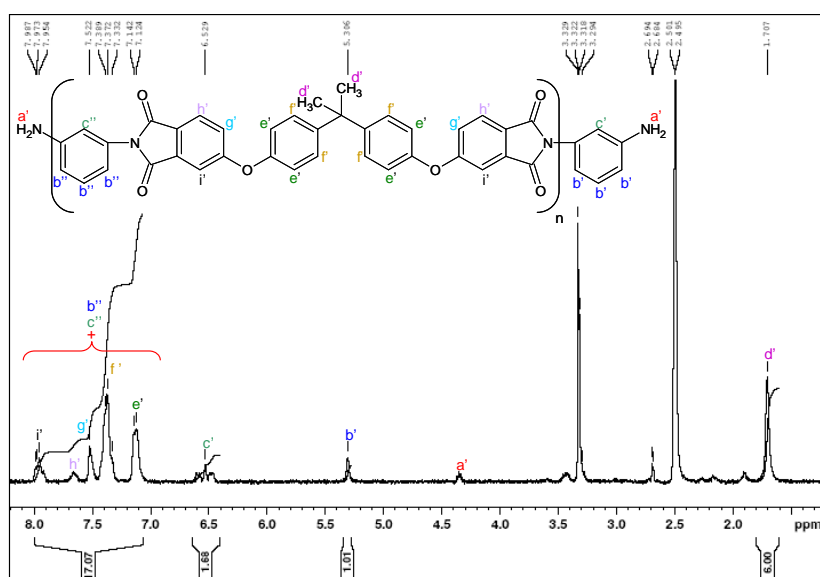


Figure II.3.15 : Spectre RMN- $^1H$  du PEI $_{1,3-(bis)amine}$  préparé avec  $r_{exp.} = 0,6667$ .

avec : (a') :  $\delta$  4,34 ppm (1s, NH $_2$ ), (b') :  $\delta$  5,31 ppm (1m, i = 1,01, CH avec  $-C^{\alpha}(NH_2)$ , CH avec  $-C^{\beta}(NH_2)$  et CH avec  $-C^{\beta}-C(NH_2)$ ), (c') :  $\delta$  6,53 ppm (1t, i = 1,68, CH avec  $-C^{\alpha}(NH_2)$ ), (d') :  $\delta$  1,71 ppm (1s, i = 6, CH $_3$  avec 1  $-C^{\alpha}(\Phi)_2CH_3$ ), (e') :  $\delta$  7,10-8,00 ppm, m, i = 17,07 (pic à 7,13 ppm, CH avec 1  $-O^{\beta}-$  et 1  $-C^{\beta}-C(CH_3)_2$ ), (f') :  $\delta$  7,10-8,00 ppm, m, i = 17,07 (pic à 7,37 ppm, CH avec 1  $-C^{\beta}(CH_3)_2$  et 1  $-C^{\beta}-O-$ ), (g') :  $\delta$  7,10-8,00 ppm, m, i = 17,07 (pic à 7,52 ppm, CH avec 1  $-O^{\beta}-$  et 1  $-C^{\beta}-C(=O)$ ), (h') :  $\delta$  7,10-8,00 ppm, m, i = 17,07 (pic à 7,64 ppm, CH avec 1  $-C^{\beta}(=O)$  et 1  $-C^{\beta}-O-$ ), (i') :  $\delta$  7,10-8,00 ppm, m, i = 17,07 (pic à 7,97 ppm, CH avec 1  $-C^{\beta}(=O)$  et 1  $-O^{\beta}-$ ), (b'') :  $\delta$  7,10-8,00 ppm, m, i = 17,07 (CH avec 2  $-C^{\beta}-N-C(=O)$  et 2 CH avec  $-C^{\alpha}-N-C(=O)$ ), (c'') :  $\delta$  7,10-8,00 ppm, m, i = 17,07 (CH avec 2  $-C^{\alpha}-N-C(=O)$ ).

Contrairement à l'infrarouge, cette analyse permet de mettre en évidence la présence de fonctions amines sur les extrémités des chaînes. En effet, même s'il est mal défini, un pic pouvant être attribué aux groupements NH<sub>2</sub> terminaux des polymères est détecté vers 4,3 ppm. De plus, et comme nous allons le détailler par la suite, nous avons supposé que les cycles aromatiques issus de la diamine vont pouvoir être distingués lorsqu'ils se positionnent le long de la chaîne ou aux extrémités. Cette hypothèse permettra, dans ce qui suit, d'identifier les bouts de chaîne des polymères comme des anilines.

Dans la zone des protons aromatiques, il est possible de distinguer les cinq types de protons (pics les plus déblindés entre 7,10 et 8,00 ppm). Néanmoins, la valeur de l'intégration met en évidence que cette zone ne regroupe pas uniquement les protons aromatiques issus du 4,4'-(4,4'-isopropylidènediphenoxy)bis(phthalic anhydride). Les rapports stœchiométriques utilisés pour ces synthèses ayant été choisis pour se placer dans un excès de diamine, les polymères obtenus présenteront des phénylènes amine à chacune de leurs extrémités. On peut supposer que l'environnement de ces bouts de chaînes (aniline terminale) sera donc suffisamment différent des autres cycles aromatiques issus de la diamine (qui se seront positionnés le long de la chaîne polymère) pour que leur déplacements chimiques soit sensiblement différents. A priori, les déplacements chimiques des extrémités devraient correspondre approximativement à ceux de la 1,3-phénylène diamine. A l'inverse, les groupements phényles provenant de ce même précurseur mais se trouvant dans le motif répétitif deviennent indiscernables des phényles issus du dianhydride. Ce raisonnement permet d'identifier l'origine des protons supplémentaires détectés entre 7,10 et 8,00 ppm. Partant de ces considérations, nous avons déterminé les valeurs théoriques des intégrations des différents protons pour les trois polymères si  $p = 1$ . Les résultats de ce calcul ainsi que les données expérimentales s'y rapportant ont été réunis dans le Tableau II.3.4 afin d'être comparés.

		a'	b'	c'	Moyenne de l'erreur sur les anilines (%)	d'	e' + f' + g' + h' + i' + b'' + c''	Erreur sur les cycles aromatiques (%)
PEI <sub>1,3</sub> -(bis)amine	Théo.	2	3	1		6	16	
	Exp.	-	<b>1.68</b>	<b>1.01</b>	<b>-21.5</b>	<b>6</b>	<b>17.07</b>	<b>6.68</b>
PEI <sub>4,8</sub> -(bis)amine	Théo.	0.5	0.75	0.25		6	17.5	
	Exp.	-	<b>0.62</b>	<b>0.33</b>	<b>7.33</b>	<b>6</b>	<b>17.85</b>	<b>2</b>
PEI <sub>10</sub> -(bis)amine	Théo.	0.23	0.35	0.12		6	17.76	
	Exp.	-	<b>0.41</b>	<b>0.16</b>	<b>25.24</b>	<b>6</b>	<b>18.19</b>	<b>2.42</b>

Tableau II.3.4 : Valeurs théoriques et expérimentales des intégrations en RMN-<sup>1</sup>H des PEI-(bis)amine.



La moyenne de l'erreur commise sur les intégrations des groupements anilines terminaux, qui sont difficilement détectables de par leur faible proportion dans le polymère, peut aller jusqu'à 25,24 %. A l'opposé, l'erreur commise sur la valeur des intégrations regroupant les cycles aromatiques issus de la diamine et du dianhydride n'atteint, tout au plus, que 6,68 %. Aux vues de ces résultats, il semble que l'attribution des petits pics, très difficile dans ce cas, reste incertaine. Les problèmes rencontrés sur les valeurs calculées sont donc certainement liées à une erreur dans les estimations faites. Ce point pourrait éventuellement être éclairci en RMN 2D  $C^{13}/H^1$  bien que cette méthode atteigne, peut être ici également, ses limites. Pour finir, l'absence totale de pic pour des déplacements chimiques compris entre 10 et 11 ppm est une preuve que la fermeture des cycles lors de la distillation azéotropique peut être considérée comme complète.

### II.2.3 Détermination des masses molaires des PEI-(bis)amine

Nous avons analysé les PEI-(bis)amine en chromatographie d'exclusion stérique. Les valeurs des masses moléculaires moyennes en nombre et en poids, l'indice de polymolécularité ainsi que le degré d'avancement de la réaction déduit de ces résultats expérimentaux sont reportés dans le Tableau II.3.5.

Synthèse	Dn/dc (mL.g <sup>-1</sup> )	M <sub>n</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )	M <sub>w</sub> (g.mol <sup>-1</sup> )	I <sub>p</sub>	p
PEI <sub>1.3</sub> -(bis)amine	0,316	1263	2379	1,883 ± 0,036	~ 0,99
PEI <sub>4.8</sub> -(bis)amine	0,280	4288	8268	1,928 ± 0,016	~ 0,99
PEI <sub>10</sub> -(bis)amine	0,275	5941	9513	1,601 ± 0,012	~ 0,98

Tableau II.3.5 : Résultats tirés des analyses en SEC des PEI-(bis)amine.

Compte tenu du faible écart entre les valeurs des masses moléculaires expérimentales et celles des masses molaires calculées pour p = 0,98 et 0,99, il est évident que les polymères synthétisés correspondent en majorité à des degrés d'avancement de la réaction très élevés. Il est par conséquent possible de contrôler la masse molaire du poly(éther imide) en ajustant de façon très précise le rapport stœchiométrique entre les précurseurs. Enfin, il faut toutefois noter que ces polymères présenteront dans tous les cas de forts indices de polymolécularité.

### II.2.4 Analyse thermogravimétrique

Nous avons ensuite réalisé une étude thermogravimétrique (Figure II.3.16) sur les PEI-(bis)amine pour en évaluer le comportement thermique. Cette méthode d'analyse permet

d'obtenir des informations sur la composition du matériau et la cinétique de ces transformations. On constate une première perte de masse significative vers 360 °C pour l'échantillon PEI<sub>1.3</sub>-(bis)amine. Ce phénomène est attribuable au départ de la NmP restante au sein du polymère. En effet, les interactions entre un poly(éther imide) aromatique et la NmP sont fortes et nécessitent de monter à une température bien supérieure à la température d'ébullition de ce solvant (202 °C) pour pouvoir l'éliminer complètement (COS87).

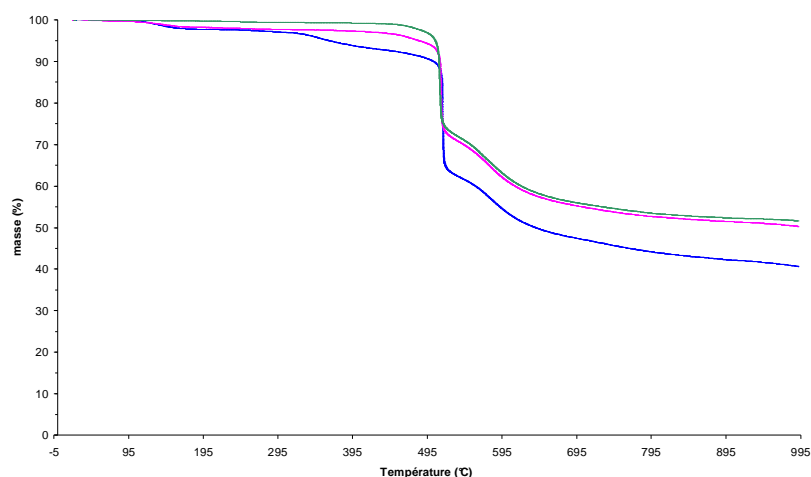


Figure II.3.16 : Résultats des analyses thermogravimétriques des PEI-(bis)amine,

— : PEI<sub>1.3</sub>-(bis)amine , — : PEI<sub>4.8</sub>-(bis)amine , — : PEI<sub>10</sub>-(bis)amine

A partir des thermogrammes nous avons déterminé, conformément aux normes conventionnelles, la température de début de décomposition  $T_{di}$  (perte de masse d'environ 5%), celle de(s) décomposition(s) maximale(s)  $T_{dmax}$ , mais aussi celle de fin de décomposition  $T_{df}$  (masse résiduelle stable) et pour finir, la fraction de résidu thermostable. Ces caractéristiques thermogravimétriques sont consignées dans le Tableau II.3.6.

Synthèse	$T_{di}$ (°C)	$T_{dmax}$ (°C)		$T_{df}$ (°C)	Résidu (%)
PEI <sub>1.3</sub> -(bis)amine	363	515	578	760	40
PEI <sub>4.8</sub> -(bis)amine	483	514	576	700	50
PEI <sub>10</sub> -(bis)amine	505	511	573	670	52

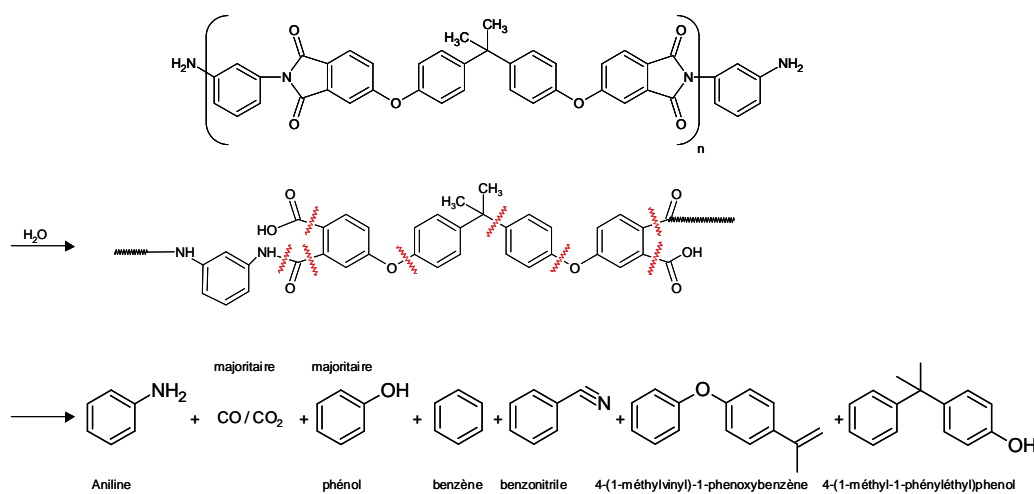
Tableau II.3.6 :  $T_{di}$ ,  $T_{dmax}$ ,  $T_{df}$  et fraction de résidu thermostable des PEI-(bis)amine synthétisés

Pour commencer, on remarque que les températures de début de décomposition des PEI-(bis)amine passent de 363 à 505°C lorsque la masse molaire augmente. La stabilité thermique de ces polycondensats croît donc normalement avec l'extension de la chaîne.

De plus, les thermogrammes présentent deux profils de dégradation. L'examen des dérivées des courbes de dégradation fait en effet apparaître deux températures de dégradation maximale. Pour chaque échantillon, la première dégradation correspond à une perte en masse d'environ 30 % alors que le deuxième profil, plus lent, conduit à une perte supplémentaire en masse d'environ 20 %. La pyrolyse des PEI-(bis)amine se réalise donc en deux étapes successives.

Une des limites de l'analyse thermogravimétrique est qu'elle n'identifie pas les gaz qui se forment aux cours des transformations. Cette méthode est par conséquent souvent couplée à une autre technique permettant d'obtenir des informations complémentaires. Deux étapes de dégradation thermique dans une étude combinant l'analyse thermogravimétrique et les techniques de pyrolyse avec spectrométrie de masse et chromatographie gazeuse ont aussi été identifiées pour des poly(éther imide)s par Perng (*PER00*). Grâce aux résultats de cette étude, Perng a proposé un mécanisme de dégradation thermique en deux étapes qui peut également s'appliquer à notre cas.

Une scission des groupes imides hydrolysés (résultant des traces d'eau toujours présentes dans un polymère), éthers et isopropylidène se produit au cours de la première étape de la pyrolyse (Figure II.3.17). Ce phénomène provoque majoritairement la formation du CO / CO<sub>2</sub> et du phénol. Du benzène, de l'aniline, des dérivés d'isopropylidène ainsi qu'une faible quantité de benzonitrile ont également été détectés.



Dans la deuxième étape de la pyrolyse, le mécanisme principal correspond à la décomposition des groupes imides restant. Cette étape forme principalement du CO / CO<sub>2</sub>, mais aussi du benzène et une petite proportion de benzonitrile comme le montre la Figure II.3.18.

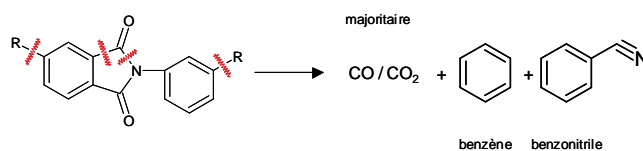


Figure II.3.18 : Deuxième étape de la pyrolyse des poly(éther imide)s selon Perng

### II.2.5 Caractérisation des propriétés thermiques des PEI-(bis)amine par DSC

Pour finir, nous avons étudié les températures caractéristiques des PEI-(bis)amine pour en vérifier la nature chimique et en apprécier les propriétés. Comme nous l'espérons, les polymères ne présentent qu'une transition vitreuse respectivement à 197 et 223 °C pour le PEI<sub>4,8</sub>-(bis)amine et le PEI<sub>10</sub>-(bis)amine et par conséquent ne détiennent aucune zone cristalline. De plus, l'augmentation de la température de transition vitreuse observée lorsqu'on compare les résultats des échantillons, s'explique facilement par la croissance des chaînes macromoléculaires des polymères.

### II.2.6 Conclusion

Nous avons synthétisé trois PEI-(bis)amine en faisant appel à différents *défauts stoechiométriques r*. La structure chimique exacte de ces polymères a été déterminée par des analyses en infrarouge, RMN-<sup>1</sup>H et chromatographie d'exclusion stérique. Puis, nous avons caractérisé leurs propriétés physico-chimiques et microstructurales par leur analyse thermique ce qui nous a permis de décrire le comportement de ces poly(imide)s. Ces polymères n'ont pas été utilisés directement dans le cadre de ce travail. Cependant, ils nous ont permis de montrer que la polycondensation pouvait être contrôlée par le rapport stoechiométrique des réactifs de départ : dianhydride et diamine. Nous avons utilisé cette technique pour la préparation des copolymères à blocs POE-PEI-POE en synthétisant un bloc PEI terminé par des fonctions anhydrides et en le faisant réagir avec des POE-(mono)amine. Dans la section qui va suivre, nous allons donc décrire la méthode de modification du groupement hydroxy

d'un poly(oxyéthylène) en fonction amine. Nous étudierons également les propriétés physico-chimiques des matériaux obtenues.

### **IIIMODIFICATION DES $\alpha$ -HYDROXY- $\omega$ -METHOXY-POLY(OXYETHYLENE)S**

Les amino-poly(oxyéthylène)s sont souvent utilisés dans des applications biologiques mais aussi dans la préparation de surfaces modifiées et de polymères greffés. Il existe donc des poly(oxyéthylène)s commerciaux terminés en mono(amino)- mais leur coût relativement élevé et leur gamme de poids moléculaire limitée nous ont amené à rediriger notre choix. Certes, les JEFF-amines<sup>®</sup> peuvent être utilisées mais, entre les unités poly(oxyéthylène) et les groupes amino- terminaux, elles contiennent des unités oxypropylène, qui modifient l'interaction avec les solvants le long de la chaîne polymère.

Nous avons donc choisi de fixer un motif amino sur une seule des extrémités d'un poly(oxyéthylène). De nombreuses méthodes de préparation des amino-poly(oxyéthylène)s ont été décrites et peuvent être grossièrement classées en deux stratégies distinctes.

La première consiste à réaliser la polymérisation directe de l'oxyde d'éthylène sur un initiateur amino alcoolate. Ce procédé en milieu hydraté nécessite une protection de l'amine primaire (*HUA96*). Par contre, en milieu sec aprotique, il est possible de synthétiser des poly(oxyéthylène)s terminés par une amine primaire ou secondaire sans utiliser de groupement protecteur (*MOS97*).

La seconde stratégie est de former un groupe amino à partir du groupe hydroxyle terminal du polyoxyéthylène. Pour cela, il existe différentes méthodes qui impliquent la conversion du groupe hydroxyle en un groupe chloro, bromo ou tosylate. Ces groupes fonctionnels sont ensuite utilisés soit dans la réaction avec des amines et l'ammoniaque (*KOG92*) (méthode d'Hofmann), soit dans la synthèse de Gabriel (*MUT78*). La méthode d'Hofmann est la plus simple mais elle a pour principal inconvénient la formation d'un sous-produit qui est une amine secondaire, ce qui peut être évité avec la méthode de Gabriel.

En prenant pour réactif de départ des poly(oxyéthylène)s commerciaux, Bonnans-Plaisance et ses collaborateurs (*MON03*) ont décrit une synthèse des amino-

poly(oxyéthylène)s, dans des conditions simples, douces et utilisant la réaction de Mitsunobu. Un des plus grands avantages de cette réaction est qu'elle permet la transformation d'un groupe OH faiblement réactif en un groupe nettement plus réactif, ce qui permet par la suite de nombreuses modifications chimiques. En effet, en chimie organique la réaction de Mitsunobu peut être utilisée dans une réaction de Gabriel modifiée afin d'obtenir une amine à partir d'un alcool (*MIT72*). Dans ce cas, l'étape correspondant à la conversion du groupe hydroxyle en un groupe sulfonate ou halogéné de la méthode de Gabriel est évitée. De plus, quelques années plus tôt cette même équipe avait été la première à appliquer, au domaine des macromolécules, la réaction de Mitsunobu avec l'acide thiolacétique suivie d'une réduction du thiol ester afin de réaliser la conversion du groupe hydroxyle d'un polyoxyéthylène en un groupe thiol (*NIC01*).

A partir de ces diverses considérations, nous avons décidé de préparer nous même nos mono(amino)-poly(oxyéthylène)s. Pour cela, nous avons, comme l'équipe de Bonnans-Plaisance, envisagé de procéder à la modification en deux étapes d'un  $\alpha$ -hydroxy- $\omega$ -méthoxy-poly(oxyéthylène). Nous avons donc tout d'abord réalisé le greffage d'un poly(oxyéthylène) sur un phtalimide en utilisant la réaction de Mitsunobu. L'hydrazinolyse du phtalimido-poly(oxyéthylène) ainsi obtenu, nous a ensuite permis de synthétiser simplement et efficacement le composé terminé en amino correspondant.

#### III.1 SYNTHÈSE DES AMINO-POLY(OXYETHYLENE)

La réaction de Mitsunobu que nous avons mise en œuvre est une méthode simple, compatible avec une grande variété de groupements fonctionnels. Elle permet de remplacer un groupement hydroxyle par un nucléophile en utilisant le système redox formé par le diisopropyl azodicarboxylate et la triphénylphosphine. Le nucléophile utilisé doit impérativement être acide et avoir un pKa aqueux inférieur à 13. Au cours de cette réaction trois étapes distinctes sont généralement acceptées et nous allons les illustrer dans notre cas, c'est à dire pour un système où le nucléophile est un phtalimide et le groupement hydroxyle est porté par un poly(oxyéthylène).

Lors de la première étape (Figure II.3.19), la triphénylphosphine réagit rapidement avec le diisopropyl azodicarboxylate pour former un zwitterion (espèce possédant des charges opposées), lequel se protonne en présence du phtalimide (nucléophile) pour former un sel de phosphonium (paire d'ion). Un nucléophile ayant un pKa trop élevé (plus grand que 13) ne

serait pas en mesure de protonner le zwitterion et la réaction ne se compléterait tout simplement pas.

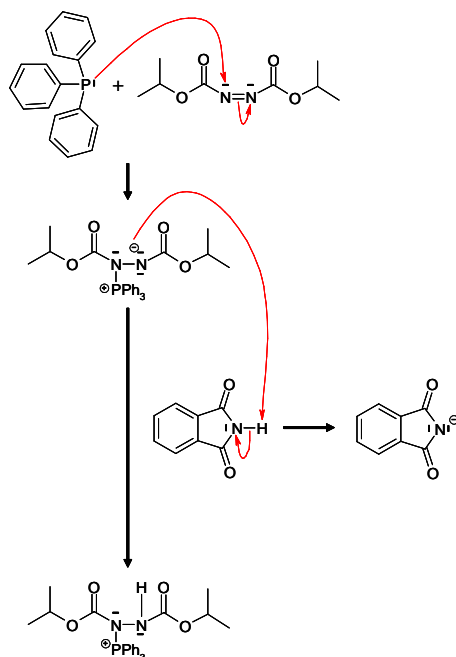


Figure II.3.19 : Mécanisme de formation du zwitterion

Dans l'étape suivante qui correspond à l'activation de la fonction hydroxyle (Figure II.3.20), le groupement phosphore est transféré sur l'atome d'oxygène de cette fonction pour former un sel d'oxyphosphonium.

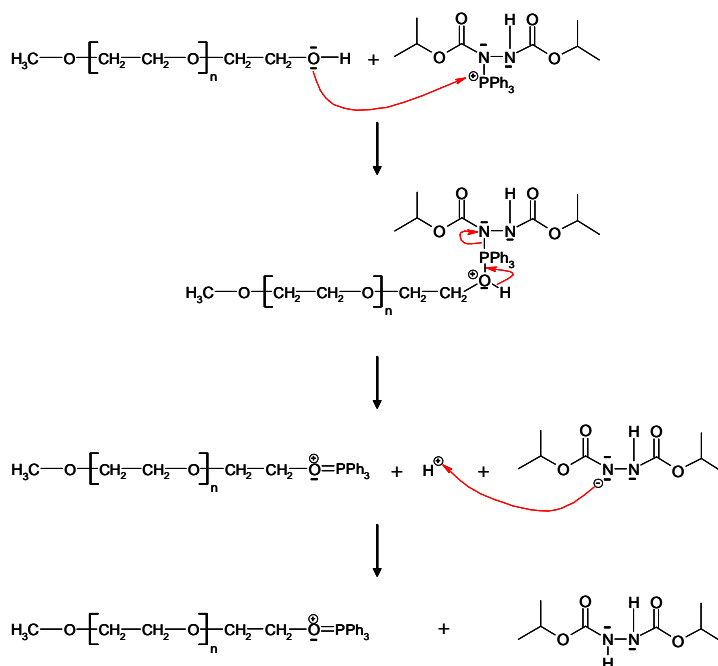


Figure II.3.20 : Mécanisme d'activation de la fonction hydroxy du poly(oxyéthylène).

Finalement (Figure II.3.21), le phtalimide déprotonné réagit avec le sel d'oxyphosphonium dans une réaction de substitution nucléophile  $S_N2$  pour conduire au phtalimido-poly(oxyéthylène) et à l'oxyde de triphénylphosphine.

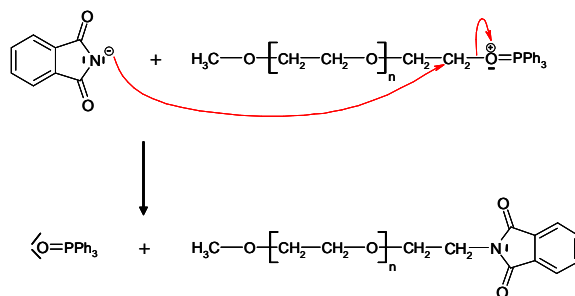


Figure II.3.21 : Mécanisme de la réaction de substitution nucléophile  $S_N2$

La dernière partie de cette synthèse a été la réaction de l'hydrazine avec un dérivé N-substitué du phtalimide, le phtalimido-poly(oxyéthylène). Cette méthode est classiquement utilisée dans la synthèse des amines primaires et est connu sous le nom de procédure de Ing-Mnske (MAR77). Son schéma réactionnel est donné Figure II.3.22.

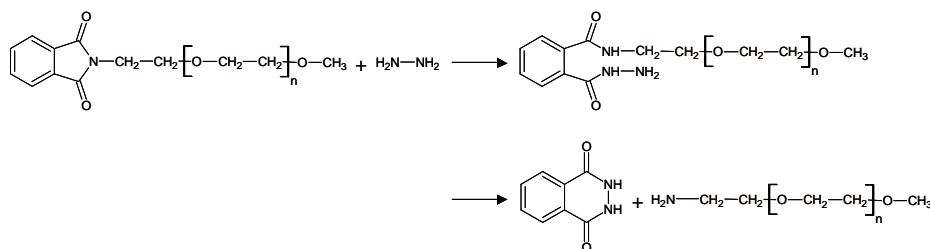


Figure II.3.22 : Hydrazinolysse.

Cette succession de réactions a été réalisée sur deux  $\alpha$ -hydroxy- $\omega$ -méthoxy-poly(oxyéthylène)s de différents poids moléculaires (750 et 1100  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Qualitativement, la procédure que nous avons employé est simple et ne nécessite ni un milieu anhydre, ni une atmosphère inerte. La purification est aussi particulièrement aisée car les polymères sont hydrosolubles et ainsi les produits résiduels ont facilement été éliminés. Enfin, un excès de réactifs a été utilisé pour obtenir des taux de conversion quantitatifs.

## III.2 CARACTERISATION DES DIFFERENTES ETAPES DE LA SYNTHÈSE

### III.2.1 Analyse Infrarouge

L'analyse des spectres infrarouge en transmittance des polymères avant et après leur modification permet de vérifier si les réactions mises en jeu sont efficaces et ne provoquent



aucune dégradation sur ces derniers. Les bandes de transmittance (Figure II.3.23 et Figure II.3.24) caractéristiques des élongations vers  $2650-2950\text{ cm}^{-1}$  et des déformations vers  $1400-1500\text{ cm}^{-1}$  des liaisons C-H de l'unité répétitive  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  et du groupe terminal méthoxy sont présentes sur tous les spectres. Cette première observation nous permet de supposer qu'aucune détérioration des polymères n'est survenue au cours de la synthèse.

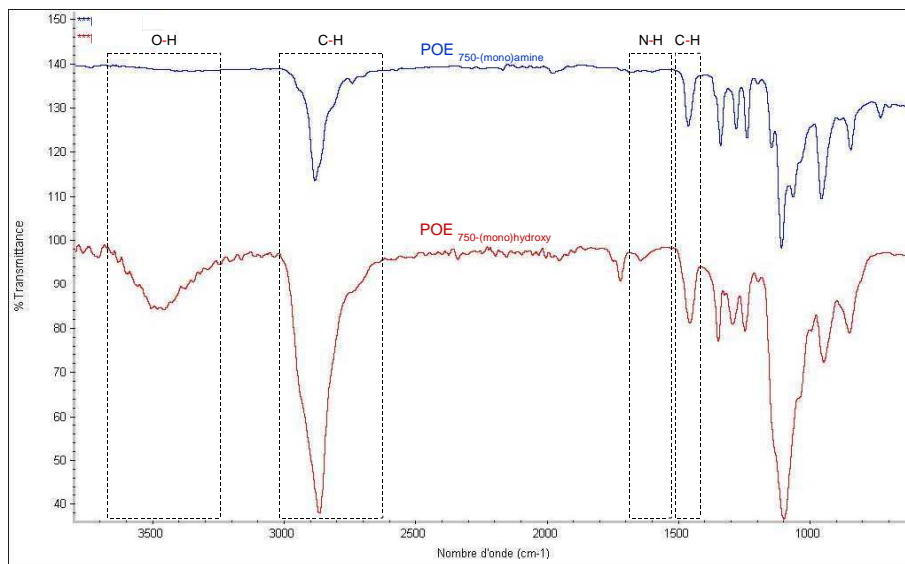


Figure II.3.23 : Spectres infrarouge en transmittance du poly(oxyéthylène) ( $750\text{ g.mol}^{-1}$ ) avant et après sa modification

De plus, la bande du groupe hydroxyle, pour des nombres d'onde compris entre  $3300$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$ , détectée sur le spectre de l' $\alpha$ -hydroxy- $\omega$ -méthoxy-poly(oxyéthylène) disparaît du spectre final.

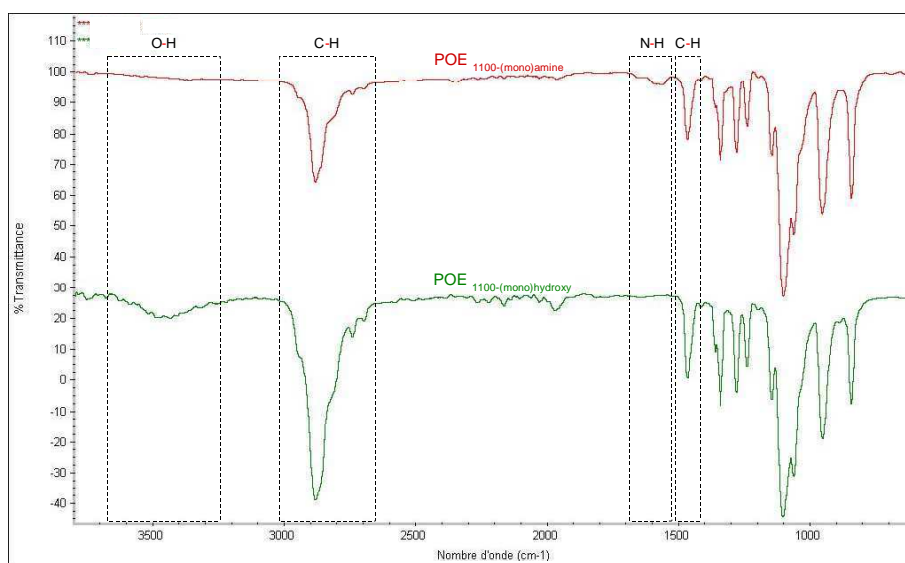


Figure II.3.24 : Spectres infrarouge en transmittance du poly(oxyéthylène) ( $1100\text{ g.mol}^{-1}$ ) avant et après sa modification

En parallèle de cela, on constate l'apparition d'une bande vers 1500-1700  $\text{cm}^{-1}$  correspondante aux déformations des liaisons N-H ce qui confirme la présence en bout de chaîne d'une amine primaire sur le produit final. Le passage d'une fonction terminale hydroxyle à amine primaire sur les poly(oxyéthylène) est responsable d'un certain nombre de transformations dans les spectres infrarouge ce qui nous permet de conclure sur la bonne marche de la synthèse.

### III.2.2 Analyse RMN $^1\text{H}$

La spectroscopie RMN- $^1\text{H}$  est une méthode bien adaptée pour mettre en évidence et quantifier les modifications subies par les groupements fonctionnels des polymères. Nous avons donc enregistré les spectres des poly(oxyéthylène)s dans les étapes successives de notre synthèse. Les déplacements chimiques observés pour les protons des différents groupes terminaux obtenus ont été attribués et rassemblés dans le Tableau II.3.7.

	$\text{CH}_3\text{-O-}$	$\text{-(-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-)}_n\text{-}$	$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-X}$	$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-X}$	$\text{-X}$
$\text{POE}_{750}\text{-(mono)hydroxy}$	3,22 ppm, s, i=3,00	3,49 ppm, s, i=63,23	3,60 ppm, t, peu visible	3,70 ppm, t, peu visible	invisible
$\text{POE}_{750}\text{-(mono)phthalimide}$	3,21 ppm, s, i=3,00	3,49 ppm, s, i=63,06	3,60 ppm, t, i=2,15	3,72 ppm, t, i=2,28	7,85 ppm, m, i=4,13
$\text{POE}_{750}\text{-(mono)amine}$	3,22 ppm, s, i=3,00	3,49 ppm, s, i=61,87	3,33 ppm, t, i=2,30	2,62 ppm, t, i=1,72	1,6-1,9ppm, - i~1,20
$\text{POE}_{1100}\text{-(mono)hydroxy}$	3,22 ppm, s, i=3,00	3,49 ppm, s, i=94,95	3,60 ppm, t, peu visible	3,70 ppm, t, peu visible	invisible
$\text{POE}_{1100}\text{-(mono)phthalimide}$	3,22 ppm, s, i=3,00	3,49 ppm, s, i=94,19	3,61 ppm, t, i=2,28	3,73 ppm, t, i=2,47	7,84 ppm, m, i=4,19
$\text{POE}_{1100}\text{-(mono)amine}$	3,22 ppm, s, i=3,00	3,49 ppm, s, i=109,32	3,34 ppm, t, peu visible	2,63 ppm, t, i=2,08	1,8-2ppm, - i~1,42

Tableau II.3.7 : Résultats tirés des spectres RMN- $^1\text{H}$  des poly(oxyéthylène)s dans les étapes de notre synthèse

En premier lieu, on constate que les modifications sur les spectres ne concernent que les protons de l'unité terminale mise à contribution. En effet, les pics correspondant au  $\text{CH}_3\text{-O-(-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-)}_n\text{-}$  ne sont pas déplacés au cours de la réaction. La constance sur les valeurs des intégrations des pics du  $\text{CH}_3\text{-O-}$  et du  $\text{-(-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-)}_n\text{-}$  pour les différentes étapes de la réaction montre que la chaîne polymère ainsi que la fonction éther sont stables sous les conditions de la synthèse. Les réactions mises en jeu ne dégradent pas les chaînes de poly(oxyéthylène) et n'altèrent donc pas leur masse molaire. Cette remarque est valable même pour des conditions aussi basiques que celles de l'hydrazinolyse.

En ce qui concerne les résultats obtenus pour les spectres des produits intermédiaires, les rapports entre les intégrations des signaux indiquent clairement que le taux de conversion de l'  $\alpha$ -hydroxy- $\omega$ -méthoxy-poly(oxyéthylène) est maximal. De plus, les spectres des  $\alpha$ -amino- $\omega$ -méthoxy-poly(oxyéthylène)s ne présentent pas de pic attribuable aux aromatiques des  $\alpha$ -phtalimido- $\omega$ -méthoxy-poly(oxyéthylène)s. La réaction est donc quantitative sur cette étape supplémentaire.

Les résultats de l'analyse RMN- $^1\text{H}$  de cette synthèse confirment qu'il est possible d'appliquer la réaction de Mitsunobu au domaine des polymères. En effectuant un traitement à l'hydrazine, nous avons dans un second temps préparé avec succès des  $\alpha$ -amino- $\omega$ -méthoxy-poly(oxyéthylène)s. Nous avons donc ici utilisé une méthode simple et efficace pour préparer des poly(oxyéthylène)s avec une amine primaire terminale à partir de produits commerciaux.

### III.2.3 Analyse thermique par ATG et DSC

Nous avons finalement étudié le comportement thermique (Figure II.3.25) des amino-poly(oxyéthylène)s afin d'en confirmer la composition et déterminer la cinétique de leur dégradation. Aux vues des résultats, nous pouvons affirmer que les températures de décomposition des poly(oxyéthylène)s augmentent avec leur masse moléculaire. Donc, comme nous pouvions nous y attendre, la croissance de la chaîne améliore la stabilité thermique de ces polymères.

