HAL
open science

Identification de paramètres microstructuraux en relation avec les propriétés fonctionnelles des polymères amorphes : de la spectrométrie mécanique dynamique à la spectroscopie d'annihilation des positons

Corine Bas

To cite this version:

Corine Bas. Identification de paramètres microstructuraux en relation avec les propriétés fonctionnelles des polymères amorphes : de la spectrométrie mécanique dynamique à la spectroscopie d'annihilation des positons. Matériaux. Université de Savoie, 2009. tel-00451958

HAL Id: tel-00451958

https://theses.hal.science/tel-00451958

Submitted on 1 Feb 2010

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.

Ecole Doctorale de l'Université de Savoie

Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches
Présenté par :

Corine BAS

Maître de conférences
Laboratoire Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques – UMR 5041

Identification de paramètres microstructuraux en relation avec les propriétés fonctionnelles des polymères amorphes : de la spectrométrie mécanique dynamique à la spectroscopie d'annihilation des positons

---

Soutenue le 8 décembre 2009

Jury :

N. D. Albérola	Professeur, Université de Savoie	
A. Deratani	Directeur de Recherches, Institut Européen des Membranes de Montpellier	Rapporteur
J.-L. Gardette	Professeur, Université de Clermont-Ferrand	Rapporteur
F. Maurer	Professeur, Université de Lund (Suède)	Rapporteur
J.-Y. Sanchez	Professeur, Institut National Polytechnique de Grenoble	Président

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier N.D. Albérola, qui m'a initiée au travail de recherches et m'a accordée toute sa confiance depuis fort longtemps, tant pour mon travail de chercheur que celui d'enseignante.

Je remercie également les membres du jury qui ont accepté de lire et de jurer ce document synthétisant une grande partie de mes travaux de recherches depuis l'obtention de mon doctorat.

Merci à toutes les personnes dont j'ai apprécié la collaboration, principalement :

- Nicole Albérola
- Daniel Sillou et Charles Dauwe
- Kathy Marestin et Régis Mercier
- Lionel Flandin

Merci à :

- tous les étudiants qui m'ont supportée au quotidien : principalement, Eliette, Benoît, Ilham, Julien, Anne-Sophie, Laetitia, Nicolas L. et Eddy qui me supporte encore ;
- mes coloc. de bureau, Antonio et Vincent, qui subissent mes tracas du jour et supportent mon rangement atypique ;
- l'équipe des « pilistes » : Lionel, Gilles, Eddy, Sylvain et Laurent ;
- l'équipe des positons : Daniel, Nicolas C., Nikolay.

Mentions spéciales pour ceux qui m'ont poussé à écrire ce document : Nicole, Daniel et Lionel. Tout arrive un jour !

Et enfin, je voudrais remercier sincèrement toute l'équipe de l'IUT de Chambéry, en particulier :

Patrice pour notre longue amitié ;

Les irréductibles du resto U pour nos délires ou nos discussions plus sérieuses ;

Les services généraux pour leur aide dans les méandres administratifs et les discussions sur la vie quotidienne ;

L'équipe du DUT SGM avec une mention pour Nadège qui me soulage de la partie gestion matérielle des TP, Jean-Louis et Jean-Claude pour leurs responsabilités administratives et notre travail commun au service des étudiants depuis déjà 15 ans.

Table des matières

Chapitre 1 : Curriculum Vitae et activités d'enseignement — 3

1.1 Curriculum Vitae — 3

1.2 Activités d'enseignement — 4
1.2.1 Détail des enseignements
1.2.2 Contribution à la mise en place de nouvelles formations

1.3 Responsabilités collectives et administratives — 6
1.3.1 Responsabilités collectives et administratives liées aux fonctions d'enseignant
1.3.2 Responsabilités collectives et administratives liées aux fonctions de chercheur
1.3.2.1 Au niveau du laboratoire :
1.3.2.2 Au niveau de l'Université

Chapitre 2 : Encadrement doctoral et rayonnement scientifique — 9

2.1 Encadrements de stages, de thèses et personnels techniques — 9
2.1.1 Encadrement de stagiaires « initiation à la recherche » de l'Université de Savoie
2.1.2 Encadrement de stagiaires de DEA ou MASTER Recherche
2.1.3 Encadrement de doctorants de l'Université de Savoie
2.1.4 Encadrement de personnels de recherche

2.2 Collaborations scientifiques — 12
2.2.1 Au niveau national
2.2.2 Au niveau international

2.3 Rayonnement scientifique — 13
2.3.1 Participation à des jurys de thèses
2.3.2 Activités de rapporteurs

2.4 Diffusion du travail de recherches — 14
2.4.1 Publications avec comité de lecture
2.4.2 Actes de congrès sans comité de lecture
2.4.3 Communications (limitées à celles pour lesquelles j'ai été oratrice)
2.4.3.1 Communications orales
2.4.3.2 Communications par affiches
2.4.3.3 Séminaires Invitées dans des laboratoires ou workshops

2.5 Recherches Finalisées — 19

Chapitre 3 : Mémoire de Recherches — 21

3.1 Propriétés mécaniques des polymères amorphes aromatiques – relation avec la mobilité moléculaire : — 21

3.2 Relaxation α associée à la transition vitreuse : — 25
3.2.1 Tg et Tα :
3.2.2 Influence de la structure chimique :

3.3 Relaxation sous-vitreuse β impliquant des mouvements non-coopératifs de la chaîne principale : — 28
3.3.1 Identification du caractère coopératif des mouvements moléculaires :
3.3.2 Influence de la structure chimique des polyimides et identification des mouvements moléculaires
3.3.3 Conséquences sur les propriétés des matériaux

3.4 Relaxation sous-vitreuse γ: 33
3.4.1 Origine de cette relaxation
3.4.2 Influence de la structure chimique
3.4.3 Paramètres microstructuraux et corrélation avec Tγ

3.5 Autres paramètres microstructuraux dans les polyimides – corrélation avec Tγ : 38
3.5.1 Rayon des volumes libres :
3.5.2 Indice de couleur

3.6 Microstructure et propriétés de perméation : 41
3.6.1 Etude préliminaire :
3.6.1.1 Corrélation entre les paramètres extraits
3.6.1.2 Analyse du plan d'expérience
3.6.2 Corrélation entre marqueurs microstructuraux et perméation

3.7 Conclusions et commentaires de ces résultats : 51

Chapitre 4 : Projet de Recherches 53

4.1 Etude de polymères amorphes par spectroscopie d'annihilation des positons à différentes températures 53
4.1.1 Pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse
4.1.1.1 Cas des polymères sensibles à l'irradiation par les positons
4.1.1.2 Cas des polymères non sensibles à l'irradiation par les positons
4.1.2 Pour des températures au voisinage de la température de transition vitreuse

4.2 Vieillissement des polymères amorphes : application aux membranes perfluorées sulfoniques utilisées dans les cœurs de piles à combustible 60

Références bibliographiques 63

Annexe A : Liste des abréviations des polyimides 69

Annexe B : Spectroscopie d'annihilation des positons 71
B.1 Principe de Spectroscopie d'annihilation des positons (PAS)
B.2 Les différentes techniques de PAS
B.2.1 La spectroscopie temporelle d'annihilation des positons (PALS)
B.1.1 La spectroscopie d'élargissement Doppler (DBS)
B.3 Influence de l'épaisseur

Annexe C : Exploitation du plan d'expérience – cas de l'indice de couleur 77

Annexe D : Copie de publications scientifiques non parues 79

Article 1 : "Microstructural parameters controlling gas permeability and permselectivity in polyimide membranes". soumis dans J. Memb. Sci. 81
Article 2 : "The Free Positron Lifetime in Amorphous Polymers at Low Temperature" Soumis dans Rad. Phys. Chem 93
Article 3 : "Changes in chemical structure and properties of perfluorosulfonated membrane induced by fuel cell", in press in J. Appl. Polym. Sci. 107

Chapitre 1 : Curriculum Vitae et activités d'enseignement

1.1 Curriculum Vitae

Corine BAS
40 ans, Célibataire, 2 enfants (4 ans)

Fonction Actuelle : Maître de Conférences (33e section) à l'Université de Savoie
- Enseignement : IUT de Chambéry
- Recherche : Laboratoire Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques (LMOPS) – UMR 5041
  Titulaire de la PEDR[i]

Parcours professionnel

2003 (6 mois) **Stage post-doctoral** – Ghent University (Belgique)
Nuclear Material Physics division of the Subatomic and Radiation Physics department
Formation en **techniques positoniques** au sein de l'équipe du Pr. C. Dauwe

1994-présent ATER puis **Maître de Conférences** en 33e section à l'Université de Savoie
Laboratoire Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques / IUT de Chambéry (DUT SGM)

1991-1994 **Monitrice** en Chimie à l'Université de Savoie

Diplômes

1994 **Doctorat** "Génie des Matériaux" de l'École doctorale Matériaux de Lyon - **Université de Savoie**

"Microstructure et propriétés thermomécaniques du Poly(aryl éther éther cétone) (PEEK) amorphe et semi-cristallin"

Jury : **N.D. Albérola** (Directeur de thèse), **F. Laupretre** (Rapporteur, ESPCI), **J. Rault** (Rapporteur, Université Paris-Sud), **P.F. Gobin** (Président, INSA Lyon), **R. Legras** (examinateur, Université Louvain-la-Neuve), **B. Sillion** (examinateur, LMOPS - CNRS)

1991 **DEA "Sciences des matériaux"** de Institut Polytechnique de **Toulouse** – Mention Bien

1991 **Ingénieur Chimiste** de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse[ii] – Mention Très Bien

1986 **Baccalaureat C**, Académie de Lyon

Formations continues

2004 **Formation Annuelle à la Neutronique –** Laboratoire Léon Brillouin (LLB) / CEA Palaiseau

2003 **Personne Compétente en Radioprotection (PCR)** « sources scellées » et « sources non scellées » - renouvellement en 2007

2002 **Stage (1 mois)** – LRP[iii] (Thiais) : étude de polymères aromatiques par **RMN du solide** sous la direction du Pr. F. Lauprêtre

[i] Prime d'Encadrement Doctoral et de Recherche

[ii] ENCST devenu ENSIACET (Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques)

[iii] Laboratoire de Recherches sur les Polymères devenu en 2007 l'équipe « Systèmes Polymères Complexe »s (SPC) de l'Institut de Chimie et Matériaux de Paris-Est (ICMPE).

1.2 Activités d'enseignement

En tant que Monitrice (1991-1994), ATER (1994-1995) et Maître de Conférences (depuis 1995), j'ai exercé mes activités pédagogiques au niveau des 1er, 2ème et 3ème cycles universitaires dans différentes filières de l'Université de Savoie :

1e cycle
- 1e année de **DEUG** A, B et SET (1991-1994)
- 2e année de Licence "sciences et techniques – Sciences de la matière" (LST-SM) (depuis 1998)
- 1e et 2e années du **DUT "Sciences et Génie des Matériaux**" (SGM) (depuis 1994)
- 1e année du **DUT « Génie du Conditionnement et de l'Emballage »** (GCE) depuis 2008

2e cycle
- Licence professionnelle Plasturgie (2002 - 2006)
- 1e année de **MST** "Matériaux Composites" (1992-1994)
- 1e année à Polytech'Savoie - **Filière d'ingénieur** "Matériaux Composites" (1994-1996)
- **Maîtrises** de Sciences Physiques et de Chimie depuis 1996-2007
- **Master** Chimie spécialité « Polymères pour Technologies Avancées » (PTA) et « Chimie, Environnement, Développement Durable » (CEDD) (2003-2005)

3e cycle
- Cours à l'École Doctorale (depuis 2000)

1.2.1 Détail des enseignements

J'ai résumé dans le tableau ci-après l'ensemble des matières enseignées. Sur les figures 1-3, sont illustrées la répartition et l'évolution de mes activités d'enseignements depuis ma titularisation. J'enseigne **majoritairement en premier cycle en DUT**. Mes activités d'enseignement sont partagées entre **la chimie, les matériaux et les plans d'expériences**.

Tableau 1 : Liste des matières enseignées depuis 1991

Matières*	Année	Niveau	C/TD/TP	Nombre de TP mis en place
Chimie générale	1991 – 2008	L	C/TD/TP	8
Chimie organique et macromoléculaire	1995 - 1996 2002 - 2006	L	C/TD	
Corrosion	1999 →	L	C/TD/TP	3
Thermodynamique et Physique des Matériaux Métalliques	1992 - 1996	L & M	C/TD/TP	
Moyens d'analyse des matériaux	1994 →	L	C/TD	
Physico-chimie des Polymères et Composites	1994 →	L & M	C/TD/TP	15
Formulation / dégradation des polymères	2003-2004 2008 →	L & D	Gestion des intervenants industriels	
Hygiène et Sécurité	2008 →	L	C/TD	
Plans d'expérience	1997 →	L & D	C/TD/TP	1
Travail de Recherche d'emploi	1998 - 2000	L & M	TD	

*** En gras sont indiquées les matières actuellement enseignées**

A ces activités d'enseignements classiques, s'ajoute l'encadrement de 2 projets étudiants dont au moins un par an est réalisé en partenariat avec des industriels dans le cadre du DUT *Science et Génie des Matériaux* et de la licence professionnelle de *Plasturgie*. Par ailleurs, j'encadre régulièrement des étudiants de master 1 dans le cadre de leur stage de fin d'année (10 semaines) dont la liste est détaillée dans le Chapitre II.

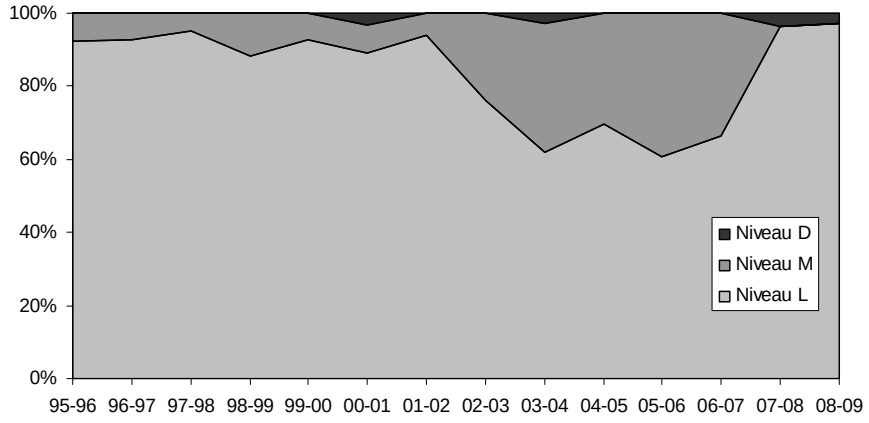


Figure 1 : Répartition des enseignements par cycle (% HETD)

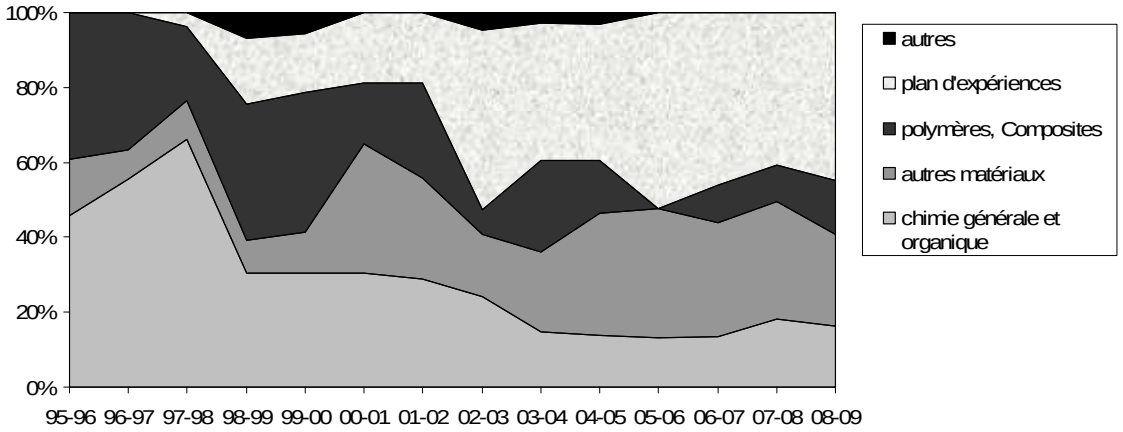


Figure 2 : Répartition des enseignements par discipline (% HETD)

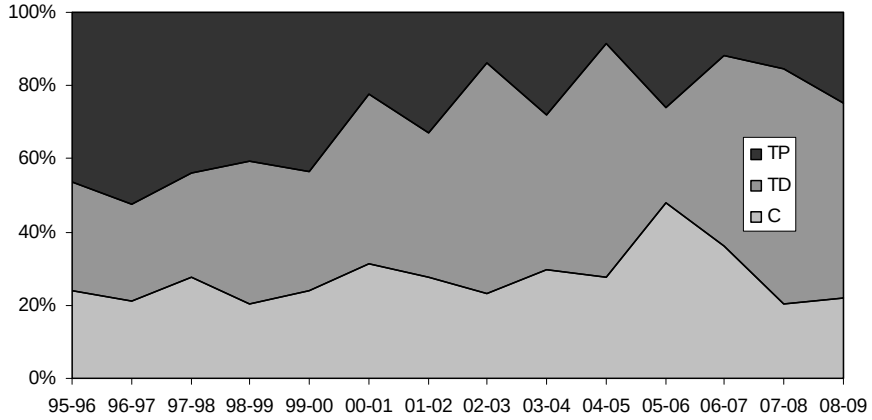


Figure 3 : Répartition par type d'enseignement (% Heures d'enseignement)

1.2.2 Contribution à la mise en place de nouvelles formations

J'ai été présente lors de la **création du DUT "Sciences et Génie des Matériaux" (1994)** et donc de l'IUT de Chambéry. Étant donné que cette formation ne bénéficiait ni de structure pré-existante, ni de programme national, j'ai été chargée de mettre en place et d'enseigner un grand nombre de matières (cours magistraux, travaux dirigés et travaux pratiques). Outre le démarchage pour l'acquisition des matériels nécessaires aux enseignements de TP chimie et de polymères, j'ai **mis en place plus de 25 séances de Travaux Pratiques**. En plus du DUT SGM, j'ai participé et participe à des enseignements de nouvelles filières de l'IUT de Chambéry (licence professionnelle de Plasturgie - 2002 et DUT GCE - 2007) ou de l'Université de Savoie (Ecole doctorale – 2000 et Master PTA – 2003).

Par ailleurs, je suis régulièrement sollicitée pour mettre en place de nouveaux enseignements dans le domaine de polymères/chimie. Quelques exemples :

- Licence LST-SM de l'Université de Savoie
  Mise en place et organisation de l'option « **initiation à la plasturgie** » de L2 (1998)
- Licence Professionnelle de Plasturgie de l'Université de Savoie
  Proposition du programme de « **chimie des polymères** » et du cours de « remise à niveau en chimie » (2002-2006)
- Master "Chimie" spécialité "Polymères pour Technologies Avancées" de l'Université de Savoie cohabilité avec l'Université Joseph Fourier (Grenoble) (2003-2005)
  - Au niveau M1 - Mise en place du module « physico-chimie des polymères » (C/TD/TP)
  - Au niveau M2 - Mise en place du module de **formulation**, réalisé uniquement par des intervenants industriels (*Multibase, Lafarge, Zolpan*)
- Application du nouveau programme national du DUT SGM
  Prise en charge du nouveau module « **Hygiène et Sécurité** » en 2008 et du module optionnel de **formulation** (intervention de *RTP company, Clariant…*)

1.3 Responsabilités collectives et administratives

1.3.1 Responsabilités collectives et administratives liées aux fonctions d'enseignant

Dès Avril 1994, j'ai **participé à la réflexion et la mise en place du futur département** DUT "Sciences et Génie des matériaux". Le programme de chimie que j'ai proposé a été adopté par la Commission Pédagogique Nationale à sa création. En 2000, j'ai également participé aux Journées Pédagogiques Nationales pour les DUT SGM proposant une refonte des programmes.

De juin 1994 à novembre 1994, j'ai pris en charge l'établissement et la gestion des emplois du temps de première année du DUT jusqu'à la nomination officielle du directeur des études. De septembre 1995 à Septembre 2005, j'ai pris en charge la **gestion des projets des étudiants** de 2ème année et les **relations industrielles** du département. Cette dernière fonction a consisté en la **recherche de stages** pour les étudiants de deuxième année, en l'organisation de visites d'entreprises et en la proposition d'intervenants du milieu industriel pour assurer certains enseignements. Enfin, j'ai cédé progressivement ces deux fonctions pour gérer le « service après-vente » du DUT SGM, à savoir le **suivi des diplômés** du DUT SGM et de la licence plasturgie (mise à jour régulière de leur situation professionnelle et **édition d'annuaires** en 2001, 2003 et 2007[i]) ainsi que l'aide à l'**insertion de nos techniciens** dans la vie active par diffusion des offres d'emploi, organisation de sessions de simulation d'entretien…

J'ai contribué au choix et à **l'installation du matériel** pour le fonctionnement des travaux pratiques de Chimie (installation des paillasses dans le nouveau bâtiment en 1996 et acquisition des équipements depuis un spectrophotomètre Infra-Rouge jusqu'à la couverture anti-feu…) et de polymères (DSC, gélomètre, angle de contact…). Je gère, par ailleurs, **l'intervention des enseignants-vacataires** au niveau des TD et des TP de chimie, surfaces et de polymères. J'assure également le tutorat pour le CIES[ii] de moniteurs en chimie intervenant au DUT SGM (E. Pinel, 1998-2001 ; F. Dubouloz-Monnet, 2001-2002 ; N. Laforest, 2005-2008 et A. Nourdine, 2007-2010)

---

[i] Cette dernière édition regroupe plus de 500 diplômés et a été réalisée en collaboration avec ma collègue N. Guiguet (ASI).

[ii] Centre d'Initiation à l'Enseignement Supérieur

Depuis octobre 1994, je suis également **membre du conseil de département** "Sciences et Génie des matériaux". Je suis également, depuis 1997, régulièrement sollicitée en tant que membre **:**

- des **commissions ad'hoc** et de la **commission de choix de l'IUT** pour le recrutement des enseignants du second degré (1997),
- **président du jury de Bac** « Matériaux Souples » en 2000 pour l'Académie de Grenoble,
- de la commission chargée du **recrutement du personnel technique** vacataire et du jury en charge du recrutement des Assistants Ingénieurs pour l'IUT (2003 et 2004),
- du **jury de Validation des Acquis de l'Expérience** pour la licence professionnelle Plasturgie (2008).

Depuis 2008, j'assure la fonction de **Personne Compétence en Radioprotection** pour le DUT SGM du fait de l'achat d'un appareil de diffraction des rayons X.

1.3.2 Responsabilités collectives et administratives liées aux fonctions de chercheur

1.3.2.1 Au niveau du laboratoire :

En qualité d'enseignant-chercheur, je suis **membre du conseil du laboratoire** depuis 1997.

En 1992, j'ai, de ma propre initiative et avec l'accord de mon responsable, mis en place et géré la bibliothèque du Laboratoire, devenue indispensable vu le nombre croissant d'étudiants de 3ème cycle et d'enseignants-chercheurs. De 1994 à 1996, j'ai participé à la gestion administrative du laboratoire (bon de commande, ordre de mission, devis...) en l'absence de secrétariat.

J'assure la **responsabilité de divers appareils** depuis mon intégration au laboratoire (1991). Dans ce cadre, j'assure **l'achat (procédure d'appels d'offre),** la formation des nouveaux étudiants (stagiaires, doctorants) ainsi que la **maintenance** de ces outils. A tire d'exemple, je peux citer quelques uns de ces appareils : Calorimètre différentiel à balayage, Spectromètres mécaniques, analyseur thermogravimétrique couplé à un spectromètre de masse, mesure d'angle de contact… Avec le temps, cette gestion évolue et est de plus en plus souvent réalisé par les personnels techniques payés sur contrat, mon rôle devenant plus un rôle de superviseur.

Depuis décembre 2003, j'assure la fonction de **Personne Compétence en Radioprotection** pour le LMOPS du fait de la mise en place du laboratoire de spectroscopie d'annihilation des positons dont j'ai la responsabilité. Cette **fonction officielle** consiste en :

- La rédaction du dossier de demande d'autorisation pour la détention et la manipulation de radioélément auprès de la ASN (Autorité de Sûreté Nucléaire),
- La liaison avec le service de médecine du travail et l'Ingénieur H&S de l'Université,
- L'installation des protections, des consignes de sécurité et La formation du personnel,
- La gestion des contrôles individuels et d'ambiance (mensuels, trimestriels ou annuels).

J'assure régulièrement la responsabilité de programmes de recherches en collaboration avec des industriels, dont la liste se trouve détaillée au paragraphe § 2.5.

Enfin, depuis début 2009, je suis membre et correspondant pour le LMOPS du **bureau du GFP[i] section Rhône-Alpes Auvergne.**

1.3.2.2 Au niveau de l'Université

J'ai participé à différentes fêtes de la science en tant qu'animatrice du stand « découverte des matériaux » (1994, 1998, 2003 et 2004).

Je suis, depuis 1998, **membre de la commission de spécialiste** (33e section) de l'Université de Savoie et de sa nouvelle version, comité de sélection et comité consultatif. De 2000 à 2004, j'ai occupé des **fonctions électives** dans le collège « enseignant de rang B » au niveau **au CEVU**[ii] de l'Université de Savoie et ai été **membre de la commission des moyens** de ce conseil.

[i] Groupement Français des Polyméristes
[ii] Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Chapitre 2 : Encadrement doctoral et rayonnement scientifique

2.1 Encadrements de stages, de thèses et personnels techniques

Dans le cadre de mes activités de recherche, j'ai participé à l'encadrement de stagiaires de Maîtrise (9) et de DEA ou Master (11) et de **doctorants** (9). Par ailleurs, j'encadre actuellement l'équivalent de plus de un temps plein de personnels techniques. Dans les paragraphes suivants, sont listées ces personnes ainsi que les sujets confiés.

2.1.1 Encadrement de stagiaires « initiation à la recherche » de l'Université de Savoie

J'ai encadré 9 étudiants de maîtrise ou master 1 de chimie et sciences physiques de l'Université de Savoie dans le cadre d'un stage de 6 à 10 semaines d'initiation à la recherche.