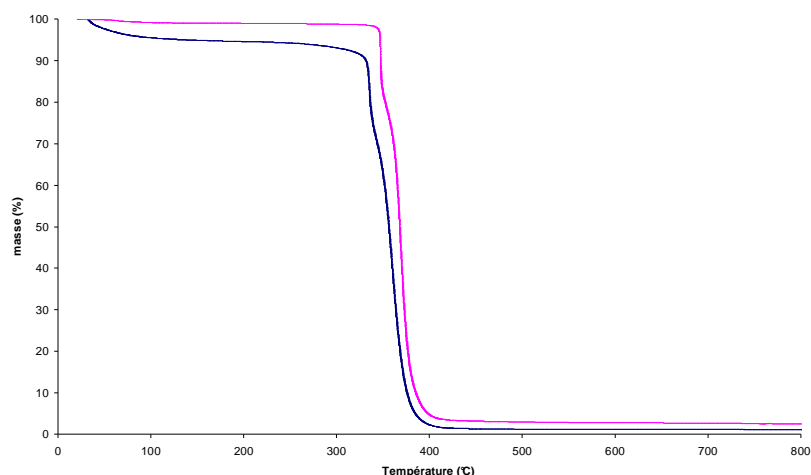


Figure II.3.25 : Thermogrammes des deux  $\alpha$ -amino- $\omega$ -méthoxy-poly(oxyéthylène) synthétisés.

A partir de ces thermogrammes les températures de début de décomposition  $T_{di}$ , de(s) décomposition(s) maximale(s)  $T_{dmax}$ , de fin de décomposition  $T_{df}$  et la fraction de résidu

thermostable ont été déterminées comme dans le cas de l'analyse des poly(éther imide)s. Ces caractéristiques sont réunies dans le Tableau II.3.8.

Polymère	T <sub>di</sub> (°C)	T <sub>dmax</sub> (°C)		T <sub>df</sub> (°C)	Résidu (%)
POE <sub>750</sub> -(mono)amine	331	335	360	415	1.6
POE <sub>1100</sub> -(mono)amine	347	350	370	415	3.6

Tableau II.3.8 : T<sub>di</sub>, T<sub>dmax</sub>, T<sub>df</sub> et fraction de résidu thermostables des  $\alpha$ -amino- $\omega$ -méthoxy-poly(oxyéthylène)s

Deux profils de dégradation, avec deux températures de décomposition maximale, sont observables sur ces thermogrammes : le premier correspond à une faible (entre 15 et 20 %) mais rapide perte de masse alors que pour le second la dégradation est nettement plus importante (entre 70 et 85 %) même si elle s'effectue plus lentement. On peut donc supposer que deux étapes successives sont mises en jeu, comme par exemple la perte des groupes terminaux du polymère dans un premier temps, suivie de la destruction de la chaîne poly(oxyéthylène).

Enfin nous avons analysé les amino-poly(oxyéthylène)s préparés en calorimétrie différentielle à balayage pour vérifier si nous avons conservé les propriétés thermiques bien connues de ces polymères malgré les opérations subies par ce matériau. Nos résultats sont résumés dans le Tableau II.3.9.

Polymère	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)
POE <sub>750</sub> -(mono)amine	- 77	25
POE <sub>1100</sub> -(mono)amine	- 72	38

Tableau II.3.9 : Résultats de DSC de nos  $\alpha$ -amino- $\omega$ -méthoxy-poly(oxyéthylène)s

Comme nous l'espérons, les poly(oxyéthylène)s une fois modifiés présentent une transition vitreuse et une cristallisation. Par conséquent, ils ont conservé leurs zones cristallines. De plus, l'augmentation des températures caractéristiques, classiquement observée avec l'augmentation de la masse molaire de ce type de polymère, est maintenue.

### III.2.4 Conclusion

Nous avons modifié deux  $\alpha$ -hydroxy- $\omega$ -méthoxy-poly(oxyéthylène)s en  $\alpha$ -amino- $\omega$ -méthoxy-poly(oxyéthylène)s. Cette transformation d'une des fonctions chimiques terminales du polymère sans détérioration de ses propriétés structurales a été confortée par diverses

techniques de caractérisation. Nous allons à présent détailler ce qui était, à proprement parler, l'objectif final de ce chapitre c'est-à-dire la synthèse des copolymères triblocs poly(oxyéthylène)-poly(éther imide)-poly(oxyéthylène).

### IV SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POE-PEI-POE

#### IV.1 SYNTHÈSE DES POE-PEI-POE

A ce jour, deux grandes techniques de synthèse des copolycondensats à blocs sont classiquement décrites et nommées *méthodes à un prépolymère* et *deux prépolymères*. Parmi celles-ci, la méthode dite "à un prépolymère" fait appel à un polymère unique et deux précurseurs. Ces réactifs mis en présence provoquent une extension de chaîne de l'homopolymère difonctionnel par polycondensation avec les deux autres molécules elles aussi possédant une fonctionnalité double. D'autre part, la méthode "à deux prépolymères" consiste à synthétiser individuellement deux homopolymères portant chacun à ses extrémités des groupements fonctionnels antagonistes. La réaction de polycondensation entre ces bouts de chaîne est ensuite provoquée pour donner naissance à un copolymère à blocs. Une version alternative de cette méthode utilise un agent de couplage entre les deux prépolymères. Le même copolymère peut en principe être préparé grâce à ces deux types de méthodes, néanmoins l'indice de polymolécularité est généralement moins élevé lorsque la technique mise en œuvre est celle à deux prépolymères.

Nous nous sommes inspirés des méthodes décrites ci-dessus pour synthétiser nos copolymères triblocs poly(oxyéthylène)-poly(éther imide)-poly(oxyéthylène) POE-PEI-POE. Ces deux techniques n'étant pas adaptées à la préparation d'un copolymère à blocs de multiplicité contrôlée, la stratégie que nous avons envisagée a été de réaliser une variante de la méthode à deux prépolymères où l'un d'entre eux serait monofonctionnel.

Pour cela, nous avons synthétisé des poly(acide amique)s terminés par des fonctions anhydrides à partir d'un mélange de 1,3-phénylène diamine et 4,4'-(4,4'-isopropylidènediphenoxy)bis(phthalic anhydride) dans des proportions non stoechiométriques (Figure II.3.26). Puis, nous avons réalisé le couplage de part et d'autre de ce macrodianhydride avec le  $\alpha$ -amino- $\omega$ -méthoxy-poly(oxyéthylène). Enfin, nous avons cyclisé

le bloc central de ce premier copolymère triblocs afin d'y obtenir le bloc poly(éther imide) correspondant.

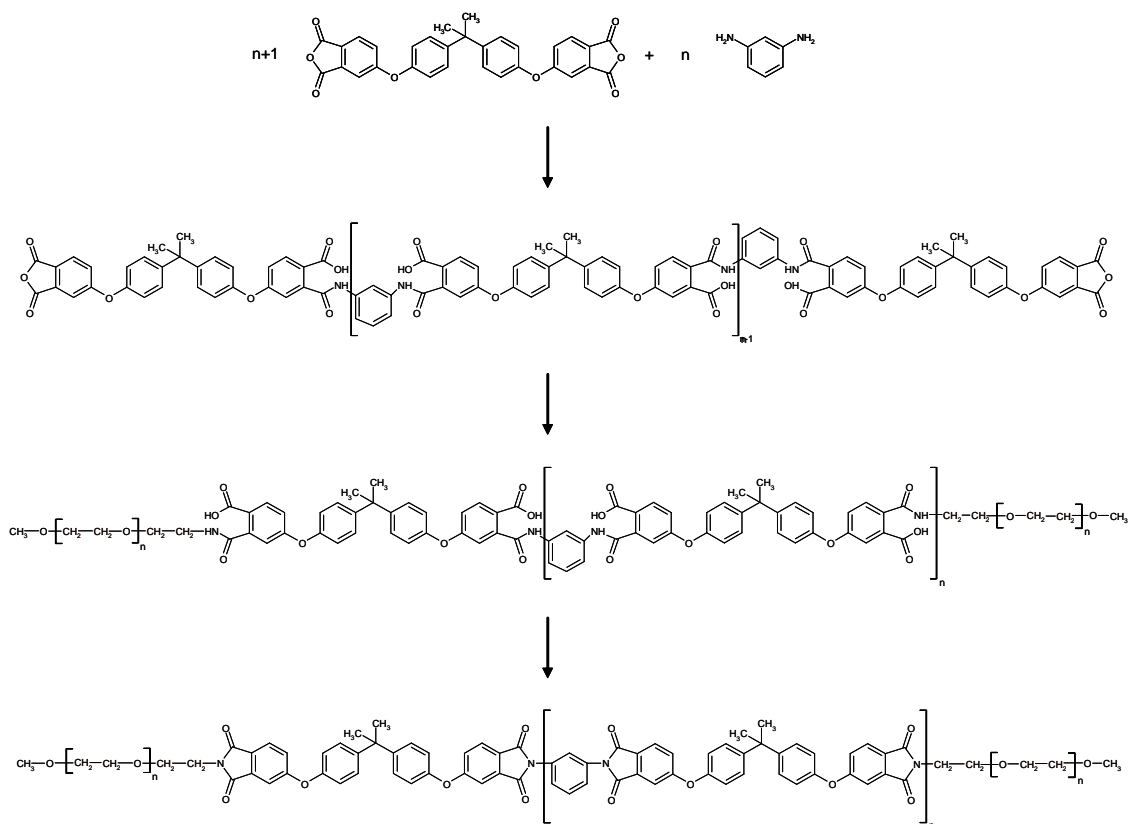


Figure II.3.26 : Schéma réactionnel de la synthèse de nos copolymères triblocs

Les copolymères triblocs poly(oxyéthylène)-poly(oxypropylène)-poly(oxyéthylène) POE-POP-POE commercialisés par BASF, avec des poids moléculaires moyens compris entre 5000 et 5900  $\text{g.mol}^{-1}$ , voient leur balance hydrophile lipophile HLB évoluer de 1 à 13 en passant par 8, lorsque le pourcentage en masse des blocs hydrophiles augmente de 20, à 30 et 40 % (Tableau II.3.10).

Plurionics	Etat physique	Poids Moléculaire moyen ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	%wt POE	Viscosité (cps) <sup>a</sup>	Tension de Surface ( $\text{mN/m}$ ) <sup>b</sup>	Point de Trouble ( $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>c</sup>	HLB
L122	Liquide	5000	20	1750	33	19	1-7
P123	Pâte	5750	30	350	34	90	7-12
P104	Pâte	5900	40	390	33	81	12-18

<sup>a</sup> liquides à 25°C, pâtes à 60°C, <sup>b</sup> à 0.1% à 25°C, <sup>c</sup> en solution aqueuse à 1%

Tableau II.3.10 : Propriétés des Plurionics (ALE95).

### Chapitre III : Copolymères triblocs POE-PEI-POE

Sur cette base, nous nous sommes fixés pour objectif de préparer des copolymères triblocs poly(oxyéthylène)-poly(éther imide)-poly(oxyéthylène) POE-PEI-POE présentant des masses molaires du même ordre de grandeur et des fractions massiques en poly(oxyéthylène) égales à 0,2 ; 0,3 et 0,4. Pour cela nous disposons de blocs prépolymères poly(oxyéthylène)s de masses molaires 750 et 1100 g.mol<sup>-1</sup> et après un rapide calcul nous en avons déduit les  $DP_n$  à viser pour atteindre ces proportions tout en gardant à l'esprit les contraintes qu'impose notre stratégie de synthèse (Tableau II.3.11).

% en masse de POE visé	$M_{nPOE}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_{nPEI}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$DP_{n\text{ théo.}}$	$r_{théo}$
20	750	6446	21	0,800
30	750	3483	11	0,833
40	1100	2891	9	0,909

Tableau II.3.11 : Résultats du calcul des  $DP_n$  du bloc poly(éther imide) pour obtenir des copolymères triblocs avec des fractions massiques en poly(oxyéthylène) égales à 0,2 ; 0,3 et 0,4 et valeur du défaut stoechiométrique  $r_{théo}$  pour obtenir ces  $DP_n$

Dans les sections précédentes, nous avons montré qu'un écart à la stoechiométrie des précurseurs influence le degré de polymérisation moyen en nombre du polycondensat. Nous avons donc ici aussi précisément adapté le défaut stoechiométrique entre les réactifs bifonctionnels. Cette fois par contre, nous nous sommes placés dans le cas où les extrémités de chaîne possèdent toutes un groupe anhydride, c'est-à-dire que ce sont les dianhydrides qui sont présents en excès. Le rapport stoechiométrique  $r$  étant toujours défini de manière à être inférieur ou égal à un, nous aurons cette fois le nombre de groupes anhydrides au dénominateur. Nous avons donc déterminé la valeur de  $r_{theo.}$  pour obtenir des  $DP_n$  égaux à 9, 11 et 21 lorsque le degré d'avancement  $p$  est égal à un (Tableau II.3.11).

Or d'après nos résultats sur la synthèse des poly(éther imide)s, nous savons que le degré d'avancement de la polycondensation se situe très près de l'unité sans pour autant l'atteindre. Nous avons donc, comme dans la partie II.1, tracé les courbes des  $DP_n$  en fonction de l'avancement  $p$  de la polycondensation pour les trois rapports stoechiométriques  $r_{théo.}$  (Figure II.3.27).

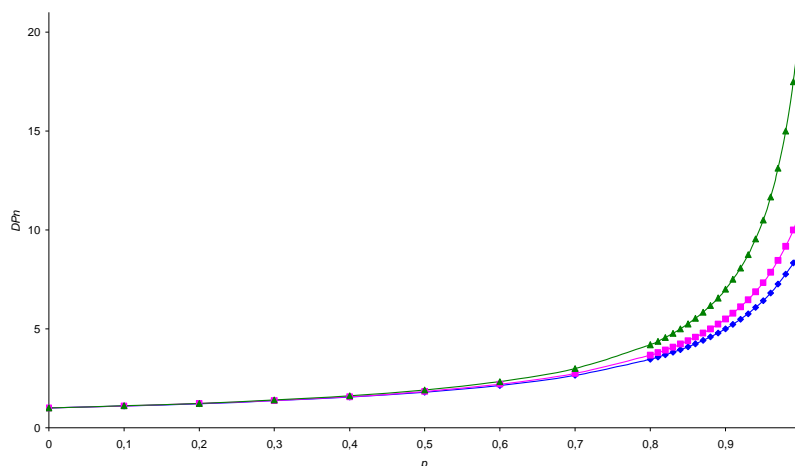


Figure II.3.27 :  $DP_n$  en fonction de  $p$  de la polycondensation pour les trois rapports stoechiométriques  $r_{théo}$ . du Tableau II.3.11,  $\blacktriangle$  :  $M_{nPEI}$  visée = 2891 g.mol<sup>-1</sup>,  $\blacksquare$  :  $M_{nPEI}$  visée = 3483 g.mol<sup>-1</sup>,  $\blacklozenge$  :  $M_{nPEI}$  visée = 6446 g.mol<sup>-1</sup>

La synthèse des trois copolymères a ensuite été réalisée comme illustré Figure II.3.26 en prenant les rapports stœchiométriques, entre la diamine et le dianhydride, donnés dans le Tableau II.3.12. Après le greffage des poly(oxyéthylène)s aux deux extrémités du poly(acide amique) et la cyclisation de celui-ci, les copolymères ont été caractérisés par différentes techniques pour en contrôler la structure et estimer leurs masses molaires.

Synthèse	$n_{diamine}$ (mol)	$n_{dianhydride}$ (mol)	$r_{exp.}$	$DP_n$ théo pour $p = 1$	$M_n$ théo pour $p = 1$ (g.mol <sup>-1</sup> )
POE <sub>1.1</sub> -PEI <sub>2.9</sub> -POE <sub>1.1</sub>	0,0077	0,0096	0,8018	9,09	2917
POE <sub>0.7</sub> -PEI <sub>3.5</sub> -POE <sub>0.7</sub>	0,0079	0,0096	0,8305	10,80	3424
POE <sub>0.7</sub> -PEI <sub>6.4</sub> -POE <sub>0.7</sub>	0,0088	0,0096	0,9130	21,98	6739

Tableau II.3.12 : Conditions expérimentales des synthèses des blocs PEI des POE-PEI-POE

## IV.2 CARACTERISATION STRUCTURALE DES POE-PEI-POE

### IV.2.1 Analyse infrarouge

Nous avons tout d'abord analysé les copolymères triblocs en spectroscopie infrarouge afin de contrôler si des bandes, prouvant la présence des deux prépolymères au sein de notre produit final, apparaissent sur le spectre (Figure II.3.28).



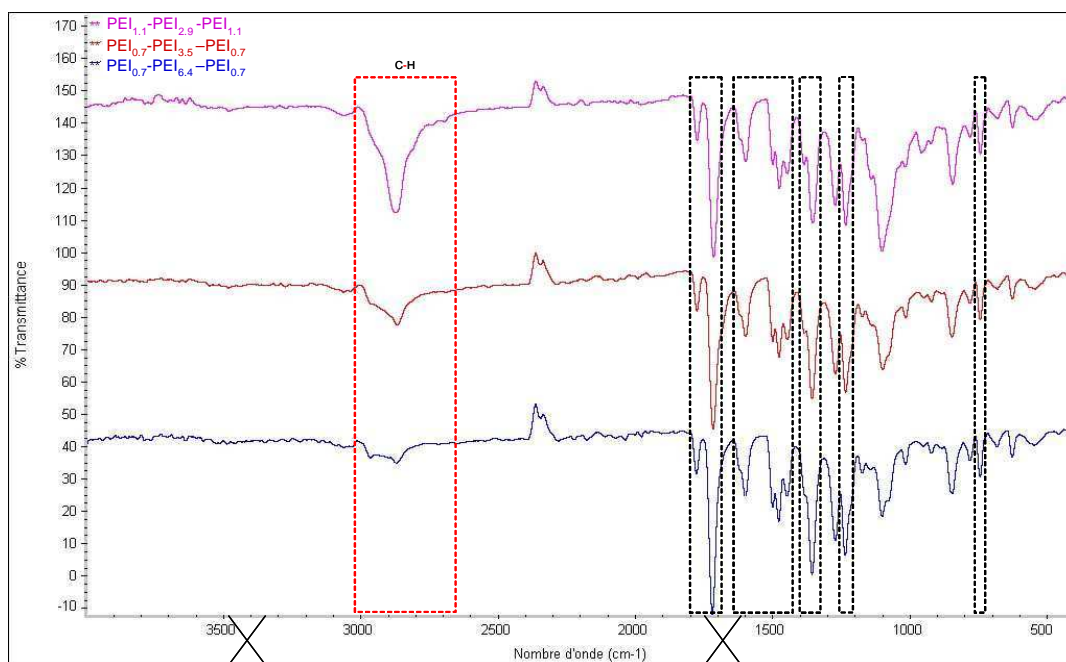


Figure II.3.28 : Spectres infrarouges des copolymères synthétisés.

Les bandes caractéristiques des étirements symétriques ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ) et asymétriques ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) et des déformations par torsion ( $740\text{ cm}^{-1}$ ) des carbonyles des cycles imides ainsi que celle des vibrations des liaisons C-N ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ), déjà observées dans les spectres des homopoly(éther imide)s, sont ici aussi obtenues. De plus, les quatre bandes correspondant aux élongations C=C des cycles aromatiques ( $1440\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ ), mais aussi, le signal vers  $1235\text{ cm}^{-1}$  que nous attribuons aux liaisons C-O des éthers aryles, sont également détectés.

Les potentielles bandes indiquant que l'imidation des amide-acides n'est pas complète, c'est-à-dire les bandes des liaisons O-H ( $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ ) et C=O ( $1550\text{ cm}^{-1}$ ) des groupements acide et celles des étirements des carboxyles des fonctions amide ( $1660\text{ cm}^{-1}$ ) sont totalement absente du spectre.

Enfin, une bande entre  $2650\text{ et }2950\text{ cm}^{-1}$  dont l'allure est parfaitement identique à celle que nous avons observée sur les spectres des  $\alpha$ -amino- $\omega$ -méthoxy-poly(oxyéthylène)s, identifiée comme la réponse aux vibrations des liaisons C-H du groupe terminal méthoxy et de l'unité répétitive  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}-$ , est présente sur les spectres de chacun des copolymères.

Il ressort donc indiscutablement de cette première analyse que le bloc poly(éther imide) issu de la cyclisation du poly(acide amique) et les blocs poly(oxyéthylène)s font partie intégrante de la structure des copolymères.

### IV.2.2 Analyse RMN <sup>1</sup>H

L'analyse RMN-<sup>1</sup>H nous a permis d'examiner la structure des chaînes des copolymères comme par exemple dans la Figure II.3.29 pour le copolymère obtenu avec 40 % de poly(oxyéthylène). En d'autres mots, nous nous sommes assurés que la masse molaire visée pour le bloc poly(éther imide) était atteinte et que le greffage du poly(oxyéthylène) était effectif aux deux extrémités du poly(éther imide). Pour débiter, nous avons confirmé la qualité de la cyclisation du bloc poly(acide amique) en constatant qu'aucun pic n'est apparu entre 10 et 11 ppm pour les trois copolymères.

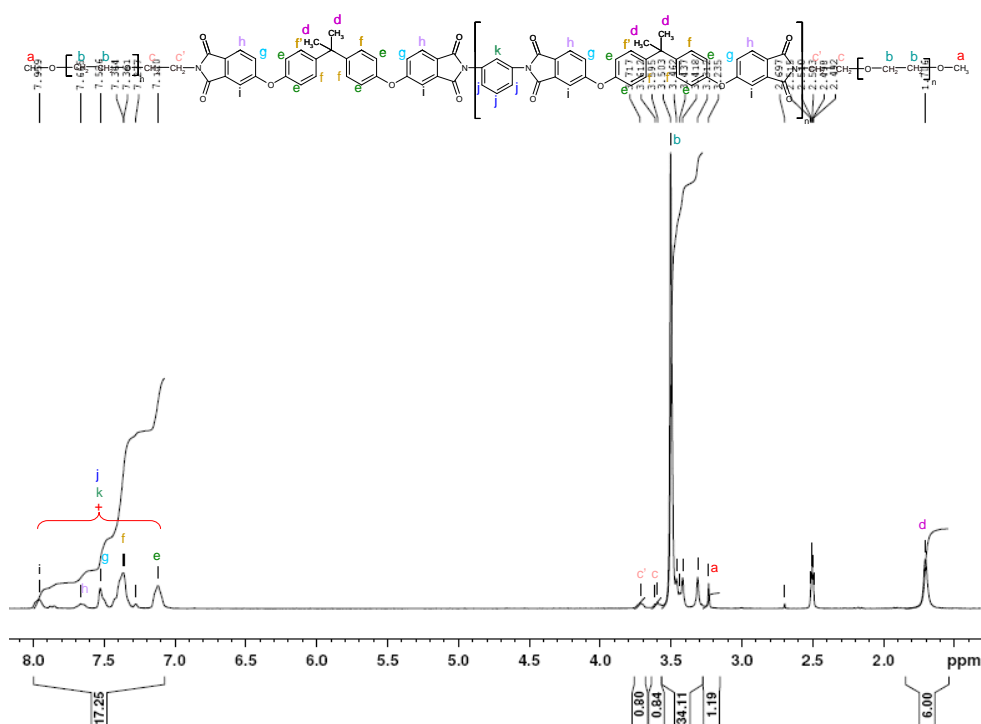


Figure II.3.29 : Spectre RMN-<sup>1</sup>H du copolymère préparé avec 40 % de poly(oxyéthylène)

Prenant pour référence les résultats des analyses des spectres RMN-<sup>1</sup>H des prépolymères, les différents pics observés ont ensuite été attribués comme suit : (a) :  $\delta$  3,23 ppm (1s,  $i = 1,19$ , CH<sub>3</sub> avec -O <sup>$\alpha$</sup> -(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)-<sub>n</sub>-), (b) :  $\delta$  3,50 ppm (1m,  $i = 34,11$ , CH<sub>2</sub> dans

$-(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-})_n-$  ), (c) :  $\delta$  3,59 ppm (1t,  $i = 0,80$ ,  $\text{CH}_2$  avec  $-\text{C}^\alpha\text{H}_2-$  et  $-(\text{-O}^\alpha\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})_n\text{-O-CH}_3$  ), (c') :  $\delta$  3,72 ppm (1t,  $i = 0,80$ ,  $\text{CH}_2$  avec  $-\text{C}^\alpha\text{H}_2\text{-}(\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})_n\text{-O-CH}_3$  ), (d) :  $\delta$  1,71 ppm (1s,  $i = 6$ ,  $\text{CH}_3$  avec 1  $-\text{C}^\alpha(\Phi)_2$  ), (e) :  $\delta$  7,10-8,00 ppm, m,  $i = 17,25$  (pic à 7,12 ppm, CH avec 1  $-\text{O}^\beta-$  et 1  $-\text{C}^\beta\text{-C}(\text{CH}_3)_2$  ), (f) :  $\delta$  7,10-8,00 ppm, m,  $i = 17,25$  (pic à 7,36 ppm, CH avec 1  $-\text{C}^\beta(\text{CH}_3)_2$  et 1  $-\text{C}^\beta\text{-O-}$  ), (g) :  $\delta$  7,10-8,00 ppm, m,  $i = 17,25$  (pic à 7,53 ppm, CH avec 1  $-\text{O}^\beta-$  et 1  $-\text{C}^\beta\text{-C(=O)}$  ), (h) :  $\delta$  7,10-8,00 ppm, m,  $i = 17,25$  (pic à 7,66 ppm, CH avec 1  $-\text{C}^\beta\text{(=O)}$  et 1  $-\text{C}^\beta\text{-O-}$  ), (i) :  $\delta$  7,10-8,00 ppm, m,  $i = 17,25$  (pic à 7,96 ppm, CH avec 1  $-\text{C}^\beta\text{(=O)}$  et 1  $-\text{O}^\beta-$  ), (j) :  $\delta$  7,10-8,00 ppm, m,  $i = 17,25$  (CH avec 2  $-\text{C}^\beta\text{-N-C(=O)}$  et 2 CH avec  $-\text{C}^\alpha\text{-N-C(=O)}$  ), (k) :  $\delta$  7,10-8,00 ppm, m,  $i = 17,25$  (CH avec 2  $-\text{C}^\alpha\text{-N-C(=O)}$  ).

Nous nous sommes placés en excès de dianhydride au cours de la synthèse des blocs poly(éther imide). Par conséquent, ce polymère possèdera des cycles imides à chacune de ses extrémités. Néanmoins, les bouts de chaînes sont cette fois constitués de blocs poly(oxyéthylène), l'environnement de tous les cycles aromatiques sera donc suffisamment similaire pour que tous leurs pics se situent dans la même zone de déplacements chimiques (pics les plus déblindés entre 7,10 et 8,00 ppm). Afin de nous simplifier la tâche, nous avons calculé les valeurs que nous sommes censés obtenir pour les intégrations des pics correspondants aux blocs poly(oxyéthylène)s et poly(éther imide) de nos copolymères dans le cas idéal. Nous avons ensuite confronté ces valeurs à nos résultats expérimentaux (Tableau II.3.13).

		a	b	c	c'	d	e + f + g + h + i + j + k
POE <sub>1,1</sub> -PEI <sub>2,9</sub> -POE <sub>1,1</sub>	Théo.	1.2	37.2	0.8	0.8	6	17.2
	Exp.	<b>1.19</b>	<b>34.11</b>	<b>0.84</b>	<b>0.80</b>	<b>6</b>	<b>17.25</b>
POE <sub>0,7</sub> -PEI <sub>3,5</sub> -POE <sub>0,7</sub>	Théo.	1	20.4	0.66	0.66	6	17.33
	Exp.	<b>0.81</b>	<b>17.95</b>	<b>0.56</b>	<b>0.58</b>	<b>6</b>	<b>17.33</b>
POE <sub>0,7</sub> -PEI <sub>6,4</sub> -POE <sub>0,7</sub>	Théo.	0.54	11.1	0.36	0.36	6	17.63
	Exp.	<b>0.53</b>	<b>12.74</b>	<b>0.34</b>	<b>0.34</b>	<b>6</b>	<b>17.89</b>

Tableau II.3.13 : Valeurs théoriques et expérimentales des intégrations des spectres RMN-<sup>1</sup>H des copolymères

Compte tenu de l'incertitude tolérée pour cette technique de caractérisation et du fait que l'avancement d'une polycondensation n'atteint jamais l'unité, nous pouvons dès à présent

affirmer que l'écart, entre les valeurs théoriques et expérimentales, est suffisamment restreint pour que les produits analysés correspondent bien aux copolymères attendus.

#### IV.2.3 Détermination des masses molaires des copolymères

Nous avons ensuite déterminé les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids et l'indice de polymolécularité des trois copolymères en chromatographie d'exclusion stérique mais aussi le degré d'avancement de la polymérisation du PEI déduit de ces résultats expérimentaux (Tableau II.3.14).

Synthèse	$Dn/dc$ ( $mL.g^{-1}$ )	$M_n$ POE-PEI-POE ( $g.mol^{-1}$ )	$M_w$ POE-PEI-POE ( $g.mol^{-1}$ )	$I_p$	$p$
POE <sub>1,1</sub> -PEI <sub>2,9</sub> -POE <sub>1,1</sub>	0.132	4950	14770	2.983	~ 0,99
POE <sub>0,7</sub> -PEI <sub>3,5</sub> -POE <sub>0,7</sub>	0.200	4386	13310	3.034	~ 0,98
POE <sub>0,7</sub> -PEI <sub>6,4</sub> -POE <sub>0,7</sub>	0.215	6035	14000	2.320	~ 0,98

Tableau II.3.14 :Masses molaires théoriques et expérimentales des copolymères synthétisés

La comparaison de ces valeurs nous permet de supposer que les blocs poly(oxyéthylène) sont, comme nous l'espérons, présents aux deux extrémités du poly(éther imide) et que celui-ci présente une masse molaire correspondant à des degrés d'avancement de la polycondensation très élevés.

#### IV.2.4 Analyse thermique gravimétrique des copolymères

Les températures de début de décomposition  $T_{di}$ , de(s) décomposition(s) maximale(s)  $T_{dmax}$ , et la fraction de résidu à 600°C ont été déterminées pour les trois copolymères à partir des résultats de leur analyse thermogravimétrique (Tableau II.3.15).

Synthèse	% en masse de POE visé	$T_{di}$ (°C)	$T_{dmax}$ (°C)		Résidu (%)
POE <sub>1,1</sub> -PEI <sub>2,9</sub> -POE <sub>1,1</sub>	40	387	393	465	37,6
POE <sub>0,7</sub> -PEI <sub>3,5</sub> -POE <sub>0,7</sub>	30	398	405	485	44,5
POE <sub>0,7</sub> -PEI <sub>6,4</sub> -POE <sub>0,7</sub>	20	414	422	477	47,6

Tableau II.3.15 :  $T_{di}$ ,  $T_{dmax}$  et fraction de résidu à 600°C des copolymères synthétisés

Ces résultats nous montrent que nos copolymères présentent un début de dégradation prématurée en comparaison avec un poly(éther imide) pur dont la masse molaire est du même ordre de grandeur ( $T_{di} = 483^{\circ}\text{C}$  pour l'échantillon PEI<sub>4,8</sub>-(bis)amine). Cette évolution est d'autant plus marquée que le taux de poly(oxyéthylène) au sein du copolymère augmente. Cette tendance met donc en évidence que les blocs poly(oxyéthylène) fragilisent la structure vis-à-vis de la température et conduisent à une dégradation plus rapide du polymère.

De plus, les dérivées des courbes de dégradation font apparaître deux températures de dégradation caractéristiques. La première se situe entre 393 et 422 °C et la deuxième correspond à des températures avoisinants les 465 – 477 °C. La dégradation de nos poly(oxyéthylène)-poly(éther imide)-poly(oxyéthylène) POE-PEI-POE se réalise donc en deux étapes, la première correspond à la décomposition des blocs poly(oxyéthylène) terminaux et l'étape suivante correspond à la pyrolyse du bloc poly(éther imide).

Les fractions de résidus de nos copolymères à 600 °C nous permettent de plus, de vérifier la composition de nos copolymères. En effet, nous avons pu constater qu'à cette température le poly(oxyéthylène) est quasi-totalement dégradé. A l'inverse, pour cette même température la fraction de poly(éther imide) pur restante est d'environ 60 % de la masse initiale. En supposant que les pourcentages en masse de poly(oxyéthylène) au sein de nos trois copolymères soient de 40, 30 et 20 % et compte tenu de ce qui vient d'être annoncé, nous pouvons faire l'hypothèse que les fractions de résidus attendues sont respectivement de 36, 42 et 48 % en masse. Les valeurs mesurées étant en très bon accord avec ces estimations, on peut donc soutenir que les compositions de nos produits correspondent aux structures visées.

#### *IV.2.5 Conclusion*

Nous avons préparé de façon originale trois copolymères poly(oxyéthylène)-poly(éther imide) aromatique-poly(oxyéthylène) POE-PEI-POE avec différentes fractions massiques entre les blocs. La nature chimique exacte du squelette, ainsi que les proportions relatives entre les blocs constitutifs, ont été caractérisées de plusieurs façons. Ces copolymères triblocs vont dorénavant être utilisés en tant qu'additifs dans la formulation de membranes à base de poly(éther imide) aromatique élaborées par séparation de phases afin d'en modifier et contrôler les propriétés.

# Chapitre 4 :

## Membranes à base de PEI

INTRODUCTION.....	181
<b>I ETUDE PRELIMINAIRE SUR LES PARAMETRES D'ELABORATION.....</b>	<b>183</b>
I.1 COMPARAISON ENTRE MEMBRANES OBTENUES PAR PRECIPITATION PAR IMMERSION OU PRECIPITATION GRACE A UNE PHASE VAPEUR .....	183
I.2 INFLUENCE DE L'HUMIDITE RELATIVE AU COURS DE L'ETALEMENT DE LA SOLUTION POLYMERE.....	187
I.2.1 <i>Immersion immédiate après étalement</i> .....	187
I.2.2 <i>Influence du temps d'exposition</i> .....	189
<b>II UTILISATION D'ADDITIFS DANS LA FORMULATION .....</b>	<b>192</b>
II.1 COMPARAISON ENTRE DIFFERENTS COPOLYMERES TRIBLOCS.....	192
II.1.1 <i>Perméabilité à l'eau</i> .....	192
II.1.2 <i>Morphologies</i> .....	195
II.1.3 <i>Effet de l'immersion dans un bain d'éthanol</i> .....	196
II.1.4 <i>Stabilité de la perméabilité dans le temps</i> .....	198
II.2 EVOLUTION DE LA PERMEABILITE A L'EAU EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ADDITIF .....	198
CONCLUSION.....	200



### INTRODUCTION

L'essentiel des membranes polymères de filtration est élaboré à ce jour par des techniques impliquant une séparation de phase. Ces techniques permettent de préparer des membranes couvrant une large gamme d'applications (*MUL91*).

La formation des pores d'une membrane est en règle générale le résultat d'un processus de séparation de phase. Après l'étalement de la solution polymère, le système évolue d'un état initialement stable et homogène vers un état bi-phasique sous l'action de facteurs externes. La stabilité d'un système polymère / solvant étant principalement régie par des lois thermodynamiques, la séparation de phase peut être provoquée, entre autres, par l'introduction d'un non-solvant. Les différentes microstructures obtenues sont aussi fonction des flux de matière, de chaleur et de quantité de mouvement. En conséquence, l'obtention d'une morphologie membranaire résulte à la fois de phénomènes thermodynamiques et cinétiques (*MAT99\**).

Il existe principalement deux méthodes qui par l'ajout d'un non-solvant permettent de provoquer une séparation de phase. Parmi celles-ci, la plus simple mais aussi la plus répandue dans l'industrie est la précipitation par immersion. Cette technique consiste à immerger une solution polymère, immédiatement après l'avoir étalée, dans un bain de coagulation contenant un non solvant. Ce procédé est caractérisé par des transferts de matière très rapides au niveau de l'interface solution polymère / bain de coagulation. Cette technique permet d'obtenir des membranes asymétriques constituées d'une fine couche en surface dont la porosité conditionne les propriétés de perméation, supportée par une sous-structure beaucoup plus poreuse. En jouant sur les paramètres de préparation, tel que la concentration en polymère ou la composition de la solution polymère et du bain de coagulation, il est possible d'agir sur la cinétique de la précipitation et par conséquent d'obtenir des membranes de différentes morphologies (*STR75*). Comme nous l'avons déjà précisé, une démixtion liquide-liquide instantanée conduit à une sous-structure avec des macrovides alors qu'une démixtion retardée donne une sous-structure en éponge (*SMO92*).

Au cours d'un procédé de précipitation par immersion, une étape d'exposition à une atmosphère humide peut influencer le phénomène. Si le solvant du polymère est miscible à l'eau, l'absorption de vapeur d'eau durant cette période peut initier une précipitation dans la



mesure où celle-ci est généralement un non-solvant du polymère. En contrôlant cette étape du procédé d'élaboration, on peut induire la démixtion complète du système avant l'immersion de la solution. Dans cette seconde méthode, le chemin de composition suivi sera semblable à celui d'une précipitation par immersion, mais les cinétiques seront beaucoup moins rapides (HAN95). La composition de la solution polymère se déplacera donc plus lentement sur le ternaire polymère / solvant / non-solvant lors d'une précipitation provoquée par une phase vapeur. Cette méthode aboutit généralement à des membranes poreuses dont la structure est dite "en éponge". Il a déjà été montré que non seulement la durée d'exposition à la phase vapeur (CHE04), mais aussi que la concentration en non-solvant dans la phase gazeuse (CAQ03) pouvaient influencer la morphologie des membranes ainsi élaborées.

Pour accéder à la reproductibilité des structures des membranes, il est indispensable de contrôler tous les paramètres de leur procédé d'élaboration. Parmi eux, on peut dénombrer ceux concernant le milieu d'élaboration – comme la température, l'humidité relative et l'hydrodynamique – mais aussi ceux portant sur la formulation de la solution polymère – comme la concentration en polymère (DiL00) ou l'incorporation d'additifs (KAN02). L'environnement gazeux au moment du couchage ou de l'extrusion de la solution polymère n'est pas toujours pris en compte lors d'un procédé de précipitation par immersion. Or, comme nous l'avons indiqué précédemment, l'étape de contact à l'air peut initier la formation de germes par l'absorption d'eau et par conséquent modifier la structure de la couche active de surface. A notre connaissance, seules quelques études récentes ont intégré le contrôle de l'humidité relative au cours de l'étalement de la solution polymère afin de montrer que ce facteur pouvait agir directement sur les résultats de perméabilité des membranes (CHA01\*, BOU06, TSA06).