- Mai-Juin 1998 **Xavier ALMERAS**
  " Etude de la présence de complexes par transfert de charge dans les Polyimides"
- Mai-Juin 1999 **Sandra USONI & Catherine BONNEPART** Co-encadrement S. Neyertz
  " Etude de copolyimides – approches expérimentale et théorique"
- Mai-Juin 2000 **François MOSSET**
  " Etude de la cristallisation du PEEK induite par le phénol : comparaison avec le toluène et le chloroforme"
- Avril-juin 2004 **Carine BARBIER**
  " Caractérisation de systèmes hybrides Polyimides / silice"
- Avril-juin 2005 **Wael BALLOUT** Co-encadrement L. Flandin
  " Caractérisation électrochimique de membranes pour piles à combustibles "
- Avril-juin 2005 **Tarik HABET**
  " Caractérisation de films polyimides"
- Avril-juin 2008 **Charline RANNOU** Co-encadrement L. Flandin
  " Pollution contrôlée de membranes échangeuses d'ions"
- Avril-juin 2009 **Loubna EL HANNADI** Co-encadrement L. Flandin
  " Caractérisations de membranes échangeuse d'ions"

2.1.2 Encadrement de stagiaires de DEA ou MASTER Recherche

Les stagiaires, que j'ai encadrés depuis 1992, sont issus des DEA ou masters suivants : ([1]) DEA "Génie des Matériaux"de INSA de Lyon, ([2]) DEA "Matériaux Macromoléculaires et Composites" de l'Université de Cl. Bernard de Lyon, ([3]) Master "Polymères pour Technologies Avancées" de l'Université de Joseph Fourier de Grenoble et ([4]) Master Matériaux spécialité Polymère s de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg

- 1992-1993 **Pascal CAZENAVETTE** [1] Co-encadrement avec N.D. Alberola (90%)
  " Microstructure et comportement quasi-statique du PEEK"
- 1993-1994 **Stéphane DASSIN** [2] Co-encadrement avec N.D. Alberola (60%)
  " Microstructure et propriétés mécaniques du PEEK à différentes vitesses de déformation "
- 1994-1995 **Sandrine CABIOCH** [2] Co-encadrement avec T. Pascal (LMOPS) (50%)
  " Corrélation entre ténacité et spectre mécanique dynamique de films de polyimides"

- 1995-1996 **Richard MORLAT** [2] Co-encadrement avec N.D. Alberola (10%)
  " Influence de l'agent collant sur les propriétés mécaniques des composites PA66 / fibres de verres courtes "

- 1996-1997 **Mounthiene THASINTHAM**[2] Co-encadrement avec N.D. Alberola (10%)
  " Comportement mécanique de systèmes hétérophasés PA66 / Nanoparticules - Relation avec la microstructure et la morphologie"

- 1997-1998 **Amélie VIALLEFOND** [2] Co-encadrement avec R. Mercier (50%)
  " Influence des groupements nitriles sur la microstructure des polyimides aromatiques "

- 1998-1999 **Xavier ALMERAS** [2] Co-encadrement avec S. Neyertz (50%)
  " Microstructure des polyimides aromatiques substitués : approche expérimentale et modélisation moléculaire"

- 1999-2000 **Vincent FEUILLADE** [2] Co-encadrement avec S. Neyertz (50%)
  " Microstructure des copolyimides ODPA/BCDA-ODA : approche expérimentale et modélisation moléculaire "

- Février–Juin 2007 **Rong LIN** [3] Co-encadrement avec N. Laforest (50%) et L. Perrin (30%)
  " Synthesis and characterisation of polystyrenes "

- Avril–Dec. 2007 **Laetitia REYMOND** [4]
  " Etude du vieillissement des membranes utilisées dans les cœurs de piles à combustibles "

2.1.3 Encadrement de doctorants de l'Université de Savoie

- 1995-1998 **Cécile TAMAGNA** (financement MESR)
  " Synthèse et Caractérisations de polyimides linéaires à substrat bicyclo[2.2.2]-oct-7-ène"
  Encadrement à 10% avec P. Mison et T. Pascal (LMOPS)
  Thèse de l' Ecole doctorale de l'Université Claude Bernard - Lyon soutenue en **décembre 1998**
  Fonction actuelle : Ingénieur R&D – Sperian protection (30)

- 1996-1999 **Rachid KERBOUA**
  " Synthèse et caractérisation de polyimides à groupements pendants nitriles. Relations Structure/Propriétés "
  Encadrement à 10% avec R. Mercier (non participation au jury)
  Thèse de l' Ecole doctorale de l'Université Claude Bernard - Lyon soutenue en **18 juin 1999**
  Fonction actuelle : Enseignant Cegep Bois-de-boulogne – Montreal (Canada)

- 1998-2001 **Eliette PINEL** (financement MESR)
  " Relation entre architecture à différentes échelles de membranes copolyimides et propriétés physiques - Application à la séparation des gaz "
  Encadrement à 50% avec S. Neyertz et R. Mercier
  Thèse de l' Ecole doctorale de l'Université de Savoie spécialité "Matériaux Polymères et Composites" soutenue en 11 **décembre 2001**
  Fonction actuelle : Ingénieur R&D – Coatex (69)

- 2001-2005 **Benoît DIDIER** (financement MESR)

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

  Encadrement à 30% avec R. Mercier

  Thèse de l' Ecole doctorale de l'Université de Savoie spécialité "Matériaux Polymères et Composites", soutenue en 5 **juillet 2005**

  Fonction actuelle : Ingénieur de Recherche - Saint-Gobain Recherche (93)

- 2001-2005 **Ilham MOKHTARI** (financement LMOPS)

  " Synthèse et caractérisation de polyimides poreux à faible constante diélectrique "

  Encadrement à 20% avec K. Marestin et M. Bartholin

  Thèse de l' Ecole doctorale de l'Université de Savoie spécialité "Matériaux Polymères et Composites", soutenue en 2 **décembre 2005**

  Fonction actuelle : en congé maternité (Arabie Saoudite)

- 2002-2006 **Julien VIRET** (financement région Rhône-Alpes)

  "Mise en place de technique par mesure de temps de vie des positon et application à la caratérisation de matériaux "

  Encadrement à 50% avec D. Sillou (LAPP - Université de Savoie)

  Thèse de l'Ecole doctorale de l'Université de Savoie spécialité " Physique expérimentale et Instrumentation ", soutenue le 19 **Juin 2006**

  Fonction actuelle : Stagiaire post-doctoral à l'Université de Loughborough (UK)

- 2004-2008 **Anne-Sophie DANEROL** (financement région Rhône-Alpes)

  "Etude des mécanismes de vieillissement des assemblages membrane / électrodes utilisés comme cœurs de piles à combustible"

  Encadrement à 33% avec N.D. Albérola, L. Flandin

  Thèse de l' Ecole doctorale de l'Université de Savoie spécialité "Matériaux Polymères et Composites", soutenue le 2 **décembre 2008**

  Fonction actuelle : Ingénieur de Recherche - Laboratoires URGO (21)

- 2005-2008 **Nicolas LAFOREST** (financement MESR)

  "Interactions des positons avec les systèmes macromoléculaires"

  Encadrement à 40% avec N.D. Albérola (10%) et C. Dauwe - Université de Gand (50%)

  Thèse en cotutelle de l'Université de Gand et de l'Ecole doctorale de l'Université de Savoie spécialité "Matériaux Polymères et Composites", soutenue le 3 **décembre 2008**

- 2008-2011 **Eddy MOUKHEIBER** (financement ANR / APS[i])

  " Expertise de membranes perfluorées sulfoniques polluées ou dégradées "

  Encadrement à 50% avec Lionel Flandin

  Soutenance prévue en février 2011

[i] Assemblée des Pays de Savoie

2.1.4 Encadrement de personnels de recherche

- Depuis Janvier 2005 **Nicolas CHARVIN**, Ingénieur de Recherches en instrumentation

  N. Charvin gère, dans le cadre de mes activités de recherches, les aspects « instrumentation » (mise en place et maintenance » des spectromètres d'annihilation des positons (quotité 50%).

- En 2007 **Nadège GUIGUET**, Assistant Ingénieur chimiste

  N. Guiguet a mené, sous ma direction et celle de ma collègue Lara Perrin, des synthèses de polystyrène à bouts de chaîne et à masse contrôlée (quotité 20%).

- Depuis Février 2007 **Gilles DE MOOR**, Ingénieur d'études matériaux

  G. De Moor travaille dans le domaine de la compréhension des mécanismes de vieillissement des Assemblages Membrane - Electrodes (AME) lors du fonctionnement des piles à combustibles. Il gère, sous ma responsabilité et celle de L. Flandin, les caractérisations mécaniques et électriques des AME et les présentations auprès des partenaires extérieurs.

- Depuis Septembre 2007 un Ingénieur d'études matériaux

  Ce poste de contractuel a été occupé successivement par **Freddy LESAGE**[i] (Sept 07 – Juin 08), **Sylvain CARRIER**[ii] (Sept 08 – Sept 09) et **Laurent LECLERC** (Juil 09 ->). Il mène, sous ma responsabilité et celle de L. Flandin, les caractérisations physico-chimiques des AME (traction, MEB, DMA, ATG/MS…) dans le cadre des différents projets dans le domaine du vieillissement des AME.

2.2 Collaborations scientifiques

Dans le cadre de mes activités de recherche, j'ai eu l'occasion de collaborer avec différents laboratoires universitaires au niveau national ou international.

2.2.1 Au niveau national

- En 1994, collaboration avec **Thierry Pascal de l'UMR 102 CNRS-IFP/CEMOTA** portant sur **« *caractérisation mécanique de films de polyimides* »**

Ce travail a été le premier rapprochement entre les deux entités LMPC et LMOPS qui constituent désormais l'UMR5041. Il a été présenté dans le cadre du DEA de S. Cabioch (1995) et dans la thèse de C. Tamagna (1998) puis a été concrétisé par trois publications [P8, P16, A3].

- De 1998 à 2001, collaboration avec **André Deratani et José Sanchez-Marcano** de l'Institut Européen des Membranes (**IEM**) de Montpellier suite à une rencontre au STEPI en 1996.

«Evaluation des propriétés de perméation gazeuse – Rôle de la structure chimique»

Cette collaboration s'est inscrite dans le cadre du DEA de A. Viallefond (1998) et des doctorats de R. Kerboua (1999) et d'E. Pinel (2001) et a donné lieu à trois publications [P18, P20, A5]

- De 1999 à 2001, collaboration avec **M.F. Barthe** du Centre d'études et de recherches par irradiation d'Orléans (**CERI**) dans le cadre de la thèse d'E. Pinel (2001).

«Caractérisation de films de polyimides par faisceau de positons couplé à un spectromètre d'élargissement Doppler

Trois publications ont conclu cette collaboration [P17, P19, A6].

---

[i] Technicien essai (CDI) dans la société SILEC Cable (77)

[ii] Assistant-Ingénieur au DUT GCE – IUT de Chambéry

2.2.2 Au niveau international

Depuis 2002, des collaborations internationales sur différentes activités de recherches autour de « **Spectroscopie d'annihilation des Positons dans les matériaux peu denses »** ont été nouées. Trois axes sont menés de front :

1. « *Développement d'un nouvel outil d'analyse des matériaux basé sur l'annihilation des positrons – applications aux matériaux peu denses* »
2. « *Accélérateur de positons lents pulsé pour la physique fondamentale et la physique appliquée* »
3. « *Interactions positons / systèmes macromoléculaires* »

Les supports financiers à ces collaborations sont : Région Rhône-alpes (Programme Avenir), CEA-LETI, Egide ECO-NET, Egide Germaine de Staël, Egide Tournesol, Ministère de la recherche, Université de Savoie. Plusieurs partenaires ont été impliqués :

- Centre d'études et de recherches par irradiation (CERI - **Orléans**) – J. Briaud (2002-2005),
- laboratoire de physique des particules (LAPP - **Annecy-le-vieux**) – D. Sillou,
- Institut de recherche nucléaire et énergie nucléaire (Sofia - **Bulgarie**) – N. Djourelov (depuis 2006),
- département de physiques subatomique et des radiations (Gand–**Belgique**)– C. Dauwe (2003-2009),
- ETH (Zurich – **Suisse**) – A. Rubbia (2002-2006),
- Institut de recherches nucléaires (Moscou – **Russie**) – S. Gninenko,
- Institut de problèmes nucléaires (Minsk – **Biélorussie**) - G. Drobychev (depuis 2004).

Les fruits de ces collaborations orchestrées par **Daniel Sillou**, pour la partie « instrumentation et physique fondamentale » et par **N. Djourelov et moi-même**, pour la partie « matériaux » sont :

- 9 publications [P19, P21, P22, P23, A7, A8, P25, P27, P30],
- deux thèses: J. Viret (2006) (LAPP, LMOPS) et N. Laforest (2008) en cotutelle avec l'Université de Gand,
- un laboratoire de Spectroscopie d'annihilation des Positons pour les matériaux peu denses équipée de deux spectromètres de temps de vies couplés à deux spectromètres d'élargissement Doppler, l'un réservé aux mesures à basses températures (40K – 300K) et le second pour des températures supérieures à la température ambiante (300K - 400K).

2.3 Rayonnement scientifique

2.3.1 Participation à des jurys de thèses

En tant qu'encadrante de thèse, j'ai participé au jury de thèse de :

Cécile TAMAGNA (Décembre 1998), Eliette PINEL (Décembre 2001), Benoît DIDIER (Juillet 2005), Ilham MOKHTARI (Décembre 2005), Julien VIRET (Juin 2006), Anne-Sophie DANEROL (Décembre 2008), Nicolas LAFOREST (Décembre 2008)

Par ailleurs, du fait de mes activités dans le domaine de la spectroscopie d'annihilation des positons, j'ai été invitée à participer à **deux jurys de thèses en tant qu'examinateur** :

- **Thomas ANTHONIOZ** - Directeur de thèse : D. SILLOU

  "Développement d'un faisceau de positons lents pour des mesures de physique de l'ortho-positronium et de spectroscopie de temps de vie"

  Thèse de l'Ecole doctorale de Physique et d'astrophysique de Lyon (Physique des particules) – Université Cl. Bernard Lyon I soutenue à Annecy-le-Vieux le 15 **décembre 2007**

- **Abdelhadi ZAYDOURI** - Directeur de thèse : H. BOULAHDOUR, M. GRIVET

  " Etude d'un polyéthylène haute Densité : apport de la spectroscopie d'annihilation de positron"

  Thèse de l'Ecole Doctorale Louis Pasteur (Chimie) - Université de Franche-Comté, soutenue à Besançon le 2 **juillet 2009**

2.3.2 Activités de rapporteurs

Enfin, depuis 2003, je suis régulièrement sollicitée pour être **rapporteur** de papiers soumis dans les revues internationales suivantes : Polymer, Journal of Applied Polymer Science, Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics, Fuel Cells, Radiation Physics and Chemistry, Journal of Membrane Science.

2.4 Diffusion du travail de recherches

2.4.1 Publications avec comité de lecture

P1 N.D. Albérola, **C. Bas**, P. Mélé, *"Composites particulaires : Modélisation du comportement viscoélastique, assortie du concept de percolation"* ***C. R. Acad. Sci. Paris,*** **série II** t. 319 (1994) 1129-1134.

P2 **C. Bas**, P. Battesti, N. Albérola, *"Crystallization and melting behaviors of Poly(aryl ether ether ketone): On the origin of the double melting peak"* **J. Appl. Polym. Sci.** 53 (1994) 1745-1757.

P3 **C. Bas**, A.-C. Grillet, F. Thimon, N.D. Albérola, *"Crystallization kinetics of Poly(aryl ether ether ketone) : Time - Temperature - Transformation and Transformation - Continuous - Cooling diagrams"* **Eur. Polym. J.** 31 (1995) 911-921.

P4 **C. Bas**, N.D. Albérola, *"Dynamic mechanical behavior of Poly(aryl ether ether ketone) in the -150°C to +100°C temperature range - Influence of sorbed solvents"* **Polym. Eng. Sci.** 36 (1996) 244-253.

P5 N.D. Albérola, P. Mélé, **C. Bas**, *"Tensile mechanical properties of PEEK over a wide range of strain rates"* **J. Appl. Polym. Sci.** 56 (1997) 1053-1059.

P6 **C. Bas**, N.D. Albérola, *"Beta relaxations in semi-crystalline PEEK films : Mechanical coupling and interactions between phases"* **Polym. J.** 29 (1997) 423-428.

P7 **C. Bas**, M. Fugier, N.D. Albérola, *"Reinforcement effect and molecular semicrystalline PEEK films: Mechanical and Physical modelings"* **J. Appl. Polym. Sci.** 56 (1997) 1041-1052.

P8 **C. Bas**, N.D. Albérola, C. Tamagna, T. Pascal, *"Effects of dianhydride monomer structure on the gamma mechanical relaxation of polyimides"* **C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIb** t. 327 (1999) 1095-1100.

P9 J. Vendramini, **C. Bas**, G. Merle, P. Boissonnat, N.D. Albérola, *"Commingled Poly(Butylene Terephtalate) / Unidirectional glass fiber composites : Influence of the process conditions on the microstructure of Poly(Butylene Terephtalate)"* **Polym. Composites** 21 (2000) 724-733.

P10 N.D. Albérola, K. Benzarti, **C. Bas**, Y. Bomal, *"Interface Effects in Elastomers reinforced by modified Precipitated Silica"* **Polym. Composites** 22 (2001) 312-325.

P11 **C. Bas**, *"Contribution of the dynamic mechanical spectroscopy for studying the microstructure of polyimides"* **Macromol. Symp.** 184 (2002) 193-201.

P12 F. Dubouloz-Monnet, **Bas, C**., Albérola, N.D., *"Crystallization behaviour of PP in a new generation of composite material."* **J. Macromol. Phys. Part B: Phys.** 41 (2002) 671-684.

P13 S. Neyertz, D. Brown, A. Douanne, **C. Bas**, N.D. Albérola, *"The molecular structure and dynamics of short oligomers of PMDA-ODA and BCDA-ODA in the absence and presence of water"* **J. Phys. Chem. B** 106 (2002) 4617-4631.

P14 E. Pinel, **C. Bas**, S. Neyertz, N.D. Albérola, R. Petiaud, R. Mercier, *"Copolyimides with trifluoromethyl or methoxy substituents. NMR characterization"* **Polymer** 43 (2002) 1983-1992.

P15 E. Pinel, D. Brown, **C. Bas**, R. Mercier, Albérola N.D., Neyertz S., *"The chemical influence of the dianhydride and the diamine structure on a series of copolyimides studied by molecular dynamics simulations"* **Macromolecules** 35 (2002) 10198-10209.

P16 **C. Bas,** C. Tamagna, T. Pascal, N.D. Albérola, *"On the dynamic mechanical behaviour of polyimides based on aromatic and alicyclic dianhydrides"* **Polym. Eng. Sci.** 43 (2003) 344-355.

P17 E. Pinel, M.-F. Barthe, J. De Baerdemaeker, R. Mercier, S. Neyertz, N.D. Albérola, **C. Bas**, *"Copolyimides containing alicyclic and fluorinated groups. Characterization of the film microstructure"* **J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.** 41 (2003) 2998-3010.

P18 E. Pinel, R. Mercier, J.G. Sanchez-Marcano, S. Neyertz, N.D. Albérola, **C. Bas**, *"The influence of the cast-solvent on the microstructure and on the permeation properties of dense copolyimide membranes"* **C. R. Acad. Sci.** 6 (2003) 493-499.

P19 **C. Bas**, N.D. Albérola, M.-F. Barthe, J. De Baerdemaerker, C. Dauwe, *"Positron interaction in polymers"* **Internat. J. Modern Phys. A** 19 (2004) 3951-3959.

P20 **C. Bas**, R. Mercier, J. Sanchez-Marcano, S. Neyertz, N.D. Albérola, E. Pinel, *"Copolyimides containing alicyclic and fluorinated groups. Solubility and gas separation properties"* **J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.** 43 (2005) 2413-2426.

P21 N. Alberola, T. Anthonioz, A. Badertscher, **C. Bas**, A.S. Belov, P. Crivelli, S.N. Gninenko, N.A. Golubev, M.M. Kirsanov, A. Rubbia, D. Sillou, *"Development of a high-efficiency pulsed slow positron beam for measurements with orthopositronium in vacuum"* **Nucl. Instr. Meth. A** 560 (2006) 224-232.

P22 C. Dauwe, **C. Bas**, C.A. Palacio, *"Formation of positronium: Multi-exponentials versus blob model"* **Rad. Phys. Chem.** 76 (2007) 280-284.

P23 N. Djourelov, N. Charvin, **C. Bas**, J. Viret, V. Samoylenko, D. Sillou, *"Symmetric analog positron lifetime spectrometer utilizing charge-to-digital converters"* **Nucl. Instr. Meth. B** 264 (2007) 165-170.

P24 B. Didier, R. Mercier, N.D. Alberola, **C. Bas**, *"Preparation of polyimide/silica hybrid material by sol-gel process under basic catalysis: Comparison with acid conditions"* **J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.** 46 (2008) 1891-1902.

P25 N. Djourelov, G. Drobychev, C. Palacio, J. De Baerdemaeker, N. Charvin, **C. Bas**, S. Gninenko, D. Sillou, *"Study of anodic alumina by positron annihilation"* **J. Phys. Condens. Matter** 20 (2008) 095206.

P26 I. Mokhtari, **C. Bas**, C. Marestin, F. Schiets, M. Bartholin, *"Synthesis and characterization of crosslinkable polyimides"* **Eur. Polym. J.** 44 (2008) 832-841.

P27 N. Laforest, J. De Baerdemaeker, **C. Bas**, C. Dauwe, *"Seeking the good fitting procedure of PALS polymer spectra"* **Mat. Sci. Forum** 607 (2009) 64-66.

P28 **C. Bas**, L. Reymond, A.-S. Danérol, N.D. Albérola, E. Rossinot, L. Flandin, *"Key Counter ion parameters governing polluted Nafion membrane properties "* **J. Polym. Sci. Polym. Phys.** 47 (2009) 1381-1392.

P29 L. Flandin, A.S. Danerol, **C. Bas**, E. Claude, G. De-Moor, N. Alberola, *"Characterization of the Degradation in Membrane Electrode Assemblies Through Passive Electrical Measurements"* **J. Electrochem. Soc.** 156 (2009) B1117-B1123.

P30 N. Laforest, **C. Bas**, J. De Baerdemaeker, C. Dauwe, *"Modelling the time and temperature dependence of the oPs formation probability in polystyrene and its derivatives"* **J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.** 47 (2009) 2063-2073.

P31 **C. Bas**, L. Flandin, A.-S. Danérol, E. Claude, E. Rossinot, N.D. Albérola, *"Changes in chemical structure and properties of perfluorosulfonated membrane induced by fuel cell operation"* **J. Appl. Polym. Sci.** in press (2009)

2.4.2 Actes de congrès sans comité de lecture

A1 C. Bas, S. Verot, Y. Bourgeois, P. Battesti, N.D. Albérola, *"Subglass relaxations in Poly(aryl ether ether ketone) (PEEK) "* in: **3rd European Technical Symposium on Polyimides and high performance polymers**, M.J.M. Abadie, B. Sillion, (Eds), Agenda Communications, Montpellier, **1996**, pp. 62-70.

A2 C. Bas, N.D. Albérola, *"Elastic and yielding behaviours of PEEK films - Influence of strain rate"* in: **4th European Technical Symposium on Polyimides and high performance polymers**, M.J.M. Abadie, B.Sillion, (Eds), Agenda Communications, Montpellier, **1996**, pp. 231-236.

A3 C. Bas, S. Neyertz, C. Tamagna, T. Pascal, N.D. Albérola, *"The gamma relaxation in polyimides : a microstructural probe ? "* in: **Polyimides and high performance polymers**, M.J.M. Abadie, B. Sillion, (Eds), LEMP/MAO, **2001**, pp. 119-125.

A4 S. Neyertz, A. Douanne, C. Bas, N.D. Alberola, *"Comparative MD Simulations of PMDA-ODA and BCDA-ODA Polyimides"* in: **Polyimides and high performance polymers**, M.J.M. Abadie, B. Sillion (Eds), LEMP/MAO, **2001**, pp. 133-140.

A5 E. Pinel, D. Brown, C. Bas, R. Mercier, J. Sanchez, S. Neyertz, *"Structure and Dynamics of a series of copolyimides studied by molecular dynamics simulations - Application to gas permeation"* in **6th European technical symposium on Polyimides and high-temperature polymers (STEPI 6)**, M.J.M. Abadie, B. Sillion (Ed), LEMP/MAO, Montpellier, France, **2006**, pp. 107-116.

A6 C. Bas, M.-F. Barthe, P. Desgardin, E. Pinel, S. Neyertz, R. Mercier, N.D. Alberola, *"Polyimide films characterized by positron annihilation Doppler broadening using a variable-energy positron beam"* in **6th European technical symposium on Polyimides and high-temperature polymers (STEPI 6)**, M.J.M. Abadie, B. Sillion (Ed), LEMP/MAO, Montpellier, France, **2006**, pp. 276-285.

A7 N. Djourelov, C. Dauwe, C.A. Palacio, N. Laforest, **C. Bas**, *"On the consistency between positron annihilation lifetime and Doppler broadening results in polypropylene"* **Phys. Status Solidi (c)** 4 (2007) 3710-3713.

A8 N. Djourelov, C. Dauwe, C.A. Palacio, N. Laforest, **C. Bas**, *"Positron states in polypropylene and polystyrene at low temperature"* **Phys. Status Solidi (c)** 4 (2007) 3743-3746.

2.4.3 Communications (**liste limitée à celles pour lesquelles j'ai été oratrice**)

2.4.3.1 Communications orales

C1 **C. Bas**, A.C. Grillet, N.D. Alberola, *"Diagramme T.T.T et T.R.C. du Poly(aryl ether ether ketone) (PEEK)"* in **Congrès GFP**, Lyon, 23-25 novembre 1992

C2 **C. Bas,** S. Verot, Y. Bourgeois, P. Battesti, N.D. Albérola, *"Subglass relaxations in Poly(aryl ether ether ketone) (PEEK)"* in **3rd European Technical Symposium on Polyimides and high performance polymers**, Montpellier, 1-3 Juin 1993

C3 **C. Bas,** S. Neyertz, C. Tamagna, T. Pascal, N.D. Albérola, *"The gamma relaxation in polyimides : a microstructural probe ?"* in **5th European technical symposium on Polyimides and high-temperature polymers (STEPI 5)**, Montpellier, Mai 1999

C4 **C. Bas,** *"Contribution of the dynamic mechanical spectroscopy for studying the microstructure of polyimides"* in **14th European Symposium on Polymer Spectroscopy**, Dresden (ALLEMAGNE), September 2-5, 2001

C5 **C. Bas,** M.-F. Barthe, P. Desgardin, E. Pinel, S. Neyertz, R. Mercier, N.D. Alberola, *"Polyimide films characterized by positron annihilation Doppler broadening using a variable-energy positron beam"* in **6th European technical symposium on Polyimides and high-temperature polymers (STEPI 6)**, Montpellier, France, 13-15 May 2002

C6 **C. Bas,** M.-F. Barthe, P. Desgardin, E. Pinel, S. Neyertz, J.G. Sanchez-Marcano, R. Mercier, N.D. Alberola, *"Spectroscopie d'annihilation des positons : Principes et applications à la caractérisation de membranes denses"* in **Journée Thématique de la Fédération des polyméristes lyonnais " Caractérisation structurale des polymères à différentes niveaux d'echelle"**, Lyon, 28 Novembre 2002

C7 **C. Bas**, N.D. Albérola, J. De Baerdemaerker, C. Dauwe, *"Positron annihilation in polyimide films"* in **8th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry**, Coimbra (PORTUGAL), 4-9 September 2005

C8 **C. Bas**, R. Mercier, J. Sanchez-Marcano, J. De Baerdemaerker, N.D. Albérola, C. Dauwe, *"Study of polyimide membranes for gas separation via positron annihilation and dynamic mechanical spectroscopies"* in **European polymer Congress**, Moscow (RUSSIE), June 2005

C9 **C. Bas**, *"Correlation and prediction of gas permeability in polyimide membranes based on positron annihilation spectroscopy and UV-Visible spectrophotometry"* in **8th International symposium on Polyimides and high performance functional polymers (STEPI 8),** Montpellier (France), 9-11 juin 2008

C10 **C. Bas**, L. Reymond, A.-S. Danérol, N.D. Albérola, E. Rossinot, L. Flandin, *"Modification of perfluorinated proton exchange membrane properties by cationic pollution"* in **Scientific Advances in Fuel Cell Systems**, Copenhague (DANEMARK), 8 – 9 October 2008

2.4.3.2 Communications par affiches

CA1 **C. Bas**, P. Battesti, N.D. Alberola, *"On the origin of the b-solvent mechanical relaxation in PEEK"* in **5th European Polymer federation Symposium on Polymeric Materials (EPF 94)**, Basel (SUISSE), 9-12 Octobre 1994

CA2 **C. Bas**, N.D. Alberola, *"Influence of crystalline phase on the beta transitions of PEEK films - mechanical modeling of the reinforcement effect"* in **6th European Polymer federation Symposium on Polymeric Materials (EPF 96)**, Aghia Pelaghia (GRECE), 8-11 Octobre 1996

CA3 **C. Bas**, T. Pascal, N.D. Albérola, *"Correlation between toughness and mechanical relaxation on polyimide films"* in **4rd European technical symposium on Polyimides and high-temperature polymers (STEPI 4)**, Montpellier, 13-15 Mai 1996

CA4 **C. Bas**, S. Cabioch, N.D. Albérola, C. Tamagna, T. Pascal, *"Relaxation behaviour of polyimides films with aromatic rings"* in **Congrès du GFP**, Louvain-la-Neuve (Belgique), Novembre 1997

CA5 R. Kerboua, X. Almeras, A. Viallefond, S. Neyertz, R. Mercier, **C. Bas**, *"Effects of nitrile substituents on aromatic polyimide structures"* in **5th European technical symposium on Polyimides and high-temperature polymers (STEPI 5)**, Montpellier, Mai 1999

CA6 **C. Bas**, E. Pinel, R. Mercier, N.D. Albérola, J. Sanchez-Marcano, J. De Baerdemaerker, C. Dauwe, *"Characterization of polyimide membranes by positron annihilation spectroscopies"* in **40th International Symposium on Macromolecules**, Paris, 4-9 Juillet 2004

CA7 K. Cosaert, F. Du Prez, N. Balcaen, J. De Baerdemaeker, C. Dauwe, D. Cangialosi, M. Wübbenhorst, **C. Bas**, *"Correlations between macroscopic and nanoscopic characteristics of polymer networks"* in **40th International Symposium on Macromolecules**, Paris, 4-9 Juillet 2004

CA7 I. Mokhtari, **C. Bas**, C. Marestin, M. Bartholin, *"Synthesis and Characterization of porous polyimides with low dielectric constant"* in **European polymer Congress**, Moscow (RUSSIE), 27 juin – 1 juil. 2005

CA8 B. Didier, **C. Bas**, R. Mercier, *"Synthesis and morphology characterization of Polyimide/Silica hybrid material"* in **European Polymer Congress**, Moscow (RUSSIE), 27 juin – 1 juillet 2005

CA9 **C. Bas**, N.D. Albérola, D. Sillou, J. De Baerdemaerker, C. Dauwe, C. Wyon, V. Jousseaume, *"Porous SiOCH low-k films characterized by depth profiled Doppler Broadening"* in **8th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry**, Coimbra (PORTUGAL), 4-9 Septembre 2005

CA10 **C. Bas**, *"Influence of processing parameters on gas separation properties of polyimides"* in **8th International symposium on Polyimides and high performance functional polymers (STEPI 8),** Montpellier , 9-11 juin 2008

CA11 **C. Bas**, G. De Moor, A.-S. Danérol, F. Lesage, L. Flandin, N.D. Albérola, E. Claude, M. Paris, E. Rossinot, "Ageing of MEA in stationary PEMFC operation: definition and validation of structural markers" in **Scientific Advances in Fuel Cell Systems**, Copenhague (DANEMARK), 8– 9 Octobre 2008