Dans les travaux présentés dans ce chapitre, nous avons utilisé le système poly(éther imide) / N-méthyl-2-pyrrolidone / eau pour élaborer des membranes en ciblant comme propriété d'usage la perméabilité à l'eau. L'influence de l'humidité relative au cours de l'étalement des solutions de polymère a été étudiée pour deux concentrations en poly(éther imide). La détermination du seuil de coupure de ces membranes et l'observation macroscopique de l'évolution de la solution polymère, pour différents taux d'humidité relative, ont été réalisées afin de relier leur structure à leur propriété. Enfin, l'étude de l'influence de la formulation sur la perméabilité a été effectuée (pour un étalement sous 50 % d'humidité relative) en ajoutant des additifs copolymère à blocs amphiphiles commerciaux

comme le poly(oxyéthylène)-poly(oxypropylène)-poly(oxyéthylène) possédant différentes balances hydrophile-lipophile (HLB), ou, synthétisés en laboratoire comme le poly(oxyéthylène)-poly(éther imide)-poly(oxyéthylène) présentant des fractions massiques des blocs hydrophiles variables.

## I ETUDE PRELIMINAIRE SUR LES PARAMETRES D'ELABORATION

### I.1 COMPARAISON ENTRE MEMBRANES OBTENUES PAR PRECIPITATION PAR IMMERSION OU PRECIPITATION GRACE A UNE PHASE VAPEUR

Les perméabilités à l'eau des membranes, pour des concentrations en polymère de 15 et 20 % en masse, préparées par précipitation par immersion et précipitation grâce à une phase vapeur (avec étalement de la solution polymère sous moins de 10 % d'humidité relative) sont présentées dans le Tableau II.4.1. On constate d'une part que l'augmentation de la concentration en polymère conduit à une réduction des valeurs de perméabilité à l'eau et d'autre part que les membranes élaborées par précipitation grâce à une phase vapeur sont très peu perméables, de sorte qu'elles ne conviennent pas à une application en perméabilité liquide tant les valeurs obtenues demeurent faibles.

Procédé	Perméabilité (L.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )	
	15	20
Précipitation grâce à une phase vapeur	0,2	0,02
Précipitation par immersion	29,9	0,38

Tableau II.4.1 : Perméabilité à l'eau des membranes élaborées par précipitation par immersion ou grâce à une phase vapeur à partir de solutions polymère à 15 et 20 % en masse de poly(éther imide).

Les structures membranaires (lorsque la solution polymère est étalée sous 50 % d'humidité relative) observées par microscopie électronique à balayage confirment systématiquement qu'en fonction du procédé mis en œuvre, deux morphologies radicalement différentes sont obtenues (Figure II.4.1). Une immersion immédiate de la solution polymère conduit à la structure classiquement obtenue présentant des macrovides aussi appelés "doigts

*de gant*”. A l’inverse, lorsque l’on applique un procédé où la séparation de phase est uniquement induite par une phase vapeur, la membrane est caractérisée par une morphologie alvéolaire.

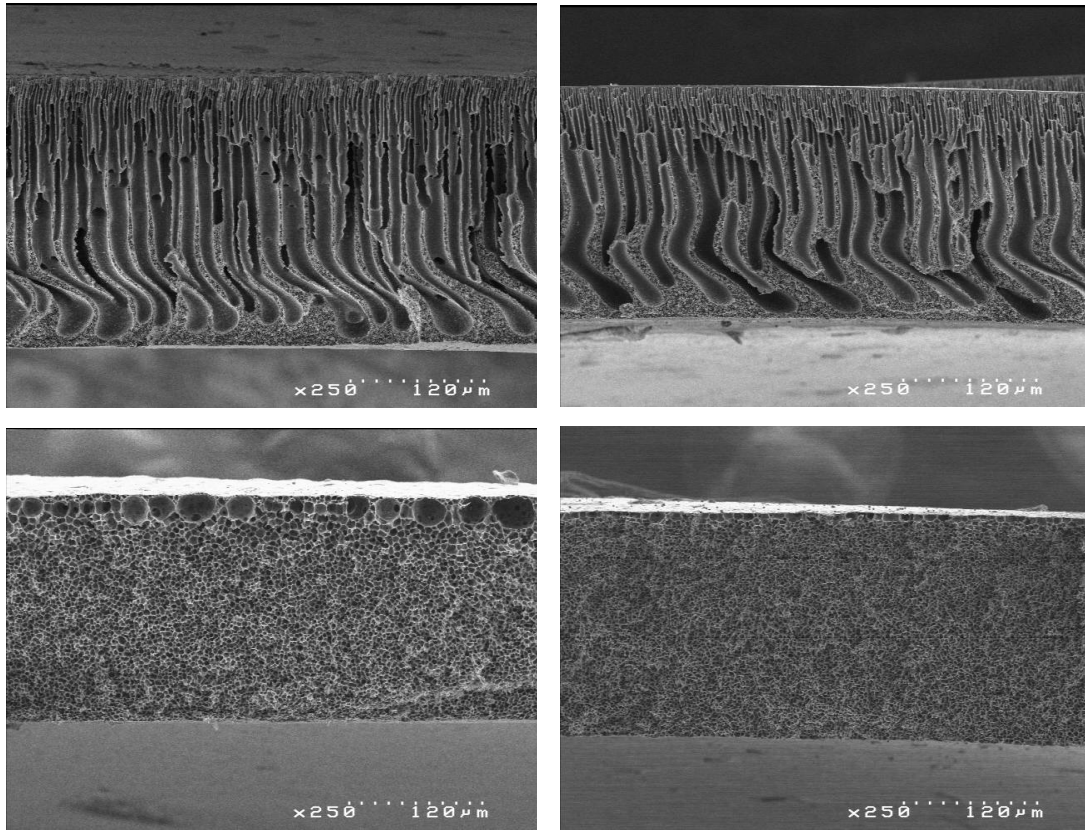


Figure II.4.1 : MEB des membranes à 15 (à gauche) et 20 % (à droite) de poly(éther imide) pour les deux procédés séparation de phase induite par un non solvant : la précipitation par immersion (en haut) et la précipitation grâce à une phase vapeur (en bas) lorsque la solution polymère est étalée sous 50% d’humidité relative.

Les résultats de perméabilité à l’eau peuvent donc être discutés sur la base des structures membranaires obtenues. Dans le cas d’une précipitation par immersion, les pores en forme de doigts de gant sont autant de canaux traversant la membrane et facilitant le transport de l’eau. Cependant pour une concentration en polymère de 20 % en masse, une partie non négligeable de ces canaux ne débouchent pas à proximité de la partie inférieure de la membrane et leur extrémité aboutit sur une sous-couche poreuse plus épaisse. Or cette sous-couche possède une structure alvéolaire, comparable à celle obtenue par le procédé de précipitation grâce à une phase vapeur et caractérisée par une très faible perméabilité à l’eau. L’augmentation de l’épaisseur de cette sous-couche est donc étroitement liée à la forte diminution de la perméabilité à l’eau entre 15 et 20 % de poly(éther imide). D’autre part,

après une exposition de la solution polymère à une phase vapeur, une structure homogène et possédant de nombreuses petites alvéoles est obtenue pour une concentration en poly(éther imide) de 20 % en masse, alors qu'à 15 % la taille des alvéoles est globalement plus grande et on constate la présence en surface de grandes cavités sphériques contenant parfois des billes de polymère.

La séparation de phase du système poly(éther imide) / N-méthyl-2-pyrrolidone / eau est contrôlée par un mécanisme de nucléation-croissance de la phase pauvre en polymère (*MEN03*). Or la formation d'une membrane n'est pas seulement dirigée par l'aspect thermodynamique propre du système étudié mais aussi par les phénomènes cinétiques associés au procédé. En effet, la précipitation du polymère est liée à la vitesse d'échange entre le solvant et le non-solvant. La position du chemin de composition lorsqu'il entre dans la zone biphasique et la vitesse à laquelle il y pénètre détermineront la morphologie produite. L'affinité entre le solvant et le non-solvant que nous avons choisi est très grande. La démixtion liquide-liquide de notre système ternaire sera donc favorisée et instantanée lors d'une "immersion" de la solution polymère dans un bain de non-solvant. Les cinétiques de transfert de matière (solvant / non-solvant) étant très rapides, des structures présentant des macrovides seront obtenues. Une augmentation de la concentration en polymère fait croître la viscosité de la solution. Donc pour un élément de volume situé dans une solution polymère de concentration plus élevée, le chemin de composition évoluera plus lentement dans la zone biphasique. Dans ce cas, la croissance et la coalescence des germes seront limitées par la viscosité. Ainsi, la séparation de phase ayant lieu à l'interface solution polymère / support conduira à une sous-couche plus étendue constituée d'alvéoles plus petites avec des parois plus épaisses.

Un modèle phénoménologique des processus fondamentaux régissant la structuration anisotrope d'un film élaboré par exposition à une atmosphère humide (VIPS) et qui semble s'accorder avec nos résultats a été proposé précédemment (*MEN03*). Ce modèle, schématisé par la Figure II.4.2, considère que dans les tous premiers instants du procédé, les flux de matière (évaporation du solvant et absorption de l'eau) concernent principalement la surface. Par conséquent, un gradient de potentiel chimique en solvant se crée au sein du film et celui-ci migre vers la surface. L'eau, qui pénètre par diffusion dans le film, induit une séparation de phase par nucléation et croissance de germes de la phase pauvre en polymère dans des zones d'autant plus visqueuses qu'elles sont loin de l'interface film / air. Le nombre de germes

générés par unité de volume est donc plus important en profondeur et leur croissance y est plus lente ce qui conduit à une quantité d'alvéoles de taille inférieure plus élevées dans le bas du film. D'après ces travaux, il se forme également en surface une couche liquide superficielle composée de produits volatils. La faible concentration en polymère à proximité de cette couche liquide favorise les phénomènes de coalescence ce qui se traduit par l'apparition de grosses cellules de forme ovoïde ou sphérique à la surface de la membrane. Enfin, la phase pauvre contenue dans les cellules s'évapore progressivement pour conduire à une matrice polymère complètement figée dans un état vitreux.

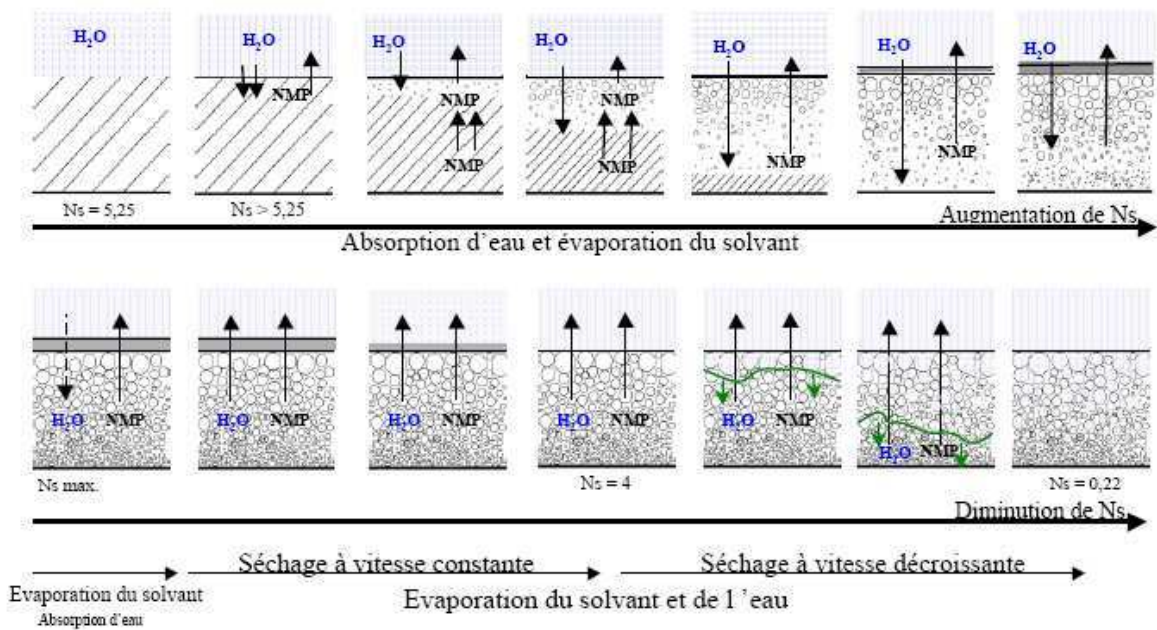


Figure II.4.2 : Description phénoménologique des processus internes de macro-structuration du matériau (MEN03).

La présence des billes de polymère a également été expliquée grâce à l'évaporation de la phase pauvre en polymère contenue dans les cellules. En effet, la composition de cette phase se situant sur la binodale, une séparation de phase par nucléation et croissance de la phase riche en polymère, peut s'y produire au cours de son évaporation (MEN03).

Afin de pouvoir étudier l'effet de l'humidité relative au cours de l'étalement de la solution polymère et l'influence de la formulation du mélange initial sur les valeurs de perméabilité à l'eau des membranes, nous n'avons retenu que le procédé de précipitation par immersion. En effet, la perméabilité à l'eau des membranes préparées par précipitation grâce à une phase vapeur est trop faible pour que ces membranes soient jugées intéressantes dans le contexte applicatif de ce travail.

I.2 INFLUENCE DE L'HUMIDITE RELATIVE AU COURS DE L'ETALEMENT DE LA SOLUTION POLYMERE

I.2.1 Immersion immédiate après étalement

La comparaison des membranes obtenues par précipitation par immersion et précipitation grâce à une phase vapeur nous a permis de constater que seules quelques minutes sont nécessaires pour qu'une structure alvéolaire s'établisse. Cet intervalle de temps relativement court nous a poussés à déterminer si, dans un procédé d'immersion, la structure des membranes évolue lorsque la solution polymère est étalée dans une atmosphère humide. En effet, le contrôle de l'humidité relative de l'enceinte dans laquelle est réalisée l'étalement de la solution polymère dans un procédé d'immersion immédiate n'est généralement pas pris en considération.

La N-méthyl-2-pyrrolidone et l'eau sont des composés miscibles en toutes proportions, ce qui favorise l'absorption de la vapeur d'eau par le solvant au cours de l'étalement des solutions. Les perméabilités à l'eau des membranes élaborées à partir de solutions à 15 et 20 % en masse de poly(éther imide), étalées sous 10, 30 et 50 % d'humidité relative ont donc été mesurées et sont présentées dans la Figure II.4.3.

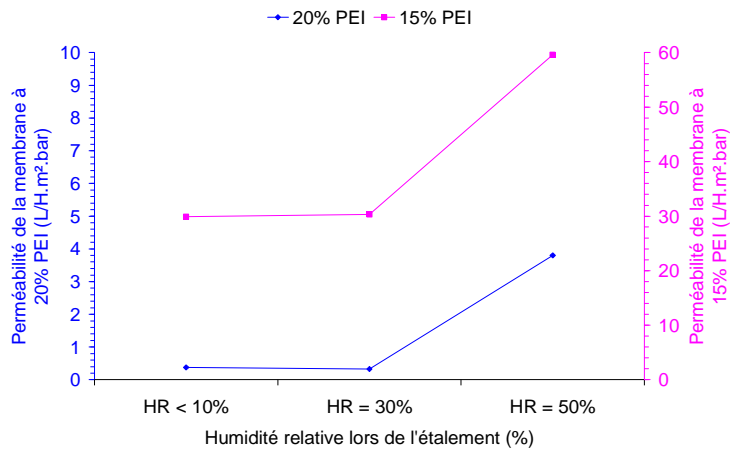


Figure II.4.3 : Perméabilités des membranes poly(éther imide) étalées sous différentes humidités relatives

Jusqu'à 30 % d'humidité relative, aucune modification de la perméabilité à l'eau des membranes n'est constatée. A l'inverse, lorsqu'on passe à 50 % d'humidité relative, cette perméabilité augmente par un facteur multiplicatif d'environ 2 et 10 fois respectivement pour les membranes à 15 et 20 % en masse de poly(éther imide).

Très peu d'études se rapportent à l'influence de l'humidité relative au cours de l'étalement des solutions polymère sur les propriétés fonctionnelles des membranes élaborées par immersion directe et commentent l'incidence de ce paramètre. L'influence de ce facteur sur la perméabilité à l'eau de membranes en poly(éther sulfone) étalées sous 30, 50, 70 et 90 % d'humidité relative a récemment été traitée (BOU06). Cette étude montre que l'augmentation de l'humidité relative conduit à une très forte variabilité des valeurs de perméabilité. Nous avons également observé une très grande variabilité au cours de nos expériences réalisées sous 70 % d'humidité relative et ces résultats étant dans certains cas aberrants, nous avons décidé de ne pas les présenter.

Une autre équipe, travaillant également sur des membranes en poly(éther sulfone), a trouvé que l'augmentation de l'humidité relative conduit à la formation de membranes plus poreuses caractérisées par des valeurs de perméabilité plus élevées (CHA01). Concernant notre étude, l'observation des tranches des membranes par microscopie électronique à balayage ne présente aucune modification significative de la morphologie globale et n'a donc pas apporté d'éléments morphologiques pertinents permettant la discussion des résultats de perméabilité.

La détermination des seuils de coupure des membranes est une caractérisation clef permettant l'accès à des données structurales. Afin de pouvoir relier les résultats de perméabilité à la structure de la membrane, le taux de rétention de plusieurs poly(oxyéthylène)s de masses molaires différentes a été mesuré à travers les membranes à 20 % de poly(éther imide) étalées sous un taux d'humidité relative inférieur à 10% et l'autre égal à 50 %. Les résultats obtenus (Figure II.4.4) montrent clairement une différence entre ces deux types de membranes.

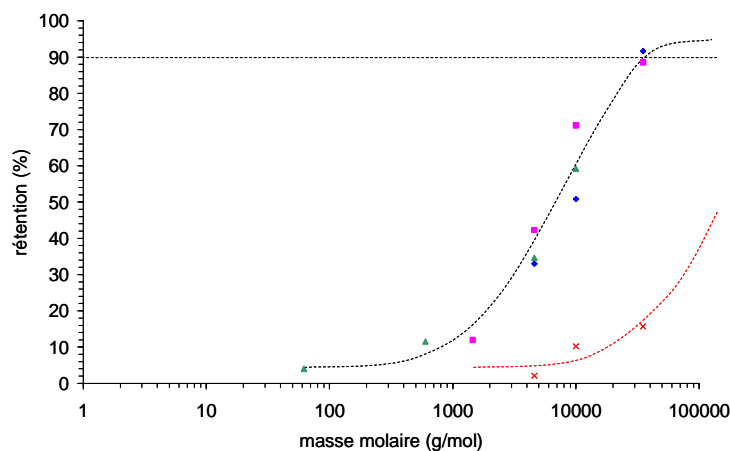


Figure II.4.4 : Rétention à 4 bars des POE pour les membranes à 20 % de PEI étalées sous une humidité relative inférieure à 10 % (◆ : POE seuls, ■ : POE en mélange, ▲ : POE en mélange) et égale à 50 % (× : POE seuls).

Le diamètre des pores des membranes étalées sous 50 % d'humidité relative est plus grand, puisque ces structures ne retiennent le poly(oxyéthylène) de masse molaire 35000 g.mol<sup>-1</sup> qu'à environ 16 %, alors que celles préparées sous des humidités relatives inférieures à 10 % le retiennent à 92 %.

Le seul phénomène pouvant avoir lieu, si l'étalement de la solution polymère est réalisé en atmosphère sèche, est l'évaporation du solvant. Par contre, dans un environnement humide, les échanges entre la solution et l'atmosphère sont la somme des flux sortant de solvant et entrant de non-solvant.

Les forces motrices de l'évaporation du solvant et l'absorption d'eau sont les différences de potentiels chimiques entre le mélange polymère / solvant et la phase vapeur. Le volume environnant la solution polymère au cours de son étalement est grand, le solvant s'évapore donc en permanence. De plus, l'écart entre les potentiels chimiques de l'eau dans la solution polymère et dans l'atmosphère est suffisamment important pour que l'absorption de non-solvant soit un phénomène instantané. Or, le potentiel chimique de l'eau dans la phase vapeur a une valeur directement liée à l'humidité relative. De ce fait, la quantité d'eau absorbée par la solution *sur un intervalle de temps donné* est directement liée à l'humidité relative imposée pendant cette étape.

La perméabilité des films élaborés au laboratoire s'améliore avec le degré d'humidité relative employé au cours de l'étalement de la solution polymère alors que la rétention des poly(oxyéthylène)s de masse molaire 35000 g.mol<sup>-1</sup> diminue très nettement. Ces résultats laissent supposer que la dimension des pores de surface est plus importante voire que l'interconnection entre les pores est améliorée. On peut ainsi supposer qu'au moment de l'immersion, l'eau qui pénètre dans le film liquide se concentre dans les gouttelettes de la phase pauvre, ce qui conduit à leur gonflement. Il est probable que cette eau percole ensuite entre les gouttelettes, et de ce fait, crée ou élargit les interconnections existantes. Ce raisonnement semble cohérent au vu de nos observations expérimentales.

### *1.2.2 Influence du temps d'exposition*

Dès les premiers instants suivant l'étalement de la solution polymère en atmosphère humide, la séparation de phase est macroscopiquement observable grâce à une opacification progressive du film liquide. Nous avons donc dans un second temps évalué les cinétiques de



séparation de phase associées à chaque humidité relative afin d'interpréter les différences observées lors des mesures de perméabilité. Pour cela nous avons réalisé trois expériences au cours desquelles nous avons élaboré des membranes sous des humidités inférieures à 10 % et égales à 30 et 50 %. Nous avons, dans chacun de ces cas, enregistré des photographies des membranes à intervalles de temps régulier (toutes les 30 secondes). Les résultats pour la première membrane montrent que celle-ci n'évolue pas et reste translucide. Les clichés ne présentant donc aucun intérêt ne sont pas présentés. A l'inverse, pour les deux autres taux d'humidité les deux autres membranes (Figure II.4.5 et Figure II.4.6) blanchissent, plus ou moins rapidement, dès le début du procédé.

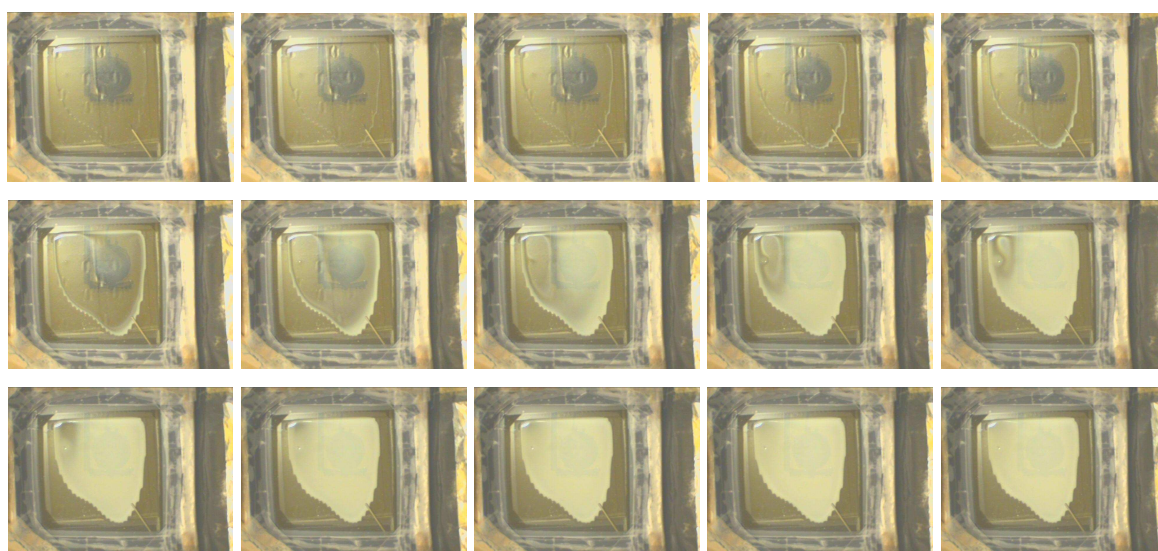


Figure II.4.5 : Suivi de l'opacification d'une solution polymère étalée sous 30 % d'humidité relative.

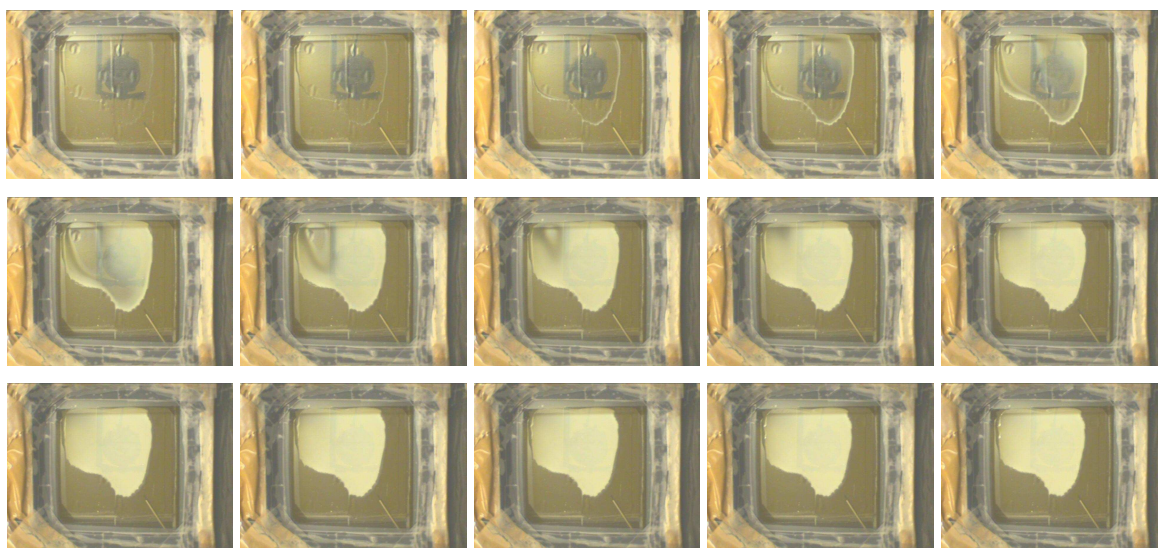


Figure II.4.6 : Suivi de l'opacification d'une solution polymère étalée sous 50 % d'humidité relative.

Nous associons ce blanchiment à un processus de séparation de phase et considérons que le moment où la surface du film est totalement blanche correspond à l'instant où les germes de la phase pauvre en polymère sont suffisamment gros pour diffuser la lumière éclairant la surface. On remarque néanmoins que cette opacité apparaît de façon contrastée ce qui sous entend une non homogénéité de la dimension des germes en croissance. Sous 30 % d'humidité relative, la solution étalée est entièrement opaque après 5 minutes 30 et sous 50 % au bout de seulement 4 minutes 30. La séparation de phase se produit donc d'autant plus rapidement que le taux d'humidité est élevé.

Nous avons de plus remarqué qu'au cours du blanchiment, les solutions connaissent une diminution de leur surface. Or nous savons qu'une phase riche en polymère, susceptible de subir une transition sol-gel, apparaît lors de la démixtion. La séparation d'un liquide de son gel s'accompagnant d'un retrait surfacique, la diminution de la surface observée sera directement liée à l'état d'avancement du chemin de composition au sein du ternaire. La solution exposée à 50 % d'humidité relative présente un fort retrait de la limite de sa surface. Par contre, ce retrait est nettement moins significatif et difficilement observable sous 30 % d'humidité relative. Le chemin de composition se déplace donc plus vite et plus profondément au sein du diagramme de phase et le nombre de germes créés augmente lorsque l'humidité appliquée est plus élevée, ces derniers ayant une très forte affinité pour le non solvant. Finalement, au moment de l'immersion dans le bain de coagulation ils gonfleront considérablement pour donner des pores de dimension plus importante.

Grâce à cette étude, on comprend que le flux d'eau sous 30 % d'humidité relative n'est pas suffisamment important et rapide pour pouvoir engendrer des modifications significatives de la perméabilité des membranes. A l'inverse, la variabilité sur les valeurs de perméabilité des membranes élaborées sous 70 % d'humidité relative peut avoir pour origine les différences sur l'intervalle de temps s'étant écoulé entre l'étalement de la solution et l'immersion.

Il reste toutefois à signaler que le blanchiment obtenu n'est pas forcément synonyme de séparation de phase sur toute l'épaisseur de la solution polymère. En effet le phénomène observé peut correspondre à la séparation de phase en surface de la solution étalée. Dans ce cas, le temps de blanchiment mesuré ne reflèterait que le flux d'eau en surface de la solution alors que la composition moyenne de la membrane n'aurait pas encore atteint la binodale.

Cette partie de notre travail a permis de mettre en évidence que les membranes étalées sous 50 % d'humidité relative sont plus performantes en terme de perméabilité à l'eau et que l'intervalle de temps au cours duquel la solution polymère est exposée à cet environnement humide a une influence directe sur la reproductibilité des résultats. Les conditions d'étalement que nous avons retenu, pour l'étude de l'influence de la formulation, ont donc par la suite été fixées à 50 % d'humidité relative pendant 1 minute. Pour des contraintes pratiques sur la répétitivité des expériences, la durée d'exposition est délibérément plus longue. On peut dès à présent annoncer que les flux à l'eau des membranes présentées dans la section qui va suivre, seront inférieurs à ceux des membranes obtenues par immersion immédiate.

## II UTILISATION D'ADDITIFS DANS LA FORMULATION

Les membranes sur lesquelles nous avons concentré nos efforts appartiennent au domaine de l'ultrafiltration. Une membrane hydrophobe n'est dans ce cas perméable que lorsque la pression appliquée pour la mouiller est élevée. Or, si cette dernière est rendue plus hydrophile ou si la taille des pores ou leurs interconnexions augmentent, la différence de pression nécessaire décroîtra. Nous avons donc choisi de présenter ici les perméabilités à l'eau des membranes élaborées avec des additifs avant et après un séjour dans un bain d'éthanol.

### II.1 COMPARAISON ENTRE DIFFERENTS COPOLYMERES TRIBLOCS

#### II.1.1 Perméabilité à l'eau

Nous avons utilisé des solutions de polymère à 16 % en masse de poly(éther imide) avec 1 % d'additif pour étudier l'influence de la nature de l'additif. Les différents copolymères utilisés comme additifs dans cette étude sont : les pluronics<sup>®</sup> L121, P123 et P104 pour les copolymères amphiphiles à blocs commerciaux (propriétés données page 173) et le POE<sub>0.7</sub>-PEI<sub>6.4</sub>-POE<sub>0.7</sub>, le POE<sub>0.7</sub>-PEI<sub>3.5</sub>-POE<sub>0.7</sub> et le POE<sub>1.1</sub>-PEI<sub>2.9</sub>-POE<sub>1.1</sub> pour les copolymères synthétisés au laboratoire. La Figure II.4.7 présente les résultats de perméabilité à l'eau de ces membranes.

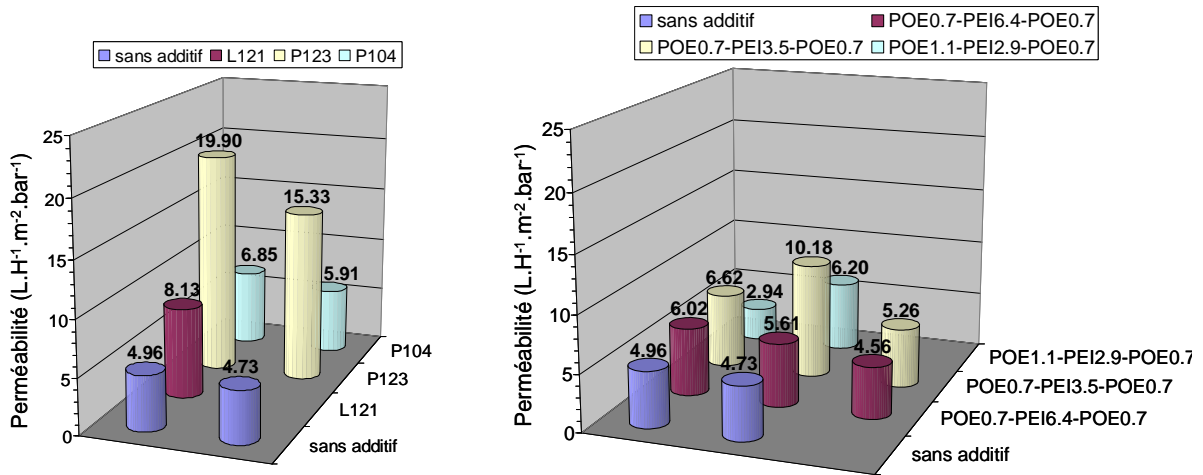


Figure II.4.7 : Perméabilité à l'eau des membranes contenant 1 % d'additif commercial (à gauche) ou synthétisé au laboratoire (à droite) avant leur traitement à l'éthanol.

Quelle que soit sa nature chimique ou sa composition, l'addition d'un copolymère à blocs amphiphile à la formulation a pour effet d'augmenter la perméabilité à l'eau des membranes. Pour autant, cet effet est plus ou moins prononcé, en fonction de la proportion de poly(oxyéthylène) au sein de l'additif et si le bloc central du copolymère est, comme la matrice, un poly(éther imide). En effet, un optimum sur les valeurs de perméabilités aqueuses est obtenu lorsque la fraction massique en poly(oxyéthylène) du copolymère est approximativement égale à 30 % et l'amélioration du flux à l'eau pour les membranes élaborées en présence d'un copolymère commercial sera plus importante. Plusieurs phénomènes que nous allons clairement identifier et détailler par la suite peuvent être à l'origine de ces résultats.

De manière générale pour tous ces systèmes, l'introduction de blocs hydrophiles comme ceux du poly(oxyéthylène) dans le système polymère / solvant aura tendance à améliorer sa tolérance au non-solvant. En d'autres mots, la quantité d'eau que peut accepter le système sans démixer, lorsque la solution polymère est étalée en atmosphère humide et dans les premiers instants qui suivent l'immersion, est accrue. Par conséquent, quelques fractions de secondes après l'immersion, c'est-à-dire lorsque la courbe du point de trouble du système à l'équilibre est prise en considération, le système se situe plus profondément dans la zone instable. Dans cette hypothèse, l'augmentation de la perméabilité des membranes avec l'introduction d'un copolymère amphiphile dans la formulation serait majoritairement liée à une augmentation de la porosité et à une amélioration de la connectivité entre les pores. Restent à préciser les phénomènes responsables d'un effet plus marqué lorsque la nature

chimique de l'additif est totalement différente de celle de la structure membranaire et déterminer l'origine de l'optimisation pour une composition bien précise.

Nous avons choisi de travailler avec ce type d'additif car les copolymères à blocs sont capables de s'adsorber aux interfaces séparant deux phases distinctes et d'en modifier la géométrie. La courbure qu'adoptera l'interface en présence d'un copolymère à blocs sera issue d'un compromis entre, la taille des blocs hydrophobes et hydrophiles, la nature et la concentration des phases environnantes et la sélectivité des blocs pour chacune d'entre elles. En effet, les propriétés de solvatation des phases environnantes sur les blocs hydrophiles et hydrophobes engendrent un gonflement plus ou moins important de ces derniers ce qui mène à la courbure adoptée. Les copolymères à blocs conduisant aux membranes les plus perméables sont ceux constitués de 30 % en masse de poly(oxyéthylène). Or, cette composition correspond pour le copolymère commercial (P123) à une balance hydrophile lipophile de 8. On peut dès lors supposer que ces copolymères ont tous deux une forte tendance à se comporter en agent mouillant. Dans ce cas, leur courbure spontanée est inexistante (quasi plane) et la structure préférentiellement adoptée, pour une courbure interfaciale nulle, est du type bicontinu (Figure II.4.8).

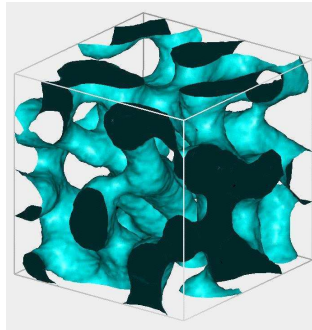


Figure II.4.8 : Structure du type bicontinu favorisée pour une courbure interfaciale nulle

L'introduction de ces copolymères dans le système aura donc pour effet d'améliorer le mélange entre l'eau et le couple polymère / solvant en créant un nombre élevé d'interfaces saturées par ces amphiphiles. La démixtion du système conduira à la formation de deux phases bicontinues ce qui par la suite donnera des domaines où les pores seront bien interconnectés.

Les interactions défavorables entre le poly(éther imide) et le poly(oxypropylène) donnent à ces deux polymères une force de transfert leur permettant de se séparer. Par

conséquent, le processus de démixtion sera majoritairement caractérisé par la diffusion du copolymère à blocs commercial par rapport au polymère conduisant à deux phases l'une constituée de poly(éther imide) / N-méthyl-2-pyrrolidone / eau et l'autre de poly(oxyéthylène)-poly(oxypropylène)-poly(oxyéthylène) / N-méthyl-2-pyrrolidone / eau. Malgré tout, l'échange entre le solvant et le non-solvant reste plus rapide et provoque une super saturation de la solution polymère avant que ce dernier ne soit complètement dissocié de l'additif. Dans cette hypothèse, les pluronics<sup>®</sup> sont en grande partie expulsés de la membrane car ils se comportent comme des promoteurs de porosité. Ils mèneront à des structures en doigts de gant moins fines dans lesquelles une petite quantité de ces copolymères, susceptible d'être relarguée en cours d'utilisation, est tout de même retenue.

A l'inverse, la nature chimique du bloc central des copolymères triblocs synthétisés au laboratoire étant identique à celle de la matrice polymère, il y a une forte interaction entre ces deux composés. Dans ce cas, l'interdiffusion entre le polymère et l'additif est considérée comme négligeable et le système peut être réduit à un système quasi ternaire pour lequel ces deux espèces sont indiscernables. De part la présence des blocs poly(oxyéthylène) hydrophiles aux extrémités de nos copolymères, la quantité d'eau susceptible d'être acceptée par le mélange polymère, sans que celle-ci ne provoque une démixtion du système, est augmentée. La structure de la membrane sera par conséquent le fruit de l'interpénétration du poly(éther imide) avec le poly(oxyéthylène)-poly(éther imide)-poly(oxyéthylène).

La nature amphiphile de notre copolymère favorisera toutefois sa migration aux interphases provoquant ainsi une modification majeure des surfaces internes et externes de la membrane. Alors que le bloc central en poly(éther imide) permettra d'ancrer le copolymère dans la matrice de la membrane, les blocs hydrosolubles en poly(oxyéthylène) s'orienteront aux surfaces grâce à leur affinité pour le non-solvant.

Ces raisonnements de type phénoménologique donnent une explication plausible des différences mesurées sur les valeurs de perméabilité à l'eau des membranes élaborées avec un copolymère à blocs portant un bloc de nature chimique identique au matériau structurel.

### *II.1.2 Morphologies*

N'ayant pu observer une quelconque évolution des morphologies membranaires avec 1 % en masse de copolymère, nous nous sommes intéressés à la structure obtenue lorsque la

concentration atteint 5 %. En procédant de cette manière, les transformations potentielles de la morphologie seront exacerbées et seront par conséquent d'un repérage facile.

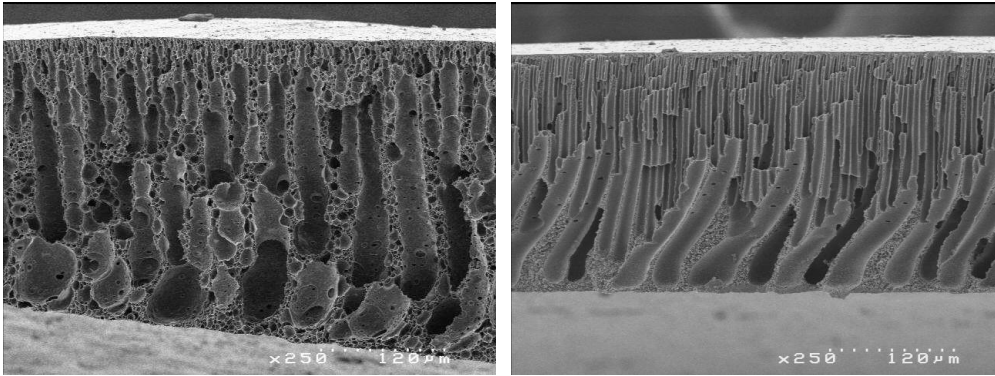


Figure II.4.9 : MEB des membranes à 16 % en masse de poly(éther imide) et 5 % de copolymères à blocs commercial : P123 (à gauche) et synthétisé au laboratoire : POE<sub>0,7</sub>-PEI<sub>3,5</sub>-POE<sub>0,7</sub> (à droite).

La modification évidente de la porosité des membranes élaborées avec 5 % en masse de P123, observée en microscopie électronique à balayage (Figure II.4.9), nous confirme que l'incompatibilité entre la matrice polymère et le bloc central de l'additif pousse celui-ci à majoritairement se comporter comme un agent porogène du système considéré. En effet, une membrane préparée dans les mêmes conditions mais avec un copolymère présentant un bloc poly(éther imide) a une apparence globale qui n'est pas modifiée.

### II.1.3 Effet de l'immersion dans un bain d'éthanol

Malgré l'addition des copolymères à blocs amphiphiles à la formulation, le flux à l'eau des membranes est resté faible dans la majorité des cas. La pression pour rendre perméable une membrane dépend du matériau mais aussi de la tension interfaciale entre le liquide utilisé et le fluide initialement présent dans la structure. Or, les pores de nos membranes contiennent très certainement de l'air et l'énergie de surface pour une interface eau-air vaut 72,9 mN.m<sup>-1</sup> à 20 °C. On peut donc supposer que "l'hydrophilisation" des surfaces internes n'est pas suffisante pour contrebalancer la gêne engendrée sur la pénétration de l'eau par la présence d'air dans la membrane. Ces matériaux conservant un caractère hydrophobe, l'air présent dans la structure ne sera que partiellement remplacé par l'eau. Pour s'affranchir de cette difficulté un traitement supplémentaire est généralement effectué avant utilisation d'une membrane hydrophobe. Il s'agit d'un lavage à l'alcool. En effet, la tension superficielle entre l'éthanol et l'air est nettement moins élevée (22,4 mN.m<sup>-1</sup> à 20 °C). Afin d'obtenir des membranes totalement mouillées et imprégnées, nous avons choisi de manière similaire de les immerger dans un bain d'éthanol. L'eau et l'éthanol étant complètement miscible, après avoir gonflé les

membranes avec l'alcool, nous les avons à nouveau testé en perméabilité aqueuse (Figure II.4.10). La valeur du flux mesuré sera donc cette fois uniquement liée à la nature et la structure du matériau c'est-à-dire à son caractère plus ou moins hydrophile et à la taille des pores de la membrane.

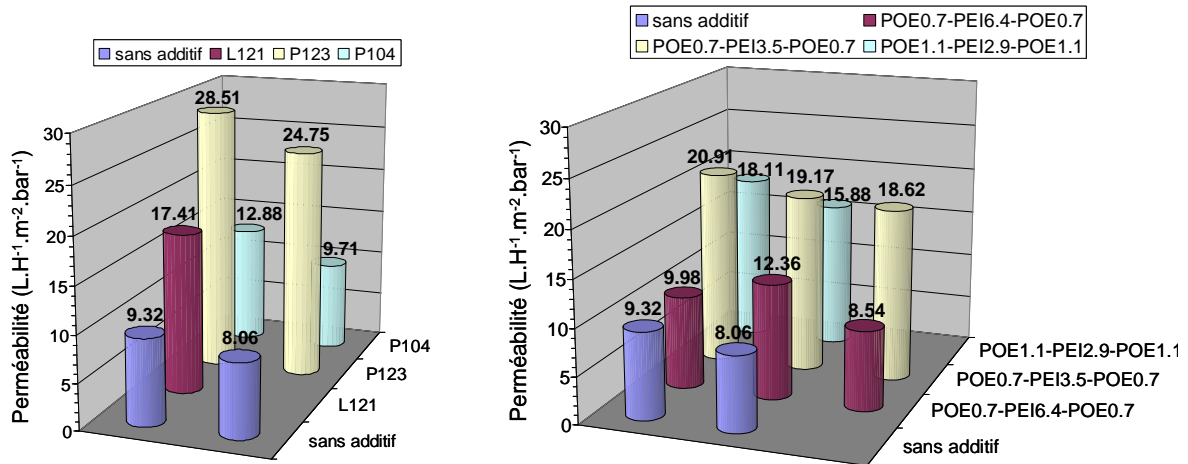


Figure II.4.10 : Perméabilité à l'eau des membranes contenant 1 % d'additif commercial (à gauche) ou synthétisé au laboratoire (à droite) après un séjour dans un bain d'éthanol

L'amélioration de la perméabilité à l'eau des membranes après leur passage dans un bain d'éthanol est plus conséquente lorsque le copolymère est un POE-PEI-POE. Ceci constitue une preuve supplémentaire que la taille des pores est plus grande pour les membranes préparées avec le copolymère commercial. La substitution de l'air par l'eau y était donc facilitée au cours de la première mesure. L'éthanol n'a, dès lors, qu'un effet limité sur les valeurs de perméabilité liquide, relativement à l'autre série de membranes.

A l'inverse, le séjour dans l'éthanol amplifie fortement et durablement le flux à l'eau des membranes élaborées avec du POE-PEI-POE. De plus, le facteur multiplicatif conduisant à la nouvelle valeur de la perméabilité suit l'augmentation de la fraction massique en poly(oxyéthylène) dans la formulation. En effet, les perméabilités à l'eau sont en moyenne multipliées par 1,8 ; 1,9 ; 2,9 et 4,5 respectivement pour les membranes sans additif et avec des copolymères à 20, 30 et 40 % en masse de poly(oxyéthylène). Or, le gonflement d'une membrane croît avec l'augmentation de son caractère hydrophile, ce qui se traduit par une élévation de son flux transmembranaire. Ces observations sont donc sûrement liées à la présence des blocs hydrophiles accrochés à la structure et recouvrant les surfaces internes de la membrane.



II.1.4 Stabilité de la perméabilité dans le temps

Contrairement aux membranes élaborées avec les copolymères synthétisés au laboratoire, celles que nous avons obtenues avec 1 % de pluronics® ont leur perméabilité à l'eau qui ne cesse de croître au cours du temps (Figure II.4.11).

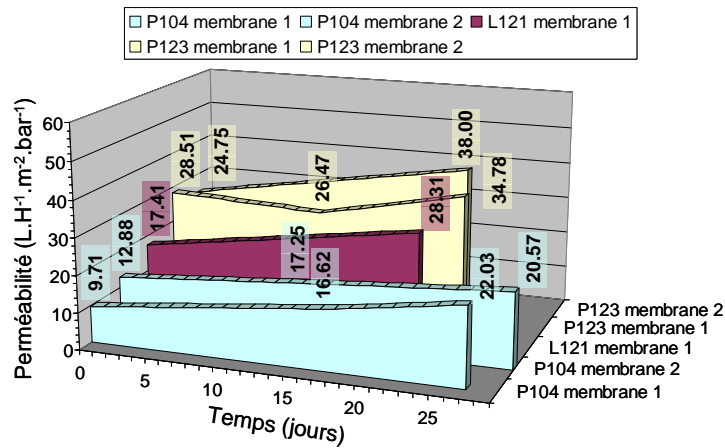


Figure II.4.11 : Evolution de la perméabilité des membranes avec 1 % de pluronics® dans le temps

Or, comme nous l'avons dit précédemment, la petite proportion de copolymère piégée dans la structure au cours de la formation de ces membranes a de fortes chances d'être libérée en cours d'utilisation. Des agglomérats se détachent très certainement des parois des membranes créant ainsi une porosité supplémentaire ce qui se traduit par une augmentation de leur flux à l'eau.

II.2 EVOLUTION DE LA PERMEABILITE A L'EAU EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ADDITIF

Dans un dernier lot d'expérience, nous avons déterminé l'influence de la concentration de l'additif sur la perméabilité des membranes (Figure II.4.12). Cette étude a été menée sur des membranes élaborées avec le copolymère  $POE_{0.7}-PEI_{3.5}-POE_{0.7}$  qui semble, dans le cadre de l'étude qui nous concerne, être l'additif le plus prometteur. Effectivement, les mesures précédemment réalisées nous indiquent que ce copolymère favorise, de par la courbure qu'il est susceptible d'adopter aux interfaces, l'interpénétration des phases riches et pauvres en

polymère et migre préférentiellement à la surface des parois externes et internes de la membrane tout en restant fermement amarré à la structure.

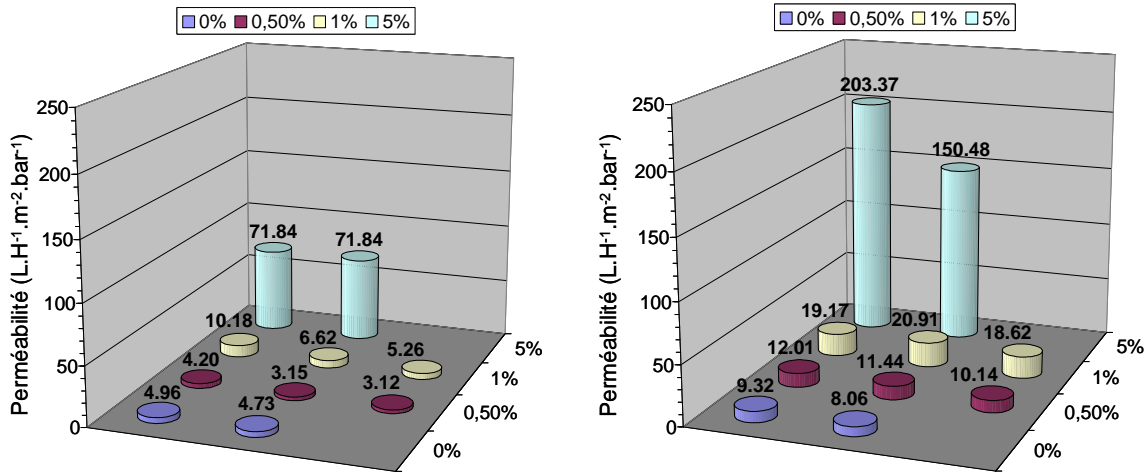


Figure II.4.12 : Effet de la concentration en POE<sub>0,7</sub>-PEI<sub>3,5</sub>-POE<sub>0,7</sub> sur la perméabilité des membranes avant (à gauche) et après (à droite) un séjour dans un bain d'éthanol.

On constate, que ce soit avant ou après avoir immergé les membranes dans un bain d'éthanol, que la perméabilité augmente avec la concentration en additif en suivant une loi polynomiale d'ordre 2. A partir des valeurs moyennes des perméabilités calculées pour chaque concentration nous avons obtenu des fonctions quadratiques pour lesquelles les coefficients de régression  $R^2$  sont quasiment égaux à l'unité. Ces résultats sous entendent que l'occupation des cloisons dans la membrane par les blocs poly(oxyéthylène) s'intensifie lorsque la formulation s'enrichie en copolymère. Cette hypothèse nous amène à formuler les choses au moyen du raisonnement qui va suivre. Aux faibles concentrations, les contraintes énergétiques s'exerçant sur les blocs hydrophiles, provoquées par l'attraction entre le poly(oxyéthylène) et l'eau, sont si fortes que le copolymère tend à se courber à l'interface. Les liens covalents unissant les blocs hydrophiles au bloc hydrophobe se positionneront donc sur une même interface. Cette configuration du type "boucle" limitera le nombre de blocs poly(oxyéthylène)s localisés en surface. Par contre, lorsque la concentration en additif augmente, cette interface est progressivement saturée. L'encombrement qui en résulte force les copolymères à s'étirer et s'aligner les uns à côté des autres. Dans ce cas, il n'y a plus qu'un seul des deux blocs hydrophiles par copolymère qui se situe en surface mais leur nombre peut augmenter considérablement. Ce phénomène est à l'évidence responsable des fortes perméabilités obtenues à 5 % en masse d'additif.

### CONCLUSION

Le contrôle des paramètres du procédé d'élaboration choisi pour élaborer une structure membranaire est capital dans la mesure où les propriétés d'usage qui en résultent peuvent varier. Dans le cadre de l'élaboration de membranes en poly(éther imide) obtenues par le procédé de précipitation par immersion, nous avons montré que la perméabilité à l'eau des membranes pouvait varier avec la concentration en poly(éther imide), avec l'humidité relative de l'enceinte où sont étalées les solutions de polymère, ainsi qu'avec l'ajout d'additifs copolymères à blocs à caractère hydrophile plus ou moins prononcé. Une bonne connaissance de l'influence des paramètres du procédé sur la structure membranaire permet donc de concevoir des membranes à propriétés d'usage définies.

Les résultats qui viennent d'être présentés dans ce chapitre sont bien évidemment préliminaires et devront être confirmés par une étude phénoménologique plus poussée et plus étayée par d'autres apports expérimentaux. Nous avons toutefois constaté qu'une bonne compatibilité entre le bloc hydrophobe du copolymère et la matrice permet de maintenir l'additif au sein de la structure et que la fraction de bloc hydrophile permet de réguler les propriétés en perméation liquide. C'est par conséquent sur ce dernier paramètre qu'il faudra agir pour l'application de ce type de membranes à des procédés qui impliquent une bonne perméabilité à des liquides.

*Partie III :*  
*Matériels & Méthodes*



## INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré aux différents protocoles et techniques de caractérisation utilisés tout au long de ce manuscrit. La première et la deuxième partie sont dédiées aux étapes successives des synthèses mises en œuvre pour la préparation de nos copolymères triblocs poly(styrène)-poly(oxyéthylène)-poly(styrène) et poly(oxyéthylène)-poly(éther imide)-poly(oxyéthylène). Une troisième partie est ensuite consacrée aux différents protocoles que nous avons au fur et à mesure développés, pour finalement parvenir à l'élaboration d'une membrane auto-organisée. La quatrième partie fait ensuite l'objet d'une description des démarches à mener pour l'élaboration des membranes par séparation de phase et notamment la conception et la mise en place du dispositif pour y accéder. Enfin, la dernière partie est consacrée à toutes les techniques de caractérisation qui ont été nécessaires tout au long de ce travail.

## I SYNTHÈSE DES PS-POE-PS

### I.1 MODIFICATION CHIMIQUE DE LA MONAMS : AA-SG1

MONAMS	(Arkema)
Hydroxyde de sodium	(Carlo Erba, réf. 480507)
Acide chlorhydrique	(Normapur™ Prolabo, réf. 20252)
Sulfate de Magnésium	(SDS, réf. 1460027)

Dans un ballon bicols de 500 mL, muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on introduit 10,28 g de MONAMS solubilisée dans 155 mL de méthanol. On ajoute 1,62 g d'hydroxyde de sodium dissout dans 102 mL d'eau. On laisse réagir 18 heures à 55 °C. Le méthanol est ensuite évaporé au moyen d'un évaporateur rotatif. La phase aqueuse résultante est lavée trois fois avec de l'éther diéthylique puis acidifiée à pH = 1,5 avec une solution d'acide chlorhydrique (5N). Le produit est ensuite extrait au dichlorométhane (trois fois) et la phase organique est séchée sur du sulfate de magnésium. Le dichlorométhane est alors évaporée à l'évaporateur rotatif conduisant ainsi à la forme acide de l'alcoxyamine qui se

présente sous la forme d'une huile. Enfin, le résidu obtenu est trituré dans le pentane et après son évaporation à l'évaporateur rotatif on récupère une poudre blanche.

## I.2 COUPLAGE DE L' AA-SG1 SUR LES EXTREMITES D'UN POLY(OXYETHYLENE) : SG1-POE-SG1

Poly(oxyéthylène) 1450 g.mol <sup>-1</sup>	(Aldrich, réf. P5402)
Poly(oxyéthylène) 3350 g.mol <sup>-1</sup>	(Aldrich, réf. P3640)
Poly(oxyéthylène) 10000 g.mol <sup>-1</sup>	(Aldrich, réf. 309028)
Poly(oxyéthylène) 35000 g.mol <sup>-1</sup>	(Fluka, réf. 81310)
4-diméthylaminopyridine	(Aldrich, réf. 522805)
Dichlorométhane anhydre	(Aldrich, réf. 270997)
N,N'-dicyclohexylcarbodiimide	(Aldrich, réf. D80002)
Hydrogénocarbonate de sodium	(SDS, réf. 1250517)
Sulfate de magnésium	(SDS, réf. 1460027)

Dans un ballon bicol de 100 mL, muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on place le poly(oxyéthylène) de masse molaire 1 450, 3 350, 10 000 ou 35 000 g.mol<sup>-1</sup>, l'acide 2-[N-tertobutyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionique et la 4-diméthylaminopyridine dans du dichlorométhane anhydre (minimum pour dissoudre). La solution est dégazée par barbotage d'azote pendant 30 minutes et refroidie à 0 °C grâce à un bain de glace. Le N,N'-dicyclohexylcarbodiimide, dissous dans un minimum de dichlorométhane anhydre, est lentement ajouté au mélange à l'aide d'une seringue. Le milieu réactionnel est alors laissé sous agitation à température ambiante et sous azote pendant 22 heures puis précipité dans de l'éther diéthylique à froid. Le polymère modifié est ensuite filtré puis séché sous vide. Il est par la suite resolubilisé dans du dichlorométhane pour être lavé à trois reprises, successivement, par une solution aqueuse saturée en hydrogénocarbonate de sodium puis par de l'eau et finalement séché sur du sulfate de magnésium. Enfin, le dichlorométhane est éliminé à l'évaporateur rotatif et la macrodialcoxyamine, qui se présente sous la forme d'une poudre blanche, est séchée sous vide. Les produits obtenus seront référencés dans l'appellation générique SG1-POE<sub>n</sub>-SG1 (Tableau III.1).

	m <sub>POE</sub> (g)	m <sub>AA-SG1</sub> (g)	m <sub>DMAP</sub> (g)	m <sub>DCC</sub> (g)
SG1-POE <sub>1450</sub> -SG1	5 (1 équivalent)	2,6 (2 équivalents)	0,42 (1 équivalent)	1,7 (2,4 équivalents)
SG1-POE <sub>3350</sub> -SG1	11,5 (1 équivalent)	2,6 (2 équivalents)	0,42 (1 équivalent)	1,7 (2,4 équivalents)
SG1-POE <sub>10000</sub> -SG1	34,5 (1 équivalent)	2,6 (2 équivalents)	0,42 (1 équivalent)	1,7 (2,4 équivalents)
SG1-POE <sub>35000</sub> -SG1	20 (1 équivalent)	0,63 (3 équivalents)	0,08 (1,2 équivalents)	0,40 (3,4 équivalents)

Tableau III.1 : Récapitulatif des synthèses de couplage de l'AA-SG1 sur les extrémités d'un poly(oxyéthylène).

### I.3 POLYMERISATION RADICALEE CONTROLEE DU STYRENE

Styrène\* (Sigma-Aldrich, réf. S4972)

1,4-dioxane (Sigma-Aldrich, réf. 443557)

\*Le styrène a été distillé avant utilisation.

#### I.3.1 En présence de dioxane

Dans un ballon bicols de 100 mL, muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on introduit la macroalcoxyamine difonctionnelle SG1-POE-SG1, le styrène et le 1,4-dioxane. La solution est dégazée par barbotage d'azote pendant 30 minutes et le mélange réactionnel est chauffé à 112 °C. L'évolution de la polymérisation est suivie par RMN-<sup>1</sup>H sur des échantillons prélevés à différents temps. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est précipité dans l'éthanol. Enfin, le polymère obtenu est filtré puis séché sous vide. Les produits obtenus seront référencés dans l'appellation générique PS<sub>m</sub>-POE<sub>n</sub>-PS<sub>m</sub> (Tableau III.2).

	m <sub>SG1-POE-SG1</sub> (g)	m <sub>styrène</sub> (g)	m <sub>dioxane</sub> (g)
PS <sub>1.6</sub> -POE <sub>1.4</sub> -PS <sub>1.6</sub>	0,44	0,60	2
PS <sub>5.3</sub> -POE <sub>3.3</sub> -PS <sub>5.3</sub>	1,00	3,20	5
PS <sub>4</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>4</sub>	1,50	1,69	5
PS <sub>6</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>6</sub>	1,00	1,87	5
PS <sub>8</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>8</sub>	0,75	3,81	3
PS <sub>10</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>10</sub>	1,00	165	5
PS <sub>32</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>32</sub>	1	7.73	15

Tableau III.2 : Récapitulatif des polymérisations radicalaire contrôlées du styrène en présence de dioxane.



### I.3.2 En masse

Dans un ballon bicol de 250 mL, muni d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, on introduit la macroalcoxyamine difonctionnelle SG1-POE-SG1 et le styrène. La solution est dégazée par barbotage d'azote pendant 1 heure et le mélange réactionnel est chauffé à 112 °C. L'évolution de la polymérisation est suivie par RMN-<sup>1</sup>H sur des échantillons prélevés à différents temps. A la fin de la réaction, le polymère est dissous dans le dichlorométhane puis précipité dans l'éthanol. Le polymère est récupéré par filtration de la solution puis séché sous vide. Les produits obtenus seront référencés dans l'appellation générique PS<sub>m</sub>-POE<sub>n</sub>-PS<sub>m</sub> (Tableau III.3).

	m <sub>SG1-POE-SG1</sub> (g)	m <sub>styrène</sub> (g)	Temps (h)
PS <sub>21</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>21</sub>	1,00	11,93	7
PS <sub>26</sub> -POE <sub>10</sub> -PS <sub>26</sub>	0,75	5,02	15h30
PS <sub>48</sub> -POE <sub>35</sub> -PS <sub>48</sub>	1,00	13,60	4
PS <sub>59</sub> -POE <sub>35</sub> -PS <sub>59</sub>	6,50	42,70	8

Tableau III.3 : Récapitulatif des polymérisations radicalaire contrôlées du styrène en masse.

## II SYNTHÈSE DES POE-PEI-POE

### II.1 SYNTHÈSE DES POLY(ETHER IMIDE)S: PEI-(BIS)AMINE

1,3-phénylènediamine	(Aldrich, ≥ 99 % réf. P23954)
4,4'-(4,4'-isopropylidènediphénoxy)bis(phtalic anhydride)	(Aldrich, 97 % réf. 478032)
N-méthyl-2-pyrrolidone	(Fluka, réf. 69117)

Dans un ballon monocol de 250 mL, muni d'un agitateur magnétique, la 1,3-phénylènediamine est mise en solution dans la N-méthyl-2-pyrrolidone sous azote. Le 4,4'-(4,4'-isopropylidènediphénoxy)bis(phtalic anhydride) est introduit sous agitation vigoureuse tout en maintenant la température du milieu réactionnel à basse température grâce à un bain de glace. Le mélange est ensuite laissé sous agitation à température ambiante pendant deux jours.

Dans le même ballon, surmonté d'un Dean Starck et d'un condenseur, on introduit du toluène. On chauffe le mélange réactionnel à 160 °C au moyen d'un bain d'huile (silicone). La

réaction est poursuivie pendant 24 heures et à l'issue de cet intervalle de temps la quantité d'eau libérée dans le procédé est maximale. Le mélange réactionnel présente alors une coloration jaune et on le laisse revenir lentement à température ambiante. Le toluène est ensuite évaporé au moyen d'un évaporateur rotatif. Après concentration de la N-méthyl-2-pyrrolidone à l'évaporateur rotatif, le milieu réactionnel est précipité dans le méthanol à froid. Cette opération de précipitation a été reproduite par dissolution dans un minimum de tétrahydrofurane et précipitation dans l'éthanol. Le polymère obtenu est ensuite filtré puis séché sous vide pendant 24 heures. Les produits obtenus seront référencés dans l'appellation générique PEI<sub>n</sub>-(bis)amine (Tableau III.4).

	m <sub>1,3</sub> -phénylènediamine 97% (g)	V <sub>NMP</sub> anhydre (mL)	m <sub>4,4'</sub> -(4,4'-isopropylidènediphénoxy)bis(phtalic anhydride) 99% (g)	V <sub>Toluène</sub> (mL)
PEI <sub>1.3</sub> -(bis)amine	10,310	115	3,148	46
PEI <sub>4.8</sub> -(bis)amine	10,309	108	2,362	44
PEI <sub>10</sub> -(bis)amine	10,315	107	2,222	43

Tableau III.4 : Récapitulatif des polycondensations des poly(éther imide)s

## II.2 MODIFICATION DES A-HYDROXY- $\omega$ -METHOXY-POLYOXYETHYLENE

### II.2.1 Réaction de Mitsunobu : POE-(mono)phtalimide

Diisopropylazodicarboxylate	(Aldrich, réf. 225541)
$\alpha$ -hydroxy- $\omega$ -méthoxy-poly(oxyéthylène) 750 g.mol <sup>-1</sup>	(Aldrich, réf. 202495)
$\alpha$ -hydroxy- $\omega$ -méthoxy-poly(oxyéthylène) 1100 g.mol <sup>-1</sup>	(Fluka, réf. 17738)
Phtalimide	(Fluka, réf. 79780)
Triphénylphosphine	(Fluka, réf. 93090)

Le diisopropylazodicarboxylate (15 mmol) solubilisé dans du tétrahydrofurane (6 mL) est ajouté en goutte à goutte à un mélange, préalablement préparé à température ambiante, de  $\alpha$ -hydroxy- $\omega$ -méthoxy-poly(oxyéthylène) (10 mmol), phtalimide (15 mmol), triphénylphosphine (15 mmol) et tétrahydrofurane (15 mL). Le milieu réactionnel obtenu est laissé sous agitation à température ambiante durant une semaine. Le solvant est ensuite éliminé sous pression réduite au moyen d'un évaporateur rotatif. Le produit restant est alors dissous dans un minimum d'eau distillée. Le solide est extrait par filtration et la solution

aqueuse est lavée à trois reprises avec de l'éther diéthylique. L'eau est évaporée sous pression réduite grâce à un évaporateur rotatif, conduisant à une huile qui est finalement séchée à 40 °C sous vide dans un dessiccateur chauffant. Les produits obtenus seront référencés dans l'appellation générique POE<sub>n-(mono)phtalimide</sub>.

### II.2.2 Hydrazinolyse: POE-(mono)amine

Hydrate d'hydrazine	(Fluka, réf. 53850)
Acide chlorhydrique	(Normapur™ Prolabo, réf. 20252)
Hydroxyde de sodium	(Carlo Erba, réf. 480507)
Sulfate de magnésium	(SDS, réf. 1460027)

L' $\alpha$ -phtalimido- $\omega$ -méthoxy -poly(oxyéthylène) (10 mmol) solubilisé dans l'éthanol (100 mL) est tout d'abord mis à réagir sous reflux pendant 3-4 heures avec une solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine à 80 % (100 mmol). Une fois la solution refroidie, de l'acide chlorhydrique concentré est ajouté jusqu'à pH = 1 et le précipité formé est éliminé par filtration. L'éthanol peut alors être évaporé à l'évaporateur rotatif et une petite quantité d'eau est ajoutée. Une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est ensuite ajoutée jusqu'à pH = 9 et le produit final est extrait deux fois avec du dichlorométhane. La solution organique est par la suite séchée sur du sulfate de magnésium et, après évaporation, une huile  $\alpha$ -amino- $\omega$ -méthoxy -poly(oxyéthylène) est obtenue. Afin de terminer la purification du polymère modifié, il est nécessaire d'effectuer une dissolution du produit dans un minimum d'eau, suivie d'un lavage à l'éther diéthylique. L'eau peut alors être évaporée et le produit est finalement séché sous vide à 40 °C dans un dessiccateur chauffant. Les produits obtenus seront référencés dans l'appellation générique POE<sub>n-(mono)amine</sub>.

## II.3 SYNTHÈSE DES POE-PEI-POE

1,3-phénylènediamine	(Aldrich, 99% réf. P23954)
4,4'-(4,4'-isopropylidènediphénoxy)bis(phtalic anhydride)	(Aldrich, 97% réf. 478032)
N-méthyl-2-pyrrolidone	(Fluka, réf. 69117)

Dans un ballon monocol de 100 mL, muni d'un agitateur magnétique, la 1,3-phénylènediamine est mise en solution dans la N-méthyl-2-pyrrolidone sous azote. Le 4,4'-

(4,4'-isopropylidènediphénoxy)bis(phtalic anhydride) est introduit sous agitation vigoureuse tout en maintenant la température du milieu réactionnel à basse température grâce à un bain de glace. Le mélange est ensuite laissé sous agitation à température ambiante pendant deux jours. La quantité appropriée d' $\alpha$ -amino- $\omega$ -méthoxy-poly(oxyéthylène) est alors introduite sous agitation vigoureuse dans le milieu réactionnel. Une fois l'addition terminée, le mélange reste sous agitation sous azote pendant 4 à 6 jours. Dans le même ballon surmonté d'un Dean Starck et d'un condenseur, on introduit du toluène. On chauffe le mélange réactionnel à 160 °C au moyen d'un bain d'huile (silicone). La réaction est poursuivie pendant 3 à 5 jours et à l'issue de cet intervalle de temps la quantité d'eau libérée dans le procédé est maximale. Le mélange réactionnel présente alors une coloration jaune et on le laisse revenir lentement à température ambiante. Le toluène est ensuite évaporé au moyen d'un évaporateur rotatif. Après concentration de la N-méthyl-2-pyrrolidone à l'évaporateur rotatif, le milieu réactionnel est précipité dans l'éther diéthylique à froid. Cette opération de précipitation a été reproduite par dissolution dans un minimum de N-méthyl-2-pyrrolidone et précipitation dans l'éthanol. Le polymère obtenu est ensuite filtré puis séché sous vide pendant 24 heures. Les produits obtenus seront référencés dans l'appellation générique POE<sub>m</sub>-PEI<sub>n</sub>-POE<sub>m</sub> (Tableau III.5).

	m <sub>diamine</sub> 97% (g)	V <sub>NMP</sub> anhydre (mL)	m <sub>dianhydride</sub> 99% (g)	m <sub>POE-NH2</sub> (g)	V <sub>Toluène</sub> (mL)
POE <sub>1.1</sub> -PEI <sub>2.9</sub> -POE <sub>1.1</sub>	0,8414	51	5,1551	4,5885	21
POE <sub>0.7</sub> -PEI <sub>3.5</sub> -POE <sub>0.7</sub>	0,8719	52	5,1570	2,6574	21
POE <sub>0.7</sub> -PEI <sub>6.4</sub> -POE <sub>0.7</sub>	0,9558	53	5,1571	1,2276	22

Tableau III.5 : Récapitulatif des synthèses des POE-PEI-POE.

### III ELABORATION DES MEMBRANES AUTO-ORGANISEES

L'élaboration d'un matériau très épais, d'un film épais ou d'un dépôt fin à la surface d'un support dense ou poreux, comporte plusieurs étapes comme la préparation des solutions de copolymère, leur évaporation et la finalisation de leur séchage. Les différents temps des méthodes que nous avons utilisées vont à présent être repris plus en détail.

Les copolymères, sélectionnés pour leur propriété à l'auto-organisation, ont été conservés à l'abri de l'humidité avant d'être utilisés pour la préparation des solutions. Le

toluène a, de son côté, été introduit dans un flacon hermétiquement fermé afin d'être stocké sur tamis moléculaire.

### III.1 MORPHOLOGIE DES COPOLYMERES SUR WAFER DE SILICIUM

Afin de correctement analyser les morphologies des copolymères sur wafer de silicium, la mise en place d'un protocole impliquant diverses étapes, c'est-à-dire ; la préparation des solutions polymère, le nettoyage des substrats, le dépôt par centrifugation et le séchage, a été nécessaire.

#### *III.1.1 Préparation des solutions de copolymère et nettoyage des substrats*

Les solutions ont été préparées par pesée en atmosphère sèche à des concentrations variant de 3 à 6, 9, 10, 12, 100 voire 150 mg.mL<sup>-1</sup>. Pour cela, la quantité appropriée de toluène est ajoutée au copolymère à l'aide d'une seringue muni d'un filtre PTFE de diamètre de pore 0,45µm (C.I.L., réf. L650506). Les mélanges, dans leur flacon dont le bouchon est recouvert d'une couche de parafilm, sont ensuite maintenus sous agitation pendant 3 à 5 jours.

Les wafers sont pour leur part clivés à l'aide d'une pointe diamant pour fabriquer de petits échantillons (carrés de 1 × 1 cm). Puis, ils sont débarrassés de leurs plus grosses poussières à l'aide d'un papier optique. Ces substrats sont ensuite soumis à un premier bain aux ultrasons dans une solution aqueuse à 2 % en masse d'agent tensioactif de nettoyage (RBS35, Chemicals products). Puis, les wafers sont rincés à l'eau ultrapure et passés aux ultrasons dans un flacon contenant de l'heptane. Ces supports, après avoir subi un second rinçage à l'eau ultrapure, sont finalement mis à sécher sous vide.

#### *III.1.2 Dépôt par centrifugation et finalisation du séchage*

Afin d'étaler les solutions polymères en atmosphère neutre un dispositif a été mis en place au sein du laboratoire. Ce montage est schématisé sur la Figure III.1. Il est, entre autres, constitué d'une bouteille d'argon comprimé, munie d'un manomètre permettant de fixer la pression en amont à 3 bars et celle-ci sert à saturer l'enceinte en gaz. Un débitmètre à bille autorise le contrôle du débit gazeux lors de la purge du système (pendant 10 minutes). Enfin,

une vanne tout ou rien, permet de stopper l'arrivée d'argon dans l'appareil au moment du dépôt.

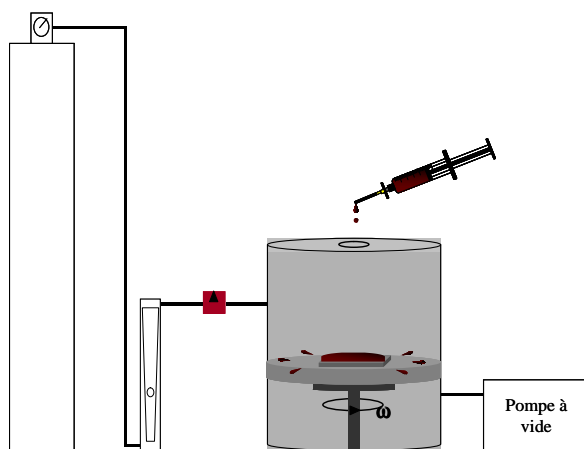


Figure III.1 : Schéma du dispositif pour les dépôts par centrifugation.

Quelques gouttes de la solution, filtrées sur un filtre PTFE de diamètre de pore  $5 \mu\text{m}$  (Millipore, Millex®-LS, réf. SLLS025NS), sont déposées au centre du substrat en silicium maintenu par le vide sur l'arbre du spin-coater saturé en argon. L'étalement est ensuite immédiatement réalisé par centrifugation en faisant varier de nombreux paramètres, comme la vitesse de giration, la rampe d'accélération et la durée de la rotation. Pour cela, on fait tourner l'échantillon suivant deux paliers successifs, le premier servant principalement à étaler entièrement la solution sur la plaque et le deuxième, plus rapide, à évaporer le solvant et jouer sur l'épaisseur. Les paramètres de la première phase d'étalement ont pour toutes les expériences été fixés de façon à passer de  $0$  à  $1000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$  en  $10 \text{ s}$ . Les conditions pour la seconde phase, plus critique, d'évaporation ont été ajustées en fonction du critère étudié.

L'optimisation sur la vitesse de rotation lors des dépôts, nous a conduit à faire varier la rampe d'accélération sur un intervalle maintenue à  $10 \text{ s}$ . Dès lors, trois cas ont été envisagés, soit la vitesse est maintenue à  $1000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ , soit elle augmente de  $1000$  à  $2000$ , soit de  $1000$  à  $3000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . Une fois le dépôt de ces solutions terminé, ces échantillons ont été placés en atmosphère déshydratée confinée afin de finaliser leur séchage.

L'effet de la vitesse d'évaporation du solvant sur la morphologie a été étudié en comparant trois vitesses d'évaporation, identifiées comme, "*rapide*", "*intermédiaire*" et "*lente*". Ces trois derniers critères correspondent à une deuxième étape de rotation du substrat

croissante de 1000 à 2000 tr.min<sup>-1</sup> respectivement pendant 20 s, 10 s ou 0 s, le séchage des échantillons étant finalement achevé dans un milieu confiné exempt de toutes traces d'eau.