2.4.3.3 Séminaires invitées dans des laboratoires ou workshops

S1 **C. Bas,** S. Neyertz *(invitation de R. Mercier)*
"*L'eau dans les Polyimides - Apport de la Modélisation Moléculaire*"
In **Journées Matériaux Polymères Aromatiques et Hétérocycliques**,Paris, 15 Novembre 2000

S2 **C. Bas**, E. Pinel, P. Desgardin, S. Neyertz, R. Mercier, N.D. Albérola, M.F. Barthe, *(invitation de D. Sillou)*
"Polymer films characterized by Positron Annihilation Spectroscopy "
in **Laboratoire de physique des Particules**, Annecy-le-vieux, 11 Octobre 2002

S3 **C. Bas**, *(invitation de F. Laupretre)"*
"Mobilité Moléculaire dans les polyimides
in **Laboratoire de Recherche sur les Polymères**, Thiais, 03 avril 2002

S4 **C. Bas**, *(invitation de C. Dauwe*
"Molecular mobility and microstructure in thermostable polymers"
in **Nuclear Material Physics** (NUMAT), division of the Subatomic and Radiation Physics department, Ghent University , Ghent, Belgique, 24 Avril 2003

S5 **C. Bas**, N.D. Albérola, M.-F. Barthe, J. De Baerdemaerker, C. Dauwe, *(invitation de S. Gninenko)*
"Positron interaction in polymers"
in **Workshop on positronium physics**, Zurich, 30-31 Mai 2003

S6 **C. Bas**, D. Sillou, *(invitation de V. Comparat)*
"Le projet PALS ou la recherche de l'Univers Miroir "
in **Séminaire du laboratoire de Physique subatomique et de cosmologie (LPSC)**, Grenoble, 11 décembre 2003

S7 **C. Bas**, N. Laforest, N. Charvin, *(invitation de D. Sillou)*
"Polymer investigations by Positron Annihilation Spectrometry in LMOPS "
in **Positron, Positronium and Nanoporous Materials Applications**, Annecy-le-Vieux, 20-21 novembre 2007

S8 **C. Bas**, *(invitation L. Maniguet[i])*
"Focus sur la Spectroscopie d'annihilation des positons
in **Séminaire Multi'D - rencontre régionale sur le thème de la caractérisation microstructurale**, Autrans, 22-23 mai 2008

S9 **C. Bas**, *(invitation de N. Djourelov)*
"Correlation between macroscopic properties and positron annihilation spectroscopy"
in **Workshop on standard and exotic applications of positron annihilation spectroscopy** Sofia, Bulgarie, 21 octobre 2008

2.5 Recherches Finalisées

Les projets de recherche dont j'ai assumé la responsabilité ou coresponsabilité réalisés en collaboration avec des centres de recherche industriels sont rapportés ci-dessous et classés selon les sujets :

- **Composites à matrice semi-cristalline**
  - « Analyse de l'influence de l'agent collant sur les propriétés mécaniques de composites PA66 / fibres de verre courtes » *en collaboration avec **VETROTEX INTERNATIONAL**, Chambéry (Sept.1995 – Sept.1996)*

  - « Comportement mécanique de systèmes hétérophasés PA66 / Nanoparticules - Relation avec la microstructure et la morphologie » *en collaboration avec **RHONE-POULENC, CRIT** - Saint Fons (Sept.1996 – Sept.1997) Coresponsabilité avec ND. Albérola*

- **Matériaux nanoporeux**
  - « Développement d'un nouvel outil d'analyse des matériaux basés sur l'annihilation des positons – applications aux matériaux low-K» *en collaboration avec **CEA** – Grenoble – prog. Avenir de la région Rhône- Alpes (2002-2005)*

- **Matériaux multicouches à base polyélectrolytes-** Coresponsabilité avec ND. Albérola et L. Flandin
  - « Mécanismes de vieillissement des Assemblages Membrane - Electrode (AME) utilisés comme cœur de pile à combustible » *en collaboration avec **AXANE**, Sassenage – programme de la région Rhône-Alpes (2004-2007)*

  - « Validation des protocoles d'évaluation des AME et fiabilisation de la technologie EVOPAC par un traitement statistique des résultats d'une campagne d'expérimentation avec mise en situation opérationnelle réelle » *en partenariat avec **AXANE, 3M France, Bouygues Telecom, A2E Technologies Enertronic, Armines CEP** - ANR PAN-H[ii] BALISES (2005-2008)*

  - «MEA Degradation Mechanisms in PEMFC systems for stationary backup applications: control, understanding and improvements» *en partenariat avec **AXANE, Air Liquide (CRCD), SOLVICORE GMBH & CO. KG (Allemagne)** et LEPMI[iii] - ANR Franco-Allemand MDM (2008-2011)*

  - « Hydrogène Horizon Énergie» - lot 3.1 Assemblage Membrane Electrode en partenariat avec **Air Liquide** (Chef de File) – *OSEO/ANVAR H_2E* en partenariat avec *AXANE, LEPMi ,LEMTA[iv]*...(2009-2014)

[i] Membre du Cluster "Matériaux et Conception pour un Développement durable" (Macodev) de la région Rhone-Alpes
[ii] Plan d'Action National sur l'Hydrogène
[iii] Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces
[iv] Lab. d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA)

Chapitre 3 : Mémoire de Recherches

Pour faciliter la lecture de ce chapitre qui mentionne très souvent des acronymes de polyimides, j'ai indiqué les formules chimiques relatives à ces sigles en note de bas de page. L'ensemble de ces sigles et leurs dénominations (en anglais) a été regroupé en Annexe A. Par ailleurs, j'ai joint, en Annexe D, mes publications non encore parues.

Depuis mon arrivée en 1994 au Laboratoire Matériaux Polymères et Composites - EA1959 de l'Université de Savoie (devenu UMR CNRS 5041 en association avec le LMOPS-UPR9031 en 1999), mes travaux de recherche s'inscrivent selon quatre axes :

- Axe 1 - Compréhension du comportement de composites à matrice thermoplastique semi-cristalline *(en collaboration avec N.D. Albérola)* *1991-1997*
- Axe 2 - Compréhension de la relation structure / propriétés fonctionnelles de polymères thermostables *(en collaboration avec R. Mercier, K. Marestin)* *1994-2005*
- Axe 3 – Développement d'outils d'analyse des matériaux organiques : spectroscopie d'annihilation des positons *(en collaboration avec D. Sillou - LAPP[i])* *depuis 2002*
- Axe 4 - Vieillissement des cœurs de piles à combustible à membrane perfluorée sulfonique *(en collaboration avec N.D. Albérola et L. Flandin)* *depuis 2005*

Ces quatre axes listés selon un ordre chronologique témoignent de l'évolution du laboratoire (équipe de N.D. Albérola) qui, d'abord centré sur les propriétés mécaniques et les matériaux de structure, s'est orienté progressivement vers les aspects de propriétés fonctionnelles des polymères et leur durabilité.

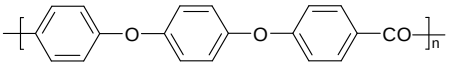
Partant du principe qu'un mémoire d'HDR ne regroupe pas tous les travaux d'un chercheur mais a une vocation de synthèse, j'ai choisi de ne pas présenter, dans ce document, un bilan de recherche décrit selon ces 4 axes mais de présenter mon « moteur de recherche » concernant l'identification de paramètres microstructuraux dans les polymères amorphes en relation avec leurs propriétés fonctionnelles. Cette rédaction s'appuie sur des travaux obtenus pendant mon doctorat (1994), mes activités en recherches post-doctorales dont mon congé de recherches (2003) ainsi que sur les résultats obtenus par mes étudiants de deuxième et troisième cycles (§ 2.1.2 et § 2.1.3).

3.1. Propriétés mécaniques des polymères amorphes aromatiques – relation avec la mobilité moléculaire :

Diverses études depuis les années 70 (Bauwens 1972; Robeson, Farnhan et al. 1978; Xiao, Jho et al. 1994; Chen, Yee et al. 1999; Wu, Xiao et al. 2001; Kausch 2005) ont tenté de déterminer les paramètres microstructuraux gouvernant le comportement mécanique des polymères amorphes. En particulier, de nombreux travaux se sont concentrés sur la relation entre le comportement mécanique à grande déformation et le comportement viscoélastique (petites déformations) pour les familles des polycarbonates (travaux de A.F. Yee et al. (Xiao, Jho et al. 1994; Plummer, Soles et al. 1995; Chen, Yee et al. 1999; Wu, Xiao et al. 2001)), des polyamides amorphes et pour des copolymères à base de polyméthacrylate de méthyle (travaux dirigé par J.-L. Halary & L. Monnerie (Teze 1995; Brûlé 1999)), pour n'en citer que quelques uns.

Pour notre part, nous nous sommes, dans un premier temps, intéressé au Poly(aryl éther éther cétone) (PEEK[ii]) dans le cadre de mon travail de thèse (Bas 1994). Nous avons analysé à température ambiante le comportement mécanique du PEEK amorphe à différentes vitesses de déformation comprises entre 5.10^{-4} et 2.10^{+2} s^{-1}. Ce polymère sollicité en traction uniaxiale conserve un comportement ductile même aux grandes

[i] LAPP - UMR5814 : laboratoire de physique des particules

[ii] PEEK 

vitesses de déformations (Figure 4). Le module d'Young augmente ainsi de 2,5 GPa à 3,5 GPa pour des vitesses supérieures à 10 s^{-1}(Figure 5a). Ainsi, selon l'équivalence vitesse de sollicitation / fréquence (Bas 1994; Xiao, Jho et al. 1994), tout se passe comme si l'échantillon sollicité à $6.4.10^{-3}$ s^{-1} était sollicité à 1Hz alors qu'une sollicitation 200 s^{-1} correspond à une fréquence de 36000Hz à température ambiante. A cette fréquence de sollicitation de 36000Hz , la relaxation sous-vitreuse, notée β, du PEEK est alors observée à température ambiante (Krishnaswamy and Kalika 1994). Par ailleurs, l'analyse fine du seuil d'écoulement en fonction de la vitesse de déformation a permis de mettre en évidence deux types de comportement mécanique dans deux domaines de vitesses de déformation caractérisés par deux volumes d'activation apparents selon l'analyse d'Eyring (Albérola, Mélé et al. 1997) (Figure 5b).

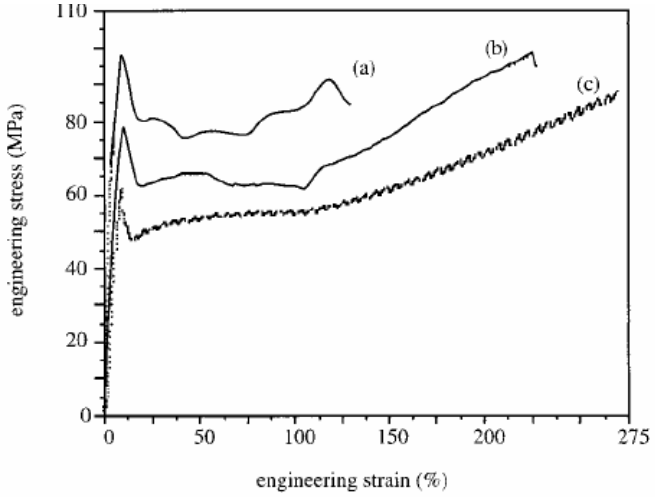


Figure 4 : Courbes contraintes – déformation du PEEK amorphe à différentes vitesses de sollicitation : (a) 230 s^{-1}, (b) 0.5 s^{-1} et (c) 5.10^{-4} s^{-1} (Albérola, Mélé et al. 1997)

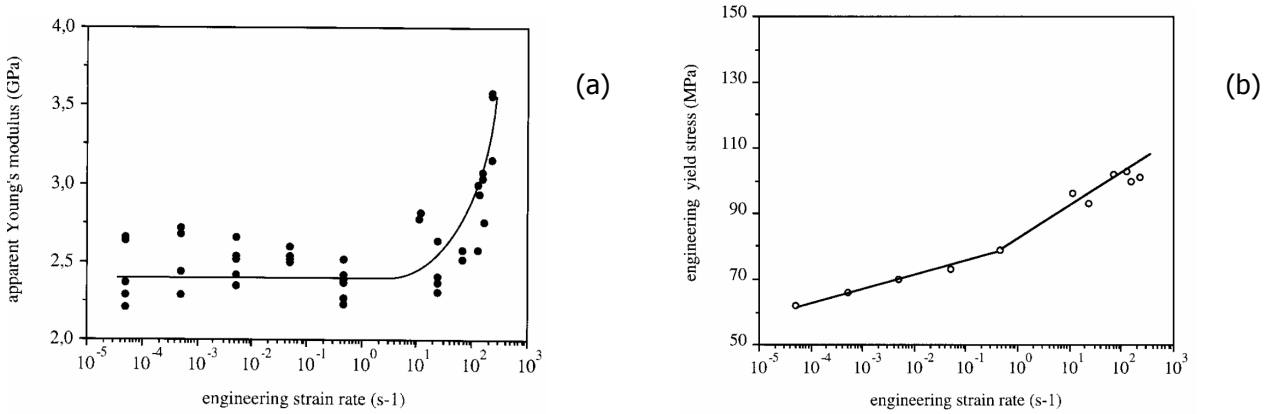


Figure 5 : Evolution du module d'Young apparent (a) et de la contraint au seuil d'écoulement (b) en fonction de la vitesse de sollicitation (Albérola, Mélé et al. 1997)

Nous avons donc analysé les relaxations sous-vitreuses du PEEK afin de mieux cerner son comportement mécanique. Le PEEK amorphe à l'état sec présente une relaxation sous-vitreuse très large (Figure 6). Comme nous le détaillerons ultérieurement (§3.3.1), elle résulte de la superposition de différents processus moléculaires. La composante basse température, relaxation mécanique β vers -80°C (1Hz) obéit à la loi d'Arrhénius et est attribuée à des mouvements non coopératifs. A contrario, la composante haute température, relaxation β′ située vers -50°C (1Hz), résulterait de mouvements coopératifs impliquant 5-6 unités structurales des chaînes macromoléculaires. Ainsi, aux faibles vitesses de déformation (Albérola, Mélé et al. 1997), le comportement élastique et plastique du PEEK amorphe à température ambiante serait gouverné par les mêmes mécanismes moléculaires que ceux à l'origine de la relaxation β′ tandis qu'aux vitesses de déformation élevées, le comportement mécanique serait plutôt régi par des processus moléculaires identiques à ceux à l'origine de la

relaxation β. Cette conclusion est également cohérente avec les valeurs de module déterminées par traction (Figure 5a) et spectrométrie mécanique (Figure 6).

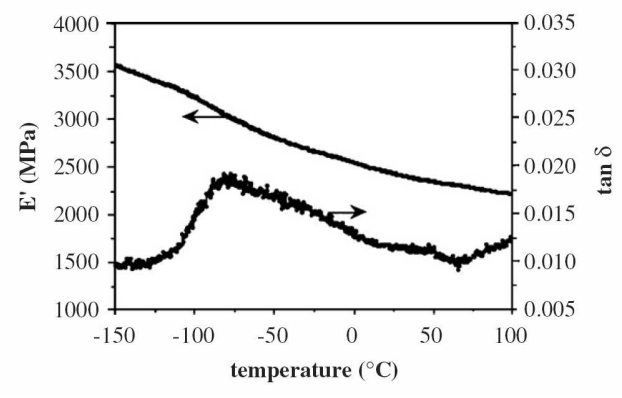


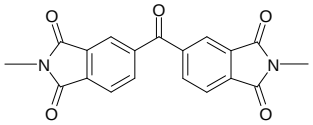
Figure 6 : Spectre isochrone du PEEK amorphe à 1Hz (Bas and Albérola 1996)

Suite à ce travail, j'ai poursuivi une étude similaire sur la famille des polyimides aromatiques dans le cadre d'une collaboration avec Thierry Pascal (LMOPS-UPR9031).

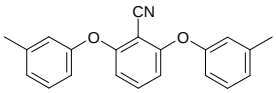
La Figure 7 présente le comportement mécanique en traction des quatre polyimides à la vitesse de $5.10^{-3}s^{-1}$. Il apparaît clairement, à température ambiante, que ces polymères présentent un caractère plutôt fragile. Par ailleurs, à 100°C, ce caractère fragile est conservé alors que nous avons atteint le domaine de température de la relaxation sous-vitreuse dite β des polyimides (Figure 8a). En revanche, à 200°C, le BTDA-BACN [i] et le BTDA-ODA [ii] sont ductiles contrairement aux PMDA-ODA [iii] et BTDA-FBPA [iv]. Cette modification du comportement mécanique peut être expliquée par la présence du début de la relaxation principale dont les maxima se situent respectivement à 245 et 295°C pour le BTDA-BACN et le BTDA-ODA (à 1Hz) (Figure 8b). En effet, contrairement au PEEK, la relaxation sous-vitreuse β des polyimides ne présente pas de caractère coopératif (Tableau 2) (§3.3.2). Aussi, le comportement ductile n'apparaissant que lors de la mise en action de mouvements coopératifs, il est nécessaire d'atteindre, dans le cas de ces polymères, le domaine de température de la relaxation associée à la transition vitreuse.

---

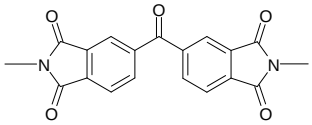
[i] BTDA



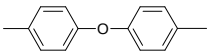
BACN



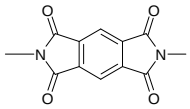
[ii] BTDA



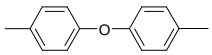
ODA



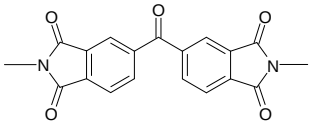
[iii] PMDA



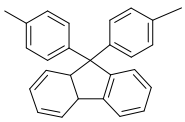
ODA



[iv] BTDA



FBPA



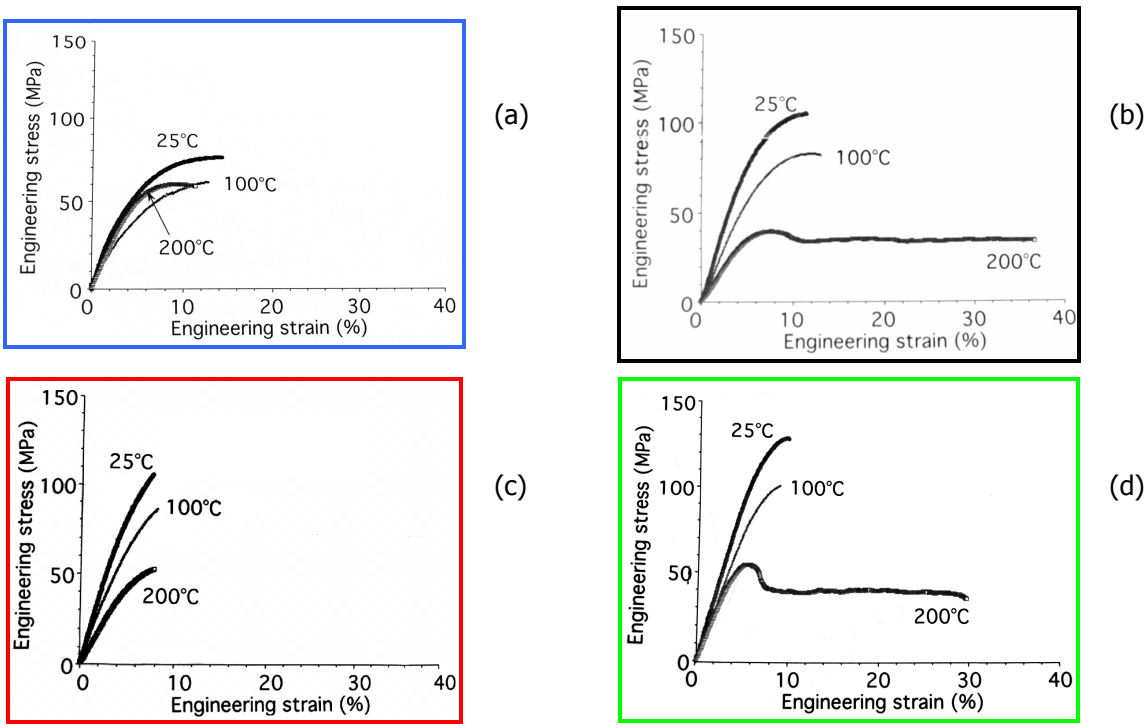


Figure 7 : Courbe contrainte – déformation pour différents polyimides à 25°C, 100°C et 200°C : PMDA-ODA (a), BTDA-ODA (b), BTDA-FBPA (c) et BTDA- BACN (d) (Cabioch 1995)

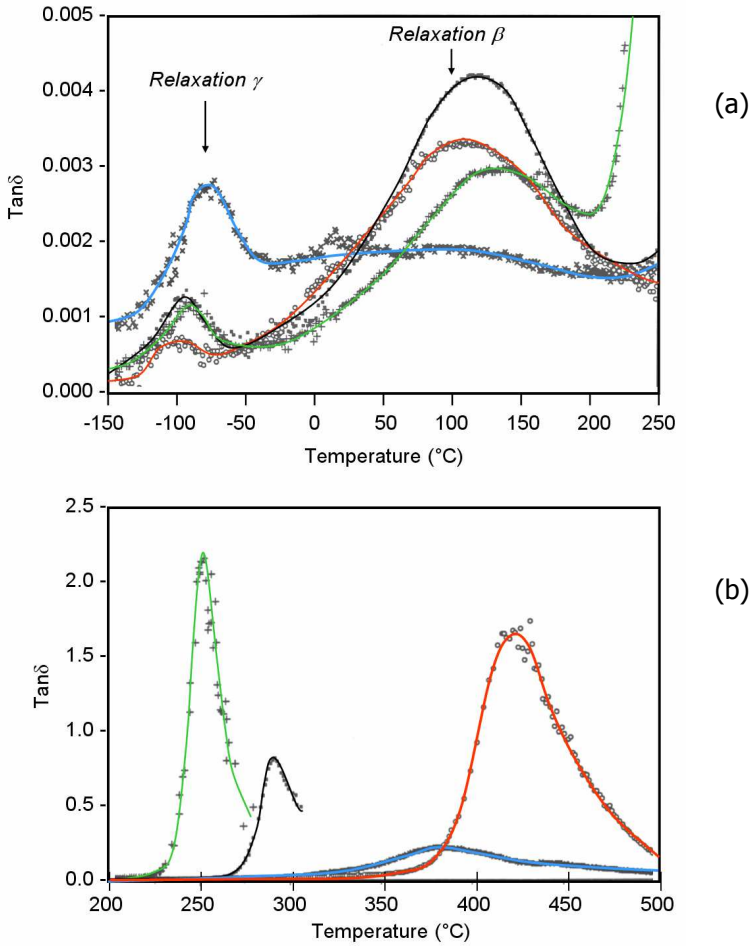


Figure 8: Variation de tanδ en fonction de la température à 1Hz : domaine des relaxations sous-vitreuses (a) et de la relaxation α associée à la transition vitreuse (b) pour les différents polyimides : PMDA-ODA (en bleu), BTDA-ODA (en noir), BTDA-FBPA (en rouge) et BTDA- BACN (en vert) (Cabioch 1995)

Tableau 2 : Données sur les relaxations mécaniques des quelques polyimides (Bas, Tamagna et al. 2003)

	γ Relaxation			β relaxation			α relaxation
Polyimide	Tγ (°C) *	Ea** (kJ.mol^{-1})	log f_0(Hz)***	Tβ (°C) *	Ea** (kJ.mol^{-1})	log f_0(Hz)***	Tα (°C) *
PMDA-ODA	-78	54	14		----		380
BTDA-ODA	-95	49	14[4]	118	132	18	295
BTDA-FBPA	-100	38	12	111	135	18	420
BTDA-BACN	-90	54	15	131	139	18	245
BCDA-ODA	-122	55	19		----		370
BCDA-FBPA	-130	60	22		----		415
BCDA-BACN	-115	47	19	123	143	19[9]	305
BCDA-BAPS	-120	74	25		----		335

* à 1 Hz ** ± 4 ; *** ± 2

Aussi, après avoir mis en exergue l'importance des relaxations mécaniques pour comprendre le comportement ductile ou fragile des polymères amorphes, la question à laquelle je vais tenter de répondre dans la suite, de ce bilan de recherches, est :

Quelles autres informations structurales, les relaxations sous-vitreuses et vitreuses des polymères amorphes, recouvrent-elles ?

Avant de répondre à cette question, il convient de classer ces relaxations en quatre catégories :

- la relaxation principale associée à la transition vitreuse habituellement notée α ;
- les relaxations sous-vitreuses impliquant des mouvements coopératifs de la chaîne macromoléculaire que nous noterons désormais β' ;
- les relaxations sous-vitreuses impliquant des mouvements non coopératifs de la chaîne macromoléculaire notées β ;
- et enfin, les relaxations sous-vitreuses impliquant des mouvements non coopératifs de molécules extérieures à la chaîne polymère que nous nommerons relaxations γ.

Dans le cas des polyimides hétérocycliques aromatiques, on distingue trois de ces relaxations mécaniques en fonction de la température (Figure 8) :

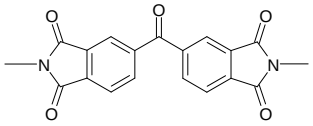
- à partir de 200°C, se trouve la relaxation α ;
- vers 100-200°C, se situe la relaxation β ;
- entre -125°C et -65°C, la relaxation γ.

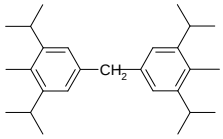
On peut constater d'après le Tableau 2 que deux d'entre elles, les relaxations α et γ, sont très dépendantes de la structure chimique du polymère. Nous allons donc tenter de comprendre la relation entre structure moléculaire et caractéristiques de ces relaxations mécaniques succesivement pour les relaxations α, β et γ.

3.2. Relaxation α associée à la transition vitreuse :

3.2.1. Tg et Tα :

Avant de discuter de l'influence de la structure chimique sur les relaxations α, je tenais à reporter des mesures de diélectriques (DETA) réalisées par Ilham Mokhtari dans le cadre de son doctorat (Mokhtari 2005). Sur la Figure 9, on peut distinguer trois domaines de températures relatifs à la variation de partie réelle de permittivité mesurée sur un film du polyimide BTDA-MDIPA[i]. Dans le domaine de températures de la zone 1, la valeur de permittivité reste constante et indépendante de la fréquence. Dans la zone de température notée zone 3, la permittivité augmente avec la température. Cette variation qui dépend de la fréquence correspond à la manifestation de la relaxation α. Pour des températures intermédiaires (zone 2), une diminution de la permittivité est observée. Ce phénomène, indépendant de la fréquence, a été mis en évidence pour différents polyimides. Par ailleurs, nous avons trouvé mention d'un tel résultat dans la thèse de J.M. Oraison (Oraison 1991). Cette chute de la constante diélectrique aboutit à des valeurs aberrantes

[i] BTDA 

MDIPA 

(de l'ordre de deux, dans certains cas) pour nos films de polyimides denses. Nous avons envisagé différentes hypothèses concernant l'origine de cette diminution de permittivité :

- une diminution de l'épaisseur du film, hypothèse proposée par Oraison. Nous avons rapidement exclu cette hypothèse car les variations d'épaisseurs mesurées étaient trop faibles par rapport à l'ampleur du phénomène observé.
- La présence de solvant résiduel. Nous avons montré que ce phénomène était présent quel que soit le taux de solvant (mesuré par ATG[i]) et également indépendant de la nature du solvant d'élaboration du film (Mokhtari, Bas et al. 2008).
- La manifestation d'un phénomène de relaxation de contraintes au sein du film, contraintes introduites lors de la mise en œuvre (coulée sur plaque de verre). Cette chute de la constante diélectrique a pu être éliminée par traitement thermique au dessus de la température de transition vitreuse (Tg) après formation du film. Nous avons ainsi corrélé cette température de diminution de la permittivité (T_{chute}) à la Tg des polymères (Figure 10).

Aussi, ce phénomène de relaxation de contrainte pourrait révéler Tg constituant une bonne illustration de la différence entre Tg et Tα.