Enfin, l'étude des différentes organisations, obtenues sur wafer de silicium pour la bibliothèque de copolymères que nous avons constituée, a été effectuée dans le cadre d'une vitesse d'évaporation dite "*intermédiaire*".

## III.2 PREPARATION DE MATERIAUX AVEC DES PORES DE DIMENSIONS NANOMETRIQUES OBTENUS PAR DEGRADATION CHIMIQUE SELECTIVE

### *III.2.1 Préparation d'un matériau très épais*

Lors de l'utilisation des copolymères pour l'élaboration de matériaux très épais, des solutions à 100 mg.mL<sup>-1</sup> ont dans un premier temps été préparées par voie solvant à l'aide du toluène. Après une agitation de 5 jours, 1 mL de ce mélange est introduit dans un bécher de 1 cm de diamètre. L'évaporation du solvant se fait alors sous cloche pendant une semaine à pression et température ambiante (afin d'approcher l'équilibre thermodynamique) puis pendant deux jours sous vide.

### *III.2.2 Préparation d'un film auto supporté et son recuit*

Les films épais ont été préparés par évaporation d'une solution copolymère / toluène dilué à 100 mg.mL<sup>-1</sup> en atmosphère sèche ventilée puis sous vide, chaque étape du séchage durant 24 heures. Pour cela, la solution polymère, après avoir été maintenue sous agitation pendant 5 jours, est étalée en boîte à gant sous faible humidité relative (humidité relative < 7 %) grâce à un applicateur automatique (K Control Coater, Erichsen) équipé d'une barre calibrée pour étaler à une épaisseur de 250 µm. Les films sont alors laissés à évaporer à température ambiante. Dans certains cas, ces mêmes films ont, dans une seconde étape, subi un recuit sous vide à 50 °C pendant 96 heures.

### *III.2.3 Dépôt sur support poreux*

Les dépôts sur support poreux ont été réalisés à partir de mélanges copolymère / toluène à 100 mg.mL<sup>-1</sup> préparés par pesée en atmosphère sèche. Avant leur utilisation ces

solutions ont été maintenues sous agitation pendant 5 jours dans un flacon dont le bouchon était recouvert de parafilm. Les supports poreux sont de leur côté immobilisés en surface d'un wafer à l'aide d'un scotch<sup>®</sup> double face.

Après avoir purgé pendant 10 minutes et saturé le spin-coater avec de l'argon, une petite quantité de la solution (~ 15 gouttes), filtrée sur un filtre PTFE de diamètre de pore 5 µm (Millipore, Millex<sup>®</sup>-LS, réf. SLLS025NS), est déposée à la surface du support poreux lui-même maintenu dans l'appareillage grâce au wafer dont il est solidaire. L'étalement est ensuite immédiatement réalisé par centrifugation en augmentant dans un premier temps la vitesse de rotation de l'échantillon de 0 à 1000 tr.min<sup>-1</sup> en 10 s puis en passant dans un deuxième temps à 2000 tr.min<sup>-1</sup> sur le même intervalle de temps.

### III.2.4 Dégradation chimique sélective

Dans un réacteur en verre muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on introduit une solution aqueuse d'acide iodhydrique à 57 % en masse. Une section de l'échantillon est alors placée dans le système qui est ensuite chauffé à 40 °C au moyen d'un bain d'huile. L'échantillon est par la suite neutralisé à l'aide d'une solution aqueuse à 5 % en masse d'hydroxyde de sodium et finalement abondamment rincé avec du méthanol.

Echantillon	Section	Durée du traitement au HI	Durée de la neutralisation au NaOH	Durée du rinçage au MeOH
Matériau très épais	2x2x1 mm	5 jours	4H	4H
Film épais	1 cm <sup>2</sup>	De 1H à 4H	30 min.	30 min.
Dépôt sur support poreux	4,1 cm <sup>2</sup>	4H	1H	1H

Tableau III.6 : Récapitulatif des conditions pour la dégradation chimique sélective des échantillons.

## IV MEMBRANES PAR SEPARATION DE PHASE

Le procédé d'élaboration des membranes que nous avons étudié ici est la séparation de phase induite par un non-solvant. L'élaboration d'une membrane par séparation de phase se subdivise en plusieurs étapes qui vont maintenant être détaillées. Parmi celles-ci, on peut déjà



citer, le nettoyage des supports servant à leur fabrication, la préparation des solutions, leur couchage en atmosphère d'humidité contrôlée, suivi de leur exposition à une vapeur de non-solvant et enfin l'immersion dans un bain d'eau.

#### IV.1 PREPARATION DES SOLUTIONS POLYMERES ET NETTOYAGE DES SUPPORTS

Avant d'être utilisé pour la préparation des solutions polymère, une petite quantité (10 - 20 g) de poly(éther imide) commercial qui est un poly(bisphénol-A-co-4nitrophthalic anhydride-co-1,3-phénylène diamine) (Aldrich réf. 432296) est prélevée afin d'être séchée 24 heures à 170 °C sous vide pour éliminer d'éventuelles traces d'eau ou de solvant. Les solutions polymère sont ensuite préparées en boîte à gant où l'humidité relative est maintenue inférieure à 7 %. Les granulés de polymère et le cas échéant l'additif copolymère à blocs sont introduits dans un pilulier. La quantité appropriée de solvant, la N-méthyl-2-pyrrolidone (anhydre, Aldrich réf. 328634), est alors ajoutée à la seringue aux polymères dans le pilulier. Les solutions sont préparées à des concentrations de 15 et 20 % en masse de poly(éther imide) et de 0,5 à 5 % en masse d'additif. Les piluliers sont ensuite fermés par une capsule recouverte d'une couche de parafilm pour limiter les échanges avec l'environnement et sont maintenues sous agitation de 5 à 7 jours en atmosphère sèche toujours en boîte à gant.

Les supports sur lesquels sont par la suite étalées les solutions polymère sont des plaques de verre carrées (10 × 10 cm) de qualité commerciale. Elles sont dans un premier temps plongées pendant 24 heures dans une cuve hermétiquement fermée contenant un mélange sulfochromique pour garantir un état de surface propre et homogène. Puis, ces plaques de verre sont immergées dans un bain d'eau ultrapure durant 24 heures afin d'être correctement rincées. Avant leur utilisation, elles sont finalement séchées dans une étuve à 60 °C.

#### IV.2 ETALEMENT DES SOLUTIONS POLYMERES

Les solutions polymère sont étalées dans une enceinte où l'humidité relative est contrôlée. Différentes méthodes peuvent être envisagées pour contrôler l'humidité de

l'atmosphère. Nous avons fait le choix d'effectuer ce contrôle par l'utilisation de solutions salines saturées en sel. Ainsi, une solution aqueuse de chlorure de magnésium permet d'obtenir une humidité relative de 33 % à 20 °C et des solutions de nitrate de magnésium et chlorure de sodium donnent respectivement une hygrométrie égale à 54 et 75 % pour la même température.

Le volume de solution polymère déposé, avec une micropipette spécialement conçue pour les liquides visqueux (Brand, transferpette réf. 702810), sur la plaque de verre est égal à 4,5 mL. L'étalement de cette solution est ensuite réalisé avec un applicateur automatique (K Control Coater, Erichsen) équipé d'une barre calibrée pour étaler sur une épaisseur de 250  $\mu\text{m}$  et dont la vitesse de déplacement est fixée à 2  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### IV.3 EXPOSITION A DES VAPEURS DE NON-SOLVANT

Au fur et à mesure de l'avancée des travaux de cette thèse, deux dispositifs ont été utilisés pour la fabrication des membranes. Le premier de ces montages a été mis en place en 2003, au laboratoire de Génie des Procédés d'élaboration des Bioproduits (UMR CIRAD 016) de l'Université Montpellier II, dans le cadre d'une thématique développée sur la séparation de phase induite par des vapeurs de non-solvant. Alors que le second a été conçu au laboratoire au cours de cette thèse et a bénéficié pour sa conception de l'expérience acquise par son prédécesseur. Globalement, ces deux dispositifs sont similaires et peuvent être subdivisés en deux sous-systèmes ; l'un permettant la génération d'un flux d'air humide, l'autre au sein duquel la structuration de la membrane a lieu.

#### *IV.3.1 Génération d'un flux d'air humide*

Les différentes équipes ayant travaillé sur la séparation de phase induite par des vapeurs de non-solvant ne précisent pas toutes l'origine exacte du contrôle sur l'humidité. Pour les deux montages expérimentaux utilisés dans ce manuscrit, l'humidification de l'air a été réalisée par passage de celui-ci au sein d'une colonne d'eau de 1 mètre de hauteur. En effet, la thermostatisation de cette colonne d'eau permet de contrôler l'humidité relative au sein de l'enceinte dans laquelle la solution polymère est entreposée. La température du réacteur

étant fixée à 40 °C, il est possible d'y faire varier l'hygrométrie en ajustant la température de la colonne d'eau.

L'air est supposé saturé en eau à la sortie de la colonne d'eau, sa pression de vapeur saturante  $P_{T_C}^{sat}$  est donc celle de l'eau à la température qui y est imposée  $T_C$ . La température de l'enceinte étant indépendamment fixée  $T_E$ , la pression de vapeur saturante de l'eau qui y règne est égale à  $P_{T_E}^{sat}$ . Ainsi, l'humidité relative pourra être calculée à partir de la relation :

$$HR = \frac{P_{T_C}^{sat}}{P_{T_E}^{sat}} \times 100$$

Équation III.1

Concrètement, ce système sera constitué, pour chaque dispositif, d'un manomètre situé en amont et permettant de fixer la pression de l'air fourni par le réseau à 3 bars, d'un purificateur de gaz à trois niveaux de filtration permettant d'éliminer les particules et les impuretés chimiques et de dessécher jusqu'à 0,005 mg.L<sup>-1</sup> (Bioblock, réf.31520), d'un débitmètre à bille contrôlant le débit gazeux (3,3 L.min<sup>-1</sup>) et enfin d'une colonne d'eau. Cette dernière, que nous appelons aussi "bulleur", se présente grossièrement sous la forme de deux cylindres concentriques entre lesquels une circulation d'eau entraînée par un thermostat permet de réguler la température. Ce bulleur possède un fritté de type P3 à sa base qui, lors de l'arrivée de l'air, permet de générer de petites bulles dans la colonne interne. En sortie, ce gaz s'est chargé en vapeur d'eau et peut être envoyé vers le réacteur.

Grâce à une série de vannes, il est possible de faire emprunter un autre trajet à l'air. En effet, une dérivation a été prévue sur ce système afin de pouvoir éviter le passage dans la colonne d'eau et ainsi permettre un envoi d'air sec.

Le bulleur du premier dispositif était thermiquement isolé à l'aide d'une couche de laine de céramique. Cet isolant, malgré de bonnes propriétés, a montré ses limites quand aux inévitables pertes de chaleur et à sa forte dégradation dans le temps. La cage limitant les pertes de chaleur a donc été remplacée dans le nouveau système par des manchons en caoutchouc synthétique pour l'isolation thermique (Castorama,  $T = - 40$  à 105 °C) dont les caractéristiques autant que la résistance à la dégradation semblent être mieux adaptées.

### *IV.3.2 Les réacteurs : première et deuxième génération*

Les enceintes des deux générations de réacteurs ont globalement la forme d'un long parallélépipède rectangle. Elles sont munies à une extrémité d'une buse permettant l'arrivée et la répartition de l'air humide, et à l'autre extrémité, d'une ouverture permettant son évacuation. Cette dernière ouverture permet également l'introduction de la solution polymère après son étalement sur une plaque de verre. A chaque fois, le réacteur est monté à l'extérieur de la boîte à gant dans laquelle la solution polymère est étalée, plaqué contre celle-ci, de sorte que l'on peut introduire l'échantillon dans l'enceinte depuis la boîte à gant sans exposer la solution à l'atmosphère extérieure.

La plaque de verre est introduite ou retirée de l'enceinte au moment désiré par le déplacement d'un rail mobile sur lequel elle est posée. Le positionnement des plaques de verre n'étant pas rigoureusement contrôlé dans le premier dispositif des encoches, spécialement prévues à cet effet, ont été rajoutées sur le rail d'introduction pour le deuxième système.

#### **⌘ La première génération de réacteur**

La première génération de réacteur, qui peut paraître à ce jour très rudimentaire, a permis l'identification de très nombreux paramètres déterminants et a pour principaux avantages de permettre le suivi des variations de masse de l'échantillon et l'observation des évolutions de la solution polymère au cours du procédé.

En effet, ce dispositif est muni d'une balance de précision, elle-même reliée à un ordinateur autorisant l'acquisition en continu de la masse de l'échantillon. Le réacteur est, de plus, doté d'une vitre posée sur sa partie supérieure et au-dessus de laquelle se situe une caméra elle aussi connectée à l'ordinateur. Les photographies prises au travers de cette vitre ont été réalisées en soulevant un capot mobile qui est rabattu une fois le cliché effectué pour limiter le refroidissement de l'enceinte et la condensation de l'eau. Ce système vidéo a montré que le blanchiment le plus rapide et le plus homogène est obtenu pour un débit de  $3,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ce résultat nous a conduit à utiliser ce débit d'air, réglé à l'aide du débitmètre à bille, pour toutes les expériences de ce manuscrit.

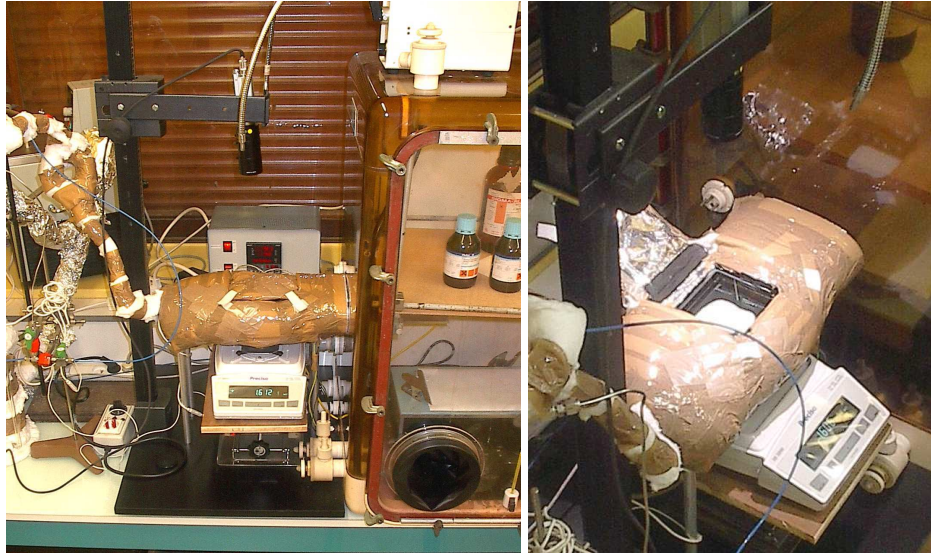


Figure III.2 : Photographies de l'ensemble du dispositif de première génération (à gauche) et de la position "capot ouvert" permettant l'acquisition d'image (à droite).

Malgré les nombreux avantages de ce dispositif, certains défauts ont pu être relevés en cours d'utilisation. En effet, on constate des écarts qui peuvent être importants sur les valeurs de l'humidité relative, ainsi que sur la température, mesurées entre le centre de l'enceinte et sa périphérie. Il faut toutefois noter que bien qu'étant très certainement liées, les différences observées sur la température ne peuvent pas à elles seules justifier les différences détectées sur l'humidité. Les pressions partielles en eau calculées pour les différentes zones au sein du réacteur étant elles aussi variables, il est possible d'envisager l'existence de gradients de pression au sein même de l'enceinte. Ces résultats indiquent que les solutions polymère placées dans ce réacteur sont soumises à des conditions environnementales variables conduisant à des problèmes de reproductibilité. Il est donc indispensable de maîtriser l'homogénéité de la température au sein du réacteur et il devient important que les plaques de verre soient systématiquement positionnées de la même façon.

La présence de la vitre sur la partie supérieure du réacteur a contraint d'enrouler un fil chauffant, autour de l'enceinte, des canalisations et du capot mobile, connecté à un régulateur de température (avec les gradients que cela impose) pour mettre à température le dispositif. Un thermocouple a, de plus, été inséré à l'intérieur du réacteur afin de maintenir au mieux l'enceinte à 40 °C. Les matériaux utilisés pour la conception de cet ensemble sont en PVC et aluminium et le montage est thermiquement isolé par une couche de laine de céramique.

Cet ensemble s'est toutefois révélé efficace pour l'élaboration de membranes par le procédé de séparation de phase induite par une vapeur d'eau et nous avons décidé d'en reprendre l'allure générale pour la conception d'une nouvelle génération de réacteur.

### ⌘ La deuxième génération de réacteur

Riche des expériences passées, nous avons conçu un nouveau dispositif (Figure III.3) intégrant les mêmes critères que ceux utilisés pour le premier système, en cherchant à résoudre les problèmes précédemment décrits. En d'autres mots, nous avons réalisé un montage permettant de maîtriser de façon rigoureuse des paramètres comme la température, le débit et la vitesse de l'air et l'humidité relative. Le second réacteur a bénéficié pour sa conception de l'expérience acquise à partir de son prédécesseur et le nouveau montage qui y est associé a été installé au cours de ma deuxième année de thèse.

Même si dans le cadre de cette thèse le suivi in situ de la variation de la masse n'a pas été mis à profit, ce nouveau dispositif est une fois de plus équipé d'une balance de précision connectée à un ordinateur. Par contre, la vitre positionnée sur la partie supérieure du réacteur, permettant l'observation macroscopique du système, a été supprimée. En effet, cet élément implique de grosses contraintes extérieures qui nous auraient alors empêchés d'atteindre notre principal objectif c'est à dire obtenir une humidité relative homogène au sein de l'enceinte.

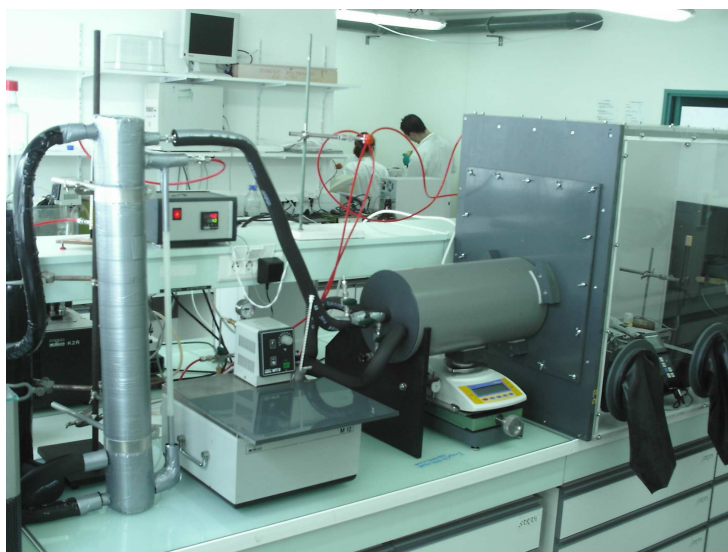


Figure III.3 : Photographie de l'ensemble du dispositif de deuxième génération.

Afin de parvenir à notre but nous nous sommes vus dans l'obligation de réaliser des modifications profondes. En effet, même si le réacteur n'a en définitive que très peu changé dans sa forme et ses dimensions, le matériau ayant servi à sa fabrication et son mode d'obtention ont totalement été revus. Le nouveau concept repose sur un réacteur "tout en un" constitué de trois enveloppes concentriques (Figure III.4). Dans ce cas, la première enveloppe est obtenue par usinage d'un bloc d'aluminium afin d'obtenir une parfaite étanchéité ainsi qu'une très bonne conductivité thermique. Cette première partie du réacteur est le siège même de la séparation de phases. La deuxième enveloppe a elle aussi été réalisée par usinage d'un bloc de PVC et ses dimensions ont été très précisément ajustées afin d'obtenir une étanchéité parfaite entre la première et la deuxième enveloppe de manière à pouvoir y faire circuler de l'eau à température contrôlée. Des panneaux en aluminium entourant la première enveloppe et régulièrement espacés ont été placés le long du réacteur de sorte à créer des turbulences et assurer une homogénéisation de la température de l'eau. Cette circulation de l'eau est assurée par un thermostat. Enfin, la troisième enveloppe sert à empêcher les échanges de chaleur avec l'extérieur par emprisonnement d'un élément très isolant, l'air.

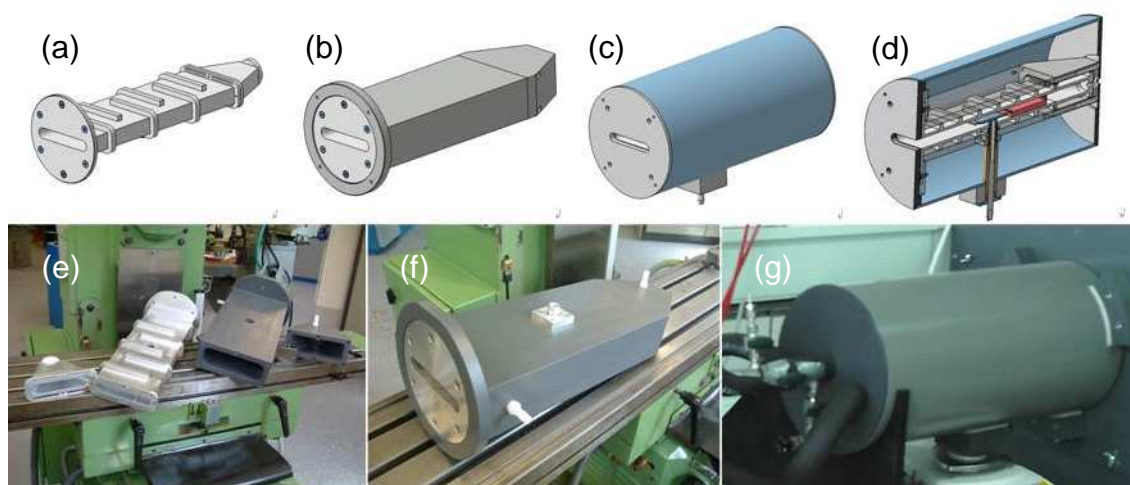


Figure III.4 : Représentations schématiques de la première (a), deuxième (b) et troisième (c) enveloppe et vue en coupe du réacteur "tout en un" (d). Photographies des deux premières enveloppes avant (e) et après (f) leur assemblage et du réacteur une fois monté sur le dispositif (g).

Il ne faut pas perdre de vue qu'un des autres paramètres identifié comme déterminant dans la reproductibilité des résultats était que les plaques de verre doivent impérativement être positionnées de la même façon. Pour cela, nous avons ajouté à l'intérieur du réacteur deux petites butées permettant d'arrêter la course de la plaque de verre lorsque celle-ci est montée

au moyen d'un élévateur de précision. Ces petits dispositifs supplémentaires permettent de s'affranchir de la difficulté sur la répétitivité du positionnement de la plaque de verre.

Enfin, la régulation de la température de la canalisation reliant le bulleur au réacteur a elle aussi été changée. En effet, cette canalisation en acier inoxydable a été recouverte d'un bandeau chauffant relié à un régulateur de température PID (Chauvin Arnoux – pyro contrôle, Statop4849) conduisant à des fluctuations de température bien moins prononcées. Ce régulateur a de plus été équipé d'un capteur de surface (Chauvin Arnoux – pyro contrôle, PT100) précautionneusement collé à la canalisation avant que celle-ci ne soit finalement entièrement recouverte d'un manchon d'isolation thermique.

#### IV.4 IMMERSION DANS UN BAIN D'EAU ET STABILISATION DANS UN BAIN D'ETHANOL

Une immersion dans un bain d'eau distillée thermostaté à 30 °C suit l'exposition à l'environnement d'humidité relative contrôlée. Cette immersion est réalisée soit directement après l'étalement de la solution polymère, soit après un intervalle de 1 minute. Dans tous les cas, la membrane se décolle instantanément de la plaque de verre et tend légèrement à s'enrouler sur elle-même. Elle est alors laissée 24 heures dans ce bain, puis elle est placée dans un bain d'eau distillée à température ambiante durant 24 heures supplémentaires.

Après une première mesure de la perméabilité à l'eau, la membrane est plongée dans un bain d'éthanol entreposé dans un réfrigérateur antidéflagration. Après conservation sur une durée au moins égale à 10 heures, une seconde mesure de perméabilité à l'eau est effectuée.

## V CARACTERISATIONS DES PRODUITS ET DES MEMBRANES

### V.1 CARACTERISATIONS DES PRODUITS

#### *V.1.1 Résonance Magnétique Nucléaire*

La résonance magnétique nucléaire a été utilisée dans diverses situations ; identification et quantification de la nature des groupements fonctionnels dans des molécules



organique, dosage des proportions molaires des blocs constitutifs du copolymère, détermination de leur microstructure, etc.

Les produits à analyser (environ 30 mg) sont dissous dans le solvant deutéré (0,5 mL) approprié à température ambiante. Les spectres sont ensuite réalisés à l'aide d'un spectromètre Bruker avance 300 MHz. La largeur spectrale est de 20 ppm pour une capacité mémoire de 32 Ko, l'angle d'impulsion est de 30 °, le temps de relaxation de 3 s et la résolution digitale de 0,2 Hz.pt<sup>-1</sup>. Le déplacement chimique est calibré par rapport au pic du solvant utilisé. Le traitement des spectres a été réalisé par l'intermédiaire du logiciel Xwin-NMR3.5 PL6.

### ⌘ Calcul des intégrations des différents protons d'un poly(éther imide)

Les intégrations théoriques des différents protons des poly(éther imide)s ont été calculées à partir de leur  $DP_n$  pour  $p = 1$ , lorsque le pic correspondant aux  $CH_3^d$  avec 1  $-C^\alpha(\Phi)_2CH_3$  est intégré pour 6, grâce aux équations suivantes :

$$i_{NH_2 \text{ aniliner min ale}}^{a'} = \frac{8}{DP_n - 1} \quad \text{Équation III.2}$$

$$i_{CH \text{ avec } -C^\alpha(NH_2), CH \text{ avec } -C^\beta(NH_2) \text{ et } CH \text{ avec } -C^\beta-C(NH_2) \text{ aniliner min ale}}^{b'} = \frac{12}{DP_n - 1} \quad \text{Équation III.3}$$

$$i_{CH \text{ avec } -C^\alpha(NH_2) \text{ aniliner min ale}}^{c'} = \frac{4}{DP_n - 1} \quad \text{Équation III.4}$$

$$i_{CH \text{ aromatiques issus des dianhydrides et des diamines n'été pas aux extrémités}}^{e'+f'+g'+h'+i'+b''+c''} = 14 + \frac{4(DP_n - 3)}{DP_n - 1} \quad \text{Équation III.5}$$

La différence entre les valeurs théorique et expérimentale a par la suite été évaluée grâce au calcul de la moyenne de l'erreur commise sur les intégrations des pics des anilines ou de l'erreur commise sur l'intégration des pics des cycles aromatiques :

$$\text{Moyenne de l'erreur sur les anilines (\%)} = \frac{\left( \frac{i_{exp}^{b'}}{i_{théo}^{b'}} + \frac{i_{exp}^{c'}}{i_{théo}^{c'}} - 2 \right)}{2} \times 100 \quad \text{Équation III.6}$$

$$\text{Erreur sur les cycles aromatiques (\%)} = \left( \frac{i_{exp}^{e'+f'+g'+h'+i'+b''+c''}}{i_{théo}^{e'+f'+g'+h'+i'+b''+c''}} \right) \times 100 \quad \text{Équation III.7}$$

### ⌘ Calcul des intégrations des différents protons d'un poly(oxyéthylène)-poly(éther imide)- poly(oxyéthylène)

Les intégrations théoriques des différents protons des poly(oxyéthylène)-poly(éther imide)-poly(oxyéthylène)s ont été calculées à partir de leur  $DP_n$  pour  $p = 1$ , lorsque le pic correspondant aux  $CH_3^d$  avec  $1 -C^\alpha(\Phi)_2CH_3$  est intégré pour 6, grâce aux équations suivantes :

$$i_{CH_3^{poly(oxyéthylène)terminal}}^a = \frac{12}{DP_n + 1} \quad \text{Équation III.8}$$

$$i_{CH_2^{poly(oxyéthylène)}}^b = \frac{4(M_{n_{POE}} - 32)}{11(DP_n + 1)} - \frac{16}{DP_n + 1} \quad \text{Équation III.9}$$

$$i_{CH_2^{poly(oxyéthylène)}}^{c \text{ et } c'} = \frac{8}{DP_n + 1} \quad \text{Équation III.10}$$

$$i_{CH^{aromatiques \text{ issus des dianhydrides et des diamines}}}^{e+f+g+h+i+j+k} = 14 + \frac{4(DP_n - 1)}{DP_n + 1} \quad \text{Équation III.11}$$

## ⌘ Calculs lors de la polymérisation radicalaire du styrène

La conversion du styrène ainsi que les masses molaires en nombre de la somme des blocs polystyrène ont été calculées, lorsque le pic correspondant aux CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> du poly(oxyéthylène) est intégré pour 4, grâce aux équations suivantes :

$$conversion = \frac{i_{polystyrène}}{i_{styrène} + i_{polystyrène}} \quad \text{Équation III.12}$$

$$M_{n \text{ des 2 blocs polystyrène}} = \frac{i_{\text{protons aromatiques du polystyrène}}}{5} \times 104 \times \frac{M_{poly(oxyéthylène)}}{M_{oxide d'éthylène}} \quad \text{Équation III.13}$$

### V.1.2 Chromatographies d'exclusion Stérique détection UV/RI et détection MALLS/RI

Les masses molaires en nombre ( $M_n$ ) et en masse ( $M_w$ ) des polymères ainsi que leur distribution ( $I_p$ ) ont été obtenues par chromatographie d'exclusion stérique dans le tétrahydrofurane. Cette technique consiste à fractionner un échantillon de polymère suivant la taille des éléments qui le composent. Pour cela, deux méthodes différentes ont été utilisées l'une par détection UV / RI (CROPS, Marseille), l'autre par détection MALLS / RI. Dans les deux cas, le réfractomètre différentiel (étalonné avec des échantillons de polystyrène) sert de détecteur de concentration. Grâce à ce détecteur on obtient pour le polymère une courbe représentant la fraction massique en fonction du volume d'élution.

## ⌘ Détection UV/RI

Un appareillage équipé d'un spectromètre UV détecte les groupements chromophores (qui absorbent le rayonnement UV) comme les groupes aromatiques ou les liaisons conjuguées. Pour ce type de détection, des polymères standard sont analysés et utilisés comme étalons de masse moléculaire afin de calculer la distribution de masse relative de

l'échantillon. Cette approche a l'avantage d'être relativement simple mais présente le gros inconvénient de donner uniquement des valeurs de masse relative affectées par la nature chimique et la structure du polymère.

Les échantillons sont dissous dans le tétrahydrofurane à une concentration de 0,5 % en masse avant d'être filtrés sur des filtres à seringue de diamètre de pores 0,2  $\mu\text{m}$  et injectés dans une boucle de 20  $\mu\text{L}$ . L'appareillage comprend un dégazeur, une pompe avec un débit de 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (515 isocratic HPLC Pump, Waters), un injecteur automatique, deux colonnes en série HR3 et HR4 (Styragel, Waters) thermostatées dans un four à colonnes à 40 °C. Le système comprend également deux détecteurs ; un réfractomètre différentiel (2414 Refractive Index Detector, Waters) et un spectromètre UV (2486 UV Detector, Waters). La calibration des masses moléculaire est réalisée avec des polystyrènes standard (Aldrich). Le logiciel de traitement utilisé est le WinGPC 7 fourni par Polymer Standards Service.

### **∞ Détection MALLS/RI**

La méthode qui consiste à utiliser un détecteur à diffusion de lumière multi-angles repose sur le fait que cette grandeur dépend de la concentration et de la masse molaire. La concentration étant déterminée par le réfractomètre, il est possible d'accéder à la masse moléculaire exacte.

Pour cela, il est nécessaire dans un premier temps de déterminer l'incrément d'indice de réfraction ( $dn/dC$ ) de chaque échantillon. Les échantillons sont donc dissous à une concentration de 2  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  dans le tétrahydrofurane. Ce mélange est ensuite utilisé pour une suite de dilutions conduisant à une série de solutions de concentrations égales à 1,75 ; 1,5 ; 1,25 ; 1 ; 0,75 ; 0,5  $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Ces solutions sont par la suite analysées en réfractométrie différentielle et le traitement de leur réfractogramme par le logiciel approprié permet de déterminer la valeur du  $dn/dC$ .

Les échantillons sont dans un second temps dissous dans le tétrahydrofurane à une concentration de 0,2 % en masse avant d'être filtrés sur des filtres à seringue de diamètre de pores 0,2  $\mu\text{m}$  et injectés dans une boucle de 20  $\mu\text{L}$ . L'appareillage comprend dans ce cas, un dégazeur, une pompe à un débit de 0,5  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (515 HPLC Pump, Waters), deux colonnes

en série HR3 et HR4 (Styragel, Waters ) thermostatées dans un four à colonnes à 40 °C. Le système comprend également deux détecteurs ; un réfractomètre interférométrique (Optilab DSP, Wyatt Technology) et un photomètre laser (Dawn DSP, Wyatt Technology). Les logiciels de traitement utilisés dans cette série d'expériences sont le DNDC et l'ASTRA fournis par Wyatt Technology.

### *V.1.3 Chromatographie 2D*

La chromatographie 2D (CROPS, Marseille) utilisée dans ce travail résulte de la combinaison des chromatographies liquides aux conditions critiques d'adsorption et d'exclusion stérique. La première est un mode chromatographique permettant de séparer les espèces présentes dans l'échantillon uniquement en fonction de leur composition chimique alors que la seconde s'occupe de les séparer en fonction de leurs masses molaires. Dans notre cas, la chromatographie liquide aux conditions critiques d'adsorption est réalisée dans une première étape de séparation, puis vient la chromatographie d'exclusion stérique.

Dans la première étape de la séparation, le copolymère est placé dans les conditions critiques du bloc polystyrène obtenues pour une phase mobile constituée d'un mélange tétrahydrofurane / eau dans un rapport 86 / 14 % exprimé en masse. Les échantillons sont dissous dans ce mélange à une concentration de 0,5 % en masse. Pour cette partie du dispositif, l'appareillage comprend un dégazeur, une pompe à un débit de 0,04 mL.min<sup>-1</sup> (515 HPLC Pump, Waters) équipée d'une vanne d'injection 6 ports (Rheodyne) avec une boucle de 20 µL et une colonne phase inverse (Macrosphere RP 300, Alltech)(Nucleosil C18, 7-µm particles size, 300 Å pore). Le système comprend également un spectromètre UV (2487 UV Detector, Waters). Une vanne d'injection 8 ports, électriquement contrôlée, permet de connecter les deux systèmes de chromatographie. Ils sont de plus reliés à deux boucles de stockage faisant chacune 200 µL. Le système pour la seconde étape de séparation est constitué d'un dégazeur, d'une pompe à un débit de 3 mL.min<sup>-1</sup> (515 HPLC Pump, Waters) et d'une colonne High-Speed. Le système comprend également un réfractomètre différentiel (2410 Refractive Index Detector, Waters). La phase mobile est cette fois du tétrahydrofurane pur. Le fonctionnement des vannes d'injection et l'enregistrement des signaux des détecteurs sont contrôlés par le même logiciel, le PSS-GPCUnity-2D-Software fourni par Polymer

Standards Service. La calibration des masses moléculaires est réalisée avec des polystyrènes standard (Aldrich).

#### *V.1.4 Analyses ThermoGravimétriques*

Cette technique permet d'enregistrer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température qui lui est appliquée. Pour cela, la poudre à analyser est broyée finement à l'aide d'un mortier, placée dans une capsule en aluminium puis introduite dans la nacelle d'une balance de précision. Ces analyses ont été réalisées sur un ATG 2950 Haute Résolution de la société TA Instruments (Nathalie Masquelez, IEM, Montpellier). Les polymères ont été soumis à une rampe de température de 25 à 1000 °C à la vitesse de 30 °C.min<sup>-1</sup> pour une résolution de 4 et une sensibilité de 1 sous atmosphère inerte (azote). Le logiciel TA Universal Analysis nous a permis d'enregistrer et calculer l'évolution de la masse et de sa dérivée en fonction de la température. La courbe de la dérivée de la perte de masse par rapport à la température nous a permis de distinguer les départs de masse successifs.

#### *V.1.5 Analyses Calorimétriques Différentielles à Balayage*

Cette technique a été utilisée pour déterminer les températures caractéristiques des polymères. Les mesures ont été réalisées sur un appareil TA instruments équipé d'un module DSC2920 entre - 100 °C et + 150 °C à une vitesse de chauffe de 3 °C.min<sup>-1</sup>, pour une période de 60 s et une amplitude de ± 0,5 °C (Nathalie Masquelez, IEM, Montpellier). Les exploitations des résultats ont été réalisées au moyen du logiciel TA Universal Analysis, commercialisé par TA Instruments.

#### *V.1.6 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier*

La spectroscopie infrarouge est un outil très utile pour l'analyse de la structure chimique d'un polymère. Les énergies de vibrations des liaisons chimiques mesurées permettent d'identifier la nature des groupements fonctionnels présents dans l'échantillon. L'appareillage utilisé dans cette étude est un spectromètre Nicolet Nexus à transformée de

Fourier (vitesse du miroir =  $0,6329 \text{ cm.s}^{-1}$ , ouverture de l'iris = 100, détecteur DTGS) équipé d'un accessoire ATR Diamant Golden Gate dont la résolution est fixée à  $4 \text{ cm}^{-1}$ . La plage de fréquences balayées couvre le domaine de l'infrarouge moyen  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . L'acquisition des spectres est réalisée en mode transmittance (32 balayages).

### *V.1.7 Spectrométrie de masse électrospray ESI et MALDI-ToF*

Deux spectromètre de masse ont été utilisés dans cette étude : un spectromètre de masse équipé d'une interface électrospray (ESI, ElectroSpray Ionisation) associée à un Triple quadripôle (TQ) et un spectromètre de masse comportant une source à ionisation-désorption laser assistée par matrice (MALDI, Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation) couplée à un analyseur par temps de vol (ToF, Time of Flight).

Les spectres de masse électrospray ont été réalisés sur un spectromètre Triple quadripôle API III Plus (Sciex) (Laurence Charles, Spectropole, Marseille). Pour cela, l'échantillon est dissous dans du méthanol à une concentration de  $10 \text{ mg.mL}^{-1}$ . Puis, cette solution ( $500 \mu\text{L}$ ) est diluée au  $1 / 1000^{\text{ème}}$  dans une solution de méthanol à  $3 \text{ mmol.L}^{-1}$  d'acétate d'ammonium. Le produit est ensuite introduit dans la source d'ionisation par infusion grâce à une pompe à seringue dont le débit est réglé à  $5 \mu\text{L.min}^{-1}$ .

Les expériences en MALDI-ToF ont été réalisées sur un spectromètre de masse Autoflex (Brüker) (Laurence Charles, Spectropole, Marseille). L'ionisation MALDI (en mode positif) est couplée à un analyseur par temps de vol en mode réflectron. Trois solutions ; une solution matrice de 1,8-dihydroxy 9(10H) anthracenone (dithranol, Aldrich réf. D2773) à  $10,6 \text{ mg.mL}^{-1}$ , une solution d'iodure de sodium à  $9,9 \text{ mg.mL}^{-1}$  et une solution de l'échantillon à analyser à  $14 \text{ mg.mL}^{-1}$ , ont été préparées par dissolution dans  $1 \text{ mL}$  de tétrahydrofurane. L'échantillon en solution ( $1 \mu\text{L}$ ) est mélangé à la solution matrice ( $100 \mu\text{L}$ ) et la solution de sel métallique ( $20 \mu\text{L}$ ), qui en apportant une source de cations ( $\text{Na}^+$ ), permet d'assister l'ionisation. Une gouttelette ( $1 \mu\text{L}$ ) de ce mélange est ensuite déposée sur la surface de la cible. Par évaporation du solvant, le dépôt devient une solution solide de l'échantillon dans la matrice. Ce dépôt est finalement bombardé par un faisceau laser  $\text{N}_2$  avec  $\lambda = 337 \text{ nm}$  (puissance du laser = 45 %, fréquence des tirs = 10 Hz, nombre de tirs = 500).

## V.2 ETUDE DU MATERIAU

Différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées afin de mettre en évidence l'effet des paramètres du procédé sur les caractéristiques du matériau. Pour cela, des analyses préliminaires comme l'ellipsométrie, la mesure des angles de contact et l'observation vidéo ont dans un premier temps été réalisées. La Microscopie à Force Atomique et la Microscopie Electronique à Balayage nous ont ensuite semblé les techniques de caractérisation les mieux adaptées pour observer la morphologie des différents matériaux. Néanmoins, ces deux méthodes ne permettent pas de déterminer l'accessibilité des pores et la qualité de leur interconnexion. Nous avons donc fait appel à des mesures de perméabilité liquide aqueuse, ce qui nous a permis d'estimer la mouillabilité du matériau. Enfin, pour déterminer l'évolution des distributions de taille des pores dans les membranes, leur seuil de coupure a été évalué.

### *V.2.1 Mesure de l'épaisseur par ellipsométrie*

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation permettant de déterminer l'indice de réfraction  $n$  et l'épaisseur  $e$  d'un dépôt sur un support réfléchissant (wafer de silicium) à partir de la mesure des amplitudes relatives des composantes parallèle et perpendiculaire du rayonnement et de la différence de phases entre ces deux composantes après réflexion sur l'échantillon. L'appareil utilisé dans cette étude est un ellipsomètre de type PLASMOS SD 2300 équipé d'un laser monochromatique He / Ne ( $\lambda = 632,8$  nm) et chaque mesure est réalisée à trois angles d'incidences différents : 30, 50 et 70 °. Pour un angle d'incidence donnée, la valeur retenue correspond à la moyenne d'une série de dix mesures.

### *V.2.2 Angles de contact*

La méthode des angles de contact est un moyen rapide et efficace d'évaluer les énergies de surface. Pour des raisons de commodité, nous avons choisi la mesure des angles de mouillage en mode statique. Il existe deux façons de procéder, l'une selon la théorie de Neumann, l'autre selon la théorie de Fowkes. Cette dernière nécessite l'utilisation de trois liquides différents ce qui a pour inconvénient de multiplier le nombre de manipulations. A l'inverse, la première ne demande qu'une seule série de mesures d'angles de contact réalisée



avec un seul liquide. La théorie de Neumann propose une vision plus globale du système qui repose sur des grandeurs thermodynamiques et utilise moins d'hypothèses. De plus, un seul liquide suffit pour remonter à l'énergie de surface ce qui simplifie les expériences et minimise les erreurs. La mesure des angles de contact ne nécessite pas un appareillage complexe (Figure III.5). Le dispositif utilisé est constitué d'un châssis en aluminium avec réglage de la planéité, d'une platine avec déplacements (y et z) millimétriques, d'une seringue (50  $\mu$ l) avec vis de poussée micrométrique, d'une source lumineuse réglable en intensité, d'un système optique (réglable en x) comprenant une caméra monochrome munie d'un objectif de focalisation et d'un ordinateur avec carte et logiciel d'acquisition vidéo.



Figure III.5 : Montage expérimental de mesure d'angle de goutte.

Lorsque la seringue est remplie d'eau ultrapure, la vis micrométrique est tournée jusqu'à ce qu'une goutte se forme et reste pendante, la platine est alors remontée pour mettre en contact la goutte et la surface. La platine est ensuite très délicatement redescendue pour déposer la goutte et l'image à l'écran est capturée. Le logiciel ImageJ est utilisé afin de numériser le contour de la goutte par traitement d'image. L'angle de contact est finalement déterminé par des méthodes d'interpolation.

### V.2.3 Observation Vidéo

Afin de suivre le blanchiment mais aussi les variations de surface de la solution polymère lorsqu'elle est exposée à une atmosphère humide, le réacteur première génération est équipé d'une vitre sur sa partie supérieure. Pour que les données obtenues soient quantifiables, nous avons pris des photographies de la solution à intervalles de temps réguliers à l'aide d'une caméra couleur (mono CCD KAPPA 1/2") branchée à un ordinateur. Grâce aux logiciels Archimed Pro et Replay de Microvision Instruments, nous avons enregistré les clichés.

#### V.2.4 Microscopie à Force Atomique

Les mesures de Microscopie à Force Atomique ont été réalisées avec un Dimension 3100 fourni par Veeco Instruments (Michel Ramonda, CTM, Montpellier). Ce système de microscopie à champ proche utilisé pour l'imagerie haute résolution est contrôlé par le logiciel Nanoscope IIIA quadrex. Les expériences ont toutes été effectuées en mode contact intermittent ("*Tapping mode*") qui permet l'acquisition des images de phase et topographique dans le mode répulsif. Les pointes qui ont été utilisées sont des aiguilles à modulation de force fournies par Nanosensors (Pointprobe plus - Silicon SPM sensor, avec une fréquence de résonance d'environ 60 kHz et  $K = 2 \text{ N.m}^{-1}$ ).

#### V.2.5 Microscopie Electronique à Balayage

Pour caractériser la morphologie des matériaux, un Microscope Electronique à Balayage a été utilisé (Didier Cot, IEM, Montpellier). Lorsque l'observation de la tranche de la membrane était nécessaire, celle-ci était coupée par cryofracture dans l'azote liquide afin d'obtenir une cassure nette respectant la structure d'origine. L'appareil utilisé dans cette étude est un Hitachi S-4500 à effet de champ de résolution 1,5 nm à 15 kV. Les surfaces à caractériser ont dans chaque cas été préalablement recouvertes d'un dépôt de platine pour éviter l'accumulation des charges au cours de l'analyse.

### V.3 PROPRIETES D'USAGE DES MEMBRANES

Le système de filtration frontale utilisé dans ce manuscrit est présenté Figure III.6. Cette unité est composée d'une cellule de filtration (soit de 10 mL Amicon Stirred Cell 8010, soit de 50 mL Amicon Stirred Cell 8050) accueillant des membranes planes de 25 ou 44,5 mm de diamètre ce qui correspond à des surfaces utile de 4,1 et 13,4 cm<sup>2</sup>.

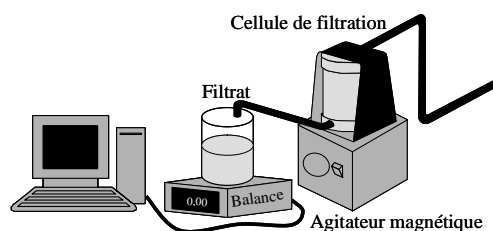


Figure III.6 : Schéma du montage de filtration frontale.

Ce dispositif est équipé d'une sonde PT100 couplée à un afficheur (WEST) qui nous permet de mesurer à tout moment la température de fonctionnement de manière à pouvoir ensuite normaliser le flux de perméat. Ce montage est également connecté à une bouteille d'azote munie d'un manodétendeur permettant de contrôler la pression appliquée en amont. La pression exercée en entrée du module de filtration est maintenue constante grâce à une vanne de régulation montée sur la conduite de gaz inerte. Afin de pouvoir, soit purger la cellule, soit y appliquer une pression, une vanne à trois voies a également été ajoutée en entrée. Toutes les mesures ont été effectuées à des pressions transmembranaires comprises entre 1 et 4 bars. De plus, la cellule est munie d'une agitation magnétique dont la vitesse est fixée à  $300 \text{ tr.min}^{-1}$ . Les membranes sont toujours positionnées la surface active en contact avec la solution d'alimentation. Le perméat est récupéré dans un récipient placé sur une balance de précision reliée à un ordinateur qui par l'intermédiaire d'un logiciel d'acquisition (Winwedge) permet de suivre la masse de perméat collectée en fonction du temps.

### *V.3.1 Conditionnement*

Le conditionnement des membranes est une étape indispensable car il assure son bon fonctionnement. Les membranes ont donc été abondamment lavées à l'eau avant toutes mesures de leurs propriétés d'usage. Pratiquement, la pression appliquée au module de filtration est augmentée par paliers de 1 bar jusqu'à une pression maximale de 4,5 bars de manière à assurer un compactage progressif de la membrane. Cette étape est réalisée avec de l'eau ultrapure et la pression maximale est maintenue jusqu'à obtention d'un flux de perméation constant.

### *V.3.2 Perméabilité à l'eau*

La perméabilité à l'eau consiste à mesurer la variation du flux en fonction de la pression appliquée. La densité de flux volumique est l'une des grandeurs les plus importantes expérimentalement car elle rentre dans le calcul de la perméabilité hydraulique. Cette grandeur, notée  $J_v$ , a la dimension d'une vitesse et est obtenue par le rapport du débit de perméat  $Q_P$  sur la surface de la membrane  $S$ . La perméabilité hydraulique, notée  $L_P$ , permet de

relier la différence de pression transmembranaire au flux volumique de l'eau d'après l'équation :

$$L_p = \frac{J_v}{|\Delta P|} \quad \text{Équation III.14}$$

où les grandeurs  $L_p$ ,  $J_v$  et  $\Delta P$  s'expriment communément en  $\text{L.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ ,  $\text{L.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  et bar.

Expérimentalement, après que la membrane ait été conditionnée, on mesure la masse d'eau filtrée en fonction du temps pour différentes pressions. Le volume de perméat est déduit de la masse volumique de l'eau à la température de l'expérience et la densité de flux volumique  $J_v$  est calculée à partir du rapport entre le débit de perméat ( $V/t$ ) et la surface de la membrane. La pente de la droite obtenue en traçant le flux volumique en fonction de la pression correspond finalement à la perméabilité hydraulique.

Les poly(éther imide)s sont des polymères hydrophobes présentant une faible mouillabilité à l'eau, aussi nous avons mesuré, dans un second temps, les perméabilités à l'eau après passage dans un bain d'éthanol. Pour ce faire, la membrane est conservée à froid dans l'éthanol jusqu'à sa seconde caractérisation. Dans certain cas aussi, la stabilité des membranes dans le temps a été contrôlée par répétition de la mesure de la perméabilité à l'eau.

### V.3.3 *Seuil de coupure*

Afin de déterminer le seuil de coupure des membranes, nous avons préparé des solutions de poly(oxyéthylène) de masses moléculaires différentes et nous avons déterminé leur taux de rétention. Ces polymères sont généralement utilisés lorsque la membrane comporte des pores de quelques nanomètres. Ces macromolécules ne présentant pas de charge électrique, on considère que leur masse molaire conditionne à elle seule leur taux de rétention. Dans un premier temps, des solutions contenant un seul poly(oxyéthylène) ont été testées. Puis dans un second temps, des solutions contenant un mélange de poly(oxyéthylène), dont les compositions ont été choisies en fonction du seuil de coupure trouvé par la méthode précédemment citée, ont été filtrées. Toutes ces solutions aqueuses ont une concentration

totale de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  et sont filtrées à  $0,45\mu\text{m}$  avant d'être utilisées. Le perméat est récupéré lorsque le flux est constant et les analyses des solutions d'alimentation et de stabilisation, du perméat et du rétentat sont faites par réfractométrie. Lorsque la solution ne contient qu'un seul poly(oxyéthylène), elle est directement envoyée dans le réfractomètre avec une boucle d'injection de 2 mL à un débit de  $1 \text{ mL.min}^{-1}$  (515 HPLC Pump, Waters). Lorsque la solution contient un mélange de poly(oxyéthylène)s, une colonne permettant de séparer ces polymères en fonction de leur masse molaire (Superose 12, Pharmacia Biotech) est placée en amont du réfractomètre. Le débit et la boucle utilisés sont cette fois respectivement de  $0,5 \text{ mL.min}^{-1}$  et  $100 \mu\text{L}$ . L'incrément d'indice de réfraction  $dn/dC$  de chaque solution a été déterminé au préalable de la même façon qu'expliqué dans le V.1.2 pour une détection MALLS / RI. Le taux de rétention est ensuite calculé à partir de la relation suivante :

$$R = \left( 1 - \frac{C_P}{C_A} \right) \times 100 \quad \text{Équation III.15}$$

En effet, la sélectivité est évaluée à l'aide du taux de rétention  $R$  (%) des espèces à séparer, calculé à partir de la concentration initiale  $C_A$  de chaque espèce dans la solution d'alimentation et la concentration finale  $C_P$  de la même espèce dans le perméat. Le seuil de coupure est la masse moléculaire des molécules retenues à 90 % par la membrane.

Enfin, après chaque test de filtration, un bilan de matière est effectué afin de vérifier qu'il n'y a pas eu adsorption de matière sur la membrane et entre chaque solution différente de poly(oxyéthylène), la membrane est rincée à l'eau ultrapure jusqu'à ce que l'on retrouve la valeur du flux obtenue pour l'eau pure.

# *Conclusion Générale*



Ce travail de thèse a eu pour principal objectif d'utiliser des copolymères à blocs pour l'élaboration de membranes poreuses à morphologies et performances contrôlées en se concentrant sur deux aspects bien distincts. La première approche que nous avons sélectionnée consiste à mettre à profit l'auto-organisation à l'échelle mésoscopique de ces copolymères dans le but d'élaborer des membranes composites à porosité contrôlée. La seconde approche utilise le comportement de ces amphiphiles aux interfaces dans une solution polymère où se produit une séparation de phase de manière à contrôler les propriétés interfaciales. Nous nous sommes pour cela intéressés à une classe spécifique des copolymères à blocs, les copolymères triblocs ABA. De part la présence de deux points de jonction, par rapport à leurs homologues diblocs, cette classe de copolymères possède de plus grandes propriétés de cohésion qui peuvent avoir de grands avantages dans le cadre d'une application membranaire. Une étude approfondie des effets engendrés par l'utilisation de tels copolymères sur la morphologie et les propriétés des membranes nous est donc apparue intéressante.

De manière à positionner notre étude dans le contexte scientifique, nous avons, au cours de la première partie, fait le bilan des travaux dédiés à l'élaboration des membranes polymères par inversion de phase en présence ou non d'un additif copolymère à blocs et avons discuté d'un certain nombre de points concernant les aspects théoriques et expérimentaux de leur organisation en masse et aux interfaces en solution. Nous avons tout d'abord répertorié les différents procédés d'élaboration des membranes par inversion de phase et étudié les travaux menés sur les processus thermodynamiques et cinétiques les caractérisant. Nous avons ainsi pu constater qu'une précipitation par évaporation du solvant serait bien adaptée à la préparation d'une membrane à partir d'une solution de copolymère pur. Il est également apparu que la précipitation par immersion est la méthode la plus employée pour l'élaboration des membranes polymères par séparation de phase induite par un non-solvant et que le contrôle rigoureux des paramètres de ce processus n'est pas aussi simple qu'il n'y paraît. En effet, l'immersion dans le bain de coagulation est généralement précédée d'une étape d'évaporation à l'air que les expérimentateurs ne cherchent généralement pas à maîtriser. Cela nous a donc bien évidemment conduit à sélectionner dans un premier temps un système simple polymère / solvant / non-solvant qui nous permettra de clairement mettre en évidence les principaux phénomènes se produisant sur ce court laps de temps. La seconde section de cette étude bibliographique est dédiée aux propriétés d'auto-assemblage des copolymères à blocs en masse et en présence de solvants plus ou moins sélectifs. L'analyse



des études théoriques et expérimentales nous a montré que le processus de microséparation de phase peut être affecté par des facteurs tels que la composition et l'architecture du copolymère en masse ou la concentration et la vitesse d'évaporation lorsqu'on se sert d'une solution dans un solvant non sélectif. En solution, dans des solvants pour lesquels un des blocs du copolymère présente une affinité particulière, nous avons constaté que ces objets présentent l'aptitude à s'auto-organiser. La géométrie de l'auto-assemblage de ces amphiphiles qui est spontanément adoptée est principalement déterminée par la structure du copolymère. Néanmoins, le milieu environnant, ou plus précisément la nature des solvants, est aussi à prendre en considération car en gonflant les blocs des copolymères les solvants influencent fortement la courbure interfaciale. Il ressort de cette dernière observation qu'un copolymère à blocs, positionné sur une interface, ne conservera sa courbure spontanée que si ses blocs présentent une affinité respective équivalente pour les phases qu'ils séparent. Pour terminer, les recherches menées sur l'élaboration des membranes par séparation de phase, et plus particulièrement sur la formulation de la solution polymère au sens strict du terme, ont finalement fait l'objet d'une étude sur l'état d'avancement des connaissances. Nous avons constaté qu'un grand nombre de travaux ont été réalisés sur des additifs aussi variés que des homopolymères hydrophiles, des acides, des sels ou des tensioactifs mais qu'un nombre très limité de recherches expérimentales est dédié aux additifs copolymères à blocs. De plus, les études sur l'effet de l'addition d'un copolymère dans le mélange se sont dans leur grande majorité concentrées sur l'établissement de relations directes entre les formulations et les caractéristiques finales des membranes et n'ont pas encore identifié les différents mécanismes intervenant au cours de la structuration de la membrane. Finalement, cet état de l'art a confirmé le caractère très innovant de nos travaux en révélant l'absence totale d'études sur l'application de l'auto-organisation des copolymères à blocs à l'élaboration des membranes et la quasi-inexistence des travaux utilisant des copolymères à blocs en tant qu'additifs dans la formulation et s'intéressant aux phénomènes mis en cause lors de la structuration du matériau.

Afin de préparer des copolymères triblocs ABA nous avons utilisé dans le premier chapitre de la deuxième partie une méthode de synthèse originale développée dans le cadre d'une collaboration avec le CROPS (Marseille) au cours de la première année de thèse. Dans la première étape de cette réaction, la modification des extrémités d'un poly(oxyéthylène) par des alkoxyamines nous a permis de préparer des macroamorceurs difonctionnels. Lors de la seconde étape, nous avons synthétisé par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes des blocs poly(styrène) de part et d'autre du macroinitiateur.

Le comportement de phase des copolymères triblocs poly(styrène)-poly(oxyéthylène)-poly(styrène) de différentes compositions et masses molaires a ensuite été étudié dans le deuxième chapitre. Après évaporation de la solution, des morphologies aussi variées que des structures lamellaires, cylindriques et sphériques ont été obtenues. Pour ces deux dernières, le poly(oxyéthylène) constitue la phase dispersée dans une matrice de polystyrène. Nous avons de plus démontré qu'il était possible de contrôler le diamètre des cylindres en gardant constante la composition globale du copolymère et en faisant varier la masse molaire des blocs constitutifs. Une augmentation de la dimension des cylindres s'accompagnera nécessairement d'un allongement de leur distance centre à centre puisque cette grandeur est liée à la longueur des blocs poly(styrène). Pour chaque échantillon nous avons pu constater une distorsion de la symétrie. Nous avons expliqué ce phénomène par un ajustement de la position des objets (cylindres ou sphères) lors de l'évaporation du solvant. Nous avons aussi décrit l'effet de la vitesse d'évaporation du solvant sur l'orientation de la morphologie. Trois cas de figures ont ainsi pu être identifiés ; une microstructure cylindrique désorganisée, une morphologie cylindrique ordonnée perpendiculairement et une structure où les cylindres s'orientent parallèlement. Ces résultats ont été expliqués par un compromis entre influence de la cinétique d'évaporation et état thermodynamiquement favorisé. Un protocole de dégradation chimique sélective du bloc poly(oxyéthylène) par l'acide iodhydrique a ensuite été mis en place et optimisé afin d'autoriser la création d'un matériau présentant des pores de dimension mésoscopique calibrée. Les connaissances tirées des expériences précédentes ont finalement été utilisées pour l'élaboration d'une membrane composite possédant un film fin organisé et mésoporeux en surface. La caractérisation de cette dernière en perméabilité à l'eau et seuil de coupure nous a permis de constater que nous n'avions pas encore atteint la membrane modèle que nous espérions obtenir. Néanmoins ces résultats prouvent la faisabilité et le grand potentiel de notre stratégie.

Dans le troisième chapitre, nous avons développé une méthode de synthèse permettant de préparer des copolymères triblocs amphiphiles poly(oxyéthylène)-poly(éther imide)-poly(oxyéthylène). Dans la première étape de cette approche, nous avons modifié sélectivement une des extrémités d'un poly(oxyéthylène) ce qui nous a permis de préparer des blocs hydrophiles fonctionnalisés par un groupement amine réactif. Lors de la seconde étape, le greffage chimique de ces poly(oxyéthylène)s a été réalisé sur les fonctions anhydrides terminales d'un poly(acide amique) préparé par polycondensation, avant de lui faire subir une cyclisation pour obtenir le copolymère triblocs correspondant.

Le procédé d'élaboration des membranes polymères par séparation de phase induite par un non-solvant, en présence ou non d'additifs copolymères triblocs amphiphiles, a fait l'objet du quatrième et dernier chapitre. Dans ce contexte, nous avons tout d'abord identifié un certain nombre de paramètres déterminants dans le procédé, comme l'humidité relative au cours de l'étalement de la solution polymère et la durée de l'exposition à cet environnement. En effet, nous avons prouvé que la séparation de phase de notre système peut être initiée dès les premières secondes qui suivent l'étalement de la solution et que dans ce cas la structure de la surface active de la membrane est modifiée. Pourtant, le contrôle de l'humidité relative au cours de l'étalement de la solution polymère n'est que très rarement intégré dans les études menées sur le procédé de précipitation par immersion. Nous nous sommes par la suite intéressé à l'introduction d'additifs copolymères triblocs amphiphiles dans la formulation. Pour commencer, nous avons pu constater que l'addition d'un copolymère possédant des blocs hydrophiles, dans la solution polymère, tend globalement à améliorer la perméabilité hydraulique de la membrane. Donc d'une manière générale, il semblerait qu'un additif amphiphile ait tendance à accroître la tolérance au non-solvant de la solution polymère. Nous avons aussi remarqué que les copolymères qui conduisent aux membranes les plus perméables sont ceux dont la courbure spontanée les pousse à avoir le comportement d'un agent mouillant. Nous avons donc supposé que ce phénomène est certainement lié à la forme préférentiellement adoptée dans ce cas, c'est-à-dire une structure bicontinue. De plus, la perméabilité liquide augmente de façon plus marquée lorsque la nature chimique de l'additif est totalement différente de celle de la structure membranaire. Comme l'a confirmé l'observation des structures des membranes, c'est l'incompatibilité entre la matrice polymère et le copolymère qui est responsable de ce résultat. En effet, un copolymère incompatible se comporte comme un agent porogène du système. A l'inverse, lorsque la nature chimique du bloc central est identique à celle de la matrice polymère, le copolymère est ancré dans la structure de la membrane alors que ses blocs hydrosolubles s'orientent aux surfaces grâce à leur affinité pour le non-solvant. Pour finir, nous avons mis en évidence que l'augmentation de la perméabilité avec la concentration en poly(oxyéthylène)-poly(éther imide)-poly(oxyéthylène) suit une loi polynomiale. La raison avancée est que lorsque la concentration en copolymère augmente, l'interface sur laquelle ils se positionnent va avoir tendance à se saturer de façon à provoquer un étirement et un alignement de ces derniers les uns à cotés des autres. Par conséquent, l'occupation des parois de la membrane par les blocs hydrophiles s'intensifie lorsque la formulation s'enrichit en copolymère.

Cette thèse étant la première à l'Institut Européen des Membranes sur cette thématique, les perspectives suite à ce travail sont très nombreuses.

Tout d'abord, il est évident que la technique de dégradation chimique sélective que nous avons mise en œuvre pour l'élimination des cylindres de poly(oxyéthylène) doit encore être améliorée. L'utilisation de l'acide iodohydrique ne semble pas la piste la plus intéressante à explorer et il faudra très certainement à terme se diriger vers des solutions alternatives comme l'insertion de fonctions photoclivables entre les blocs du copolymère. Il serait de plus intéressant de changer la nature chimique du copolymère utilisé pour l'auto-organisation. En effet, un copolymère comme le poly(acrylonitrile)-poly(oxyéthylène)-poly(acrylonitrile) serait susceptible de se comporter comme le poly(styrène)-poly(oxyéthylène)-poly(styrène) tout en améliorant très nettement la tenue mécanique des membranes.

Pour les membranes élaborées par séparation de phase induite par un non-solvant, une étude plus approfondie sur les effets de l'humidité relative au moment de l'étalement de la solution polymère mériterait d'être engagée. La quantification exacte de la cinétique de séparation de phase, afin de suivre la formation des germes et leur croissance en fonction de l'humidité relative appliquée, à ce moment précis de l'élaboration, permettrait d'accéder à une meilleure maîtrise du procédé et du produit final. Le poly(oxyéthylène)-poly(éther imide)-poly(oxyéthylène) est le copolymère à blocs, utilisé en tant qu'additif, qui a donné les résultats les plus encourageants pour contrôler les processus de structuration de la membrane. Dans un premier temps, il serait donc intéressant de réaliser une étude plus systématique dans laquelle les masses molaires et les compositions varieraient dans une plus large mesure voire même où les résultats seraient confrontés à ceux d'un système dibloc afin d'aller plus loin dans la compréhension des effets sur la microstructure. Ainsi, l'optimisation de la formulation par l'ajout de copolymères à blocs permettra très certainement la préparation de membranes à propriétés d'usages bien définies.



# *Références Bibliographiques*



- [ADA94] Adams, J. L.; Graessley, W. W.; Register, R. A. "Rheology and the Microphase Separation Transition in Styrene-Isoprene Block Copolymers." *Macromolecules* 27 (1994): 6026-32.
- [ALB97] Albalak, R. J.; Thomas, E. L.; Capel, M. S. "Thermal Annealing of Roll-Cast Triblock Copolymer Films." *Polymer* 38, no. 15 (1997): 3819-25.
- [ALE95] Alexandridis, P.; Alan Hatton, T. "Poly(Ethylene Oxide)-Poly(Propylene Oxide)-Poly(Ethylene Oxide) Block Copolymer Surfactants in Aqueous Solutions and at Interfaces: Thermodynamics, Structure, Dynamics, and Modeling." *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 96, no. 1/2 (1995): 1-46.
- [ALE97] Alexandridis, P. "Poly(Ethylene Oxide)/Poly(Propylene Oxide) Block Copolymer Surfactants." *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2, no. 5 (1997): 478-89.
- [ALE98] Alexandridis, P.; Olsson, U.; Lindman, B. "A Record Nine Different Phases (Four Cubic, Two Hexagonal, and One Lamellar Lyotropic Liquid Crystalline and Two Micellar Solutions) in a Ternary Isothermal System of an Amphiphilic Block Copolymer and Selective Solvents (Water and Oil)." *Langmuir* 14, no. 10 (1998): 2627-38.
- [ALE04] Alexis, F.; Venkatraman, S. S.; Rath, S. K.; Boey, F. "In Vitro Study of Release Mechanisms of Paclitaxel and Rapamycin from Drug-Incorporated Biodegradable Stent Matrices." *Journal of Controlled Release* 98 (2004): 67-74.
- [ANA02] Ananchenko, G. S.; Souaille, M.; Fischer, H.; Le Mercier, C.; Tordo, P. "Decomposition of Model Alkoxyamines in Simple and Polymerizing Systems. Ii. Diastereomeric N-(2-Methylpropyl)-N-(1-Diethyl-Phosphono-2,2-Dimethyl-Propyl)-Aminoxyl-Based Compounds." *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 40, no. 19 (2002): 3264-83.
- [ANT03] Antonietti, M.; Foerster, S. "Vesicles and Liposomes: A Self-Assembly Principle Beyond Lipids." *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* 15, no. 16 (2003): 1323-33.
- [ART04] Arthanareeswaran, G.; Thanikaivelan, P.; Srinivasn, K.; Mohan, D.; Rajendran, M. "Synthesis, Characterization and Thermal Studies on Cellulose Acetate Membranes with Additive." *European Polymer Journal* 40, no. 9 (2004): 2153-59.
- [AUR89] Aurich, H. G. "Nitrones, Nitronates and Nitroxides : Patai, S and Rappoport, Z. Eds." *John Wiley ans Sons : New York* Chap. 4 (1989): p. 313.
- [AVG97] Avgeropoulos, A.; Dair, B. J.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L. "Tricontinuous Double Gyroid Cubic Phase in Triblock Copolymers of the Aba Type." *Macromolecules* 30 (1997): 5634-42.
- [BAL98] Balsara, N. P.; Garetz, B. A.; Chang, M. Y.; Dal, H. J.; Newstein, M. C. "Identification of the Molecular Parameters That Govern Ordering Kinetics in a Block Copolymer Melt." *Macromolecules* 31 (1998): 5309-15.
- [BAN92] Banaszak, M.; Whitmore, M. D. "Self-Consistent Theory of Block Copolymer Blends: Selective Solvent." *Macromolecules* 25, no. 13 (1992): 3406-12.
- [BEE94] Beerlage, M. A. M. "Polyimide Ultrafiltration Membranes for Non-Aqueous Systems." *PhD thesis University of Twente, Enschede* chapter 3 (1994).
- [BEN97] Benoit, D.; Grimaldi, S.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. "Controlled Free-Radical Polymerization in the Presence of a Novel Asymmetric Nitroxyl Radical." *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* 38, no. 1 (1997): 729-30.



- [BER05] Bertin, D.; Gignes, D.; Marque, S. R. A.; Tordo, P. "Polar, Steric, and Stabilization Effects in Alkoxyamines C-on Bond Homolysis: A Multiparameter Analysis." *Macromolecules* 38, no. 7 (2005): 2638-50.
- [BIR90] Birshtein, T. M.; Zhulina, E. B. "Scaling Theory of Supermolecular Structures in Block Copolymer-Solvent Systems: 2. Supercrystalline Structures." *Polymer* 31, no. 7 (1990): 1312-20.
- [BOD99] Bodycomb, J.; Funaki, Y.; Kimishima, K.; Hashimoto, T. . "Single-Grain Lamellar Microdomain from a Diblock Copolymer." *Macromolecules* 32, no. 6 (1999): 2075-77.
- [BOE03] Boeker, A.; Elbs, H.; Haensel, H.; Knoll, A.; Ludwigs, S.; Zettl, H.; Zvelindovsky, A. V.; Sevink, G. J. A.; Urban, V.; Abetz, V.; Mueller, A. H. E.; Krausch, G. "Electric Field Induced Alignment of Concentrated Block Copolymer Solutions." *Macromolecules* 36, no. 21 (2003): 8078-87.
- [BOO92] Boom, R. M.; Wienk, I. M.; Van den Boomgaard, T.; Smolders, C. A. "Microstructures in Phase Inversion Membranes. Part 2. The Role of a Polymeric Additive." *Journal of Membrane Science* 73, no. 2-3 (1992): 277-92.
- [BOO94] Boom, R. M.; van den Boomgaard, Th.; Smolders, C. A. "Mass Transfer and Thermodynamics During Immersion Precipitation for a Two-Polymer System. Evaluation with the System Pes-Pvp-Nmp-Water." *Journal of Membrane Science* 90, no. 3 (1994): 231-49.
- [BOO94\*] Boom\*, R. M.; van den Boomgaard, Th.; Smolders, C. A. "Equilibrium Thermodynamics of a Quaternary Membrane-Forming System with Two Polymers. 1. Calculations." *Macromolecules* 27, no. 8 (1994): 2034-40.
- [BOO94\*\*] Boom\*\*, R. M.; Reinders, H. W.; Rolevink, H. H. W.; van den Boomgaard, Th.; Smolders, C. A. "Equilibrium Thermodynamics of a Quaternary Membrane-Forming System with Two Polymers. 2. Experiments." *Macromolecules* 27, no. 8 (1994): 2041-4.
- [BOR89] Bornside, D. E.; Macosko, C. W.; Scriven, L. E. "Spin Coating: One-Dimensional Model." *Journal of Applied Physics* 66, no. 11 (1989): 5185-93.
- [BOU06] Boussu, K.; Vandecasteele, C.; Van der Bruggen, B. "Study of the Characteristics and the Performance of Self-Made Nanoporous Polyethersulfone Membranes." *Polymer* 47, no. 10 (2006): 3464-76.
- [BRA89] Brandrup, J.; Immergut, E. H. "Polymer Handbook 3ème Édition." *Wiley interscience publication* New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore (1989).
- [BUR54] Burwell, R. L. Jr. "The Cleavage of Ethers." *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* 54 (1954): 615-85.
- [CAB76] Cabasso, I.; Klein, E.; Smith, J. K. "Polysulfone Hollow Fibers. I. Spinning and Properties." *Journal of Applied Polymer Science* 20, no. 9 (1976): 2377-94.
- [CAB77] Cabasso, I.; Klein, E.; Smith, J. K. "Polysulfone Hollow Fibers. II. Morphology." *Journal of Applied Polymer Science* 21, no. 1 (1977): 165-80.
- [CAN85] Caneba, G. T.; Soong, D. S. "Polymer Membrane Formation through the Thermal-Inversion Process. 1. Experimental Study of Membrane Structure Formation." *Macromolecules* 18, no. 12 (1985): 2538-45.
- [CAN85\*] Caneba\*, G. T.; Soong, D. S. "Polymer Membrane Formation through the Thermal-Inversion Process. 2. Mathematical Modeling of Membrane Structure Formation." *Macromolecules* 18, no. 12 (1985): 2545-55.
- [CAQ03] Caquineau, H.; Menut, P.; Deratani, A.; Dupuy, C. "Influence of the Relative Humidity on Film Formation by Vapor Induced Phase Separation." *Polymer Engineering and Science* 43 (2003): 798-808.

- [CEC01] Cecchi, M.; Smith, H.; Braun, D. "Method to Optimize Polymer Film Spin Coating for Polymer Led Displays." *Synthetic Metals* 121, no. 1-3 (2001): 1715-16.
- [CHA92] Chan, Y. Ng Cheong; Schrock, R. R.; Cohen, R. E. "Synthesis of Silver and Gold Nanoclusters within Microphase-Separated Diblock Copolymers." *Chemistry of Materials* 4 no. 1 (1992): 24-7.
- [CHA01] Chaturvedi\*, B. K.; Ghosh, A. K.; Ramachandhran, V.; Trivedi, M. K.; Hanra, M. S.; Misra, B. M. "Preparation, Characterization and Performance of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes." *Desalination* 133, no. 1 (2001): 31-40.
- [CHA01\*] Chang\*, Y.; Wu, W. C.; Chen, W. C. "Theoretical Analysis on Spin Coating of Polyimide Precursor Solutions." *Journal of the Electrochemical Society* 148, no. 4 (2001): F77-F81.
- [CHE93] Chen, K. M.; Wang, T. H.; King, J. S.; Hung, A. "Effect of Imidization Temperature on Properties of Polyimide Films." *Journal of Applied Polymer Science* 48, no. 2 (1993): 291-7.
- [CHE97] Chen, Z.-R.; Kornfield, J. A.; Smith, S. D.; Grothaus, J. T.; Satkowski, M. M. . "Pathways to Macroscale Order in Nanostructured Block Copolymers." *Science (Washington, D. C.)* 277, no. 5330 (1997): 1248-53.
- [CHE02] Chen, H.; He, M.; Pei, J.; Liu, B. "End-Group Analysis of Blue Light-Emitting Polymers Using Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry." *Analytical Chemistry* 74, no. 24 (2002): 6252-58.
- [CHE02\*] Cheng\*, J. Y.; Ross, C. A.; Thomas, E. L.; Smith, Henry I.; Vancso, G. J. "Fabrication of Nanostructures with Long-Range Order Using Block Copolymer Lithography." *Applied Physics Letters* 81, no. 19 (2002): 3657-59.
- [CHE02\*\*] Chen\*\*, P.; Vinals, J. "Lamellar Phase Stability in Diblock Copolymers under Oscillatory Shear Flows." *Macromolecules* 35, no. 10 (2002): 4183-92.
- [CHE04] Chen, Z.; Deng, M.; Chen, Y.; He, G.; Wu, M.; Wang, J. "Preparation and Performance of Cellulose Acetate/Polyethyleneimine Blend Microfiltration Membranes and Their Applications." *Journal of Membrane Science* 235, no. 1-2 (2004): 73-86.
- [COH94] Cohen, R. E.; Bellare, A.; Drzewinski, M. A. "Spatial Organization of Polymer Chains in a Crystallizable Diblock Copolymer of Polyethylene and Polystyrene." *Macromolecules* 27, no. 8 (1994): 2321-3.
- [COR03] Corte, L.; Yamauchi, K.; Court, F.; Cloitre, M.; Hashimoto, T.; Leibler, L. "Annealing and Defect Trapping in Lamellar Phases of Triblock Terpolymers." *Macromolecules* 36, no. 20 (2003): 7695-706.
- [COS87] Costa, L.; Camino, G.; Quenneson, M. E.; Bartholin, M. "Thermal Behavior of Polybenzhydroylimides." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 11 (1987): 251-61.
- [COU00] Couturier, J.-L.; Guerret, O.; Senninger, T. (Elf Atochem S. A., Fr.). "Method for Preparing Alkoxyamines from Nitroxides." *PCT Int. Appl.* WO0061544 (2000): 25 pp.
- [COU00\*] Couturier\*, J.-L.; Henriët-Bernard, C.; Le Mercier, C.; Tordo, P.; Lutz, J.-F. "Alkoxyamines Derived from Phosphorus-Containing Nitroxides and Their Use." *PCT Int. Appl.* WO 2000049027 (2000): 27 pp.
- [DeR00] De Rosa, C.; Park, C.; Thomas, E. L.; Lotz, B. "Microdomain Patterns from Directional Eutectic Solidification and Epitaxy." *Nature (London)* 405, no. 6785 (2000): 433-37.