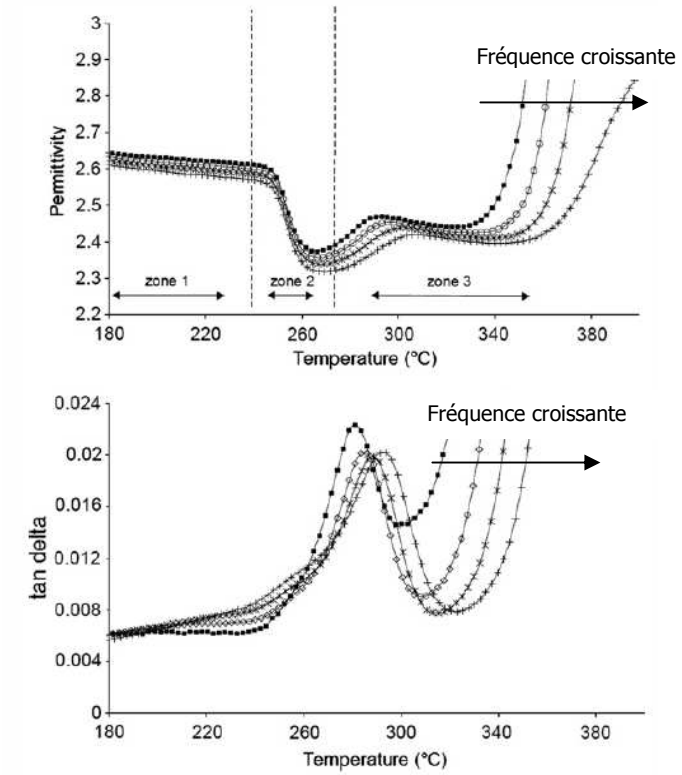


Figure 9 : Variation de la constante diélectrique et tanδ du BTDA-MDIPA en fonction de la température pour différentes fréquences comprises entre 300Hz et 100 000 Hz (Mokhtari, Bas et al. 2008)

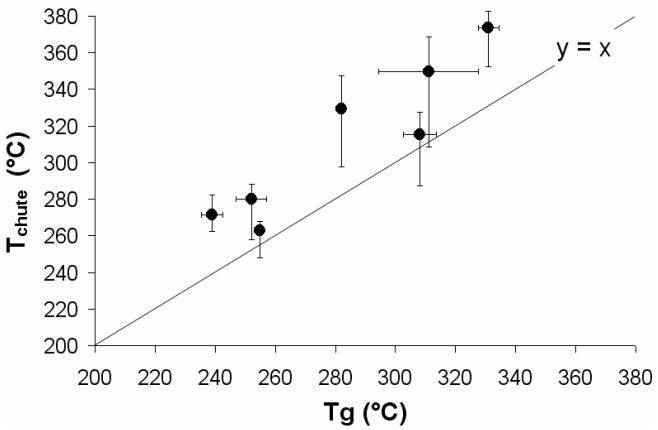


Figure 10 : Corrélation entre T_{chute} déterminée par DETA et Tg déterminée par DSC et TMA[i] (Mokhtari 2005)

[i] ATG : analyse thermogravimétrique TMA : Thermal Mechanical Analyser DSC : Differential scanning calorimetry

3.2.2. Influence de la structure chimique :

La relaxation associée à la transition vitreuse, α, dans les polyimides hétérocycliques aromatiques est très dépendante de la structure chimique du polymère. Classiquement, elle s'étend dans une gamme de température de 190°C à 390°C.

Dans les études que j'ai menée successivement avec R. Mercier et K. Marestin sur les polyimides (PI), nous avions comme objectifs d'analyser l'influence de différents types de structures chimiques sur certaines propriétés fonctionnelles. Dans un premier temps, nous avons étudié l'introduction d'un dianhydride alicyclique, le BCDA, dans le but d'améliorer la solubilité et la perméabilité du polyimide aromatique ODPA-ODA[i]. Puis, l'influence de substituants trifluorométhyles au niveau des noyaux aromatiques de la diamine a été analysée sur ces mêmes propriétés. Ces deux aspects ont fait l'objet du doctorat de E. Pinel ((Pinel 2001). Enfin, l'incorporation de groupements alkyles en substituants des noyaux aromatiques a été étudiée avec comme objectif d'élaborer une matrice polyimide réticulable sous UV à haute Tg et à faible permittivité. Ce travail a été réalisé dans le cadre du doctorat de I. Mokhtari (Mokhtari 2005). Les résultats présentés ci-après résument les travaux réalisés sur ces familles de polyimides.

Comme de nombreuses propriétés, Tg et donc la position en température de la relaxation α (Tα) des polyimides aromatiques seraient gouvernées par la capacité des chaînes à former des complexes par transfert de charges (CTC) (Lee 1989). Ces complexes, également appelés complexes donneur-accepteur, peuvent être intramoléculaires ou intermoléculaires (Figure 11). Ils résultent, dans les polyimides, de l'interaction entre les noyaux aromatiques de la séquence diamine, donneur d'électrons π, et le noyau aromatique de la séquence diimide, accepteur d'électrons du fait de la présence des groupements carbonyles (effet mésomère attracteur) (Salley 1996). Ainsi, Lee et al. (Lee 1989) ont mis en évidence une certaine corrélation entre une Tg située à haute température et une grande affinité électronique du dianhydride, A_E. Or, le BCDA, de par sa structure alicyclique et son fort encombrement stérique, présente une faible aptitude à former des CTC intermoléculaires. Au contraire, le BTDA[ii] de par sa structure conjuguée présente une affinité électronique forte (A_E = 1.55 eV) favorisant les CTC. Pourtant, les polyimides à base BCDA présentent des Tg nettement plus élevées que ceux à base BTDA (Tableau 2). Au contraire, le BCDA-ODA présente une Tg proche de celle du PMDA[iii]-ODA alors que le PMDA présente une grande affinité électronique (A_E = 1.9 eV) et plane favorisant les CTC. Par ailleurs, les PI à base BPDA[iv] présentent des Tg à des températures plus hautes de 6 à 13°C que leurs homologues à base BTDA alors que l'affinité électronique du BPDA est plus faible, A_E(BPDA) étant de 1.38 eV contre 1.55 eV pour celle du BTDA. Il semblerait donc que la position en température de Tg ou de Tα soit plus dépendante de la rigidité de la chaîne que de la formation des CTC, comme le témoigne la comparaison entre polyimide à base PMDA, BCDA et BTDA (Tableau 2).

Nous avons également mis en évidence que l'introduction de groupements alkyles latéraux ou trifluorométhyles sur la diamine conduit à un décalage de Tg vers les basses températures. Ainsi, le BTDA-FBPAs[v] présente une Tg située à une température inférieure de 30°C à celle de son homologue non-substitué le BTDA-FBPA. Ceci est attribué à une plus grande distorsion de la chaîne polymère.

---

[i] BCDA

ODPA-ODA

[ii] BTDA

[iii] PMDA

[iv] BPDA

[v] FBPA

FBPAs

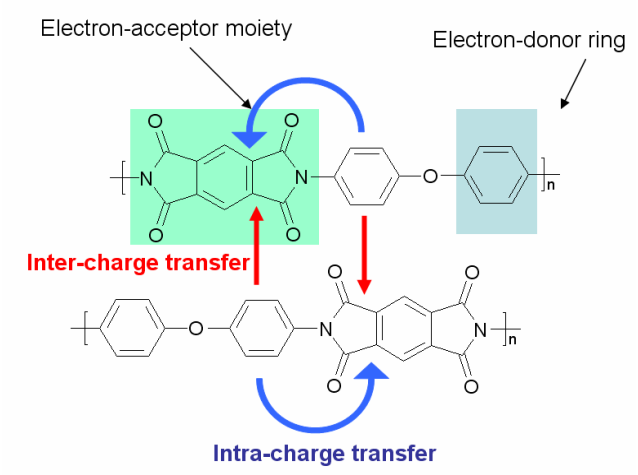


Figure 11 : Illustration des complexes par transfert de charge intramoléculaires et intermoléculaires

3.3. Relaxation sous-vitreuse β impliquant des mouvements non-coopératifs de la chaîne principale :

3.3.1. Identification du caractère coopératif des mouvements moléculaires :

Comme je l'ai détaillé en préambule, parmi les relaxations sous-vitreuse impliquant des mouvements de la chaîne macromoléculaire, on peut distinguer deux catégories : celles ayant pour origine des mouvements coopératifs, β', et celles dont l'origine moléculaire concerne des mouvements non-coopératifs, notées β. Dans le paragraphe 3.1., nous avons également mis en avant que la nature de cette relaxation β' ou β régit le comportement ductile ou fragile du polymère. Aussi, il semble important de s'arrêter quelques instants sur les différentes méthodes permettant d'identifier ce caractère coopératif ou localisé à partir de mesures réalisées par DMA[i]. Afin d'illustrer mes propos, je présenterai les résultats que nous avons obtenu sur le PEEK dans le cadre de mon travail de thèse (Bas 1994), le PEEK présentant ces deux types de relaxations β et β'.

La méthode la plus simple pour déterminer les paramètres physiques décrivant une relaxation mécanique repose sur l'enregistrement de spectres isochrones et sur l'application de la loi d'Arrhenius (Eq. 1) pour différents niveaux de tanδ.

$$f = f_0 . \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \qquad \textbf{Eq. 1}$$

La seconde analyse dite d'Eyring-Starkweather (Starkweather 1988; Starkweather 1990) considère que la barrière énergétique, ΔF*, pour que le mouvement ait lieu, se décompose en un terme enthalpique et un terme entropique selon l'équation suivante :

$$f = \frac{kT}{2\pi h} . \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) . \exp\left(\frac{-\Delta H^*}{RT}\right) = \frac{kT}{2\pi h} . \exp\left(\frac{-\Delta F^*}{RT}\right) \qquad \textbf{Eq. 2}$$

Ainsi, à partir de courbes enregistrées en condition isotherme, la distribution de temps de relaxation, Φ (définie par Eq. 3) est tracée en fonction de ΔF*(Eq. 2).

$$\Phi = \frac{2E''}{\pi(Eu - Er)} \qquad \textbf{Eq. 3}$$

où Eu et Er sont respectivement les modules non relaxé et relaxé.

[i] Dynamic Mechanical Analyser

Si les différentes isothermes ne donnent pas une courbe unique, on détermine des facteurs de déplacement. La pente de ces facteurs de déplacement tracés en fonction de la température donne la valeur de l'entropie liée aux mouvements.
On peut donc ainsi déterminer la fréquence d'attaque (Eq. 1) et l'entropie d'activation (Eq. 3) qui sont les critères de chacune de ces deux méthodes pour déterminer si les mouvements à l'origine de la relaxation étudiée sont de type coopératif ou non. Cette classification est détaillée dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Critères pour identifier les aspects coopératifs des mouvements moléculaires

	Loi d'Arrhenius	Analyse d'Eyring- Starweather
paramètres	**Fréquence d'attaque, f_0**	**Entropie d'activation, ΔS^***
Critère pour Mouvements localisés	Proche de 10^{13} Hz, fréquence de Debye	Proche de 0
Critère pour Mouvements coopératifs	> 10^{20} Hz	> 50 $J.mol^{-1}.K^{-1}$

La Figure 12 montre la cohérence de ces deux approches réalisées sur les relaxations sous-vitreuses du PEEK à l'état sec, à savoir, l'identification d'une relaxation de type β à basse température (inférieure à -50°C à 1Hz) et une relaxation de type β' pour des températures supérieures.

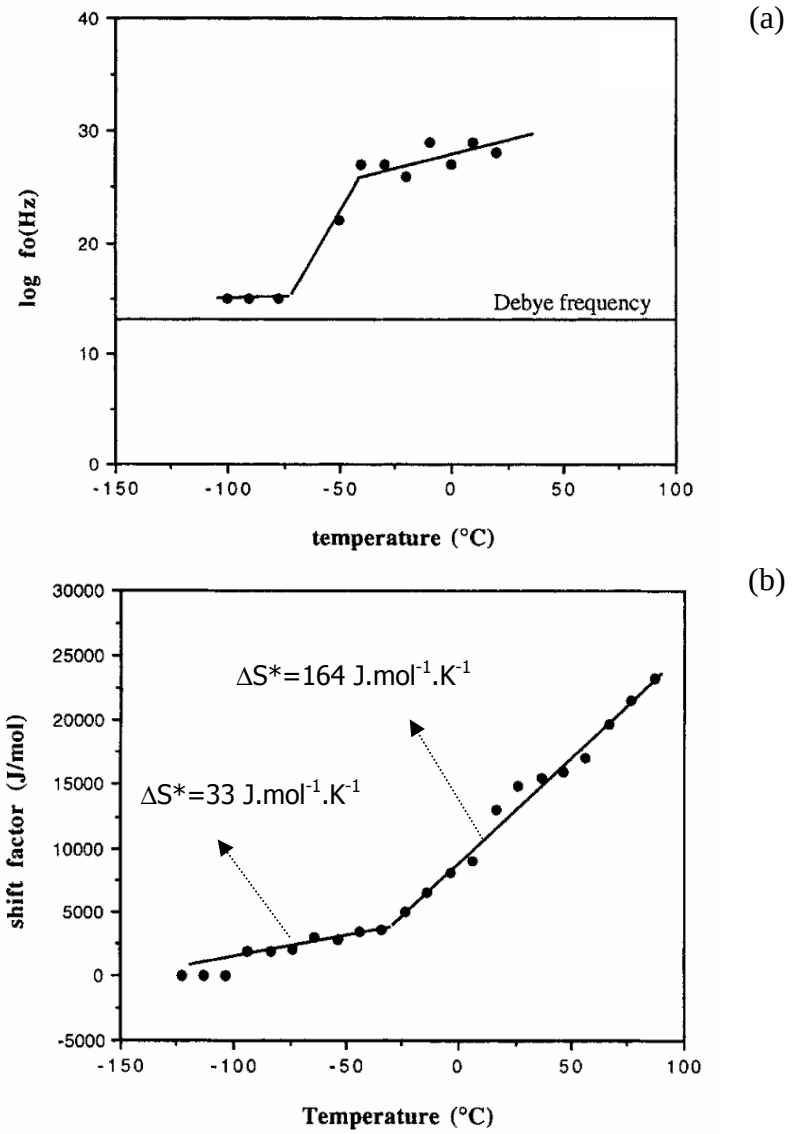
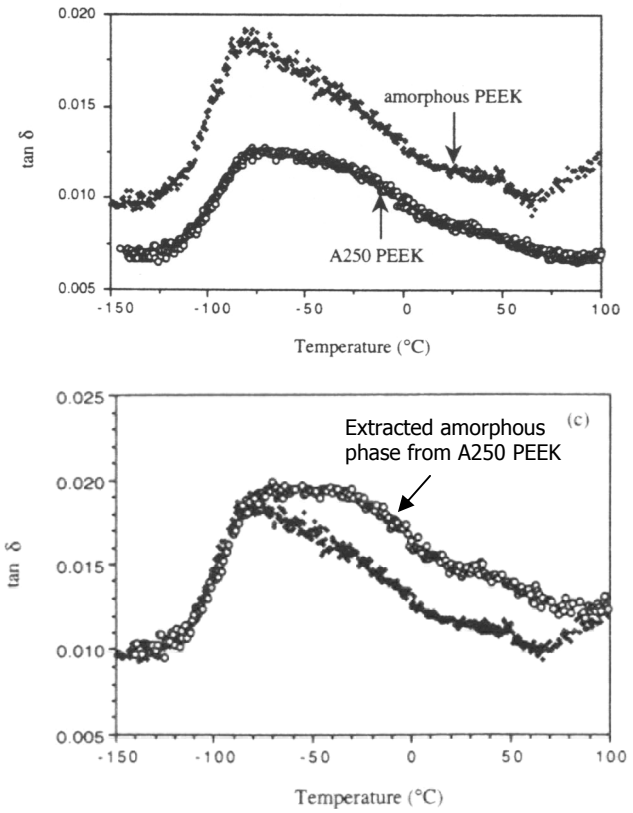


Figure 12 : Fréquence d'attaque (a) et facteur de déplacement (b) extraits respectivement de la loi d'Arrhénius et de l'analyse Eyring-Starkweather pour les relaxations sous-vitreuses du PEEK amorphe (Bas and Albérola 1996)

Par ailleurs, le PEEK étant un polymère ayant la capacité de cristalliser, nous avons mis en évidence au moyen d'un modèle mécanique, le modèle d'Hapin-Kardos (Halpin and Kardos 1972; Halpin and Kardos 1976), que les variations d'amplitude de la relaxation β en présence de phase cristalline résultent uniquement du phénomène de couplage mécanique, contrairement aux variations d'amplitude de la relaxation β' (Bas, Fugier et al. 1997). Ces résultats confirment donc bien les caractères plus ou moins localisés des mouvements à l'origine de ces relaxations.



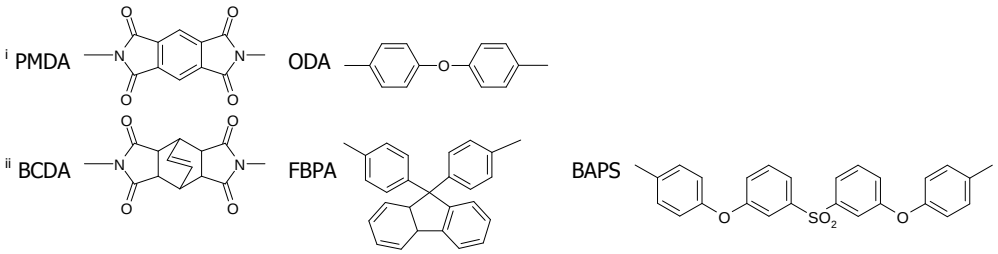
(a)

(b)

Figure 13 : Spectre isochrone à 1Hz du PEEK amorphe à l'état sec et du PEEK semi-cristallin A250 (a). Sur la figure (b), a été superposé au spectre du PEEK amorphe, le comportement de la phase amorphe du PEEK semi-cristallin extrait au moyen de la modélisation mécanique (Bas, Fugier et al. 1997)

3.3.2. Influence de la structure chimique des polyimides et identification des mouvements moléculaires

La relaxation « β » des polyimides est large comparée aux autres relaxations de ces polymères (Figure 8). Elle s'étend, dans le cas des polyimides à base BTDA, de -50°C jusqu'au début de la relaxation associée à la transition vitreuse, avec un maximum vers 120°C (Figure 14). L'énergie d'activation de cette relaxation est de l'ordre de 135 kJ/mol et proche de celle déterminée par l'analyse de Starkweather pour des mouvements non-coopératifs. Aussi, cette relaxation caractérisée par une fréquence d'attaque de 10^{18}Hz aurait donc pour origine des mouvements assez localisés. Contrairement aux autres relaxations, la position en température de relaxation β des polyimides n'est que peu dépendante de sa structure chimique. En revanche, cette relaxation est très large (plus de 300°C) dans le cas du PMDA-ODA[i], BCDA-ODA, BCDA-FBPA et BCDA-BAPS[ii] (Figure 14).



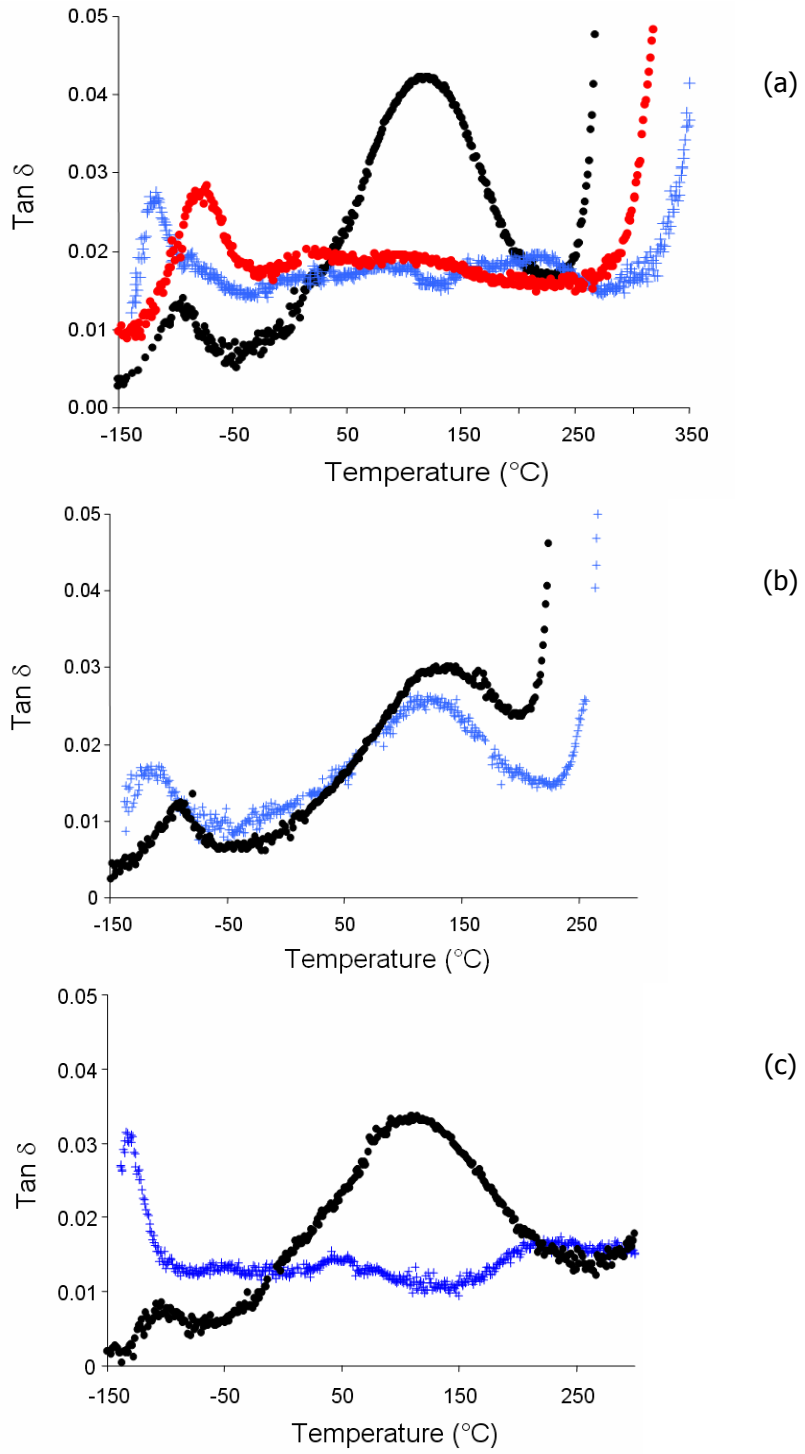


Figure 14 : Evolution de tanδ (1Hz) en fonction de la température pour les polyimides basés sur les différents dianhydrides, PMDA (o), BTDA (•) ou BCDA (+), combinés aux diamines ODA (a), BACN (b) ou FBPA (c). (Bas, Tamagna et al. 2003)

Pour ces polyimides, on ne peut déterminer de paramètres caractéristiques de la relaxation « β ». Toutefois, l'observation de cette très large relaxation pour les polyimides précités est cohérente avec l'hypothèse de Sun et al. (Sun 1992) qui l'ont attribuée à la rotation de segment rigide composé d'un cycle imide et du noyau aromatique para-substitué de la diamine (Figure 15a). Cette rigidité de ce segment résulterait de la conjugaison entre l'atome d'azote du cycle imide et le noyau aromatique de la séquence diamine (Figure

16a). Toutefois, cette hypothèse ne permet pas d'expliquer pourquoi le BCDA-BACN[i] présente une relaxation β similaire à celle du BTDA-BACN[i], relaxation différente des autres polymères étudiés à base BCDA (Tamagna 1998; Pinel 2001) (Figure 14b). N'ayant trouvé aucune différence microstructurale via des paramètres tels que densité, la fraction de volume libre, la distance interchaîne ou l'indice de couleur pour les polyimides à base BACN (Bas, Tamagna et al. 2003), nous avons remarqué que l'unité BACN différait des autres diamines étudiées par la substitution 1,3 du noyau aromatique lié à la fonction imide. Selon l'étude RMN ^{15}N publiée par Ando et al. (Ando 1992; Ando, Matsuura et al. 1997), le caractère donneur d'électrons d'une diamine portée par un noyau aromatique méta-substitué est moins important que celui d'une diamine portée par un noyau aromatique para-substitué. Aussi, le caractère rigide du segment imide – noyau aromatique résulterait, en fait, de la présence de complexe par transfert de charge intramoléculaire entre fonction diimide (accepteur d'électrons) et le noyau aromatique (donneur d'électrons) (Figure 16b), phénomène plus faible dans le cas des polyimides à base BACN.

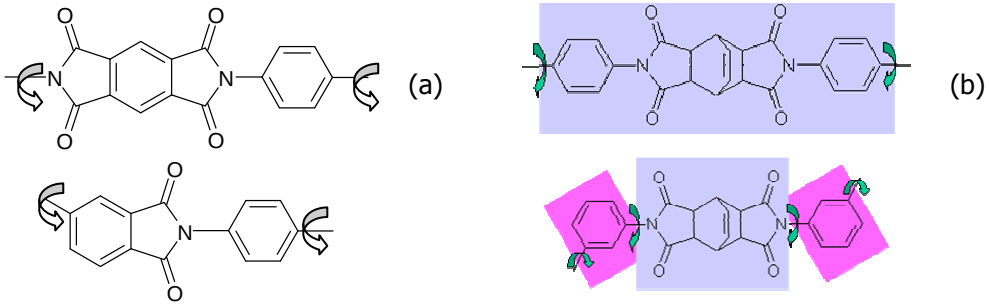


Figure 15 : Segments rigides proposés par (a) Sun et al. (Sun 1992) et complétés par (b) nous (Bas, Tamagna et al. 2003)

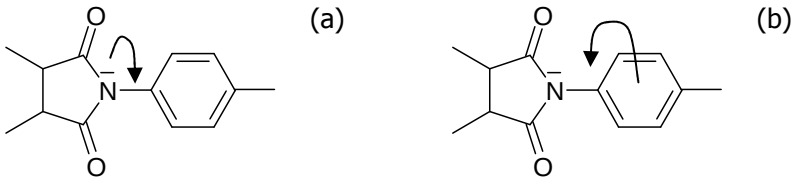
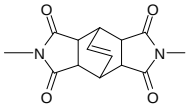
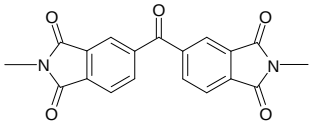
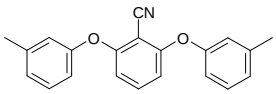


Figure 16 : Délocalisation électronique proposée par Sun et al. (Sun 1992) (a) et par nous (b), expliquant la présence de groupements rigides à l'origine de la relaxation β.

3.3.3. Conséquences sur les propriétés des matériaux

Comme nous l'avons souligné dans le paragraphe 3.1., cette relaxation β n'a aucune influence sur le comportement mécanique du polyimide. Nous avons donc cherché à déterminer si cette relaxation influençait d'autres propriétés. Après analyse de la littérature, nous avons trouvé des études intéressantes sur des polyimides hétérocycliques linéaires ou ramifiés portant des groupements chromophores (Celest, Thierry et al. 1999; Yesodha, Sadashiva Pillai et al. 2004; Cho, Choi et al. 2008) tels que ceux représentés sur la Figure 17. De tels polyimides se révèlent être des matériaux aux propriétés optiques non linéaires (ONL) intéressantes car en dépit de la faible concentration en chromophores, des coefficients électro-optiques importants ont été mesurés. De plus, leur réponse ONL reste stable à 85°C, température d'utilisations des modulateurs électro-optiques.

La limite d'utilisation de ces polyimides pour leurs propriétés ONL a été détectée entre 120-180°C selon la nature chimique du polymère. Elle a été attribuée, non pas à la dégradation thermique des groupements

[i] BCDA  BTDA  BACN 

chromophores (260°C pour la molécule DR1 [i] (Ledoux, Zyss et al. 2000)) mais correspond à une désorientation de ces derniers. L'analyse que j'ai réalisée a permis de montrer que ces températures de « perte de propriétés ONL » (T_{perte}) sont, selon la nature du polyimide, soit situées à des températures proches de Tg (polyimides du groupe A) (Figure 17a) (Saadeh, Wang et al. 2000; Leng, Zhou et al. 2001; Tambe, Kittur et al. 2009), soit à des températures bien inférieures à Tg (polyimides du groupe B) (Figure 17b) (Chauvin, Nakatani et al. 2000; Wang, Zhang et al. 2000). Dans ce dernier cas, Chauvin et al. ont montré que cette désorientation peut être attribuée à la présence de la relaxation β (Chauvin, Nakatani et al. 2000) impliquant des mouvements de ces groupements chromophores. Pour les polyimides du groupe A, ces pertes de propriétés seraient liées à la température de transition vitreuse relativement basse mais aucune donnée de DMA n'est fournie précisant l'existence d'une relaxation β et sa position en température. Toutefois, on peut noter que le polyimide de la Figure 17a appartenant à ce groupe, présente une température de désorientation des groupements chromophores de 170°C, qui se révèle être proche de la température de la relaxation β (142°C à 1Hz) du 6FDA-mPDA[ii] , polyimide similaire au niveau de la structure chimique de la chaîne principale.

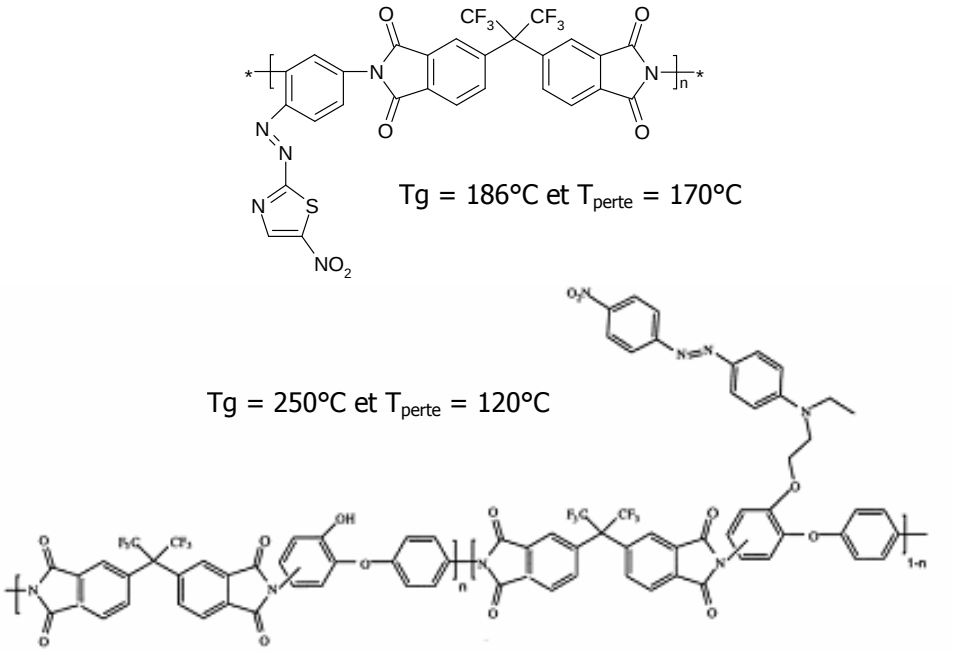


Figure 17. Quelques exemples de polyimides caractérisés dans la littérature appartenant (a) au groupe A (Tambe, Kittur et al. 2009) et (b) au groupe B (Chauvin, Nakatani et al. 2000). Les températures de transition vitreuse et de perte des propriétés NLO sont indiquées.

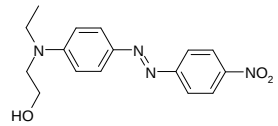
3.4. Relaxation sous-vitreuse γ:

3.4.1. Origine de cette relaxation

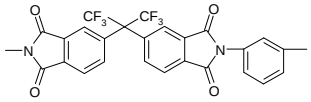
Dans le cas des polyimides, un seul phénomène relaxationnel est situé à des températures inférieures à 25°C (Figure 8), contrairement au cas du PEEK (Figure 6). Différentes hypothèses concernant l'origine moléculaire non coopératif de cette relaxation figurent dans la littérature (Bas, Tamagna et al. 2003) telles que l'oscillation des noyaux aromatiques (Cheng 1995) ou des mouvements de molécules d'eau (Perena 1982; Xu, Gryte et al. 1989; Fukami 1991). Aussi, pour identifier l'origine moléculaire de cette relaxation, nous avons séché le polymère faisant ainsi disparaître cette relaxation (Figure 18) (exception

---

[i] DR1 : Diperse Red one



[ii] 6FDA-mPDA



pour le PMDA-ODA) et montré que l'amplitude de la relaxation était dépendante de la quantité d'eau présente dans le polymère (Bas, Tamagna et al. 2003).

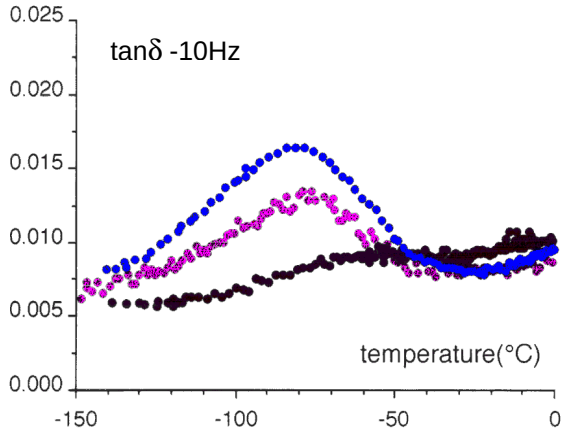


Figure 18 : Influence du séchage sur le comportement viscoélastique à basse température pour le BTDA-BACN (bleu – après immersion dans d'eau ; rose – 2h à 150°C sous vide ; noir – 2 jours à 150°C sous vide)

Signalons que dans le cas du PEEK, le problème est plus complexe du fait de la présence de la relaxation β pour le polymère à l'état sec. Pour identifier et mieux appréhender l'origine de cette relaxation pour le PEEK hydraté, nous avons donc immergé le polymère sec dans différents alcools montrant ainsi un décalage vers les hautes températures de cette relaxation pour un encombrement stérique de l'alcool croissant (Figure 19). Nous avons pu ainsi conclure que les molécules d'eau n'induisent pas un phénomène de « plastification » en facilitant les mouvements moléculaires à l'origine de la relaxation β mais conduisent à l'apparition d'une nouvelle relaxation propre aux mouvements des molécules d'eau liées aux fonctions carbonyles de la chaîne macromoléculaire (Bas and Albérola 1996).

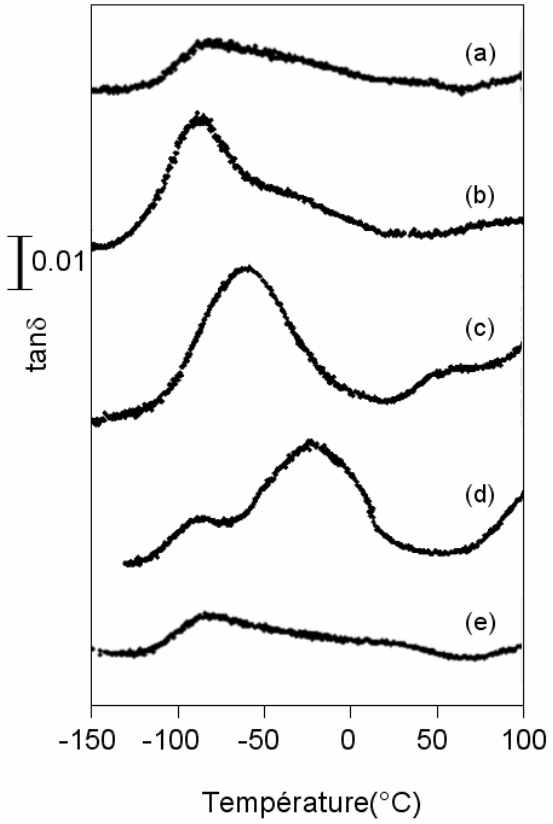


Figure 19 : Spectre isochrone à 1Hz du PEEK amorphe à l'état sec (a) et après immersion dans différents alcools : (b) eau, (c) éthanol, (d) propanol, (e) isopropanol (Bas and Albérola 1996). Les courbes ont été décalées par souci de clareté.

3.4.2. Influence de la structure chimique

Dans le cas des polyimides, la position en température de cette relaxation γ ($T\gamma$) est fortement dépendante de la structure chimique du polymère (Tableau 2). Ceci est d'autant plus surprenant qu'elle n'a pas pour origine des mouvements de la chaîne macromoléculaire contrairement aux relaxations β et α.
J'ai donc regroupé les données de $T\gamma$ des polyimides synthétisés et caractérisés au laboratoire (Tamagna 1998; Kerboua 1999; Pinel 2001) et les données de la littérature (Hirayama, Yoshinaga et al. 1996). $T\gamma$ varie de -130°C à -65°C sur l'ensemble des données. On peut distinguer deux groupes listés dans le Tableau 4:

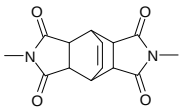
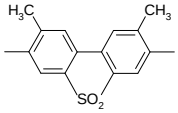
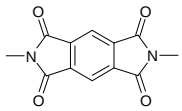
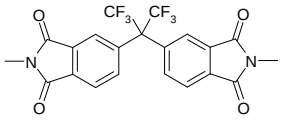
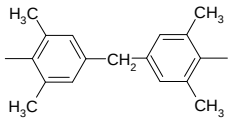
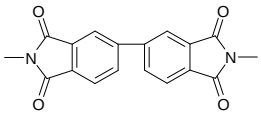
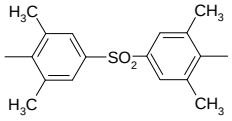
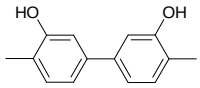
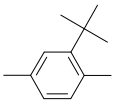
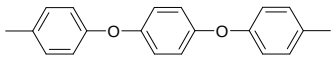
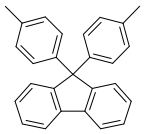
- Les polyimides présentant des $T\gamma$ inférieures à -115°C à 1Hz (groupe I)
- Les polyimides présentant des $T\gamma$ supérieures à -80°C à 1Hz (groupe II).

Les polyimides appartenant au groupe I sont basés sur des dianhydrides, BCDA ou 6FDA, ou sur des diamines telles que TSN, MDX… (Tableau 4). Le point commun de ces structures est leur fort encombrement stérique (Tableau 5). Au contraire, les structures chimiques présentes dans les polyimides du groupe II (Tableau 4) sont relativement planes favorisant l'empilement des chaînes macromoléculaires (Bas 2002). Par ailleurs, les deux dianhydrides PMDA et BPDA présentent une forte affinité électronique (Kotov 1988; Ando, Matsuura et al. 1997) de 1.9 eV et 1.39 eV, respectivement ce qui implique une grande capacité à former des complexes par transfert de charges intermoléculaires. Aussi, la position en température de la relaxation γ serait liée à la capacité d'empilement des chaînes macromoléculaires.

Tableau 4 : Position en température de la relaxation γ (1Hz) des quelques polyimides publiée par Hirayama et al. (Hirayama, Yoshinaga et al. 1996)*, par Wang et al. (Wang, Huang et al. 2005) ** ou mesurée au LMOPS***(Bas, Tamagna et al. 2003)

Groupe I		**Groupe II**	
Polyimides	$T\gamma$ (°C)	Polyimides	$T\gamma$ (°C)
6FDA-TSN	-125*	PMDA-ODA	-78*
BPDA-TSN	-122*	BPDA-HAB	-63*
BPDA-MDX	-124*	BPDA-TPEQ	-78*
PMDA-MDX	-122*		
6FDA-BATB	-121**		
6FDA-TMBPS	-123**		
BCDA-FBPA	-130***		
BCDA-ODA	-125***		

Tableau 5 : Structure chimique des séquences anhydride et diamine composant les polyimides appartenant aux groupes I et II

Groupe I				**Groupe II**	
Acronyme	Structure chimique	Acronyme	Structure chimique	Acronyme	Structure chimique
BCDA		TSN		PMDA	
6FDA		MDX		BPDA	
		TMBPS		HAB	
		BATB		TPEQ	
		FBPA			

3.4.3. Paramètres microstructuraux et corrélation avec Tγ

Afin de vérifier cette conclusion, nous avons corrélé la température de relaxation γ avec les paramètres susceptibles de décrire la microstructure des polyimides. Dans la littérature, on trouve classiquement les données suivantes :

- La fraction de volume libre (FFV) déterminée à partir de la détermination expérimentale de la densité, d, et de l'estimation théorique du volume occupé par la chaîne via la théorie des groupes et les volumes de van der Waals, V_{W_i} du groupement i (Van Krevelen 1997), par l'équation suivante :

$$FFV = 1 - 1.3.\frac{d.\sum_i V_{W_i}}{\sum_i M_i} \qquad \textbf{Eq. 4}$$

  avec M_i, la masse molaire du groupement chimique i,
- La distance interchaîne (d-spacing) déterminée par application de la loi de Bragg au maximum de la bosse amorphe mesurée par diffraction des rayons X.

Les tracés de la Figure 20 représentent les variations de Tγ en fonction de ces deux paramètres microstructuraux. On constate que, d'après nos données, la relaxation γ est décalée vers les hautes températures quand la distance interchaîne diminue. Ainsi, une augmentation de l'empilement des chaînes de polyimides induit un mouvement plus difficile des molécules d'eau liées aux fonctions imides et donc se manifestant à plus haute température. L'augmentation de Tγ avec la diminution de la fraction du volume libre illustrée par la Figure 20b est également cohérente avec cette explication.

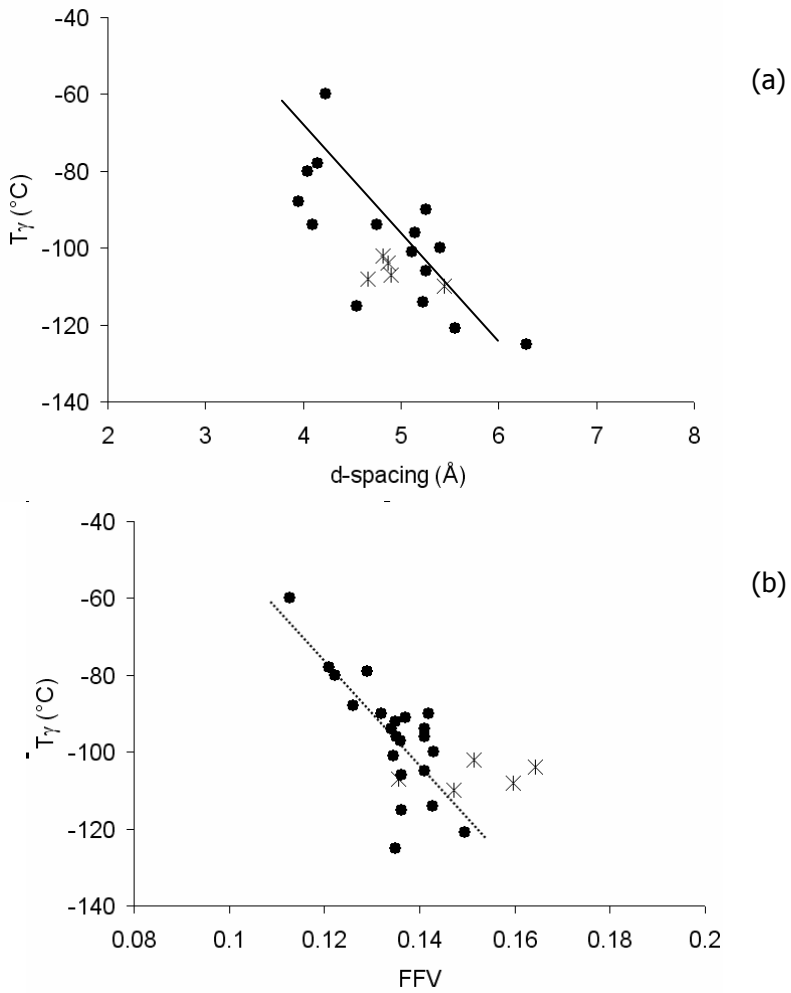


Figure 20 : Corrélation entre température de relaxation γ (10 Hz) et paramètres microstructuraux issus de nos résultats expérimentaux: (a) distance interchaîne et (b) fraction de volume libre (FFV)
(Les points correspondent aux polyimides non fluorés, et les croix aux polyimides fluorés)

Toutefois, ces corrélations entre Tγ / d-spacing et Tγ / FFV ne sont pas confirmées par les données publiées par Hirayama et al. (Figure 21), alors que la relation Tγ / FFV a été soulignée sur un petit nombre de polyimides sufonés (Wang, Huang et al. 2005).

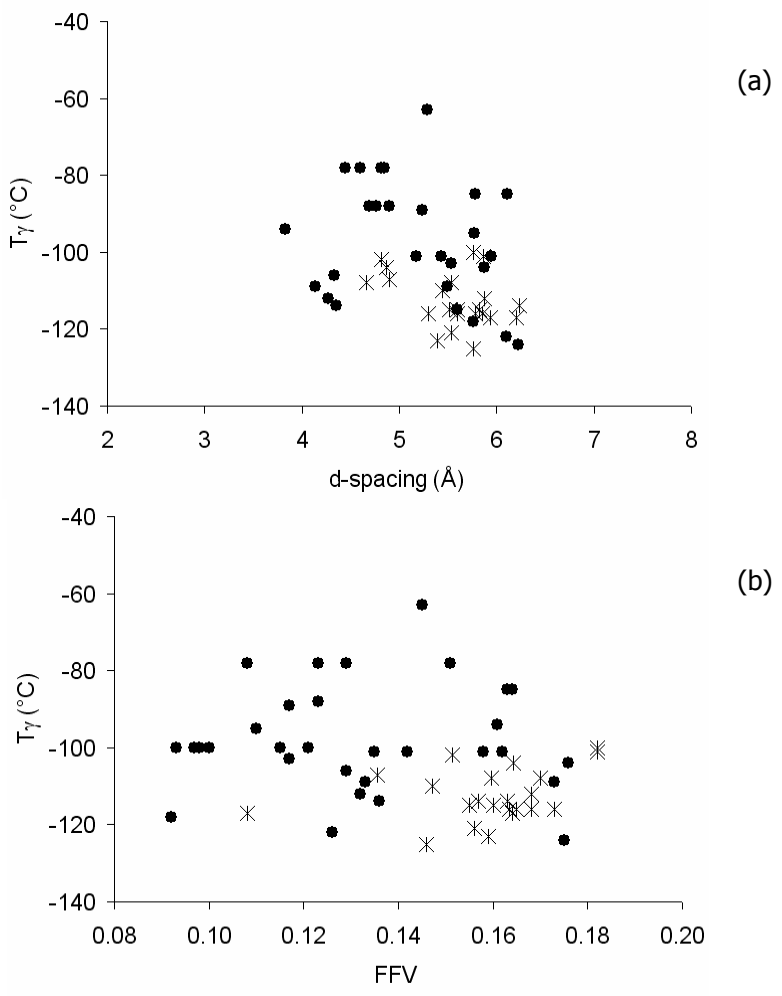
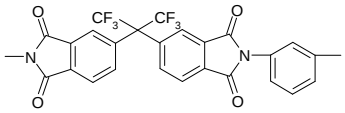


Figure 21 : Corrélation entre température de relaxation γ (1 Hz) et paramètres microstructuraux d'après les données de Hirayama et al. (Hirayama 1996; Hirayama, Yoshinaga et al. 1996) : (a) distance interchaine et (b) fraction de volume libre *(Les points correspondent aux polyimides non fluorés, et les croix aux polyimides fluorés)*

Ces écarts peuvent être interprétés ainsi :

- d'une part, le comportement des polyimides fluorés qui absorbent une très faible quantité d'eau (du fait de leur caractère hydrophobe). Ainsi, l'amplitude de la relaxation γ est faible (variation de 0.001 en tanδ pour le 6FDA-mPDA[i]) et, par voie de conséquence, la détermination de Tγ est parfois délicate comme l'illustre la dispersion des croix symbolisant les polyimides fluorés de la Figure 20;
- d'autre part, comme suggéré par Shimazu et al. (Shimazu 2000), les valeurs de d-spacing sont fortement dépendantes des distances interatomiques des atomes de fluor. Aussi, dans le cas des polyimides fluorés, les données de diffraction des rayons X peuvent conduire à une mauvaise estimation de l'organisation macromoléculaire.

[i] 6FDA-mPDA



- enfin, la mésestimation de la fraction de volume libre dans le cas de certaines structures, comme nous l'avons mis en évidence dans le cas des polyimides portant le groupement 9,9-fluorène[i] (Mokhtari, Bas et al. 2008). Ainsi, le volume de van der Waals déterminé par la méthode de la théorie des groupes du groupement 9,9-fluorène est de 90 $cm^3.mol^{-1}$ tandis que ce même volume a pu être déterminé indirectement via les mesures d'indice de couleur à 100 $cm^3.mol^{-1}$ (Bas, Tamagna et al. 2003). Le résultat de cette correction du volume libre conduit à de meilleures corrélations entre FFV et d'autres paramètres tels que Tγ et la constante diélectrique, comme illustré par la Figure 22.

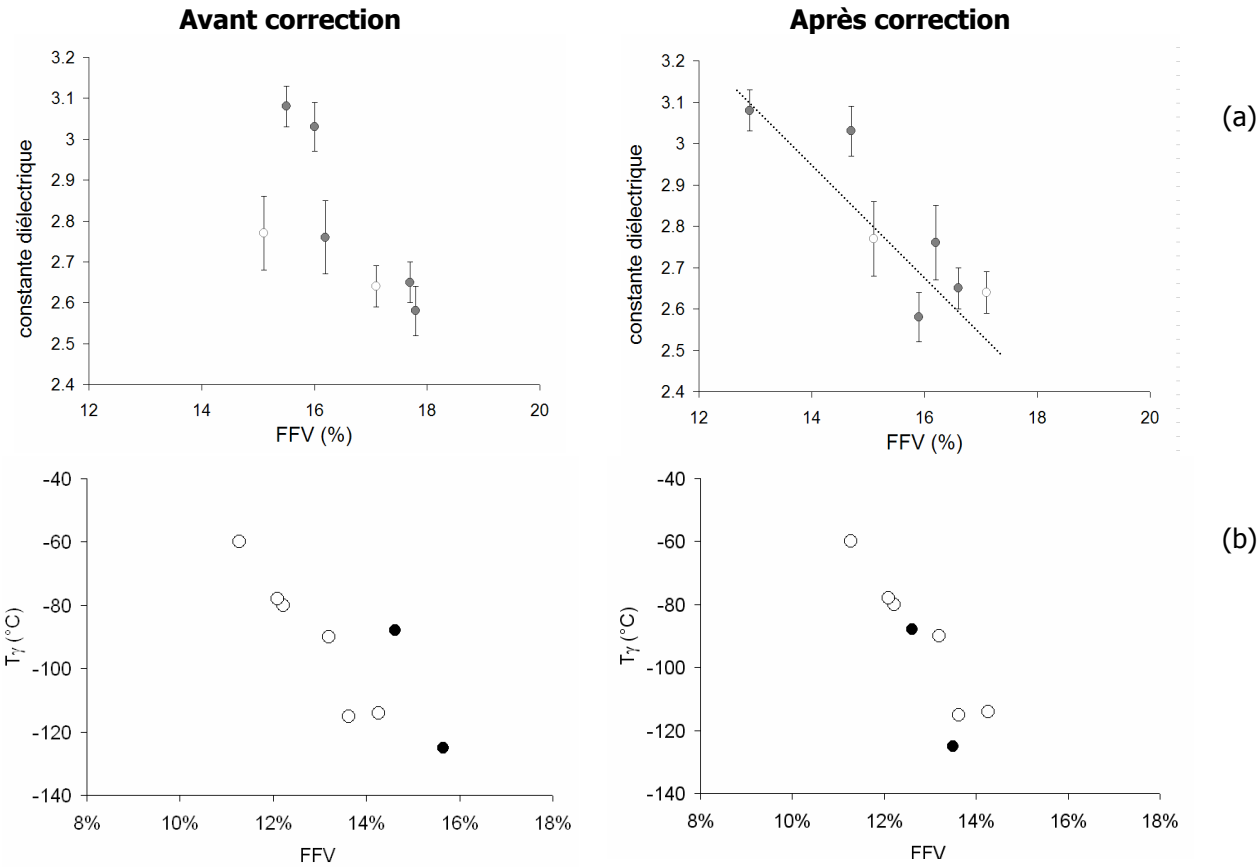


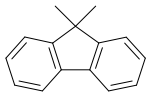
Figure 22 : Illustration de la correction du volume de van der Waals du groupement fluorényle : (a) corrélation entre constante diélectrique (à 30°C -1kHz) et FFV (Mokhtari 2005) et (b) corrélation entre Tγ et FFV dans le cas des polyimides non fluorés étudiées par C. Tamagna (Tamagna 1998). Les symboles fermés correspondent aux polyimides contenant ce groupement fluorényle

3.5. Autres paramètres microstructuraux dans les polyimides – corrélation avec Tγ :

D'autres paramètres moins répandus dans la littérature peuvent également décrire la microstructure des polyimides :

- Le rayon des volumes libres (R) déterminé par spectroscopie d'annihilation des positons par mesure de temps de vie (PALS) et
- L'indice de couleur déterminé par spectrophotométrie UV-Visible, révélateur de la capacité de former des complexes par transfert de charge (CTC).

---

i 

3.5.1. Rayon des volumes libres :

La spectroscopie d'annihilation des positons est un technique de caractérisation des matériaux au cours de laquelle le matériau est soumis à un flux de positons, l'anti-particule de l'électron. Par cette technique dont le principe est détaillé en annexe B, il est possible d'extraire le temps de vie de l'ortho-positronium (oPs) (τ_3) qui dépend de la dimension de l'espace de vide dans lequel il est piégé. En supposant ce volume de vide unitaire comme sphérique, on peut déterminer son rayon (R) selon l'équation Tao-Eldrup (Tao 1972; Eldrup, Lightbody et al. 1981):

$$\tau_3(\mathrm{ns}) = 0.5.\left[1 - \frac{R}{R+\Delta R} + \frac{1}{2\pi}\sin\left(\frac{2\pi R}{R+\Delta R}\right)\right]^{-1} \qquad \textbf{Eq. 5}$$

avec ΔR=0.166 nm, l'épaisseur empirique de la couche électronique.

D'après la littérature, on peut également estimer la fraction de volume libre à partir des mesures de PALS à partir de l'équation suivante :

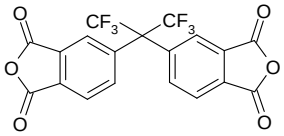
$$FFV_{PALS} = C.\frac{4}{3}\pi R^3.I_3 \qquad \textbf{Eq. 6}$$

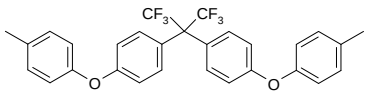
avec C, une constante empirique et I_3, l'intensité de la composante oPs dans le spectre d'annihilation.

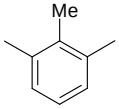
En réalité, cette équation est contestée par des études récentes en spectroscopie d'annihilation des positons (Mallon 2003). Le paramètre I_3 dépend non seulement de la microstructure du polymère (volume libre) comme l'Eq. 6 le suggère, mais aussi de l'interaction du positon avec la structure chimique du polymère. En effet, certains polyimides sont connus pour inhiber la formation du positronium en raison de la forte affinité électronique des entités diimide et la petite taille de pores (Ito 1993; Okamoto 1993). La structure chimique de polyimides affectent ainsi la valeur d'I_3 ou la fraction positronium (Bas, Albérola et al. 2004). Nous n'avons donc pas déterminé la fraction de volume libre par PALS, FFV_{PALS}.

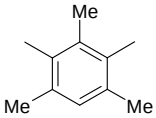
En revanche, nous avons tenté de corréler le rayon de volume libre, R, et la température de la relaxation γ. Nous n'avons pu mettre en évidence la corrélation entre $T\gamma$ et R, disposant de peu de données communes, y compris dans la littérature (Figure 23). En effet, un grand nombre des polyimides que nous avons étudiés ne donne pas lieu à la formation de l'ortho-positronium (Tableau 6). Ces polymères sont ceux du groupe I, pour lesquelles la température de la relaxation γ est élevée. Par ailleurs, les polyimides présentant des rayons de volume libre élevés sont généralement des polymères fluorés et donc hydrophobes, pour lesquelles la relaxation γ est faible voire absente. Aussi, ce manque de données est assez cohérent avec nos interprétations, à savoir que l'on s'attend à ce que les polyimides à haute $T\gamma$ présente une valeur de I_3 faible et donc d'après la tendance de la Figure 27, un R faible. Par ailleurs, les quelques polyimides, 6FDA-BAHF, 6FDA–mMPD, 6FDA-mTrMPD[i]… présentant un rayon de volume libre supérieur à 3.5Å n'ont pas été étudiés par spectrométrie mécanique dynamique à basse température, excepté par Dolveck (Dolveck 1993) avec des relaxations γ situées aux environs de -123°C.

---

[i] 6FDA 

BAHF 

mMPD 

mTrMPD 

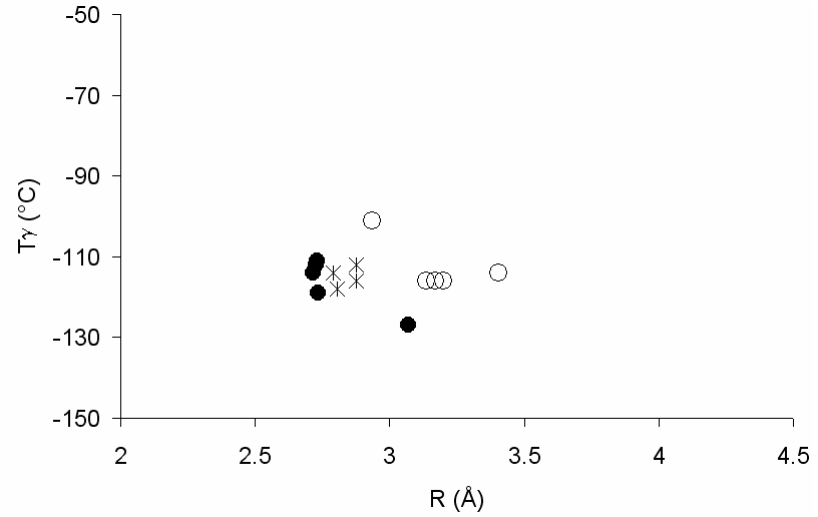


Figure 23 : Tracé de la température de relaxation γ (1Hz) en fonction de R d'après les données de la littérature (symbole ouvert) et nos données (symbole fermé pour les polyimides fluorés et croix pour les polyimides fluorés)

Tableau 6 : Données sur quelques dianhydrides en relation avec leur capacité à inhiber ou à former de l'ortho-positronium.