- [DiL00] Di Luccio, M.; Nobrega, R.; Borges, C. P. "Microporous Anisotropic Phase Inversion Membranes from Bisphenol-a Polycarbonate: Study of a Ternary System." *Polymer* 41, no. 11 (2000): 4309-15.
- [ELH03] Elhadj, S.; Woody, J. W.; Niu, V. S.; Saraf, R. F. "Orientation of Self-Assembled Block Copolymer Cylinders Perpendicular to Electric Field in Mesoscale Film." *Applied Physics Letters* 82, no. 6 (2003): 871-73.
- [ESS00] Esser, E.; Keil, C.; Braun, D.; Montag, P.; Pasch, H. "Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry of Synthetic Polymers. 4. Coupling of Size Exclusion Chromatography and Maldi-Tof Using a Spray-Deposition Interface." *Polymer* 41, no. 11 (2000): 4039-46.
- [FAR95] Faridi, N.; Duda, J. L.; Hadj-Romdhane, I. "Unsteady-State Diffusion in Block Copolymers with Lamellar Domains." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34, no. 10 (1995): 3556-67.
- [FAR00] Farnsworth, K. D.; Manepalli, R. N.; Bidstrup Allen, S. A.; Kohl, P. A. "Variable Frequency Microwave Curing of 3,3',4,4'- Biphenyltetracarboxylic Acid Dianhydride/P-Phenylenediamine (Bpda/Ppd)." *International Journal of Microcircuits and Electronic Packaging* 23, no. 2 (2000): 162-71.
- [FAS97] Fasolka, M. J.; Harris, D. J.; Mayes, A. M.; Yoon, M.; Mochrie, S. G. J. "Observed Substrate Topography-Mediated Lateral Patterning of Diblock Copolymer Films." *Physical Review Letters* 79, no. 16 (1997): 3018-21.
- [FIS97] Fischer, H. "The Persistent Radical Effect In "Living" Radical Polymerization." *Macromolecules* 30, no. 19 (1997): 5666-72.
- [FIS99] Fischer, H. "The Persistent Radical Effect in Controlled Radical Polymerizations." *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 37, no. 13 (1999): 1885-901.
- [FLA84] Flack, W. W.; Soong, D. S.; Bell, A. T.; Hess, D. W. "A Mathematical Model for Spin Coating of Polymer Resists." *Journal of Applied Physics* 56, no. 4 (1984): 1199-206.
- [FLO42] Flory, P. J. "Thermodynamics of High-Polymer Solutions." *Journal of Chemical Physics* 10 (1942): 51-61.
- [FLO53] Flory, P. J. "Principles of Polymer Chemistry." (1953): 672 pp.
- [FOR96] Förster, S.; Zisenis, M.; Wenz, E.; Antonietti, M. "Micellization of Strongly Segregated Block Copolymers." *Journal of Chemical Physics* 104, no. 24 (1996): 9956-70.
- [FOR03] Förster, S.; Konrad, M. "From Self-Organizing Polymers to Nano- and Biomaterials." *Journal of Materials Chemistry* 13, no. 11 (2003): 2671-88.
- [FRE89] Fredrickson, G. H.; Leibler, L. "Theory of Block Copolymer Solutions: Nonselective Good Solvents." *Macromolecules* 22, no. 3 (1989): 1238-50.
- [FUK96] Fukuda, T.; Terauchi, T.; Goto, A.; Ohno, K.; Tsujii, Y.; Miyamoto, T.; Kobatake, S.; Yamada, B. "Mechanisms and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization." *Macromolecules* 29, no. 20 (1996): 6393-98.
- [FUK00] Fukuda, T.; Goto, A.; Ohno, K. "Mechanisms and Kinetics of Living Radical Polymerizations." *Macromolecular Rapid Communications* 21, no. 4 (2000): 151-65.
- [FUK00\*] Fukunaga\*, K.; Elbs, H.; Magerle, R.; Krausch, G. "Large-Scale Alignment of Abc Block Copolymer Microdomains Via Solvent Vapor Treatment." *Macromolecules* 33, no. 3 (2000): 947-53.
- [FUK02] Fukunaga, K.; Hashimoto, T.; Elbs, H.; Krausch, G. "Self-Assembly of a Lamellar Abc Triblock Copolymer Thin Film." *Macromolecules* 35, no. 11 (2002): 4406-13.

- [GEH92] Gehlsen, M. D.; Almdal, K.; Bates, F. S. "Order-Disorder Transition: Diblock Versus Triblock Copolymers." *Macromolecules* 25 (1992): 939-43.
- [GEO93] Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. "Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process." *Macromolecules* 26, no. 11 (1993): 2987-8.
- [GIL00] Gillet, J.-P.; Guerret, O.; Tordo, P. "Method for Preparing  $\text{P}^{\text{III}}$ -Phosphorus Nitroxide Radicals Using Nonhalogenated Organic Peroxides in a Biphasic Medium." *PCT Int. Appl.* (2000): 18 pp.
- [GOT04] Goto, A.; Fukuda, T. "Kinetics of Living Radical Polymerization." *Progress in Polymer Science* 29, no. 4 (2004): 329-85.
- [GRI97] Grimaldi, S.; Finet, J.-P.; Zeghdaoui, A.; Tordo, P.; Benoit, D.; Gnanou, Y.; Fontanille, M.; Nicol, P.; Pierson, J.-F. "Synthesis and Applications to Living Free Radical Polymerization of a New Class of Nitroxyl Radicals." *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* 38, no. 1 (1997): 651-52.
- [GRI00] Grimaldi, S.; Finet, J.-P.; Le Moigne, F.; Zeghdaoui, A.; Tordo, P.; Benoit, D.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. "Acyclic  $\text{P}^{\text{III}}$ -Phosphonylated Nitroxides: A New Series of Counter-Radicals For "Living"/Controlled Free Radical Polymerization." *Macromolecules* 33, no. 4 (2000): 1141-47.
- [GUE02] Guerret, O.; Couturier, J.-L.; Le Mercier, C. "Method for Preparing  $\text{P}^{\text{III}}$ -Phosphorus Nitroxide Radicals." *PCT Int. Appl.* (2002): 17 pp.
- [GUM03] Gumi, T.; Valiente, M.; Khulbe, K. C.; Palet, C.; Matsuura, T. "Characterization of Activated Composite Membranes by Solute Transport, Contact Angle Measurement, Afm and ESR." *Journal of Membrane Science* 212, no. 1-2 (2003): 123-34.
- [HAH00] Hahn, J.; Sibener, S. J. "Cylinder Alignment in Annular Structures of Microphase-Separated Polystyrene-B-Poly(Methyl Methacrylate)." *Langmuir* 16, no. 11 (2000): 4766-69.
- [HAJ94] Hajduk, D. A.; Harper, P. E.; Gruner, S. M.; Honeker, C. C.; Kim, G.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. "The Gyroid: A New Equilibrium Morphology in Weakly Segregated Diblock Copolymers." *Macromolecules* 27, no. 15 (1994): 4063-75.
- [HAJ94\*] Hajduk\*, D. A.; Gruner, S. M.; Rangarajan, P.; Register, R. A.; Fetters, L. J.; Honeker, C.; Albalak, R. J.; Thomas, E. L. "Observation of a Reversible Thermotropic Order-Order Transition in a Diblock Copolymer." *Macromolecules* 27, no. 2 (1994): 490-501.
- [HAJ97] Hajduk, D. A.; Takenouchi, H.; Hillmyer, M. A.; Bates, F. S.; Vigild, M. E.; Almdal, K. "Stability of the Perforated Layer (PI) Phase in Diblock Copolymer Melts." *Macromolecules* 30, no. 13 (1997): 3788-95.
- [HAM93] Hamley, I. W.; Koppi, K. A.; Rosedale, J. H.; Bates, F. S.; Almdal, K.; Mortensen, K. "Hexagonal Mesophases between Lamellae and Cylinders in a Diblock Copolymer Melt." *Macromolecules* 26, no. 22 (1993): 5959-70.
- [HAM96] Hamley, I. W.; Fairclough, J. P. A.; Ryan, A. J.; Bates, F. S.; Towns-Andrews, E. "Crystallization of Nanoscale-Confined Diblock Copolymer Chains." *Polymer* 37, no. 19 (1996): 4425-29.
- [HAM96\*] Hamley\*, I. W.; Fairclough, J. P. A.; Terrill, N. J.; Ryan, A. J.; Lipic, P. M.; Bates, F. S.; Towns-Andrews, E. "Crystallization in Oriented Semicrystalline Diblock Copolymers." *Macromolecules* 29, no. 27 (1996): 8835-43.
- [HAM97] Hamz, A.; Pham, V.A.; Matsuura, T.; Santerre, J.R. "Development of Membranes with Low Surface Energy to Reduce the Fouling in Ultrafiltration Applications." *Journal of Membrane Science* 131 (1997): 217-27.

- [HAM98\*] Hamley\*, I. W.; Fairclough, J. P. A.; Bates, F. S.; Ryan, A. J. "Crystallization Thermodynamics and Kinetics in Semicrystalline Diblock Copolymers." *Polymer* 39, no. 6-7 (1998): 1429-37.
- [HAN95] Han, M.-J.; Bhattacharyya, D. "Changes in Morphology and Transport Characteristics of Polysulfone Membranes Prepared by Different Demixing Conditions." *Journal of Membrane Science* 98 (1995): 191-200.
- [HAN97] Hancock, L. F. "Phase Inversion Membranes with an Organized Surface Structure from Mixtures of Polysulfone and Polysulfone-Poly(Ethylene Oxide) Block Copolymers." *Journal of Applied Polymer Science* 66, no. 7 (1997): 1353-58.
- [HAN99] Han, M.-J. "Effect of Propionic Acid in the Casting Solution on the Characteristics of Phase Inversion Polysulfone Membranes." *Desalination* 121, no. 1 (1999): 31-39.
- [HAN00] Hanley, K. J.; Lodge, T. P.; Huang, C.-I. "Phase Behavior of a Block Copolymer in Solvents of Varying Selectivity." *Macromolecules* 33, no. 16 (2000): 5918-31.
- [HAN00\*] Hancock\*, L. F.; Fagan, S. M.; Ziolo, M. S. "Hydrophilic, Semipermeable Membranes Fabricated with Poly(Ethylene Oxide)-Polysulfone Block Copolymer." *Biomaterials* 21, no. 7 (2000): 725-33.
- [HAR90] Harkless, C. R.; Singh, M. A.; Nagler, S. E.; Stephenson, G. B.; Jordan-Sweet, J. L. "Small-Angle X-Ray-Scattering Study of Ordering Kinetics in a Block Copolymer." *Physical Review Letters* 64, no. 19 (1990): 2285-8.
- [HAR03] Harada, T.; Bates, F. S.; Lodge, T. P. "Transverse Orientation of Lamellae and Cylinders by Solution Extrusion of a Pentablock Copolymer." *Macromolecules* 36, no. 15 (2003): 5440-42.
- [HAS83] Hashimoto, T.; Shibayama, M.; Kawai, H. "Ordered Structure in Block Polymer Solutions. 4. Scaling Rules on Size of Fluctuations with Block Molecular Weight, Concentration, and Temperature in Segregation and Homogeneous Regimes." *Macromolecules* 16, no. 7 (1983): 1093-101.
- [HAS86] Hashimoto, T.; Kowsaka, K.; Shibayama, M.; Kawai, H. "Time-Resolved Small-Angle X-Ray Scattering Studies on the Kinetics of the Order-Disorder Transition of Block Polymers. 2. Concentration and Temperature Dependence." *Macromolecules* 19, no. 3 (1986): 754-62.
- [HAS98] Hashimoto, T.; Ogawa, T.; Sakamoto, N.; Ichimiya, M.; Kim, J. K.; Han, C. D. "Small-Angle X-Ray Scattering and Rheological Studies on the Ordering Process of Cylindrical Microdomains in a Polystyrene-Blockpolyisoprene Copolymer." *Polymer* 39 (1998): 1573-81.
- [HAW96] Hawker, C. J.; Barclay, G. G.; Orellana, A.; Dao, J.; Devonport, W. "Initiating Systems for Nitroxide-Mediated "Living" Free Radical Polymerizations: Synthesis and Evaluation." *Macromolecules* 29, no. 16 (1996): 5245-54.
- [HEL72] Helfand, E.; Tagami, Y. "Theory of the Interface between Immiscible Polymers. Ii." *The Journal of Chemical Physics* 56, no. 7 (1972): 3592-601
- [HEL75] Helfand, E. "Block Copolymer Theory. Iii. Statistical Mechanics of the Microdomain Structure." *Macromolecules* 8, no. 4 (1975): 552-56.
- [HEL76] Helfand, E.; Wasserman, Z. R. "Block Copolymer Theory. 4. Narrow Interphase Approximation." *Macromolecules* 9, no. 6 (1976): 879-88.
- [HEN88] Henke, C. S.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. "The Effect of Surface Constraints on the Ordering of Block Copolymer Domains." *Journal of Materials Science* 23, no. 5 (1988): 1685-94.

- [HES99] Hester, J. F.; Banerjee, P.; Mayes, A. M. "Preparation of Protein-Resistant Surfaces on Poly(Vinylidene Fluoride) Membranes Via Surface Segregation." *Macromolecules* 32, no. 5 (1999): 1643-50.
- [HES02] Hester, J. F.; Banerjee, P.; Won, Y.-Y.; Akthakul, A.; Acar, M. H.; Mayes, A. M. "Atrp of Amphiphilic Graft Copolymers Based on PvdF and Their Use as Membrane Additives." *Macromolecules* 35, no. 20 (2002): 7652-61.
- [HO97] Ho, R.-M.; Adedeji, A.; Giles, A. W.; Hajduk, D. A.; Macosko, C. W.; Bates, F. S. "Microstructure of Triblock Copolymers in Asphalt Oligomers." *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 35, no. 17 (1997): 2857-77.
- [HOL98] Holmqvist, P.; Alexandridis, P.; Lindman, B. "Modification of the Microstructure in Block Copolymer-Water-"Oil" Systems by Varying the Copolymer Composition and The "Oil" Type: Small-Angle X-Ray Scattering and Deuterium-Nmr Investigation." *Journal of Physical Chemistry B* 102, no. 7 (1998): 1149-58.
- [HON83] Hong, K. M.; Noolandi, J. "Theory of Phase Equilibria in Systems Containing Block Copolymers." *Macromolecules* 16, no. 7 (1983): 1083-93.
- [HSU92] Hsu, T. C. J.; Liu, Z. L. "Solvent Effect on the Curing of Polyimide Resins." *Journal of Applied Polymer Science* 46, no. 10 (1992): 1821-33.
- [HUA96] Huang, J.; Wang, H.; Tian, X. "Preparation of Peo with Amine and Sulfadiazine End Groups by Anion Ring-Opening Polymerization of Ethylene Oxide." *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 34, no. 10 (1996): 1933-40.
- [HUA98] Huang, C.-I.; Lodge, T. P. "Self-Consistent Calculations of Block Copolymer Solution Phase Behavior." *Macromolecules* 31, no. 11 (1998): 3556-65.
- [HUA98\*] Huang\*, E.; Rockford, L.; Tussell, T. P.; Hawker, C. J. "Nanodomain Control in Copolymer Thin Films." *Nature (London)* 395, no. 6704 (1998): 757-58.
- [HUG42] Huggins, M. L. "Theory of Solution of High Polymers." *Journal of the American Chemical Society* 64 (1942): 1712-19.
- [IM04] Im, K.; Park, S.; Cho, D.; Chang, T.; Lee, K.; Choi, N. "Hplc and Maldi-Tof Ms Analysis of Highly Branched Polystyrene: Resolution Enhancement by Branching." *Analytical Chemistry* 76, no. 9 (2004): 2638-42.
- [ISR76] Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. "Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* 72, no. 9 (1976): 1525-68.
- [JAN05] Jansen, J. C.; Marialuigia, M.; Cesare, O.; Raniero, M.; Ranieri, G. A.; Drioli, E. "Rheological Evaluation of the Influence of Polymer Concentration and Molar Mass Distribution on the Formation and Performance of Asymmetric Gas Separation Membranes Prepared by Dry Phase Inversion." *Polymer* 46, no. 25 (2005): 11366-79.
- [KAN02] Kang, J. S.; Lee, Y. M. "Effects of Molecular Weight of Polyvinylpyrrolidone on Precipitation Kinetics During the Formation of Asymmetric Polyacrylonitrile Membrane." *Journal of Applied Polymer Science* 85, no. 1 (2002): 57-68.
- [KAR99] Karamancheva, I.; Stefov, V.; Soptrajanov, B.; Danev, G.; Spasova, E.; Assa, J. "Ftir Spectroscopy and Ftir Microscopy of Vacuum-Evaporated Polyimide Thin Films." *Vibrational Spectroscopy* 19, no. 2 (1999): 369-74.
- [KES93] Kesting, R. E.; Fritzsche, A. K. "Polymeric Gas Separation Membranes." *Wiley, New York* (1993): 77-91.
- [KHA95] Khandpur, A. K.; Foerster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K. "Polyisoprene-Polystyrene Diblock Copolymer Phase

- Diagram near the Order-Disorder Transition " *Macromolecules* 28, no. 26 (1995): 8796-806.
- [KHA95\*] Khandpur\*, A. K.; Macosko, C. W.; Bates, F. S. "Transmission Electron Microscopy of Saturated Hydrocarbon Block Copolymers." *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 33, no. 2 (1995): 247-52.
- [KHA02] Khayet, M. ; Matsuura, T. . "Surface Modification of Membranes for the Separation of Volatile Organic Compounds from Water by Pervaporation." *Desalination* 148 (2002): 31-37.
- [KIM98] Kim, G.; Libera, M. "Morphological Development in Solvent-Cast Polystyrene-Polybutadiene-Polystyrene (Sbs) Triblock Copolymer Thin Films." *Macromolecules* 31, no. 8 (1998): 2569-77.
- [KIM98\*] Kim\*, G.; Libera, M. "Kinetic Constraints on the Development of Surface Microstructure in Sbs Thin Films." *Macromolecules* 31, no. 8 (1998): 2670-72.
- [KIM98\*\*] Kim\*\*, Jeong-Hoon; Lee, Kew-Ho. "Effect of Peg Additive on Membrane Formation by Phase Inversion." *Journal of Membrane Science* 138, no. 2 (1998): 153-63.
- [KIM99] Kim, H. J.; Tabe-Mohammadi, A.; Kumar, A.; Fouda, A. E. "Asymmetric Membranes by a Two-Stage Gelation Technique for Gas Separation: Formation and Characterization." *Journal of Membrane Science* 161, no. 1-2 (1999): 229-38.
- [KIM03] Kim, S. O.; Solak, H. H.; Stoykovich, M. P.; Ferrier, N. J.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F. "Epitaxial Self-Assembly of Block Copolymers on Lithographically Defined Nanopatterned Substrates." *Nature (London, United Kingdom)* 424, no. 6947 (2003): 411-14.
- [KIM03\*] Kimura\*, M.; Misner, M. J.; Xu, T.; Kim, S. H.; Russell, T. P. "Long-Range Ordering of Diblock Copolymers Induced by Droplet Pinning." *Langmuir* 19, no. 23 (2003): 9910-13.
- [KIM04] Kim, I.-C.; Lee, K.-H. "Effect of Poly(Ethylene Glycol) 200 on the Formation of a Polyether-Imide Asymmetric Membrane and Its Performance in Aqueous Solvent Mixture Permeation." *Journal of Membrane Science* 230, no. 1-2 (2004): 183-88.
- [KIM05] Kim, J. H.; Kang, M. S.; Kim, C. K. "Fabrication of Membranes for the Liquid Separation." *Journal of Membrane Science* 265, no. 1-2 (2005): 167-75.
- [KIN72] King, W. M.; Cantor, P. A. "Reverse Osmosis and Process and Composition for Manufacturing Cellulose Acetate Membranes Wherein the Swelling Agent Is a Di- or Tri-Basic Aliphatic Acid." *US Pat.*, 3,673,084 (1972).
- [KNO02] Knoll, A; Horvat, A; Lyakhova, K S; Krausch, G; Sevink, G J A; Zvelindovsky, A V; Magerle, R. "Phase Behavior in Thin Films of Cylinder-Forming Block Copolymers." *Physical review letters* 89, no. 3 (2002): 035501.
- [KOG92] Kogan, T. P. "Synthesis of Substituted Methoxypolyethylene Glycol Derivatives Suitable for Selective Protein Modification." *Synthetic Communications* 22, no. 16 (1992): 2417-24.
- [KOL76] Kolegov, V. I.; Frenkel, S. Ya. "Theoretical Study of the Formation Process of Condensation Polymers - Poly(Amido Acids)." *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A* 18, no. 8 (1976): 1680-8.
- [KRA79] Kraus, M. A.; Nemas, M.; Frommer, M. A. "The Effect of Low Molecular Weight Additives on the Properties of Aromatic Polyamide Membranes." *Journal of Applied Polymer Science* 23, no. 2 (1979): 445-52.

- [KRE66] Kreuz, J. A.; Endrey, A. L.; Gay, F. P.; Sroog, C. E. "Studies of Thermal Cyclizations of Polyamic Acids and Tertiary Amine Salts." *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition* 4, no. 10 (1966): 2607-16.
- [LAF87] Lafreniere, L. Y.; Talbot, F. D. F.; Matsuura, T.; Sourirajan, S. "Effect of Poly(Vinylpyrrolidone) Additive on the Performance of Poly(Ether Sulfone) Ultrafiltration Membranes." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 26, no. 11 (1987): 2385-9.
- [LAI99] Lai, J.-Y.; Lin, F.-C.; Wu, T.-T.; Wang, D.-M. "On the Formation of Macrovoids in Pmma Membranes." *Journal of Membrane Science* 155, no. 1 (1999): 31-43.
- [LAM00] Lammertink, R. G. H.; Hempenius, M. A.; Van Den Enk, J. E.; Chan, V. Z.-H.; Thomas, E. L.; Vancso, G. J. "Nanostructured Thin Films of Organic-Organometallic Block Copolymers. One-Step Lithography with Poly(Ferrocenylsilanes) by Reactive Ion Etching." *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* 12, no. 2 (2000): 98-103.
- [LAN02] Langela, M.; Wiesner, U.; Spiess, H. W.; Wilhelm, M. "Microphase Reorientation in Block Copolymer Melts as Detected Via Ft Rheology and 2d Saxes." *Macromolecules* 35, no. 8 (2002): 3198-204.
- [LAU97] Laurer, J. H.; Hajduk, D. A.; Fung, J. C.; Sedat, J. W.; Smith, S. D.; Gruner, S. M.; Agard, D. A.; Spontak, R. J. "Microstructural Analysis of a Cubic Bicontinuous Morphology in a Neat Sis Triblock Copolymer." *Macromolecules* 30 (1997): 3938-41.
- [LAU99] Laurer, J. H.; Pinheiro, B. S.; Polis, D. L.; Winey, K. I. "Persistence of Surface-Induced Alignment in Block Copolymers Upon Large-Amplitude Oscillatory Shear Processing." *Macromolecules* 32, no. 15 (1999): 4999-5003.
- [LEE01] Lee, H.; Chang, T.; Lee, D.; Shim, M. S.; Ji, H.; Nonidez, W. K.; Mays, J. W. "Characterization of Poly(L-Lactide)-Block-Poly(Ethylene Oxide)-Block-Poly(L-Lactide) Triblock Copolymer by Liquid Chromatography at the Critical Condition and by Maldi-Tof Mass Spectrometry." *Analytical Chemistry* 73, no. 8 (2001): 1726-32.
- [LEE04] Lee, H. J.; Jung, B.; Kang, Y. S.; Lee, H. "Phase Separation of Polymer Casting Solution by Nonsolvent Vapor." *Journal of Membrane Science* 245 (2004): 103-12.
- [LEI80] Leibler, L. "Theory of Microphase Separation in Block Copolymers " *Macromolecules* 13, no. 6 (1980): 1602-17.
- [LeM99] Le Mercier, C.; Gaudel, A.; Siri, D.; Tordo, P.; Marque, S.; Martschke, R.; Fischer, H. "Characteristics of Phosphonylated Nitroxides and Alkoxyamines Used in Controlled/ "Living" Radical Polymerizations." *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* 40, no. 2 (1999): 313-14.
- [LeM00] Le Mercier, C.; Lutz, J.-F.; Marque, S.; Le Moigne, F.; Tordo, P.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B.; Couturier, J.-L.; Guerret, O.; Martschke, R.; Sobek, J.; Fischer, H. "Use of Phosphonylated Nitroxides and Alkoxyamines in Controlled/"Living" Radical Polymerization." *ACS Symposium Series* 768 (Controlled/Living Radical Polymerization) (2000): 108-22.
- [LI04] Li, D.; Chung, T.-S.; Wang, R. "Morphological Aspects and Structure Control of Dual-Layer Asymmetric Hollow Fiber Membranes Formed by a Simultaneous Co-Extrusion Approach." *Journal of Membrane Science* 243, no. 1-2 (2004): 155-75.



- [LIN97] Lin, F.-C.; Wang, D.-M.; Lai, C.-L.; Lai, J.-Y. "Effect of Surfactants on the Structure of Pmma Membranes." *Journal of Membrane Science* 123, no. 2 (1997): 281-91.
- [LIN02] Lin, Z.; Kim, D. H.; Wu, X.; Boosahda, L.; Stone, D.; LaRose, L.; Russell, T. P. "A Rapid Route to Arrays of Nanostructures in Thin Films." *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* 14, no. 19 (2002): 1373-76.
- [LIU03] Liu, Y.; Koops, G. H.; Strathmann, H. "Characterization of Morphology Controlled Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes by the Addition of Polyethylene Glycol to the Dope and Bore Liquid Solution." *Journal of Membrane Science* 223, no. 1-2 (2003): 187-99.
- [LOD95] Lodge, T. P.; Pan, C.; Jin, X.; Liu, Z.; Zhao, J.; Maurer, W. W.; Bates, F. S. "Failure of the Dilution Approximation in Block Copolymer Solutions." *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 33, no. 16 (1995): 2289-93.
- [LOD02] Lodge, T. P.; Pudil, B.; Hanley, K. J. . "The Full Phase Behavior for Block Copolymers in Solvents of Varying Selectivity." *Macromolecules* 35, no. 12 (2002): 4707-17.
- [LOD03] Lodge, T. P.; Hanley, K. J.; Pudil, B.; Alahapperuma, V. "Phase Behavior of Block Copolymers in a Neutral Solvent." *Macromolecules* 36, no. 3 (2003): 816-22.
- [LOD04] Lodge, T. P.; Bang, J.; Li, Z.; Hillmyer, M. A.; Talmon, Y. . "Strategies for Controlling Intra- and Intermicellar Packing in Block Copolymer Solutions: Illustrating the Flexibility of the Self-Assembly Toolbox. ." *Faraday Discussions Volume Date 2005, 128(Self-Organising Polymers)* (2004): 1-12.
- [LOE62] Loeb, S.; Sourirajan, S. "Sea Water Demineralisation by Means of an Osmotic Membrane." *Advances in Chemistry Series* 38 (1962): 117.
- [MAH04] Mahendran, R.; Malaisamy, R.; Mohan, D. "Preparation, Characterization and Effect of Annealing on Performance of Cellulose Acetate/Sulfonated Polysulfone and Cellulose Acetate/Epoxy Resin Blend Ultrafiltration Membranes." *European Polymer Journal* 40, no. 3 (2004): 623-33.
- [MAI97] Mai, S.-M.; Fairclough, J. P. A.; Viras, K.; Gorry, P. A.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Booth, C. "Chain Folding in Semicrystalline Oxyethylene/Oxybutylene Diblock Copolymers." *Macromolecules* 30, no. 26 (1997): 8392-400.
- [MAI00] Mai, S. M.; Mingvanish, W.; Turner, S. C.; Chaibundit, C.; Fairclough, J. P. A.; Heatley, F.; Matsen, M. W.; Ryan, A. J.; Booth, C. "Microphase-Separation Behavior of Triblock Copolymer Melts. Comparison with Diblock Copolymer Melts." *Macromolecules* 33 (2000): 5124-30.
- [MAN95] Mansky, P.; Chaikin, P.; Thomas, E. L. "Monolayer Films of Diblock Copolymer Microdomains for Nanolithographic Applications." *Journal of Materials Science* 30, no. 8 (1995): 1987-92.
- [MAN96] Mansky, P.; Harrison, C. K.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Yao, N. "Nanolithographic Templates from Diblock Copolymer Thin Films." *Applied Physics Letters* 68, no. 18 (1996): 2586-8.
- [MAN97] Mansky, P.; Liu, Y.; Huang, E.; Russell, T. P.; Hawker, C. "Controlling Polymer-Surface Interactions with Random Copolymer Brushes." *Science (Washington, D. C.)* 275, no. 5305 (1997): 1458-60.
- [MAO05] Mao, H.; Hillmyer, M. A. "Nanoporous Polystyrene by Chemical Etching of Polyethylene Oxide from Ordered Block Copolymers." *Macromolecules* 38, no. 9 (2005): 4038-39.
- [MAR77] March. *J. Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structures, 2nd ed.*; McGraw-Hill Kogakusha, Ltd.: Tokyo (1977): p 388.

- [MAR00] Marque, S.; Le Mercier, C.; Tordo, P.; Fischer, H. "Factors Influencing the C-O Bond Homolysis of Trialkylhydroxylamines." *Macromolecules* 33, no. 12 (2000): 4403-10.
- [MAR01] Marque, S.; Fischer, H.; Baier, E.; Studer, A. "Factors Influencing the C-O Bond Homolysis of Alkoxyamines: Effects of H-Bonding and Polar Substituents." *The Journal of organic chemistry* 66, no. 4 (2001): 1146-56.
- [MAR03] Marque, S. "Influence of the Nitroxide Structure on the Homolysis Rate Constant of Alkoxyamines: A Taft-Ingold Analysis." *Journal of Organic Chemistry* 68, no. 20 (2003): 7582-90.
- [MAT94] Matsen, M. W.; Schick, M. "Stable and Unstable Phases of a Diblock Copolymer Melt." *Physical Review Letters* 72, no. 16 (1994): 2660-63.
- [MAT94\*] Matsen\*, M. W. ; Schick, M. "Microphase Separation in Starblock Copolymer Melts." *Macromolecules* 27, no. 23 (1994): 6761-67.
- [MAT94\*\*] Matsen\*\*, M. W. ; Schick, M. "Lamellar Phase of a Symmetric Triblock Copolymer." *Macromolecules* 27 (1994): 187-92.
- [MAT95] Matsen, M. W. "Bridging and Looping in Multiblock Copolymer Melts." *Journal of Chemical Physics* 102, no. 9 (1995): 3884-87.
- [MAT95\*] Matsushita\*, Y.; Nomura, M.; Watanabe, J.; Mogi, Y.; Noda, I.; Imai, M. "Alternating Lamellar Structure of Triblock Copolymers of the ABA Type." *Macromolecules* 28 (1995): 6007-13.
- [MAT96] Matsen, M. W.; Bates, F. S. "Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories " *Macromolecules* 29, no. 4 (1996): 1091-98.
- [MAT96\*] Matyjaszewski\*, K. "The Importance of Exchange Reactions in Controlled/Living Radical Polymerization in the Presence of Alkoxyamines and Transition Metals." *Macromolecular Symposia* 111 (1996): 47-61.
- [MAT99] Matsen, M. W.; Thompson, R. B. "Equilibrium Behavior of Symmetric ABA Triblock Copolymer Melts." *Journal of Chemical Physics* 111, no. 15 (1999): 7139-46.
- [MAT99\*] Matsuyama\*, H.; Teramoto, M.; Nakatani, R.; Maki, T. "Membrane Formation Via Phase Separation Induced by Penetration of Nonsolvent from Vapor Phase. II. Membrane Morphology." *Journal of Applied Polymer Science* 74, no. 1 (1999): 171-78.
- [MAY89] Mayes, A. M.; Olvera de la Cruz, M. "Microphase Separation in Multiblock Copolymer Melts." *Journal of Chemical Physics* 91, no. 11 (1989): 7228-35.
- [MAY91] Mayes, A. M.; Olvera de la Cruz, M. "Concentration Fluctuation Effects on Disorder-Order Transitions in Block Copolymer Melts." *Journal of Chemical Physics* 95, no. 6 (1991): 4670-7.
- [MEI69] Meier, D. J. "Theory of Block Copolymers. I. Domain Formation in a-B Block Copolymers." *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* 26, no. 1 (1969): 81-98.
- [MEN03] Menut, P. "Etude Du Procédé D'élaboration De Membranes Poly(Éther-Imide) Par Inversion De Phase Induite Par Des Vapeurs De Non-Solvant : Relation Entre Paramètres Du Procédé, Cinétiques De Transfert Et Structuration Du Matériau." *Université Montpellier 2, Thèse* (2003).
- [MIL94] Milner, S. T. "Chain Architecture and Asymmetry in Copolymer Microphases." *Macromolecules* 27, no. 8 (1994): 2333-35.
- [MIT72] Mitsunobu, O.; Wada, M.; Sano, T. "Stereospecific and Stereoselective Reactions. I. Preparation of Amines from Alcohols." *Journal of the American Chemical Society* 94, no. 2 (1972): 679-80.

- [MON03] Mongondry, P.; Bonnans-Plaisance, C.; Jean, M.; Tassin, J. F. "Mild Synthesis of Amino-Poly(Ethylene Glycol)S. Application to Steric Stabilization of Clays." *Macromolecular Rapid Communications* 24, no. 11 (2003): 681-85.
- [MOR90] Mori, K.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. "Ordered Structure in Block Polymer Solutions: 6. Possible Non-Equilibrium Effects on Growth of Self-Assembling Structures." *Polymer* 31, no. 12 (1990): 2368-76.
- [MOR96] Morkved, T. L.; Lu, M.; Urbas, A. M.; Ehrichs, E. E.; Jaeger, H. M.; Mansky, P.; Russell, T. P. "Local Control of Microdomain Orientation in Diblock Copolymer Thin Films with Electric Fields." *Science (Washington, D. C.)* 273, no. 5277 (1996): 931-33.
- [MOR03] Mori, Y.; Lim, L. S.; Bates, F. S. "Consequences of Molecular Bridging in Lamellae-Forming Triblock/Pentablock Copolymer Blends." *Macromolecules* 36, no. 26 (2003): 9879-88.
- [MOS97] Mosquet, M.; Chevalier, Y.; Le Perche, P.; Guicquero, J. P. "Synthesis of Poly(Ethylene Oxide) with a Terminal Amino Group by Anionic Polymerization of Ethylene Oxide Initiated by Aminoalcoholates." *Macromolecular Chemistry and Physics* 198, no. 8 (1997): 2457-74.
- [MUL91] Mulder, M. "Basic Principles of Membrane Technology." *Kluwer Academic Publishers Dordrecht* (1991).
- [MUT78] Mutter, M. "Soluble Polymers in Organic Synthesis. I. Preparation of Polymer Reagents Using Polyethylene Glycol with Terminal Amino Groups as Polymeric Component." *Tetrahedron Letters* 31 (1978): 2839-42.
- [NAG96] Nagashima, T.; Curran, D. P. "Reactions of Tempo with Alkylsamarium and Other Organometallic Reagents." *Synlett* 4 (1996): 330-32.
- [NIC01] Nicol, E.; Bonnans-Plaisance, C.; Dujardin, G. "Synthesis of W-Mercapto-Poly(Alkylene Oxide) by the Mitsunobu Reaction." *Polymer Bulletin (Berlin, Germany)* 46, no. 1 (2001): 37-42.
- [NIE99] Nielen, M. W. F. "Maldi Time-of-Flight Mass Spectrometry of Synthetic Polymers." *Mass Spectrometry Reviews* 18, no. 5 (1999): 309-44.
- [NOJ92] Nojima, S.; Kato, K.; Yamamoto, S.; Ashida, T. "Crystallization of Block Copolymers. 1. Small-Angle X-Ray Scattering Study of a E-Caprolactone-Butadiene Diblock Copolymer." *Macromolecules* 25, no. 8 (1992): 2237-42.
- [OCH01] Ochoa, N. A.; Pradanos, P.; Palacio, L.; Pagliero, C.; Marchese, J.; Hernandez, A. "Pore Size Distributions Based on Afm Imaging and Retention of Multidisperse Polymer Solutes. Characterisation of Polyethersulfone Uf Membranes with Dopes Containing Different Pvp." *Journal of Membrane Science* 187, no. 1-2 (2001): 227-37.
- [ODE77] Odell, J. A.; Keller, A. "Structural and Mechanical Properties of an S-B-S Copolymer." *Polymer Engineering and Science* 17, no. 8 (1977): 543-58.
- [ODI94] Odian, G. "Principles of Polymerization : 3rd Ed." *John Wiley ans Sons : New York* Chap. 3 (1994): p. 219.
- [OLV89] Olvera de la Cruz, M. "Theory of Microphase Separation in Block Copolymer Solutions." *Journal of Chemical Physics* 90, no. 3 (1989): 1995-2002.
- [PAL01] Palacio, L.; Pradanos, P.; Hernandez, A.; Ariza, M. J.; Benavente, J.; Nystrom, M. "Phase-Contrast Scanning Force Microscopy and Chemical Heterogeneity of Gr Polysulfone Ultrafiltration Membranes." *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 73, no. 5 (2001): 555-60.
- [PER00] Perng, L. H. "Thermal Degradation Mechanism of Poly(Ether Imide) by Stepwise Py-Gc/Ms." *Journal of Applied Polymer Science* 79, no. 7 (2000): 1151-61.