Dianhydride		Affiinité électronique, A_E (eV) (Kotov 1988; Lee 1989; Ando, Matsuura et al. 1997) dianhydride	dianhydride	Présence de la composante oPs en PALS pour les polyimides à base ODA
	PMDA	1.90	1.66	Non (Ito 1993; Dlubek, Buchhold et al. 1999)
	BTDA	1.55 – 1.64	1.46	Non (Ito 1993)
	BPDA	1.38 - 1.40	*	Oui (Ito 1993)
	ODPA	1.28 -1.30	1.12	Oui (Bas, Albérola et al. 2004)
	6FDA	*	*	Oui

* données non disponibles

3.5.2. Indice de couleur

Le dernier paramètre reflétant l'organisation de chaîne est l'indice de couleur introduit par St. Clair et al. (St Clair and Slemp 1985). Il reflète la capacité de former un complexe par transfert de charge (CTC) entre les noyaux aromatiques dans les séquences diimides et ceux dans les séquences diamine (Ando, Matsuura et al. 1997). Cet indice de couleur a été défini comme la longueur d'onde de seuil de transmission (St Clair and Slemp 1985). Pour notre part, afin de s'affranchir des épaisseurs des films variables, nous

avons choisi comme paramètre « indice de couleur », la longueur d'onde correspondant à une transmission de 50% pour un film de 20µm, $\lambda_{50\%}$. Ce paramètre est déterminé par la mesure à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de films de différentes épaisseurs et par application de la loi de Beer-Lambert (vérifiée dans le cadre de la thèse de E. Pinel (Pinel 2001)).

La corrélation entre indice de couleur et $T\gamma$ est présentée sur la Figure 24. Une augmentation de l'indice de couleur, révélateur d'une augmentation des interactions interchaînes due à la formation de CTC induit un décalage vers les hautes températures $T\gamma$. Une telle tendance, bien que significative, n'a pu être étendue à d'autres polyimides de la littérature, par manque de données.

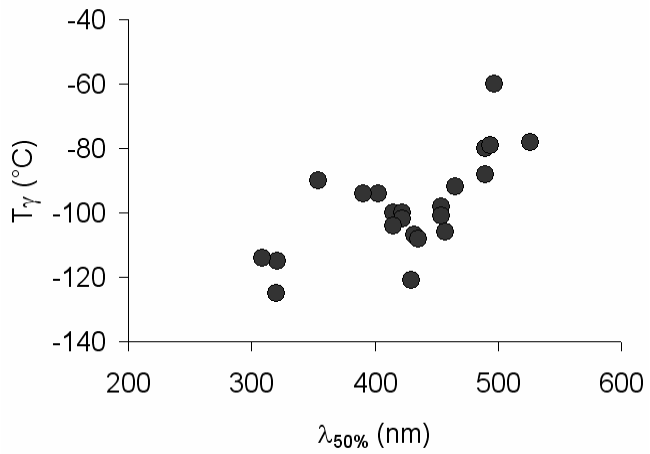


Figure 24 : Corrélation entre température de relaxation γ (10Hz) et indice de couleur d'après nos données

3.6. Microstructure et propriétés de perméation :

Nous venons d'établir que la microstructure des polyimides pouvait être décrite par cinq paramètres microstructuraux :

- La fraction de volume libre (FFV),
- La distance interchaîne (d-spacing),
- Le rayon des volumes libres (R),
- L'indice de couleur ($\lambda_{50\%}$),
- Et la température de la relaxation γ ($T\gamma$)

avec les réserves mentionnées précédemment.
Nous allons tenter de relier ces données aux propriétés de perméation des polyimides.

3.6.1. Etude préliminaire :

Préalablement à cette étude, j'ai cherché à mettre en évidence l'influence des conditions d'élaboration des films sur les propriétés de perméation des films, pour comprendre en particulier pourquoi certains films présentent des défauts et ne sont donc pas sélectifs, en particulier quand leur perméabilité est faible et leur sélectivité α_{ij} est supérieure au critère de Knudsen défini par la racine carrée du rapport des masses molaires des deux gaz (Pinel 2001).

J'ai donc réalisé un plan d'expérience de type 2_{IV}^{4-1} en sélectionnant les paramètres listés dans le Tableau 7 ainsi que leurs niveaux de réglage. Le choix des paramètres a été motivé par les raisons suivantes :

- le taux d'humidité dans l'atmosphère m'a semblé intéressant étant donné que l'eau est un non-solvant des polyimides ;
- le temps de stockage de la solution de polymère permet de tester la stabilité de la solution ;
- la température du premier palier du cycle d'évaporation a été choisie de manière à faire varier la vitesse d'évaporation du solvant (Figure 25)
- la température et le temps du deuxième palier du cycle d'évaporation a été choisie de manière à ne pas avoir de solvant résiduel dans le film car différentes études ont montré la modification des propriétés de transport des gaz en fonction de la quantité de solvant résiduel (Moe, Koros et al. 1988; Joly, Le Cerf et al. 1999; Fu, Hu et al. 2008).

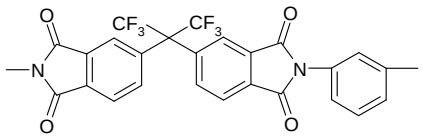
Tableau 7 : liste des facteurs contrôlés dans le cadre du plan

Protocole de fabrication des films	Facteurs fixés	réglages	Facteurs variables		Niveau -1	Niveau +1
Conditions générales	Structure chimique du polyimide	6FDA-mPDA[i]	Taux d'humidité dans l'atmosphère (H)		≤ 40%	≥ 54%
Préparation de la solution de polyimide	Nature et référence du solvant	m-cresol / Merck 809691	Temps de stockage de la solution de polymère (S)		≤ 1 jour	≥ 7 jours
	Concentration du polymère en solution	10 % w.t.				
	Température de dissolution du polymère	60°C				
	Filtre	5-µm				
Coulée du film	Support du film	Plaque de verre	Températures et durée des paliers du cycle d'évaporation	T_1	60°C/1h	80°C/1h
	Température du support	15-25°C				
	Processus de formation du film	doctor blade				
	Vitesse de chauffage et de refroidissement du film	1°C/min		T_2	200°C / 24h	290°C / 1h

Tableau 8 : Plan factoriel fractionnaire 2^{4-1} défini pour l'étude

Désignation du film	H	S	T_1	T_2	Ordre des expériences
F1	-1	-1	-1	-1	4
F2	-1	-1	1	1	3
F3	-1	1	-1	1	8
F4	-1	1	1	-1	7
F5	1	-1	-1	1	2
F6	1	-1	1	-1	1
F7	1	1	-1	-1	6
F8	1	1	1	1	5

[i] 6FDA-mPDA



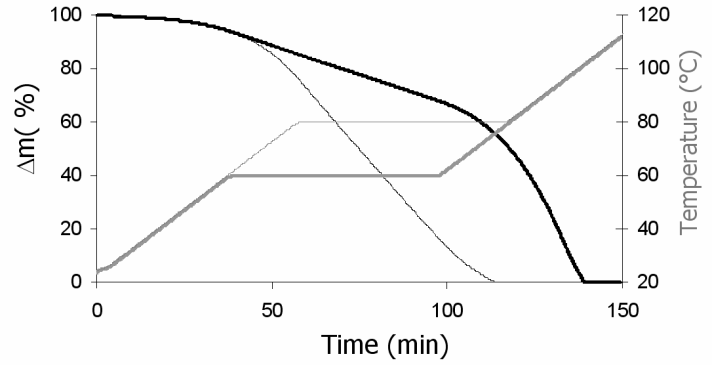


Figure 25 : Evaporation du m-crésol en fonction de la température du premier palier

Pour chacune des 8 expériences différentes (Tableau 8), nous avons réalisé au moins deux films et prélevé pour chacun au moins une membrane. Chacune de ces membranes a été ensuite caractérisée par:

- mesure d'épaisseur des films,
- perméation aux trois gaz suivants : hélium, oxygène et azote,
- densitométrie,
- spectroscopie d'annihilation des positons par mesure de temps de vie (PALS),
- spectroscopie d'annihilation des positons par élargissement Doppler (DBS) (Bas, Barthe et al. 2003; Bas, Albérola et al. 2004),
- spectrophotométrie UV-Visible.

Nous avons ainsi pu analyser les données à différents niveaux :

- Corréler les différents paramètres extraits (à structure chimique identique)
- Analyser le plan d'expérience et déduire les paramètres importants de mise en œuvre.

3.6.1.1. Corrélation entre les paramètres extraits

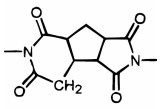
Trois paramètres apparaissent fortement corrélés : indice de couleur ($\lambda_{50\%}$), temps de vie de l'ortho-positronium (τ_{oPs}) et la fraction de positronium (F_{Ps}) définie dans l'annexe B (Eq. B.3.) afin de s'affranchir de la faible épaisseur des échantillons étudiés en PALS (Bas, Albérola et al. 2004).

La corrélation entre F_{Ps} et τ_{oPs} (Figure 26a) est toutefois assez surprenante. En effet, cette relation sous-entend que les deux paramètres sont fortement corrélés pour une même structure chimique polyimide. Cette corrélation est donc bien révélatrice d'une organisation des chaînes. Par ailleurs, cette relation se trouve confirmée par la relation I_3 / R, mise en évidence sur la Figure 27 (exception faire du TCDA-ODA[i](Tanaka, Kawai et al. 2000)). Notons toutefois une plus grande dispersion de données du fait des sources bibliographiques diverses et de l'influence de la structure chimique.

Par ailleurs, la corrélation entre indice de couleur et temps de vie de l'oPs (Figure 26b) est en accord avec nos conclusions précédentes : plus l'indice de couleur est faible, moins les chaînes ont tendance à former des CTC et donc l'organisation des chaînes est moindre, conduisant à des temps de vie de l'oPs plus longs.

Je pense opportun de souligner que ces corrélations sont mises en évidence sur des films très peu différents du point de vue microstructural. En effet, les indices de couleur mesurés varient dans un domaine de 15 nm et les temps de vie d'oPs sont compris entre 2.25 ns et 2.55 ns ce qui correspond à une variation de rayon de 0.24 Å (variations à comparer avec celles de 1.25 Å pour R et de 100 nm pour $\lambda_{50\%}$, variations décrites dans le paragraphe 3.6.2.)

---

[i] TCDA 

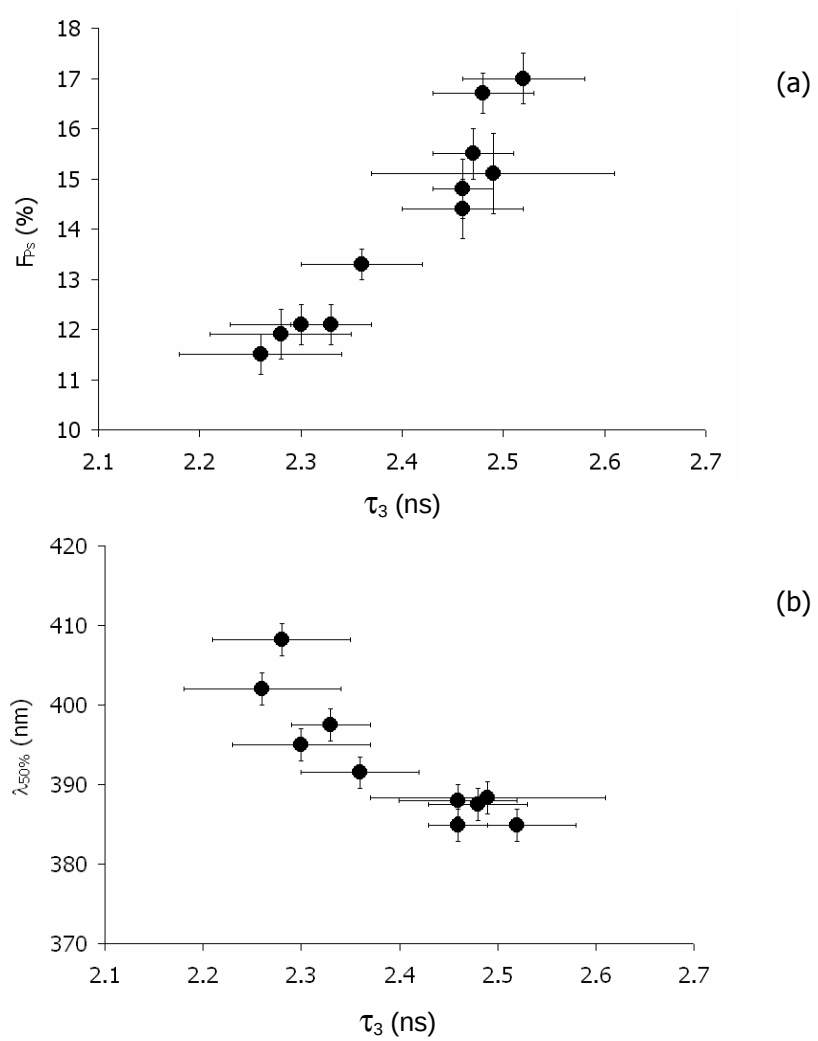


Figure 26 : Variation de la fraction de positronium avec le temps de vie de l'ortho-positronium pour différents films 6FDA-mPDA

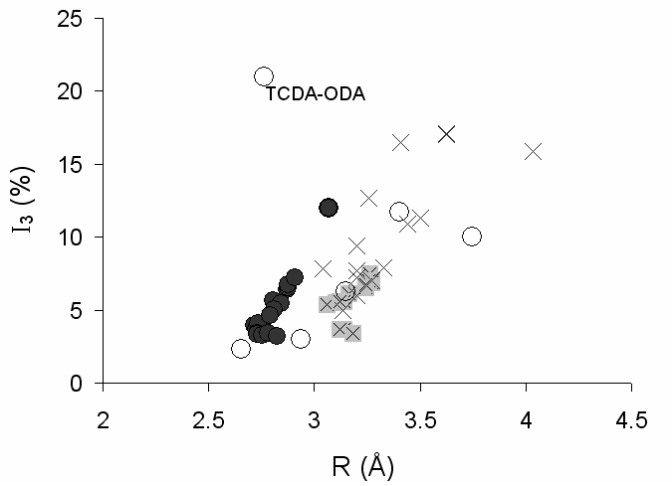


Figure 27 : Relation entre R et I_3 dans la cas des polyimides d'après la littérature (Dolveck 1993; Okamoto 1993; Dlubek, Buchhold et al. 1999; Tanaka, Kawai et al. 2000; Shimazu, Miyazaki et al. 2003). Les croix soulignent les polyimides basés sur le dianhydride 6FDA, par opposition aux cercles. Les symboles grisés correspondent à nos données. Une exception à cette tendance I_3/R est le polyimide TCDA-ODA.

Le paramètre S, fraction d'annihilation des paires électrons-positons de faible moment (Pinel, Barthe et al. 2003) (Annexe B) apparaît corrélé à la densité du film. Ainsi, S diminue quand la densité augmente et donc quand la fraction de volume libre diminue (Figure 28a). Ce paramètre présente en revanche une corrélation moindre avec la fraction de positronium formé (Figure 28b).

Toutefois, les données dont je dispose sur des polyimides de structure chimique variable, copolyimides synthétisés par E. Pinel (Pinel, Bas et al. 2002), ne permettent pas de confirmer la corrélation entre S et densité, ni celle de la Figure 26a. Au contraire, ces copolyimides confirment la corrélation entre indice de couleur et temps de vie. Ceci témoigne bien de la sensibilité des deux paramètres Ps et S non seulement à la microstructure des polyimides mais également à la chimie du polymère. En effet, certaines fonctions chimiques telles que les atomes de fluor sont des sites d'interaction privilégiés avec les positons et donc affectent la fraction de positronium (Bas, Albérola et al. 2004).

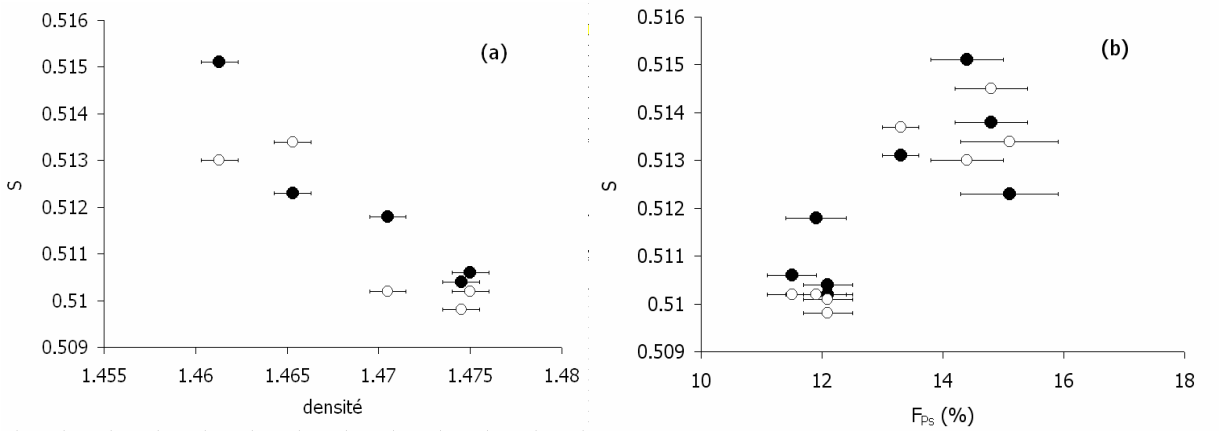


Figure 28 : Variation de S en fonction de la densité du film de 6FDA-mPDA (a) et de la fraction de positronium (b). Les symboles ouverts et fermés correspondent aux mesures DBS réalisées avec un faisceau de positons sur chacune des faces du film.

3.6.1.2. Analyse du plan d'expérience

Le plan d'expérience a été exploité afin d'évaluer les effets et interactions entre les paramètres, sans procéder à une modélisation. L'estimation de la signification des effets des facteurs a été réalisée par analyse de la variance. Un exemple d'exploitation des données est détaillé en Annexe C. Les résultats sont les suivants :

- **Au niveau des paramètres microstructuraux :**

Le seul paramètre modifiant les paramètres microstructuraux du film est la température de la deuxième isotherme. On montre ainsi qu'une augmentation de la température de la dernière isotherme, T_2 conduit à une variation cohérente des marqueurs microstructuraux, à savoir:

- Une augmentation de la densité du film et de l'indice de couleur ;
- Une diminution du temps de vie de l'ortho-positronium, révélant une diminution du rayon des volumes libres ;
- Une diminution du paramètre S et de la fraction d'oPs formé.

Ceci s'explique par le fait que la valeur la plus élevée de T_2 correspond à une température proche de Tg du polymère (290°C) et donc à une relaxation de contrainte du film en accord avec les observations faites par mesure diélectrique (3.2.1) et donc à sa densification.

- **Au niveau des coefficients de perméation, P-gaz :**

La température du premier palier isotherme, le taux d'humidité et le temps de stockage de la solution ne modifient pas le coefficient de perméation à l'hélium, P-He. Seul T_2 affecte de manière légèrement significative P-He. Ainsi, une augmentation de T_2 aboutirait à une faible augmentation du cœfficient de perméation à l'Hélium, ce qui semble peu cohérent avec l'évolution de tous les paramètres microstructuraux étudiés.

Les autres coefficients de perméation ne sont pas influencés de manière significative par les paramètres étudiés dans le plan d'expérience du fait des incertitudes de mesures (statistique et instrumentale).

Par ailleurs, sur les 22 membranes testées, trois se sont révélées non sélectives. Malgré la faible statistique, nous avons analysé ces données via le plan d'expérience. Il en ressort que la réalisation de membrane non sélective est favorisée en présence d'un taux d'humidité élevé lors de la fabrication du film et pour T_1 à 80°C. Ainsi, la présence d'un taux d'humidité élevé lors de la mise en solution du polymère et de la coulée du film, l'eau étant un non-solvant des PI, et une vitesse d'évaporation du solvant élevée conduisent à la présence de défauts localisés dans les films. Notons que ces défauts n'ont pas été révélés par les techniques de caractérisation microstructurale.

3.6.2. Corrélation entre marqueurs microstructuraux et perméation

Suite à ce travail portant sur de petites variations de perméation (40%), j'ai analysé les données de perméabilité, sélectivité et paramètres microstructuraux sur une centaine de polyimides soit synthétisés au laboratoire, soit publiés par d'autres groupes de recherches. Les données de transport dans les films denses compilées concernent les gaz les plus communément étudiés à savoir, He, H_2, O_2, N_2 CO, CO_2 et CH_4. Cette étude présentée en Annexe D est ici résumée.

La Figure 30 montre que les coefficients de perméation augmentent avec FFV, d-spacing et R ou quand Tγ et l'indice de couleur diminuent, ceci conformément aux interprétations précédentes. Toutefois, cette corrélation n'est pas très précise pour FFV et d-spacing, ce qui renforce les réserves précédentes concernant ces deux paramètres « macroscopiques » (§ 3.4.3).

Au contraire, de fortes corrélations entre coefficient de perméation du gaz i, Pi,et les trois paramètres, R, $\lambda_{50\%}$ et Tγ sont mises en évidence, respectivement, par les graphes c, d et e de la Figure 30 et peuvent être décrites par la relation empirique suivante :

$$P_i = P_{i0}.\exp(n_i.X) \qquad \textbf{Eq. 7}$$

avec X symbolisant le paramètre microstructural considéré,
P_{i0}, le facteur préexponentiel
et n_i, l'exposant pour le gaz i considéré.

Pour chacun de ces paramètres et des gaz i, P_{i0} et n_i ont pu être déterminés. Il s'avère que conformément à l'analyse de Singla et al., P_{i0} et n_i varient avec le diamètre cinétique du gaz (Figure 29) ou le carré du diamètre cinétique (Singla, Beckham et al. 2002). Ainsi, nous avons pu établir que le coefficient de perméation du gaz i dans un polyimide peut être prédit connaissant l'un des paramètres X (R, $\lambda_{50\%}$ et Tγ) et le diamètre cinétique du gaz, σ_i, selon la relation :

$$P_i = P_{00}.\exp(-n_{P0}.\sigma_i)\exp(+[a_n.\sigma_i + b_n].X) \qquad \textbf{Eq. 8}$$

avec P_{00}, n_{P0}, a_n et b_n, quatre constantes propres au paramètre X.

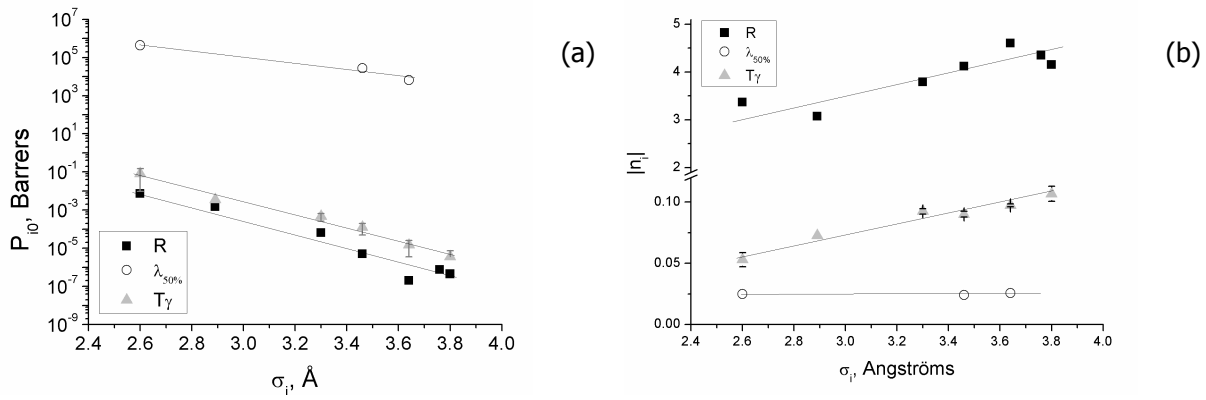


Figure 29 : Evolution du facteur pré-exponentiel P_{i0} (a) et de l'exposant n_i en valeur absolu (b) en fonction du diamètre cinétique du gaz i (Breck 1974) pour les différents paramètres microstructuraux. n_i est négative pour Tγ et $\lambda_{50\%}$ et respectivement exprimé en °C^{-1} et nm^{-1} alors qu'il est positif pour R et en Å^{-1}.

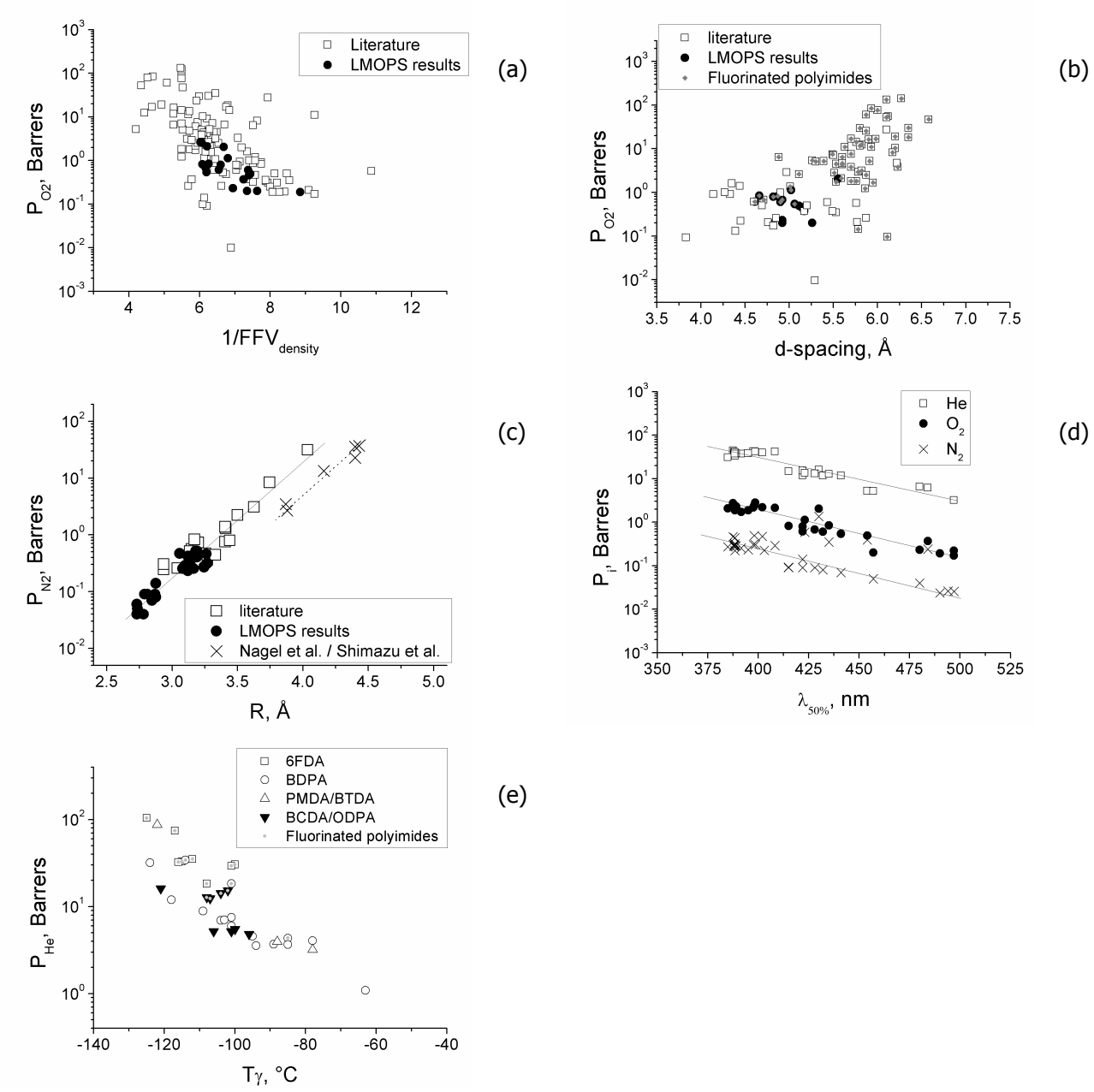


Figure 30 : Evolution des coefficients de perméation avec (a) la fraction de volume libre (FFV), (b) la distance interchaîne (d-spacing), (c) le rayon des volumes libres (R), (d) l'indice de couleur ($\lambda_{50\%}$) et (e) la température de la relaxation γ (Tγ). Pour toutes les figures exceptée pour la figure (d) dont le graphe résulte uniquement de données du LMOPS, les symboles ouverts représentent les données de la littérature et les symboles fermés, ceux de mes doctorants (Tamagna 1998; Kerboua 1999; Pinel 2001; Didier 2005).

Dans ces conditions, P_i devrait varier de manière logarithmique avec le diamètre σ_i du gaz ou selon l'hypothèse de Singla et al (Singla, Beckham et al. 2002) avec σ_i^2. Ceci n'est pas vérifié ni avec le diamètre cinétique, ni avec son carré comme l'illustre la Figure 31 alors que la variation P_i avec σ_i est unique pour deux polyimides différents, 6FDA-mPDA et 6FDA-APAP, présentant une même valeur de rayon de volume libre de 3.27Å. Aussi, nous avons envisagé une optimisation des différents paramètres aboutissant aux données détaillées dans le Tableau 9.

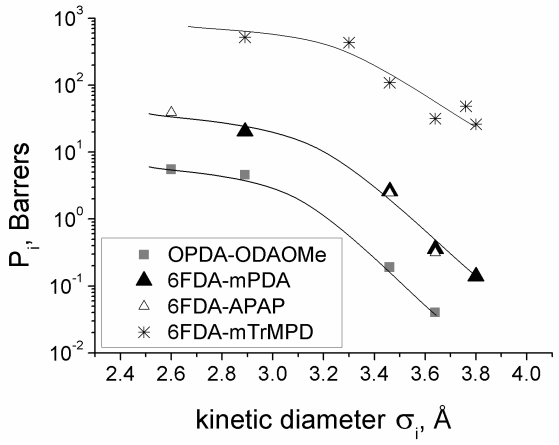


Figure 31 : Dépendance du coefficient de perméation avec le diamètre cinétique du gaz σ_i pour différents polyimides (ODPA-ODAOMe, 6FDA-mPDA, 6FDA-APAP (Tanaka, Kita et al. 1992), 6FDA-mTrMPD (Tanaka, Kita et al. 1992)[i])

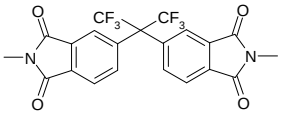
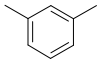
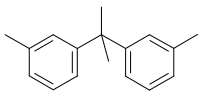
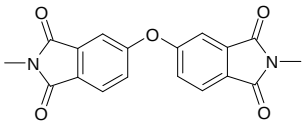
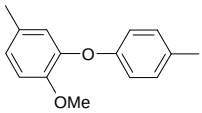
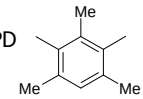
Tableau 9: Valeurs optimisées des diamètres des différents gaz (a) et des constantes pour le coefficient de perméation (b)

a)

Molécules de gaz	He	H_2	CO_2	O_2	N_2	CO	CH_4
diamètre cinétique σ (Å)	2.6	2.89	3.30	**3.46**	3.64	3.76	3.80
diamètre optimisé ϕ (Å)	**2.86**	**2.90**	**3.14**		**3.86**	**3.75**	**3.98**
diamètre de Collision d (Å)	2.55	2.86	3.94	3.47	3.80	3.69	3.74

b)

X	Tγ				λ_{50}	R
Polyimides à base dianhydrides suivante	6FDA	BDPA	ODPA	PMDA	Quel que soit le dianhydride	
$\log P_{00}$(barrers)	10.58	9.96	9.36	7.79	11.24	6.98
n_{P0} ($Å^{-1}$)	9.38	9.31	8.838	7.85	4.54	8.11
a_n	-0.0447 ($°C^{-1}.Å^{-1}$)				-0.0008 ($nm^{-1}.Å^{-1}$)	1.218 ($Å^{-1}.Å^{-1}$)
b_n	-0.0731 ($°C^{-1}$)				-0.0214 (nm^{-1})	-0.142 ($Å^{1}$)

[i] 6FDA 
mPDA 
APAP 
ODPA 
ODAOMe 
mTrMPD 

Les conséquences de ce modèle sont que :

- L'Equation 8 avec le diamètre optimisé ϕ_i décrit bien l'évolution du coefficient de perméation avec la nature des gaz et la nature du polymère (illustration par la Figure 32a) ;
- La sélectivité des membranes polyimides dépend de la différence des diamètres optimisés (Figure 32b) et du paramètre microstructural X selon l'équation 9 impliquant seulement les constantes a_n et n_{P0} :

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} = \exp\left(-n_{P0}.\left[\phi_i - \phi_j\right]\right).\exp\left(a_n.\left[\phi_i - \phi_j\right].X\right) \qquad \text{Eq. 9}$$

- Cette équation 9 montre que lorsque $T\gamma$ augmente ou quand R diminue, la membrane devient plus sélective (Figure 33 a et c) ;
- Les valeurs des paramètres, a_n et n_{P0}, déterminées pour l'indice de couleur sont probablement erronées du fait du peu de données à notre disposition. Ainsi, une modification de l'indice de couleur ne semble pas affecter la sélectivité dans le cas des polyimides synthétisées au laboratoire (relativement peu sélectifs) (Figure 33b), ce qui ne peut être étendu aux autres polyimides moins sélectifs ;
- Les données de diffusion et de sorption ont été modélisées de manière identique connaissant le rayon des volumes libres.

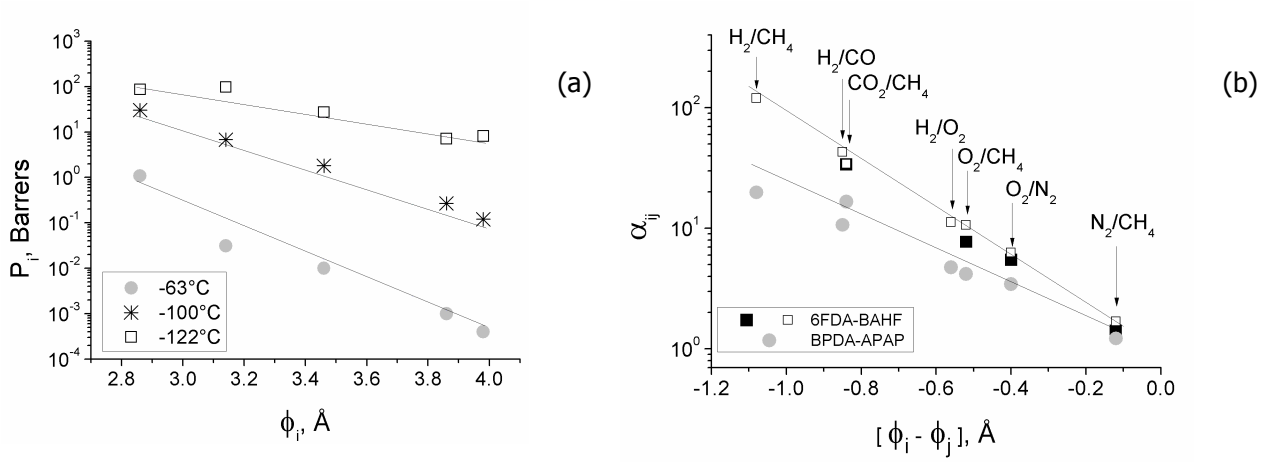


Figure 32 : Dépendance des coefficients de perméation (a) et de sélectivité (b) avec le diamètre optimisé du gaz ϕ_i pour différents polyimides. Les droites représentent les résultats de l'équation 8 avec les constantes optimisées**.**

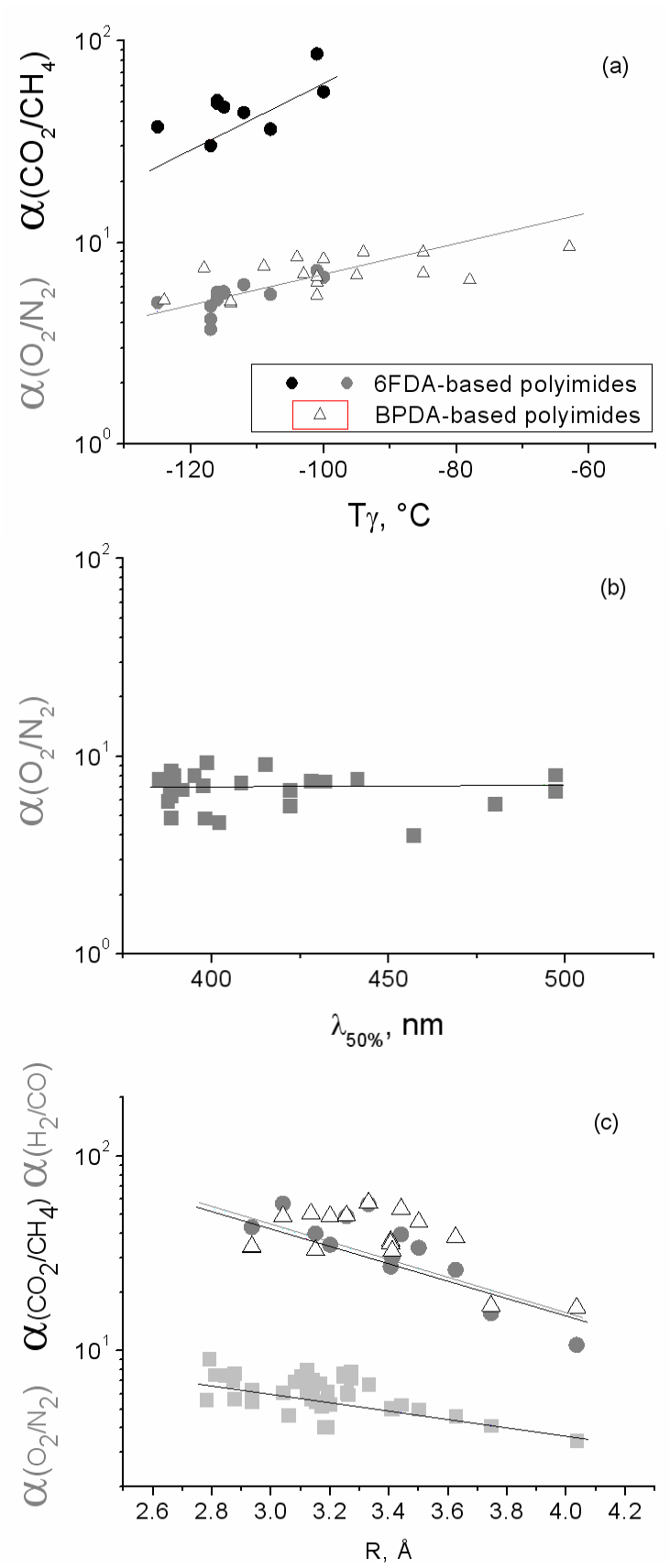


Figure 33 : Sélectivité des différentes membranes denses polyimides en fonction de (a) Tγ, (b) λ_{50} et (c) R. Les droites correspondent aux données de l'équation 9.

3.7. Conclusions et commentaires de ces travaux :

Au terme de cette synthèse, il apparaît que les relaxations mécaniques des polyimides sont sensibles à différents paramètres microstructuraux. Ainsi, la relaxation principale associée à Tg qui contrôle la transition ductile – fragile des polyimides dépend de la rigidité de la structure chimique permettant ainsi de moduler cette transition entre 200°C et 400°C. Au contraire, la transition sous-vitreuse β propre à des mouvements non coopératifs de la chaîne est contrôlée par la présence des complexes par transfert de charge intramoléculaires. Les propriétés affectées par cette transition seraient les propriétés optiques non linéaires de ces polymères. Enfin, la transition sous-vitreuse γ est associée à des mouvements des molécules d'eau liées à la chaîne polyimide et sa position en température est révélatrice de la capacité d'empilement des chaînes.

Par ailleurs, j'ai pu mettre en évidence que la fraction de volume libre dérivée des mesures de densité et la distance interchaîne issue de mesures par diffraction des rayons X sont des paramètres qui ne semblent pas les plus pertinentes pour décrire la microstructure des polyimides et conduisent à une dispersion des résultats. En effet, la fraction de volume libre semble être trop macroscopique et la distance interchaîne trop sensible à la présence d'atomes « lourds ».Trois autres paramètres semblent plus pertinents.
Tout d'abord, la température de la relaxation γ se révèle être un paramètre intéressant malgré le manque de données dans la littérature. Toutefois, la limite de ce paramètre est sa dépendance au caractère hydrophobe du polymère en particulier dans le cas des polyimides fluorés qui sont les polyimides les plus intéressants du point de vue des propriétés de transport des gaz.
Signalons que la démonstration de la position en température d'une relaxation sous-vitreuse comme paramètre microstructural a été réalisée dans le cas des polysulfones aromatiques (Aitken 1992; Pixton and Paul 1994) dans le cas de la relaxation associée aux mouvements des noyaux aromatiques para-connectés non substituées (Lee, Jho et al. 2003). Notons que cette relaxation de type « β » se superpose à une relaxation de type γ, associée à la présence d'eau (Robeson, Farnhan et al. 1978). Dans le cas des polyarylates, l'une des relaxations sous-vitreuses est également associée à des mouvements des noyaux aromatiques. Toutefois, la corrélation entre position en température de la relaxation sous-vitreuse et coefficient de perméation bien que mise en évidence par certains auteurs (Singla, Beckham et al. 2002) ne semble pas pouvoir être généralisée à l'ensemble de cette famille de polymères (Houde 1995; Pixton 1995).
Le second paramètre microstructural est l'indice de couleur, indice que nous avons normalisé pour s'affranchir de l'influence de l'épaisseur du film. Pour ce facteur, des mesures complémentaires doivent être fait sur des films très perméables afin de mettre en évidence s'il reste discriminant pour ces polymères ne formant pas de complexe par transfert de charge. En revanche, ce paramètre reste spécifique aux polyimides et ne pourra être généralisé à toutes familles de polymères.
Enfin, le rayon de volume libre estimé par spectroscopie d'annihilation des positons donne les meilleures corrélations. La limite de ce paramètre réside dans le fait qu'il n'est pas pertinent pour les polyimides à fort CTC et donc inhibant la formation d'ortho-positronium, contrairement à l'indice de couleur. Ce paramètre n'est à priori pas spécifique des polyimides. Aussi, la modélisation proposée peut être envisagée pour d'autres familles. Les premières tentatives de corrélation ne s'avèrent pas concluantes, exceptés pour les poly(éther imide)s (Figure 34). Toutefois, la dépendance des coefficients de perméation avec les diamètres optimisés se trouve confirmée par les données de la littérature sur d'autres familles de polymères.

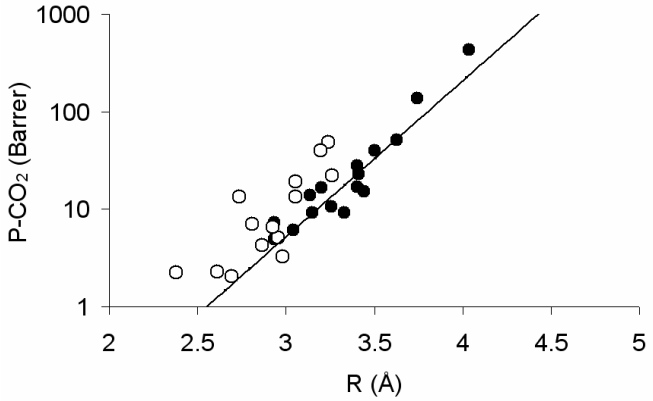


Figure 34 : Variation du cœfficient de perméation au CO_2 en fonction du rayon des volumes libres pour les polyimides (symboles fermés) et les poly(éther imide)s (symboles ouverts)(Eastmond, Daly et al. 1999; Eastmond, Paprotny et al. 2006). La ligne correspond à notre modélisation pour le CO_2.

Chapitre 4 : Projet de recherches

Mon projet de recherche se positionne dans la continuité des activités décrites précédemment. Il s'appuie sur des résultats déjà existants qu'il conviendrait d'approfondir autour des relations structures / propriétés de systèmes amorphes. Il se décompose en deux axes :

- Etude des matériaux polymères par spectroscopie d'annihilation des positons ;
- Evolution microstructurale et vieillissement des polymères amorphes : application aux membranes perfluorées sulfoniques utilisées dans les cœurs de piles à combustible.

4.1 Etude des matériaux polymères par spectroscopie d'annihilation des positons à différentes températures

Dans le chapitre précédent, j'ai montré que la spectroscopie d'annihilation des positons par mesure de temps de vie (PALS), au travers de la détermination du rayon des volumes libres, peut se révéler un outil d'investigation pertinent de la microstructure pour les propriétés de transport des polymères amorphes. Il me semble donc intéressant d'approfondir l'apport de cette technique à l'étude des polymères amorphes dans une large gamme de température et de corréler les mesures par spectroscopie d'annihilation des positons à différentes températures aux variations microstructurales (en particulier en terme de mobilité moléculaire) et aux propriétés macroscopiques des polymères.

Pour émettre des pistes de réponses et expliciter la démarche que je souhaite mettre en oeuvre, je vais détailler un certain nombre de résultats obtenus dans des études antérieures, dans le domaine vitreux et au voisinage de Tg. En effet, il est nécessaire de distinguer ces deux domaines de température du fait de la sensibilité de certaines structures chimiques à l'irradiation par les positons pour des températures inférieures à Tg.

4.1.1 Pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse :

4.1.1.1 Cas des polymères sensibles à l'irradiation par les positons

Les variations de l'intensité de la composante de l'ortho-positronium (oPs) (I_3) en fonction du temps de mesure et de la température peuvent être interprétées en terme d'effets d'irradiation de l'échantillon par la source de positons (Wang, Hirade et al. 1998; Balcaen, de Baerdemaeker et al. 2000).
Pour les polymères très sensibles à cette irradiation à très basse température, nous avons pu confirmer la présence des deux phénomènes : la formation d'électrons faiblement piégés (STE : Shallow Trapped Electrons) (Hirade, Maurer et al. 2000) qui favorisent la formation d'ortho-positronium appelé « extra-positronium » et la formation de radicaux libres (FR : free radical) (Welander and Maurer 1992; Wang and Wang 1997) qui, au contraire, inhibent la formation de positronium. Dans le Tableau 10, j'ai listé un certain nombre de polymères amorphes et indiqué leur sensibilité à l'irradiation, en distinguant la formation des électrons faiblement piégés et celle des radicaux libres.
La Figure 35 illustre, dans le cas d'un polystyrène de 10^5 g/mol, l'influence de ces deux effets sur le paramètre I_3 avec une augmentation de ce dernier pour les mesures faites dans l'obscurité du fait de la formation des STE et une diminution de I_3 attribuée à la formation de radicaux libres pour des mesures faites en présence d'une source lumineuse, les STE étant, dans ces conditions, dépiègés. On peut noter que ces deux phénomènes, l'un (électrons faiblement piégés) se produisant principalement à basse température et l'autre (radicaux libres) dans une plus grande gamme de température, sont simultanés et indépendants.

Tableau 10 : Résultats de PALS en fonction du temps et de la température pour T< Tg dans le cas des polymères amorphes

Polymères	Irradiation par les positrons : Mise en évidence de la formation des :		dépendance linéaire τ_3 / température	dépendance linéaire I_3 / température*
	Electrons faiblement piégés	Radicaux libres		
PS	oui	Oui (Peng, Olson et al. 1999; Procházka, Cízek et al. 2007)	oui (Hristov, Bolan et al. 1996; Laforest 2008)	oui (Kristiak, Bartos et al. 1994; Cosaert 2003)
PC		Oui (Suzuki, Kondo et al. 1991; Cangialosi, Schut et al. 2003)	non (Kristiak, Bartos et al. 1994; Bartos, Kristiaková et al. 1996) (Li and Yee 2003)	non (Kristiak, Bartos et al. 1994; Bartos, Kristiaková et al. 1996)
PMMA	Oui (Wang, Maurer et al. 1997)	Oui (Lin and Boyce 1993)	non (Hristov, Bolan et al. 1996; Cosaert 2003)	oui (Hristov, Bolan et al. 1996; Cosaert 2003)
copolymère éthylène - méthyl méthacrylate (EMMA)		Oui (Ma, He et al. 2003)	non (Ma, He et al. 2003)	
PET			non (Wang, Wang et al. 2002)	non
PEEK		Non	Oui (à confirmer)	Non
poly(4-bromostyrène)	oui mais très faible	non	oui	oui
poly(4-chlorostyrène)	oui mais très faible	oui mais très faible	oui	oui
PS bas poids moléculaires	non	oui		
poly(4-méthoxystyrène)	oui	oui	Non	oui
poly(4-méthylstyrène) et poly(alpha-méthylstyrène)	oui	oui	Non	Non
Polyimides	non	non	Oui (à confirmer)	non

* hors phénomène d'irradiation

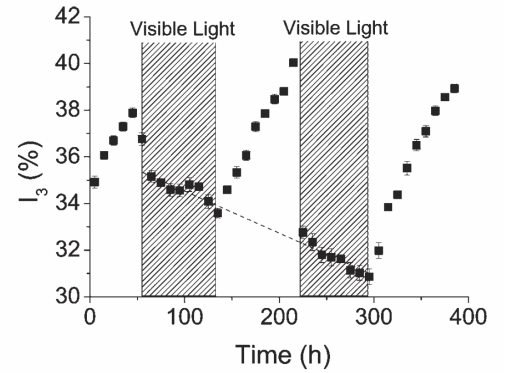


Figure 35 : Evolution de la probabilité de formation de l'ortho-positronium pour un polystyrène au cours d'une isotherme à 40K par alternance de mesure dans l'obscurité (zone blanche) et en présence de lumière (zone hachurée) (Laforest, Bas et al. 2009)

Nous avons également constaté que l'augmentation de I_3 avec le temps de mesure du fait de la présence des électrons faiblement piégés est corrélée à une augmentation du temps de vie du positon libre (τ_2), paramètre qui est habituellement considéré comme constant (Figure 36).
Plusieurs hypothèses ont été envisagées dans le manuscrit de thèse de N. Laforest (2008) :

- du fait de l'irradiation, le polymère deviendrait un milieu hétérogène du point de vue de la densité électronique détectée par le positon.
- l'existence d'une distribution des temps de vies de l'oPs.

Nous n'avons pu trancher entre ces deux hypothèses sans doute co-existantes. Toutefois, en se basant sur la première hypothèse, nous avons mis en place un modèle qui considère que la formation d'extra-positronium est directement proportionnelle à la fraction volumique occupée par ces électrons. Chacun de ces électrons occupe un volume sphérique caractérisé par le rayon d'Onsager, R_0 (Figure 37), considérant qu'au-delà de ce volume, les positons et les électrons faiblement piégés s'ignorent.

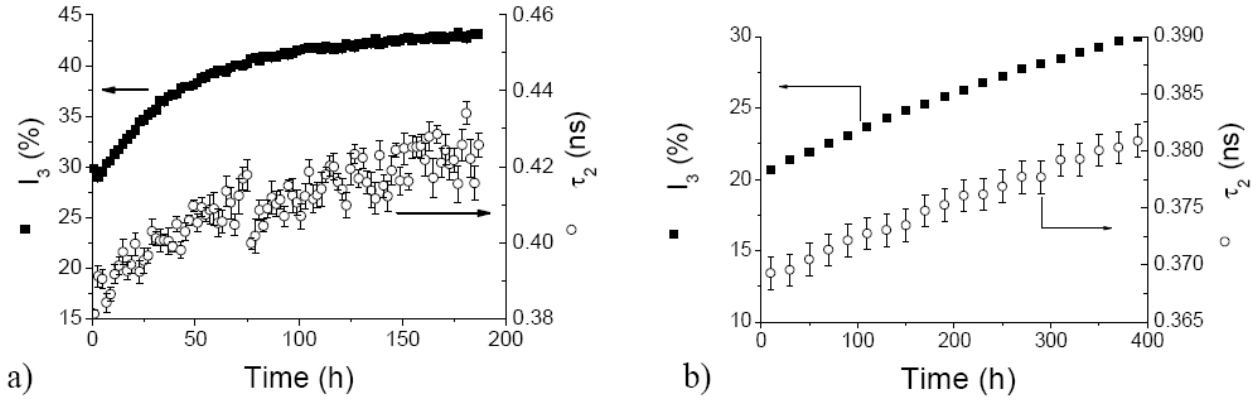


Figure 36 : Variation du temps de vie du positon libre et de l'intensité de formation de l'ortho-positronium en fonction du temps de mesure à 20K pour un polystyrène (a) et un PMMA (b) (Laforest 2008)

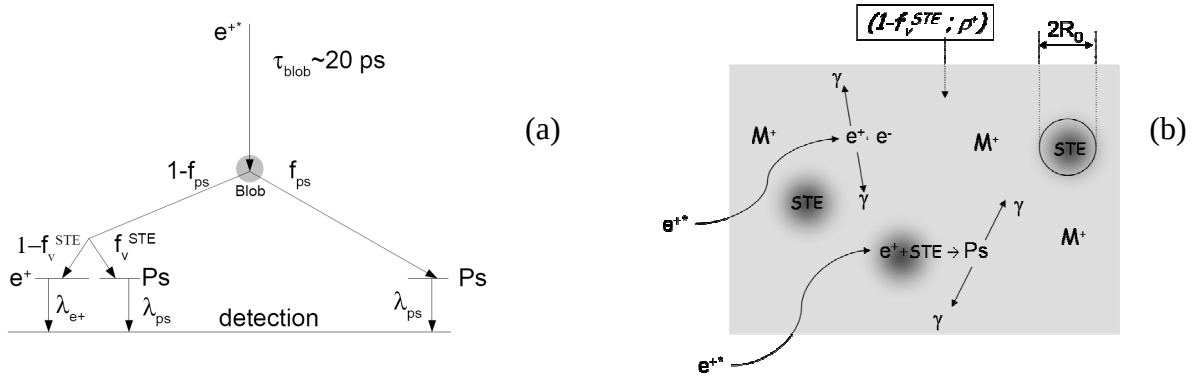


Figure 37 : (a) Modèle basé sur changement de densité électronique par la présence d'STE schématisé par la figure (b)

Ce modèle détaillé dans l'article 2 présenté en Annexe D aboutit ainsi à l'équation suivante :

$$\lambda_2 = \lambda_0 - \frac{3r_{bohr}^2 c}{4R_0^3}\left(\frac{I_2^{t=0}}{I_2} - 1\right) \qquad \text{Eq. 10}$$

avec λ_2, la vitesse d'annihilation du positon libre égale à l'inverse du temps de vie τ_2.
λ_0, la vitesse d'annihilation du positon libre avant formation de STE soit à t=0
r_{bohr} et c, le rayon de Bohr et la célérité de la lumière, respectivement,
I_2 et $I_2^{t=0}$, l'intensité de la composante du positon libre à un temps t donné et à t=0, respectivement.

La linéarité entre λ_2 et ($I_2^{t=0}/I_2$ -1) a pu être vérifiée sur les quatre polymères amorphes sensibles à l'irradiation à 20K, comme l'illustre la Figure 38. A partir de la pente de ces droites et en accord avec l'équation 10, nous avons pu déterminer les rayons d'Onsager pour les différents polymères. Les rayons d'Onsager à 20K ainsi déterminés sont de l'ordre de 100nm (Tableau 11). Nous avons pu souligner que ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les valeurs évaluées à partir des valeurs de constantes diélectriques ε_r des polymères selon l'équation Eq. 11.

$$R_0^{DE} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kT} \qquad \text{Eq. 11}$$

où e est la charge élémentaire de l'électron, ε_0 est la permittivité du vide, k est la constante de Boltzmann et T est la température.

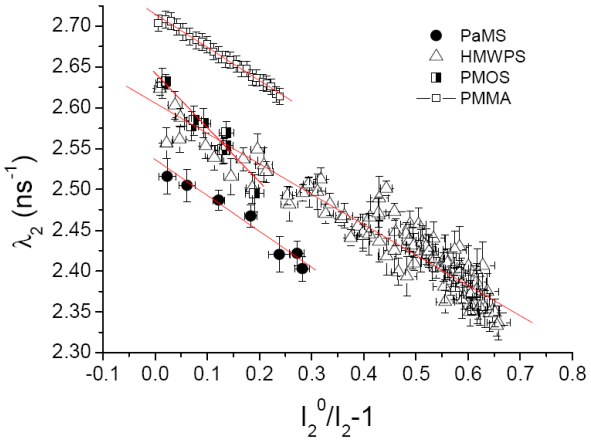
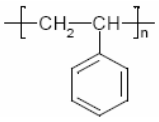
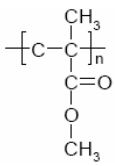
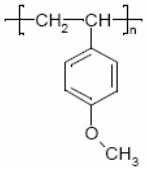
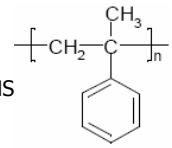


Figure 38 : Dépendance de la vitesse d'annihilation du positon libre λ_2 avec la fonction ($I_2^{t=0}/I_2$ -1) pour différents polymères amorphes[i] : Polystyrène (HMWPS), Poly(methacrylate de méthyle) (PMMA), Poly(α-methylstyrène) (PaMS) et Poly(4-methoxystyrène) (PMOS) (Laforest 2008)

Tableau 11 : Comparaison des rayons d'Onsager à 20K extraits des données PALS et diélectriques

Polymère	R_0^{PALS} en nm	$R_0^{Diélectrique}$ en nm
Polystyrène	119 ± 3	330
Poly(α-methylstyrène)	113 ± 19	*
Poly(methacrylate de méthyle)	116 ± 3	250
Poly(4-methoxystyrène)	98 ± 13	230

* Données non disponibles

[i] HMWPS  PMMA  PMOS  PaMS 

De plus, dans le cadre de la thèse de N. Laforest (2008), les variations temporelles et thermiques de I_3 dans le cas du polystyrène et dérivées ont été modélisées en considérant que les deux mécanismes d'irradiation (création d'électrons faiblement piégés et formation de radicaux libres) sont des processus thermodynamiquement activés. Le modèle proposé (Laforest, Bas et al. 2009) a permis :

- de modéliser de grandes variations de I_3 quel que soit le cycle en température (Figure 39) ;
- de comprendre que, pour une température donnée, un polymère peut, selon l'histoire de l'échantillon, présenter des valeurs de I_3 croissantes ou décroissantes avec le temps de mesure. En particulier, nous avons mis en évidence qu'à une température donnée, les valeurs de I_3 au temps courts étaient propres à l'histoire d'irradiation du polymère et que pour un temps long (ou dose conséquente), les valeurs de I_3 résultaient d'un équilibre atteint en terme de concentration de radicaux libres ou d'électrons faiblement piégés (Figure 40) ;
- d'extraire des paramètres d'irradiation (Energies d'activation, constante de réaction…) et des paramètres propres aux polymères non irradiés. Toutefois, nous n'avons pas pu dans les paramètres extraits, faire la part des données intrinsèques aux matériaux et des incertitudes liées aux conditions opératoires (vides, support échantillon…). Ce travail de compréhension doit donc être poursuivi. Il devrait permettre à terme de comprendre pourquoi certains polymères sont très sensibles aux phénomènes d'irradiation et d'autres non, expliquant ainsi le Tableau 10.