- [PHA99] Pham, V. A. ; Santerre, J. P. ; Matsuura, T. ; Narbaitz, R. M. "Application of Surface Modifying Macromolecules in Polyethersulfone Membranes: Influence on Pes Surface Chemistry and Physical Properties." *Journal of Applied Polymer Science* 73 (1999): 1363-78.
- [PRA02] Pramoda, K. P.; Liu, S.; Chung, T.-S. "Thermal Imidization of the Precursor of a Liquid Crystalline Polyimide." *Macromolecular Materials and Engineering* 287, no. 12 (2002): 931-37.
- [PRY93] Pryde, C. A. "Ftir Studies of Polyimides. Ii. Factors Affecting Quantitative Measurement." *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 31, no. 4 (1993): 1045-52.
- [QIN94] Qin, A.; Tian, M.; Ramireddy, C.; Webber, S. E.; Munk, P.; Tuzar, Z. "Polystyrene-Poly(Methacrylic Acid) Block Copolymer Micelles." *Macromolecules* 27, no. 1 (1994): 120-6.
- [QUI98] Quiram, D. J.; Register, R. A.; Marchand, G. R.; Adamson, D. H. "Chain Orientation in Block Copolymers Exhibiting Cylindrically Confined Crystallization." *Macromolecules* 31, no. 15 (1998): 4891-98.
- [RAN95] Rangarajan, P.; Register, R. A.; Fetters, L. J.; Bras, W.; Naylor, S.; Ryan, A. J. "Crystallization of a Weakly Segregated Polyolefin Diblock Copolymer." *Macromolecules* 28, no. 14 (1995): 4932-8.
- [REI99] Reiter, G.; Castelein, G.; Hoerner, P.; Riess, G.; Blumen, A.; Sommer, J.-U. "Nanometer-Scale Surface Patterns with Long-Range Order Created by Crystallization of Diblock Copolymers." *Physical Review Letters* 83, no. 19 (1999): 3844-47.
- [REI99\*] Reining\*, B.; Keul, H.; Hocker, H. "Chloro-Telechelic Poly(Ethylene Oxide)S as Initiators for the Atom Transfer Radical Polymerization (Atrp) of Styrene and Methyl Methacrylate Structural Features That Affect the Initiation Efficiency." *Polymer* 40, no. 12 (1999): 3555-63.
- [REZ94] Reznikov, V. A.; Volodarsky, L. B. "Stable Nitroxides with Hydrogen at  $\alpha$ -Carbon of the Nitroxyl Group." *Tetrahedron Letters* 35, no. 14 (1994): 2239-40.
- [RII95] Riise, B. L.; Fredrickson, G. H.; Larson, R. G.; Pearson, D. S. "Rheology and Shear-Induced Alignment of Lamellar Diblock and Triblock Copolymers." *Macromolecules* 28 (1995): 7653-59.
- [ROC99] Rockford, L.; Liu, Y.; Mansky, P.; Russell, T. P.; Yoon, M.; Mochrie, S. G. J. "Polymers on Nanoperiodic, Heterogeneous Surfaces." *Physical Review Letters* 82, no. 12 (1999): 2602-05.
- [ROC01] Rockford, L.; Mochrie, S. G. J.; Russell, T. P. "Propagation of Nanopatterned Substrate Templated Ordering of Block Copolymers in Thick Films." *Macromolecules* 34, no. 5 (2001): 1487-92.
- [ROE88] Roesink, H. D. W.; Smolders, C. A.; Mulder, M. H. V.; Koenhen, D. M. "A Process for the Preparation of Hydrophilic Membranes." *Eur. Pat. Appl.* (1988): 6 pp.
- [ROE89] Roesink, H. D. W. "Microfiltration ; Membrane Development and Module Design." *PhD thesis, University of Twente, The Netherlands* (1989).
- [ROS95] Rosedale, J. H.; Bates, F. S.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Wignall, G. D. "Order and Disorder in Symmetric Diblock Copolymer Melts " *Macromolecules* 28, no. 5 (1995): 1429-43.
- [ROU06] Roux, S. P.; Jacobs, E. P.; Van Reenen, A. J.; Morkel, C.; Meincken, M. "Hydrophilisation of Polysulphone Ultrafiltration Membranes by Incorporation of Branched Peo-Block-Psu Copolymers." *Journal of Membrane Science* 276, no. 1-2 (2006): 8-15.

- [RYA95] Ryan, A. J.; Hamley, I. W.; Bras, W.; Bates, F. S. "Structure Development in Semicrystalline Diblock Copolymers Crystallizing from the Ordered Melt." *Macromolecules* 28, no. 11 (1995): 3860-8.
- [RYA97] Ryan, A. J.; Fairclough, J. P. A.; Hamley, I. W.; Mai, S.-M.; Booth, C. "Chain Folding in Crystallizable Block Copolymers." *Macromolecules* 30, no. 6 (1997): 1723-27.
- [RYU97] Ryu, C. Y.; Lee, M. S.; Hajduk, D. A.; Lodge, T. P. "Structure and Viscoelasticity of Matched Asymmetric Diblock and Triblock Copolymers in the Cylinder and Sphere Microstructures." *J. of Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 35 (1997): 2811-23.
- [SAK93] Sakurai, S; Kawada, H.; Hashimoto, T.; Fetters, L. J. "Thermoreversible Morphology Transition between Spherical and Cylindrical Microdomains of Block Copolymers." *Macromolecules* 26, no. 21 (1993): 5796-802.
- [SCH04] Schwarz, J. A.;Contescu, C. I. ; Putyera K. "Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology " New York (2004).
- [SEB02] Sebastian, J. M.; Lai, C.; Graessley, W. W.; Register, R. A.; Marchand, G. R. "Steady-Shear Rheology of Block Copolymer Melts: Zero-Shear Viscosity and Shear Disordering in Body-Centered-Cubic Systems." *Macromolecules* 35, no. 7 (2002): 2700-06.
- [SEG01] Segalman, R. A.; Yokoyama, H.; Kramer, E.J. "Graphoepitaxy of Spherical Domain Block Copolymer Films." *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* 13, no. 15 (2001): 1152-55.
- [SHI83] Shibayama, M.; Hashimoto, T.; Hasegawa, H.; Kawai, H. "Ordered Structure in Block Polymer Solutions. 3. Concentration Dependence of Microdomains in Nonselective Solvents." *Macromolecules* 16, no. 9 (1983): 1427-33.
- [SHI01] Shieh, J.-J.; Chung, T.-S.; Wang, R.; Srinivasan, M. P.; Paul, D. R. "Gas Separation Performance of Poly(4-Vinylpyridine)/Polyetherimide Composite Hollow Fibers." *Journal of Membrane Science* 182, no. 1-2 (2001): 111-23.
- [SIL73] Sillion, B. "Polyimides and Other Heteroatomic Polymers." *Comprehensive Polymer Science* Allen G, Bevington. JC,Eastmond GC, Ledwith A, Russo S et Sigwalt P Edition (1973): 499-532.
- [SMI91] Smit, E. "Modelling of the Diffusion of Gases through Membranes of Novel Polyimides." *PhD thesis University of Twente, Enschede* (1991).
- [SMO92] Smolders, C. A.; Reuvers, A. J.; Boom, R. M.; Wienk, I. M. . "Microstructures in Phase-Inversion Membranes. Part 1. Formation of Macrovoids." *Journal of Membrane Science* 73, no. 2-3 (1992): 259-75.
- [SPO99] Spontak, R. J.; Alexandridis, P. "Advances in Self-Ordering Macromolecules and Nanostructure Design." *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 4, no. 2 (1999): 140-46.
- [STE98] Steinhoff, B.; Rullmann, M.; Wenzel, M.; Junker, M.; Alig, I.; Oser, R.; Stuhn, B.; Meier, G.; Diat, O.; Bosecke, P.; Stanley, H. B. "Pressure Dependence of the Order-to-Disorder Transition in Polystyrene/Polyisoprene and Polystyrene/Poly(Methylphenylsiloxane) Diblock Copolymers." *Macromolecules* 31 (1998): 36-40.
- [STR75] Strathmann, H.; Kock, K; Amar, P.; Baker, R. W. "Formation Mechanism of Asymmetric Membranes." *Desalination* 16, no. 2 (1975): 179-203.
- [TAK96] Takekoshi, T. "Synthesis of Polyimides." *Polyimides, fundamentals and applications* M. K. Ghosh and K. L. Mittal, New York (1996): 7-48.

- [TAN97] Tang, Y. W. ; Santerre, J. P. ; Labow, R. S. ; Taylor, D. G. "Use of Surface-Modifying Macromolecules to Enhance the Biostability of Segmented Polyurethanes." *Journal of Biomedical Materials Research* 35 (1997): 371-81.
- [TAN97\*] Tang\*, Y.W. ; Santerre, J.P. ; Labow, R.S. ; Taylor, D.G. "Application of Macromolecular Additives to Reduce the Hvdrolvtic Degradation of Polyurethanes by Lysosomal Enzymes." *Biomoteriols* 18 (1997): 37-45.
- [TAN05] Tang, B.; Wu, D.; Xu, T. "Effect of Peg Additives on Properties and Morphologies of Membranes Prepared from Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) by Benzyl Bromination and in Situ Amination." *Journal of Applied Polymer Science* 98, no. 6 (2005): 2414-21.
- [TAO06] Tao, C.-T.; Young, T.-H. "Polyetherimide Membrane Formation by the Cononsolvent System and Its Biocompatibility of Mg63 Cell Line." *Journal of Membrane Science* 269 (2006): 66-74.
- [THU00] Thurn-Albrecht, T.; Schotter, J.; Kastle, G. A.; Emley, N.; Shibauchi, T.; Krusin-Elbaum, L.; Guarini, K.; Black, C. T.; Tuominen, M. T.; Russell, T. P. "Ultrahigh-Density Nanowire Arrays Grown in Self-Assembled Diblock Copolymer Templates." *Science (Washington, D. C.)* 290, no. 5499 (2000): 2126-29.
- [TOR99] Torrestiana-Sanchez, B.; Ortiz-Basurto, R. I.; Brito-De La Fuente, E. "Effect of Nonsolvents on Properties of Spinning Solutions and Polyether Sulfone Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes." *Journal of Membrane Science* 152, no. 1 (1999): 19-28.
- [TSA00] Tsai, H. A.; Li, L. D.; Lee, K. R.; Wang, Y. C.; Li, C. L.; Huang, J.; Lai, J. Y. "Effect of Surfactant Addition on the Morphology and Pervaporation Performance of Asymmetric Polysulfone Membranes." *Journal of Membrane Science* 176, no. 1 (2000): 97-103.
- [TSA02] Tsai, H. A.; Huang, D. H.; Fan, S. C.; Wang, Y. C.; Li, C. L.; Lee, K. R.; Lai, J. Y. "Investigation of Surfactant Addition Effect on the Vapor Permeation of Aqueous Ethanol Mixtures through Polysulfone Hollow Fiber Membranes." *Journal of Membrane Science* 198, no. 2 (2002): 245-58.
- [TSA06] Tsai, H. A.; Kuo, C. Y.; Lin, J. H.; Wang, D. M.; Deratani, A.; Pochat-Bohatier, C.; Lee, K. R.; Lai, J. Y. "Morphology Control of Polysulfone Hollow Fiber Membranes Via Water Vapor Induced Phase Separation." *Journal of Membrane Science* 278, no. 1+2 (2006): 390-400.
- [VAN95] van Dijk, M. A.; van den Berg, R. "Ordering Phenomena in Thin Block Copolymer Films Studied Using Atomic Force Microscopy." *Macromolecules* 28, no. 20 (1995): 6773-8.
- [VAN95\*] van Hest\*, J. C. M.; Delnoye, D. A. P.; Baars, M. W. P. L.; van Genderen, M. H. P.; Meijer, E. W. "Polystyrene-Dendrimer Amphiphilic Block Copolymers with a Generation-Dependent Aggregation." *Science (Washington, D. C.)* 268, no. 5217 (1995): 1592-5.
- [VAS87] Vasarhelyi, K.; Ronner, J. A.; Mulder, M. H. V.; Smolders, C. A. "Development of Wet-Dry Reversible Reverse Osmosis Membranes with High Performance from Cellulose Acetate and Cellulose Triacetate Blends." *Desalination* 61, no. 3 (1987): 211-35.
- [VER93] Veregin, R. P. N.; Georges, M. K.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. "Free Radical Polymerizations for Narrow Polydispersity Resins: Electron Spin Resonance Studies of the Kinetics and Mechanism." *Macromolecules* 26, no. 20 (1993): 5316-20.

- [VIL02] Villar, M. A.; Rueda, D. R.; Ania, F.; Thomas, E. L. "Study of Oriented Block Copolymers Films Obtained by Roll-Casting." *Polymer* 43, no. 19 (2002): 5139-45.
- [VOL84] Volksen, W.; Cotts, P. M. "Synthesis, Characterization And. Applications." *Polyimides* Mittal KL Ed Plenum Press: New York chapitre 1 (1984): 163-70.
- [WAL03] Walsh, C. B.; Franses, E. I. "Ultrathin Pmma Films Spin-Coated from Toluene Solutions." *Thin Solid Films* 429, no. 1-2 (2003): 71-76.
- [WAN00] Wang, D.-M.; Wu, T.-T.; Lin, F.-C.; Hou, J.-Y.; Lai, J.-Y. "A Novel Method for Controlling the Surface Morphology of Polymeric Membranes." *Journal of Membrane Science* 169 (2000): 39-51.
- [WAN02] Wang, F.-J.; Yang, Y.-Y.; Zhang, X.-Z.; Zhu, X.; Chung, T.-s.; Moochhala, S. "Cellulose Acetate Membranes for Transdermal Delivery of Scopolamine Base. ." *Materials Science & Engineering, C: Biomimetic and Supramolecular Systems* C20, no. 1-2 (2002): 93-100.
- [WAN98] Wang, D.-M.; Lin, F.-C.; Wu, T.-T.; Lai, J.-Y. "Formation Mechanism of the Macrovoids Induced by Surfactant Additives." *Journal of Membrane Science* 142, no. 2 (1998): 191-204.
- [WAN05] Wang, Y.-Q.; Wang, T.; Su, Y.-L.; Peng, F.-B.; Wu, H.; Jiang, Z.-Y. "Remarkable Reduction of Irreversible Fouling and Improvement of the Permeation Properties of Poly(Ether Sulfone) Ultrafiltration Membranes by Blending with Pluronic F127." *Langmuir* 21, no. 25 (2005): 11856-62.
- [WAN06] Wang, Y.-Q. ; Wang, T.; Su, Y.-L. ; Peng, F.-B. ; Wu, H. ; Jiang, Z.-Y. "Protein-Adsorption-Resistance and Permeation Property of Polyethersulfone and Soybean Phosphatidylcholine Blend Ultrafiltration Membranes." *Journal of Membrane Science* 270 (2006): 108-14.
- [WAT95] Watanabe, H. "Slow Dielectric Relaxation of a Styrene-Isoprene-Styrene Triblock Copolymer with Dipole Inversion in the Middle Block: A Challenge to a Loop/Bridge Problem." *Macromolecules* 28 (1995): 5006-11.
- [WEI99] Weimann, P. A.; Hajduk, D. A.; Chu, C.; Chaffin, K. A.; Brodil, J. C.; Bates, F. S. "Crystallization of Tethered Polyethylene in Confined Geometries." *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 37, no. 16 (1999): 2053-68.
- [WIE96] Wienk, I. M.; Boom, R. M.; Beerlage, M. A. M.; Bulte, A. M. W.; Smolders, C. A.; Strathmann, H. "Recent Advances in the Formation of Phase Inversion Membranes Made from Amorphous or Semi-Crystalline Polymers." *Journal of Membrane Science* 113, no. 2 (1996): 361-71.
- [WIT90] Whitmore, M. D.; Noolandi, J. "Self-Consistent Theory of Block Copolymer Blends: Neutral Solvent." *Journal of Chemical Physics* 93, no. 4 (1990): 2946-55.
- [WIT92] Whitmore, M. D.; Vavasour, J. D. "Self-Consistent Mean Field Theory of the Microphase Diagram of Block Copolymer/Neutral Solvent Blends." *Macromolecules* 25, no. 7 (1992): 2041-5.
- [WU05] Wu, C.-G.; Lu, M.- I.; Chuang, H.-J. "Pvdf-Hfp/P123 Hybrid with Mesopores: A New Matrix for High-Conducting, Low-Leakage Porous Polymer Electrolyte." *Polymer* 46 (2005): 5929-38.
- [XU99] Xu, Z.-L.; Chung, T.-S.; H., Y. . "Effect of Polyvinylpyrrolidone Molecular Weights on Morphology, Oil/Water Separation, Mechanical and Thermal Properties of Polyetherimide/ Polyvinylpyrrolidone Hollow Fiber Membranes." *Journal of Applied Polymer Science* 74, no. 9 (1999): 2220-33.

- [XUA04] Xuan, Y.; Peng, J.; Cui, L.; Wang, H.; Li, B.; Han, Y. "Morphology Development of Ultrathin Symmetric Diblock Copolymer Film Via Solvent Vapor Treatment." *Macromolecules* 37, no. 19 (2004): 7301-07.
- [YAN95] Yang, Y.-W.; Tanodekaew, S.; Mai, S.-M.; Booth, C.; Ryan, A. J.; Bras, W.; Viras, K. "Structures of Oxyethylene/Oxybutylene Diblock Copolymers in Their Solid and Liquid States." *Macromolecules* 28, no. 18 (1995): 6029-41.
- [YIP06] Yip, Y.; McHugh, A. J. "Modeling and Simulation of Nonsolvent Vapor-Induced Phase Separation." *Journal of Membrane Science* 271 (2006): 163-76.
- [YOO03] Yoo, J. E.; Kim, J. H.; Kim, Y.; Kim, C. K. "Novel Ultrafiltration Membranes Prepared from the New Miscible Blends of Polysulfone with Poly(1-Vinylpyrrolidone-Co-Styrene) Copolymers." *Journal of Membrane Science* 216, no. 1-2 (2003): 95-106.
- [YOS02] Yoshida, M.; Miyashita, H. "Drying Behavior of Polymer Solution Containing Two Volatile Solvents." *Chemical Engineering Journal (Amsterdam, Netherlands)* 86, no. 1-2 (2002): 193-98.
- [ZHA96] Zhao, J.; Majumdar, B.; Schulz, M. F.; Bates, F. S.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Hajduk, D. A.; Gruner, S. M. "Phase Behavior of Pure Diblocks and Binary Diblock Blends of Poly(Ethylene)-Poly(Ethylethylene)." *Macromolecules* 29, no. 4 (1996): 1204-15.
- [ZHU99] Zhu, L.; Chen, Y.; Zhang, A.; Calhoun, B. H.; Chun, M.; Quirk, R. P.; Cheng, S. Z. D.; Hsiao, B. S.; Yeh, F.; Hashimoto, T. "Phase Structures and Morphologies Determined by Competitions among Self-Organization, Crystallization, and Vitrification in a Disordered Poly(Ethylene Oxide)-B-Polystyrene Diblock Copolymer." *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* 60, no. 14 (1999): 10022-31.
- [ZHU01] Zhu, L.; Cheng, S. Z. D.; Calhoun, B. H.; Ge, Q.; Quirk, R. P.; Thomas, E. L.; Hsiao, B. S.; Yeh, F.; Lotz, B. "Phase Structures and Morphologies Determined by Self-Organization, Vitrification, and Crystallization: Confined Crystallization in an Ordered Lamellar Phase of PEO-b-PS Diblock Copolymer." *Polymer* 42, no. 13 (2001): 5829-39.
- [ZSI22] Zsigmondy, R.; Bachmann, W. "Filter and Method of Producing Same." (1922): US patent number 1,421,341.



## Références Bibliographiques

# *Annexes*



## Annexe 1 : Spectrométrie de masse du SG1-POE<sub>1450</sub>-SG1

### ⌘ Spectrométrie de masse – ESI-MS

			avant correction isotopique	après correction isotopique
Polymère 1	Etat de charge +2 1 <sup>ère</sup> enveloppe : m/z 839 – 1389,9 <sup>a</sup> Δm/z = 22 u.m.a. <sup>b</sup> Δ <sub>i</sub> m/z = 0,5 u.m.a.	Méthode de régression	y = 22,036 x + 376,28	y = 22,017 x + 376,53
			$m_{\text{monomère}} = 44,07$	$m_{\text{monomère}} = 44,03$
		$m_X+m_Y = 716,56$	$m_X+m_Y = 717,06$	
	Méthode des moyennes	$m_X+m_Y = 718,13$	$m_X+m_Y = 717,33$	
	Etat de charge +3 3 <sup>ème</sup> enveloppe : m/z 624,1 – 976,8 <sup>a</sup> Δm/z ~ 14,7 u.m.a.	Méthode de régression	y = 14,699 x + 256,57	y = 14,694 x + 256,48
			$m_{\text{monomère}} = 44,10$	$m_{\text{monomère}} = 44,08$
		$m_X+m_Y = 715,71$	$m_X+m_Y = 715,44$	
	Méthode des moyennes	$m_X+m_Y = 718,39$	$m_X+m_Y = 717,47$	
Etat de charge +4 4 <sup>ème</sup> enveloppe : m/z 473,5 – 714,9 <sup>a</sup> Δm/z ~ 11 u.m.a.	Méthode de régression	y = 10,974 x + 198,97	y = 10,969 x + 198,73	
		$m_{\text{monomère}} = 43,90$	$m_{\text{monomère}} = 43,88$	
	$m_X+m_Y = 723,88$	$m_X+m_Y = 723,72$		
Méthode des moyennes	$m_X+m_Y = 719,25$	$m_X+m_Y = 718,34$		
Polymère 2	Etat de charge +2 2 <sup>ème</sup> enveloppe : m/z 981,7 – 1399,9 <sup>a</sup> Δm/z = 22 u.m.a. <sup>b</sup> Δ <sub>i</sub> m/z = 0,5 u.m.a.	Méthode de régression	y = 22,030 x + 34,502	
			$m_{\text{monomère}} = 44,06$	
		Méthode des moyennes	$m_X+m_Y = 33,00 + 44w$	
			$m_X+m_Y = 34,80 + 44w$	

<sup>a</sup> L'écart entre les pics est Δm/z.

<sup>b</sup> L'écart entre les pics isotopiques au sein d'un massif est Δ<sub>i</sub> m/z.

		n	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	I <sub>p</sub>
Polymère 1	Etat de charge +2	21-46	~ 2103	~ 2132	1,01
	Etat de charge +3	25-49	~ 2199	~ 2212	1,01
	Etat de charge +4	25-47	~ 2360	~ 2380	1,01
Polymère 2	Etat de charge +2	-	~ 2251	~ 2271	1,01

### ⌘ Spectrométrie de masse – MALDI-ToF-MS

		M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	I <sub>p</sub>
Méthode de régression	y = 44,025 x + 63,099	~ 1613	~ 1645	1,02
	$m_{\text{monomère}} = 44,025$			
	$m_X+m_Y = 40,11 + 44w$			
Méthode des moyennes	$m_X+m_Y = 40,07 + 44w$			

## Annexe 2 : Spectrométrie de masse du SG1-POE<sub>3350</sub>-SG1

### ☞ Spectrométrie de masse – ESI-MS

			avant correction isotopique	après correction isotopique
Polymère 1	Etat de charge +4 1 <sup>ère</sup> enveloppe : m/z 881 – 1155,4 $\Delta m/z = 11$ u.m.a.	Méthode de régression	$y = 10,977 x + 200,47$	$y = 10,977 x + 199,97$
			$m_{\text{monomère}} = 43,91$	$m_{\text{monomère}} = 43,91$
			$m_X+m_Y = 729,88$	$m_X+m_Y = 727,88$
	Etat de charge +5 3 <sup>ème</sup> enveloppe : m/z 690,8 – 884,4 $\Delta m/z \sim 8,8$ u.m.a.	Méthode de régression	$y = 8,7824 x + 163,95$	$y = 8,7783 x + 163,87$
			$m_{\text{monomère}} = 43,91$	$m_{\text{monomère}} = 43,89$
			$m_X+m_Y = 729,75$	$m_X+m_Y = 729,35$
	Etat de charge +6 5 <sup>ème</sup> enveloppe : m/z 556,7 – 710,5 $\Delta m/z \sim 8,8$ u.m.a.	Méthode de régression	$y = 7,3205 x + 139,57$	$y = 7,3125 x + 139,81$
			$m_{\text{monomère}} = 43,92$	$m_{\text{monomère}} = 43,88$
			$m_X+m_Y = 729,42$	$m_X+m_Y = 730,86$
Polymère 2	Etat de charge +4 2 <sup>ème</sup> enveloppe : m/z 820,4 – 1172,2 $\Delta m/z = 11$ u.m.a.	Méthode de régression	$y = 10,986 x + 29,414$	
			$m_{\text{monomère}} = 43,94$	
			$m_X+m_Y = 45,66 + 44w$	
	Méthode des moyennes	$m_X+m_Y = 38,14 + 44w$		
	Etat de charge +5 4 <sup>ème</sup> enveloppe : m/z 730,3 – 862,0 $\Delta m/z \sim 8,8$ u.m.a.	Méthode de régression	$y = 8,7706 x + 28,674$	
			$m_{\text{monomère}} = 43,85$	
		$m_X+m_Y = 53,37 + 44w$		
Méthode des moyennes	$m_X+m_Y = 38,21 + 44w$			

		n	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	I <sub>p</sub>
Polymère 1	Etat de charge +4	62-87	~ 3879	~ 3900	1,01
	Etat de charge +5	60-82	~ 3784	~ 3803	1,01
	Etat de charge +6	57-78	~ 3780	~ 3796	1,00
Polymère 2	Etat de charge +4	-	~ 3893	~ 3925	1,01
	Etat de charge +5	-	~ 3856	~ 3867	1,00

### ☞ Spectrométrie de masse – MALDI-ToF-MS

			M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	I <sub>p</sub>
Polymère 1	Méthode de régression	$y = 43,979 x + 65,016$	~ 3369	~ 3404	1,01
		$m_{\text{monomère}} = 43,979$			
		$m_X+m_Y = 42,03 + 44w$			
	Méthode des moyennes	$m_X+m_Y = 38,42 + 44w$			
Polymère 2	Méthode de régression	$y = 43,993 x + 743,94$	~ 3119	~ 3133	1,00
		$m_{\text{monomère}} = 43,993$			
		$m_X+m_Y = 720,95$			
	Méthode des moyennes	$m_X+m_Y = 719,13$			

*Annexe 3 : Spectrométrie de masse du SG1-POE<sub>10000</sub>-SG1*

⌘ **Spectrométrie de masse – MALDI-ToF-MS**

		n	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	I <sub>p</sub>
Méthode de régression	$y = 44,011 x + 737,18$	217-263	~ 11283	~ 11310	1,00
	$m_{\text{monomère}} = 44,011$				
	$m_X + m_Y = 714,19$				
Méthode des moyennes	$m_X + m_Y = 710,55$				

## Annexe 4 : Aspects cinétiques d'une polymérisation radicalaire contrôlée

### ∅ L'effet radical persistant

L'évolution de  $\ln [M_o] / [M]$  par rapport au temps peut varier selon les cas et ce phénomène peut simplement être expliqué en décrivant de façon plus précise la cinétique de la polymérisation. En polymérisation radicalaire conventionnelle, la cinétique de la réaction, c'est-à-dire l'évolution de la concentration en radicaux, est décrite par l'état « quasi-stationnaire ». Cet état fait l'hypothèse que le nombre de chaînes actives reste constant tout au long de la réaction, en d'autres termes, il y a autant de centres actifs détruits (par des réactions de terminaisons) que formés (par des réactions d'amorçage). En polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes, c'est un autre type d'équilibre d'activation / désactivation qui dirige la cinétique de la réaction. La réciprocity de la réaction n'est obtenue que pour la condition suivante (GOT04) :

$$k_{act} [P-X] = k_{désact} [P^\bullet] \quad \text{Équation A.1}$$

L'état quasi-stationnaire est atteint lorsque les vitesses d'activation et de désactivation de l'alcoxyamine sont beaucoup plus élevées que celles des réactions de terminaison et d'initiation (conventionnelle).

Dans notre système, l'alcoxyamine P-X est thermiquement dissocié en  $P^\bullet$  et  $X^\bullet$ , avec le radical  $X^\bullet$  (SG1) considéré comme suffisamment stable pour ne pas réagir dans d'autres réactions que la combinaison avec le  $P^\bullet$  (ou tout autre radical alkyl s'il est présent).  $X^\bullet$  est appelé « radical persistant » car il ne réagit pas avec lui-même, il n'initie pas de polymérisation et ne provoque pas de disproportion dans  $P^\bullet$ . Cette particularité lui confère donc une réactivité, vis-à-vis des autres radicaux, tout à fait particulière qui est connue sous le nom « d'effet radical persistant ». Ses constantes de dissociation  $k_d$  et de combinaison  $k_c$  sont reliées à  $k_{act}$  et  $k_{désact}$  par :

$$k_{act} = k_d \quad \text{Équation A.2}$$

$$k_{désact} = k_c [X^\bullet] \quad \text{Équation A.3}$$

L'effet radical persistant dans un système de polymérisation radicalaire contrôlée uniquement constitué au temps  $t = 0$  d'une alcoxyamine  $P_0-X$  et d'un monomère peut donc être décrit de la façon suivante. Lorsque la polymérisation est initiée par dissociation de  $P_0-X$ , la même quantité de  $P_0^\bullet$  et  $X^\bullet$  est produite et leur concentration augmente linéairement avec  $t$ . Une molécule de monomère s'ajoute alors au radical  $P_0^\bullet$  pour conduire au radical polymère  $P^\bullet$ . Ces deux espèces  $P_0^\bullet$  et  $P^\bullet$  peuvent être considérées comme cinétiquement identiques et nous les appellerons toutes les deux  $P^\bullet$ . Lorsque  $[X^\bullet]$  et  $[P^\bullet]$  ont suffisamment augmenté, les réactions entre deux  $P^\bullet$  et entre  $X^\bullet$  et  $P^\bullet$  deviennent significatives contrairement à celle entre deux  $X^\bullet$ . Par contre, les réactions d'auto-termination de  $P^\bullet$  provoquent la diminution de  $[P^\bullet]$  relativement à celle de  $[X^\bullet]$ , la  $[X^\bullet]$  augmente donc constamment et la réaction de couplage croisé entre  $P^\bullet$  et  $X^\bullet$  devient de plus en plus importante. Un équilibre entre la vitesse de désactivation,  $k_c[P^\bullet][X^\bullet]$ , et d'activation,  $k_d[P-X]$  est alors atteint. On parle de "*sélectivité induite par effet cinétique*". D'autre part, et même si l'état quasi-stationnaire est atteint, la  $[P^\bullet]$  diminue avec  $t$  étant donné que les réactions d'auto-termination se poursuivent. En d'autres termes, la  $[P^\bullet]$  augmente linéairement avec  $t$  au début de la polymérisation, passe par un maximum puis diminue. Cette diminution de la  $[P^\bullet]$  se fait en suivant une loi de puissance donc, après un temps suffisamment long, cette concentration atteindra un minimum très faible.

Des radicaux supplémentaires peuvent être présents dans le système et dans ce cas différentes situations se produisent. La présence d'une initiation conventionnelle avec une vitesse  $R_i$  plus basse que  $k_d[P-X]$ , est généralement sans importance durant les premiers instants de la polymérisation. Mais, lorsque la  $[P^\bullet]$  a suffisamment diminué, la présence supplémentaire de cet initiateur conventionnel a pour conséquence que la vitesse d'initiation devient égale à la vitesse de terminaison :

$$R_i = k_t [P^\bullet]^2 \quad \text{Équation A.4}$$

La concentration en  $P^\bullet$  est alors constante comme en polymérisation radicalaire conventionnelle. Si une petite quantité de  $X^\bullet$  est présente à  $t = 0$ , le temps pour atteindre l'état quasi-stationnaire sera réduit. Alors qu'une trop grande quantité de  $X^\bullet$  à  $t = 0$ , rendra la valeur



de la  $[P^\bullet]$  à l'équilibre ou la vitesse de polymérisation trop faible. A partir de ce concept, les équations cinétiques régissant une polymérisation radicalaire contrôlée ont pu être posées.

### ✂ Equations générales

Si l'on considère un système pour lequel (i) l'état quasi-stationnaire est atteint si rapidement que la polymérisation a principalement lieu dans cet état et que la période de pré-équilibre n'a pas d'effet significatif sur la cinétique de la polymérisation et (ii) le nombre de chaînes mortes (par terminaison) et de chaînes initiées (par initiation conventionnelle) est suffisamment bas par rapport au nombre de chaînes dormantes c'est-à-dire que l'équation  $[P-X] = [P-X]_0 = [P_0-X]_0$  est approximativement valable sur toute la durée de la polymérisation, alors on obtient les deux équations différentielles suivantes :

$$\frac{d[X^\bullet]}{dt} = k_d [P-X] - k_c [P^\bullet] [X^\bullet] \quad \text{Équation A.5}$$

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = k_d [P-X] - k_c [P^\bullet] [X^\bullet] + R_i - k_t [P^\bullet]^2 \quad \text{Équation A.6}$$

Toutes les réactions possibles, autres que celles indiquées dans les deux équations précédentes (et la propagation), sont négligées, et toutes les constantes de vitesse sont supposées indépendantes de la longueur de la chaîne. Ces équations une fois résolues conduisent à divers résultats selon le cas considéré :

#### ○ Equation de l'état stationnaire

Lors d'un amorçage conventionnel ( $R_i > 0$  et  $[X^\bullet]_0 = 0$ ) (FUK96) :

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p \left( \frac{R_i}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} t \quad \text{Équation A.7}$$

Dans ce cas,  $R_p$  est indépendant de la réaction réversible d'activation et est identique à celui d'une polymérisation conventionnelle.

○ **Loi de puissance et équations associées**

Sans amorçage conventionnel ( $R_i = 0$ ) :

- Lorsque la concentration initiale en nitroxyde est nulle ( $[X^\bullet]_0 = 0$ ) :

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{2}{2} k_p \left( \frac{K I_0}{3 k_t} \right)^{\frac{1}{3}} t^{\frac{2}{3}} \quad \text{Équation A.8}$$

Cette équation de loi de puissance a également été obtenue à partir d'une approche différente par Fischer (FIS97, FIS99).

- Lorsque la concentration initiale en nitroxyde est grande ( $[X^\bullet]_0 \gg (3k_t K^2 I_0^2 t)^{1/3}$ ) :

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \left( \frac{k_p K I_0}{[X^\bullet]_0} \right) t \quad \text{Équation A.9}$$

Dans ce cas limite (FUK00), la conversion logarithmique est une fonction de  $t$  comme dans le cas d'un système à l'état stationnaire. Finalement, lorsque  $[X^\bullet]_0 > 0$ , ce logarithme varie en fonction de  $t$  avec une puissance comprise entre 2/3 et 1 selon la valeur de  $[X^\bullet]_0$  et  $t$ .









## SYNTHESE ET UTILISATION DE COPOLYMERES TRIBLOCS ABA POUR L'ELABORATION DE MEMBRANES POREUSES A MORPHOLOGIES ET PERFORMANCES CONTROLEES

**Résumé :** De nouvelles membranes synthétiques poreuses à morphologies et performances contrôlées ont été développées grâce à l'utilisation de copolymères à blocs. De telles macromolécules peuvent s'auto-organiser en structures de géométries bien définies et sont par ailleurs capables d'agir sur la courbure des interfaces. De nouveaux copolymères triblocs ABA, possédant un bloc central en poly(oxyéthylène) et deux blocs terminaux en poly(styrène), ont été préparés en utilisant une stratégie de synthèse originale fondée sur la combinaison de réactions de modification chimique des bouts de chaîne et d'une méthode de polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes. Les diverses morphologies formées par auto-assemblage de ces copolymères à blocs dans des films fins ont par la suite été étudiées en fonction de leur structure et de plusieurs paramètres opératoires (vitesse d'évaporation, concentration, ...etc). A partir de ces résultats, de nouvelles membranes modèles possédant des pores cylindriques organisés de dimension nanométrique calibrée et contrôlée ont été élaborées. De plus, la synthèse d'autres copolymères triblocs amphiphiles a été développée en adoptant une démarche multi-étapes intégrant une polycondensation. Ces copolymères sont constitués en leur centre d'un bloc hydrophobe en poly(éther imide) aromatique et pour leurs extrémités de blocs hydrophiles en poly(oxyéthylène). Des membranes à propriétés d'usage définies ont ensuite été conçues en maîtrisant leurs mécanismes de structuration, soit au moyen des paramètres du procédé, soit en introduisant des copolymères triblocs dans la formulation. Ces derniers ont été utilisés comme additifs afin de mettre à profit leurs propriétés d'auto-organisation interfaciale dans une solution de poly(éther imide) où se produit une séparation de phase induite par un non-solvant. Finalement, les performances de l'ensemble des membranes obtenues dans ce travail ont permis de valider les deux approches envisagées.

**Mots clefs :** Membrane, copolymère à blocs, amphiphile, auto-organisation, inversion de phase, polymérisation radicalaire contrôlée, nitroxyde, polycondensation.

## SYNTHESIS AND USE OF ABA TRIBLOCK COPOLYMERS FOR MEMBRANE ELABORATION WITH CONTROLLED MORPHOLOGIES AND PERFORMANCES

**Abstract :** New porous synthetic membranes with controlled morphologies and performances were prepared by using block copolymers. Such macromolecules can self-organise into structures with well defined geometries and are also able to have an influence on the interface curvature. New ABA triblock copolymers, having a poly(ethylene oxide) center block and two poly(styrene) end blocks, were prepared using an original synthesis strategy consisting in the combination of chemical modification of end chains and in nitroxide controlled radical polymerization. Then, various morphologies formed by self-assembling of these block copolymers as thin films were studied as a function of their structure and operating parameters (evaporation rate, concentration ...etc). From these results, new model membranes having organised cylindrical pores with a calibrated and controlled nanometric size were prepared. Moreover, the synthesis of other amphiphilic triblock copolymers was developed using a multi-step approach integrating a polycondensation. These copolymers are made of a center aromatic poly(ether imide) hydrophobic block and two poly(ethylene oxide) hydrophilic end blocks. Then, membranes with well defined use properties were developed controlling their design mechanisms, either by mean of the process parameters, or by adding triblock copolymers in the formulation. Due to their interfacial self-organization properties, the latter were used as additives in a poly(ether imide) solution where a non-solvent induced phase separation takes place. Lastly, performances of all prepared membranes in this work have enabled to validate the two proposed approaches.

**Keywords :** Membrane, block copolymer, amphiphiles, self-organisation, phase inversion, controlled radical polymerization, nitroxide, polycondensation.