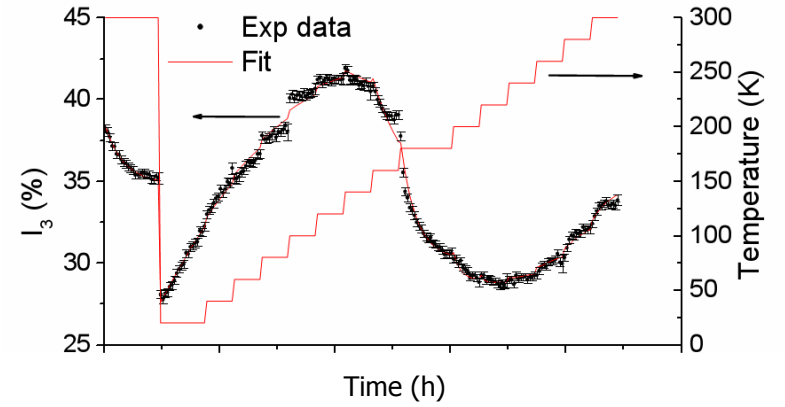


Figure 39 : Variation de l'intensité de la composante de l'ortho-positronium, I_3, d'un PS à haute poids moléculaire (HMWPS) (Mw = 220 000 g/mol) en fonction du temps et de la température. Sur la figure sont représentés les points expérimentaux (•) et le résultat de la modélisation (ligne continue). (Laforest, Bas et al. 2009)

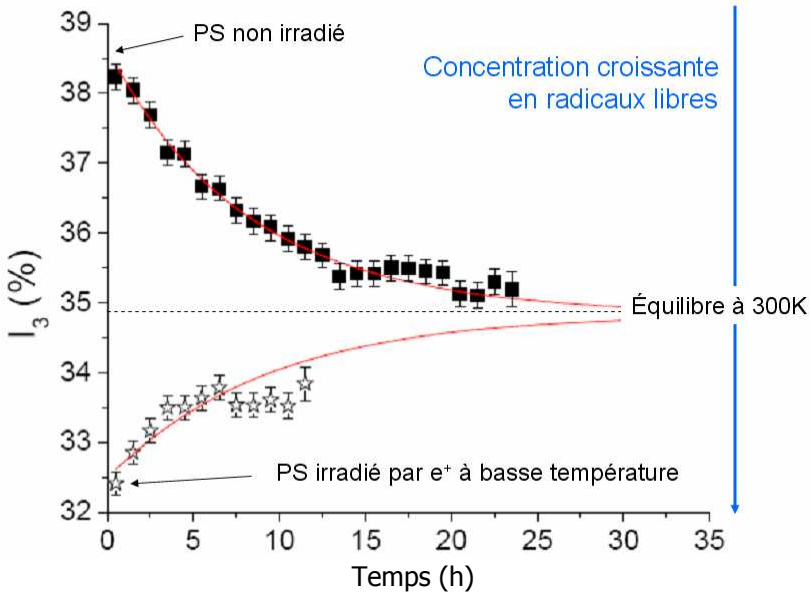


Figure 40 : Variation de I_3 du HMWPS à température ambiante en fonction du temps (points expérimentaux et modélisation). Les symboles fermés sont les données pour un PS non irradié et les symboles ouverts correspondent à un PS irradié par une source de sodium.

Aussi, pour réaliser ce travail de compréhension, deux étapes sont envisagées à court terme :

- l'une technique, afin de mettre en évidence l'influence du montage expérimental (activité de la source, maintien de l'échantillon sur son support…) sur la réponse en PALS.
- l'autre scientifique en travaillant sur des polymères amorphes à structure chimique contrôlée, à savoir des polystyrènes des masses molaires différentes et avec des natures de fins de chaînes contrôlées (AIBN, BPO ou TEMPO). En effet, des premiers résultats obtenus par N. Laforest sur un PS commercial à bas poids moléculaires montrent l'absence de formation d'électrons faiblement liés.

4.1.1.2 Cas des polymères non sensibles à l'irradiation par les positons

Pour des polymères non sensibles à l'irradiation, nous pouvons directement extraire des spectres de temps de vie, la fraction d'oPs formés, I_3, donnée intrinsèque du matériau.
Dans le cas du PEEK, nous avons mis en évidence que ce polymère présentait une variation de I_3 non linéaire avec la température. Un changement de pente a été mis en évidence vers -80°C alors que le temps de vie de l'ortho-positronium du PEEK semble dépendre linéairement de la température (Dauwe, Bas et al. 2007)(Figure 41). Au contraire, d'autres polymères tels que le poly(4-bromostyrène) ne présentent aucun changement de pente. Aussi, nous pouvons nous interroger sur l'origine de ces changements de pentes. Ces changements de pente ont-ils une relation avec l'apparition de mobilité moléculaire ? D'après la littérature, le changement de pente du temps de vie de l'ortho-positronium avec la température pour des températures inférieures à Tg serait due à la présence de relaxation sous-vitreuse (Jean, Sandreczki et al. 1986; Wang, Wang et al. 2002; Cosaert 2003; Li and Yee 2003). Pourtant, cette hypothèse ne semble pas se confirmer dans le cas du PEEK.

Dans le Tableau 10, j'ai regroupé les données de la littérature sur les polymères amorphes classiques sur la dépendance de I_3 et τ_3 avec la température. J'ai, par ailleurs, ajouté nos résultats obtenus en collaboration avec C. Dauwe. Nous constatons que, selon la nature du polymère, tous les cas de figures sont possibles y compris pour des polymères au comportement proche du point de vue relaxationnel tels que PEEK et PC ou proche du point de vue chimique tels que PS et poly(4-methylstyrène). Une étude complémentaire doit être envisagée pour éclaicir ces points. J'envisage d'analyser des polymères aromatiques par PALS et DMA, parallèlement. Ce travail va débuter sur une famille de polycarbonate, dans le cadre de la thèse d'Arnaud Morlier[i].

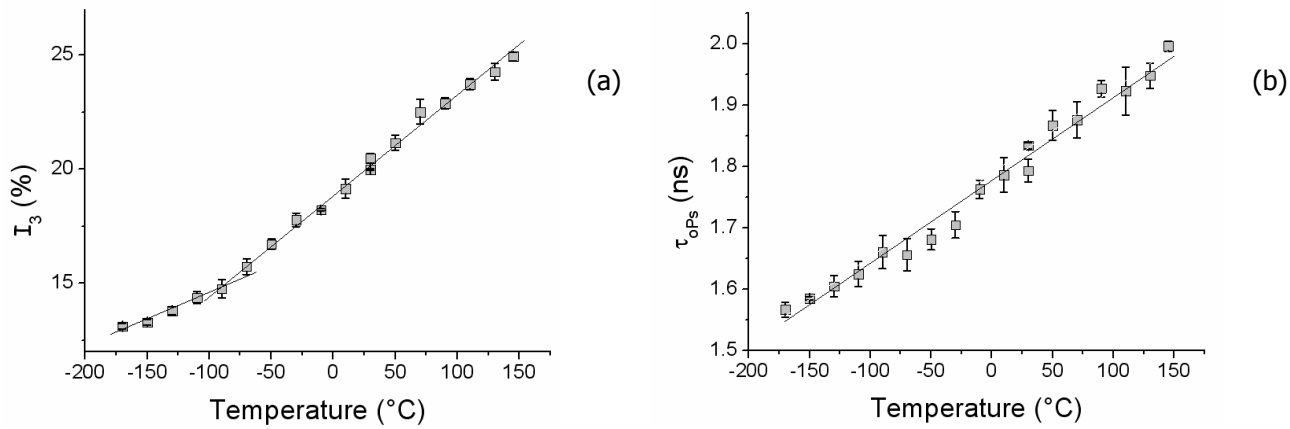


Figure 41 : Variation de la fraction (a) et du temps de vie (b) de l'ortho-positronium en fonction de la température pour le PEEK amorphe (Dauwe, Bas et al. 2007)

[i] Arnaud MORLIER, "Propriétés barrières de structures hybrides - Application à l'encapsulation des cellules solaires". Doctorat de l'Université de Savoie, Directeurs: N.D. Alberola (LMOPS) & S. Cros (CEA) - soutenance prévue en 2011

4.1.2 Pour des températures au voisinage de la température de transition vitreuse :

Dans la zone de transition vitreuse, tous les polymères montrent un changement de pente du temps de vie de l'oPs en fonction de la température, dont l'intersection permet une détermination de la température de transition vitreuse et les coefficients d'expansion thermique de volumes libres à l'état vitreux et à l'état caoutchoutique (Jean, Sandreczki et al. 1986; Consolati, Kansy et al. 1998). Sur la base d'une étude sur des polystyrènes réticulés par du divinylbenzène (Cosaert 2003) (Figure 42), Tg déterminée par PALS a été comparée à celle déterminée par d'autres techniques et s'avère être plus sensible au début de la transition vitreuse. Par ailleurs, il semblerait que la variation du coefficient d'expansion thermique soit directement liée aux variations du module du polymère, comme l'illustre la Figure 43. Une telle relation peut-elle généraliser à d'autres polymères ?

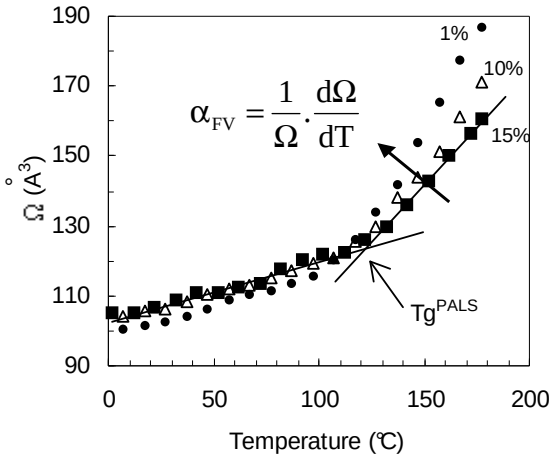


Figure 42 : Evolution du volume libre unitaire[i] en fonction de la température pour des polystyrènes réticulés. La quantité d'agent de réticulation est précisée sur la figure. (Cosaert 2003)

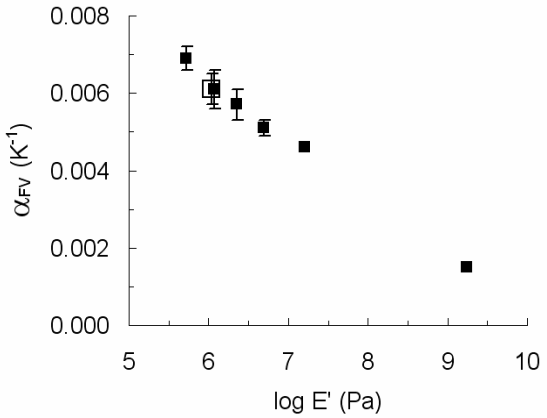


Figure 43 : Relation entre coefficient d'expansion thermique des volumes libres (α_{FV}) et module dans le cas de polystyrène réticulé (Cosaert 2003)

En conclusion, la technique PALS est porteuse d'informations qui ne peuvent se limiter à la mesure du temps de vie de l'oPs relatif à la taille des volumes libres. Aussi, les travaux que j'ai entrepris dans le cadre de mon CRCT en 2003 et dans la thèse de N. Laforest (2008) nous incitent à poursuivre ces études afin de mettre en relation les données PALS avec la structure chimique des polymères, d'une part, et les caractéristiques des polymères (propriétés diélectriques, mouvement moléculaires…), d'autre part. Ainsi, selon une approche similaire à celle conduite sur les polyimides, j'envisage de travailler sur des polymères à structure chimique contrôlée synthétisés au laboratoire. Ce travail sera réalisé avec ma jeune collègue Maître de Conférences, L. Perrin, dans un premier temps, sur des copolymères de type styrénique.

---

[i] $\Omega = \frac{4}{3}\pi.R^3$

4.2 Vieillissement des polymères amorphes : application aux membranes perfluorées sulfoniques utilisées dans les cœurs de piles à combustible

Ce thème de recherche, débuté récemment au laboratoire, a pour objectif d'identifier des marqueurs microstructuraux caractéristiques des signes avant-coureurs de la dégradation des cœurs de pile et donc des pertes de propriétés fonctionnelles de ceux-ci. Ce travail est une application des connaissances acquises sur des systèmes thermostables, à des composites à matrice polymère conducteur protonique. En effet, les cœurs de pile appelés « assemblages membrane / électrodes » sont des systèmes multicouches électrode / polyélectrolyte / électrode, soumis à des contraintes multiples, mécaniques (compression, hydratation…), électrochimiques, thermiques…en conditions d'utilisation. Ces contraintes se traduisent à plus ou moins long terme par une diminution brutale ou progressive des performances des piles, perte de propriétés fonctionnelles relatives à des modifications microstructurales du cœur de pile. Aussi, la problématique de cet axe de recherche, réalisé en concertation avec mes collègues N.D. Albérola et L. Flandin, est basée sur une démarche « matériaux », démarche complémentaire de la vision électrochimique de nos partenaires (§ 2.5.). Notre démarche englobe plusieurs aspects :

- analyse de la phase organique de la couche active,
- analyse de l'interface membrane / électrode (Danérol 2008) et
- analyse de la membrane perfluorée sulfonique (Publication (Bas, Flandin et al. 2009) insérée en Annexe D).

Du point de vue de la membrane, nous avons mis en évidence la présence de pollution cationique pour les membranes vieillies en pile conduisant à une réticulation ionique du polyélectrolyte. La transition vitreuse des membranes perfluorées sulfoniques ainsi contaminées est décalée vers les hautes températures d'au moins 200°C et n'est alors plus détectée car supérieure à la température de dégradation du matériau (Bas, Flandin et al. 2009). Afin d'identifier l'origine et les effets de cette pollution, nous avons réalisé une étude amont sur des membranes polluées par différents cations. Différentes courbes d'étalonnage ont été établies à partir de trois paramètres microstructuraux, à savoir :

- le nombre d'onde de la bande d'absorption relative de l'allongement symétrique de la fonction sulfonate déterminé à l'état sec ($\nu_{SO_3^-}$) par spectrophotométrie infrarouge (Figure 44a),
- la température de début de la dégradation thermique par ATG ($T_{onset\text{-}TGA}$) mesurée à partir de la courbe dérivée ou par ATG/MS à partir du signaux relatifs au dioxyde de soufre résultant de la dégradation des groupements sulfonates (Figure 44b),
- la température de début de chute du module mesurée par DMA ($T_{onset\text{-}DMA}$) (Figure 44c),

et ce pour deux types de membranes avec une capacité d'échange ionique proche (0.9 méq/g) présentant des longueurs de chaînes latérales différentes (Figure 45).

Les deux premiers paramètres, $\nu_{SO_3^-}$ et $T_{onset\text{-}TGA}$, sont dépendants de la force d'acidité de Lewis du cation (LAS) (Brown 1981), paramètre qui intègre à la fois le rayon et la charge de l'ion (Bas, Reymond et al. 2009). En particulier, un changement de comportement a été mis en évidence pour une valeur critique LAS de 0.25, valeur proche de celle de la force de basicité selon Lewis de l'ion sulfonate dans la membrane. La température de début de chute du module mesurée par DMA est quant à elle très dépendante de la valence du cation (doctorat de E. Moukheiber en cours). Il en résulte une courbe discontinue avec la détection de la relaxation α de l'ionomère pour les membranes polluées par des cations alcalins et la détection de la chute de module associée au premier stade de la dégradation thermique de la membrane pour les membranes polluées par des cations divalents ou trivalents.

Par ailleurs, la superposition des données issues de membranes polluées en pile montre que, quel que soit le paramètre pris en compte, la pollution cationique aurait pour origine des ions multivalents avec un LAS de 0.19-0.25 soit Ba^{2+} (0.195) ou Sr^{2+}(0.233) et donc présentant une très forte affinité avec les groupements sulfoniques. Un complément à ce travail est en cours dans le cadre du doctorat de E. Moukheiber (Moukheiber 2011) en particulier sur l'analyse par spectrophotométrie infrarouge dans la zone 1800 – 1400 cm^{-1}, domaine de détection des anhydrides (1620 cm^{-1}) (Collette, Lorentz et al. 2009) et de déformation de la liaison HOH dans la molécule H_2O (1640 cm^{-1}) ou dans l'ion H_3O^+ (1720 cm^{-1}) (Chabé 2008).

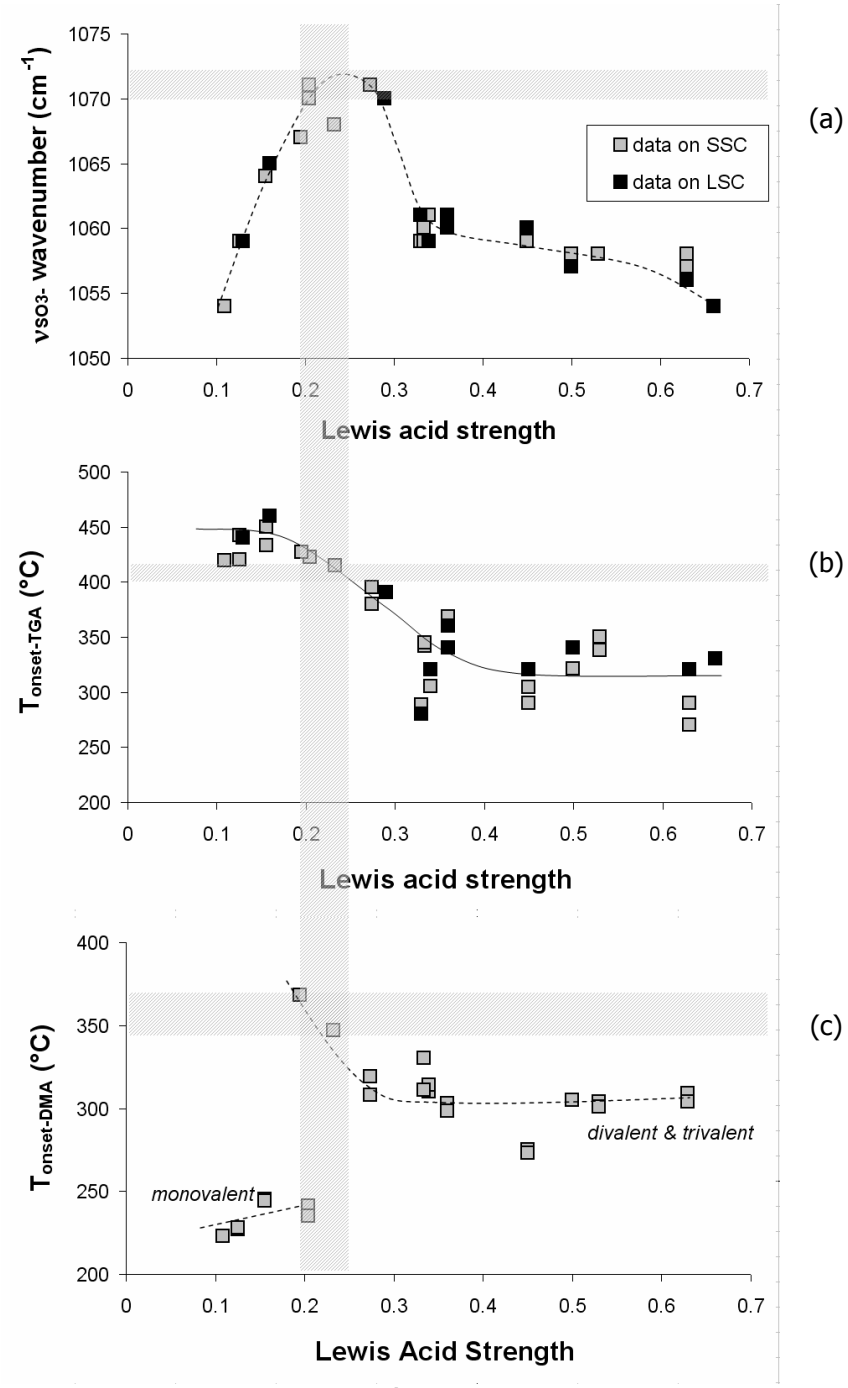


Figure 44 : Modification en fonction de l'acidité de Lewis du cation (LAS) de la position de la bande d'élongation de SO_3^- (a), de la température du début de la dégradation thermique par perte de masse (b) et du début de la perte des propriétés mécaniques (c) des membranes perfluorés sulfoniques à courte et longue chaîne latérale, notées respectivement SSC et LSC. Les parties grisées correspondent aux paramètres extraits de l'analyse de membranes polluées en système (Bas, Flandin et al. 2009)

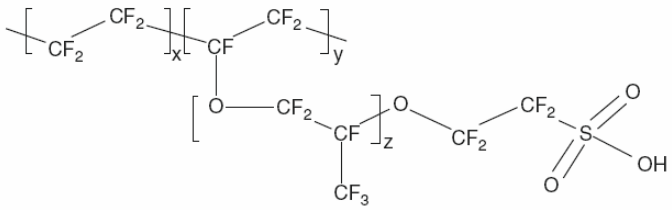


Figure 45 : Structure chimique générale des membranes perfluorées sulfoniques. Les polymères à courte et longue chaîne latérale correspondent à z=0 et z=1, respectivement.

Dans la continuité de ce travail, en collaboration avec N.D. Albérola et L. Flandin, nous souhaitons réaliser un travail d'expertise de ces membranes à partir des trois techniques précédemment mentionnées et complétées par des analyses RMN, mesures de capacité d'échange ionique, DMA à basse température et par diffraction des rayons X dans le but double :

- établir une base de données sur des membranes commerciales ;
- et identifier les modifications chimiques des systèmes vieillis en pile. En effet, peu de modifications chimiques de la structure perfluorée a été mise en évidence (formation localisée d'acide carboxylique (Xie and Hayden 2007), diminution du nombre d'atomes de fluor porté par un carbone tertiaire (Bas, Flandin et al. 2009)…). Notre souhait est donc de mettre en parallèle les techniques d'analyse afin d'en extraire des sondes locales de la membrane.

Ce projet fait parti du travail de thèse d'Eddy Moukheiber (Moukheiber 2011).

Références Bibliographiques

Aitken, C. L., McHattie, J.S., Paul, D.R. (1992). "Dynamic mechanical behavior of polysulfones." Macromolecules **25**: 2910-2922.

Albérola, N. D., Mélé, P. and Bas, C. (1997). "Tensile mechanical properties of PEEK over a wide range of strain rates - Part II." J. Appl. Polym. Sci. **56**: 1053-1059.

Ando, S., Matsuura, T. and Sasaki, S. (1997). "Coloration of aromatic polyimides and electronic properties of their source materials." Polym. J. **29**(1): 69-76.

Ando, S., Matsuura, T., Sasaki, S. (1992). "15N-, 1H-, and 13C-NMR chemical shifts and electronic properties of aromatic diamines and dianhydrides." J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem. **30**: 2285-2293.

Balcaen, N., de Baerdemaeker, J., Dauwe, C., Cosaert, K., Goethals, E. and du Prez, F. (2000). "Composition and self-irradiation effects on the positron annihilation lifetime properties of poly(ethylene-co-vinyl acetate)." Rad. Phys. Chem. **58**(5-6): 497-501.

Bartos, J., Kristiaková, K., Sausa, O. and Kristiak, J. (1996). "Free volume microstructure of tetramethylpolycarbonate at low temperatures studied by positron annihilation lifetime spectroscopy: a comparison with polycarbonate." Polymer **37**(15): 3397-3403.

Bas, C. (1994). Microstructure et propriétés thermomécaniques du Poly(aryl éther éther cétone) (PEEK) amorphe et semi-cristallin. Génie des Matériaux Department. Chambéry, Université de savoie**:** 252p.

Bas, C. and Albérola, N. D. (1996). "Dynamic mechanical behavior of Poly(aryl ether ether ketone) in the -150°C to +100°C temperature range - Influence of sorbed solvents." Polym. Eng. Sci. **36**: 244-253.

Bas, C., Fugier, M. and Albérola, N. D. (1997). "Reinforcement effect and molecular semicrystalline PEEK films : Mechanical and Physical modelings - Part I." J. Appl. Polym. Sci. **56**: 1041-1052.

Bas, C. (2002). "Contribution of the dynamic mechanical spectroscopy for studying the microstructure of polyimides." Macromol. Symp. **184**: 193-201.

Bas, C., Barthe, M.-F., Desgardin, P., Pinel, E., Neyertz, S., Mercier, R. and Alberola, N. D. (2003). Polyimide films characterized by positron annihilation Doppler broadening using a variable-energy positron beam. 6th European technical symposium on Polyimides and high-temperature polymers (STEPI 6). M. J. M. Abadie, Sillion, B. Montpellier, France, LEMP/MAO**:** 276-285.

Bas, C., Tamagna, C., Pascal, T. and Albérola, N. D. (2003). "On the dynamic mechanical behaviour of polyimides based on aromatic and alicyclic dianhydrides." Polym. Eng. Sci. **43**(2): 344-355.

Bas, C., Albérola, N. D., Barthe, M.-F., De Baerdemaerker, J. and Dauwe, C. (2004). "Positron interaction in polymers." Internat. J. Modern Phys. A **19**(23): 3951-3959.

Bas, C., Flandin, L., Danérol, A.-S., Claude, E., Rossinot, E. and Albérola, N. D. (2009). "Changes in chemical structure and properties of perfluorosulfonated membrane induced by fuel cell operation." J. Appl. Polym. Sci. in press.

Bas, C., Reymond, L., Danérol, A.-S., Albérola, N. D., Rossinot, E. and Flandin, L. (2009). "Key Counter ion parameters governing polluted Nafion membrane properties " J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **47**: 1381-1392.

Bauwens, J. C. (1972). "Relation between the compression yield stress and the mechanical loss peak of bisphenol-A-polycarbonate in the β transition range " J. Mater. Sci. **7**(5): 577-584.

Breck, W. (1974). Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use. New york, Wiley.

Brown, I. D. (1981). Chap. 14. The bond-Valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding. Structure and bonding in crystals. M. O'Keffe and A. Navrotsky. New York, academic press, inc. **II:** pp 1-30.

Brûlé, B. (1999). Relation entre caractéristiques moléculaires et propriétés mécaniques de polyamides amorphes et de polycarbonates Department. Paris, Université de Paris 06**:** 229p.

Cabioch, S. (1995). Corrélation entre ténacité et spectre mécanique dynamique de films de polyimides. Rapport de DEA. Université de Cl. Bernard de Lyon, DEA "Matériaux Macromoléculaires et Composites"**:** 25.

Cangialosi, D., Schut, H., Wübbenhorst, M., van Turnhout, J. and van Veen, A. (2003). "Accumulation of charges in polycarbonate due to positron irradiation." Rad. Phys. Chem. **68**(3-4): 507-510.

Celest, S., Thierry, V. and André, P. (1999). "Second-order non-linear optical polymers." Macromol. Rapid Commun. **21**(1): 1-15.

Chabé, J. (2008). Etude des interactions moléculaires polymère-eau lors de l'hydratation de la membrane Nafion, électrolyte de référence de la pile à combustible. Physique Department. Grenoble, Université Joseph Fourier Grenoble I**:** 200p.

Chauvin, J., Nakatani, K., Delaire, J. A., Faure, S., Mercier, R. and Sillion, B. (2000). "Subglass transition and relaxation of oriented chromophores in polyimides for second order nonlinear optics." Synth. Met. **115**(1-3): 245-250.

Chen, L. P., Yee, A. F. and Moskala, E. J. (1999). "The Molecular Basis for the Relationship between the Secondary Relaxation and Mechanical Properties of a Series of Polyester Copolymer Glasses." Macromolecules **32**(18): 5944-5955.

Cheng, S. Z. D., Chalmers, T.M., Gu, Y., Yoon, Y.and Harris, F.W. (1995). "Relaxation processes and molecular motion in a new semi-crystalline polyimide." Macromol. Chem. Phys. **196**: 1439-1451.

Cho, M. J., Choi, D. H., Sullivan, P. A., Akelaitis, A. J. P. and Dalton, L. R. (2008). "Recent progress in second-order nonlinear optical polymers and dendrimers." Prog. Polym. Sci. **33**(11): 1013-1058.

Collette, F. M., Lorentz, C., Gebel, G. and Thominette, F. (2009). "Hygrothermal aging of Nafion®." J. Membr. Sci. **330**(1-2): 21-29.

Consolati, G., Kansy, J., Pegoraro, M., Quasso, F. and Zanderighi, L. (1998). "Positron annihilation study of free volume in cross-linked amorphous polyurethanes through the glass transition temperature." Polymer **39**(15): 3491-3498.

Corbel, C., Blondiaux, G. and Barthe, M.-F. (2003). Caractérisation de défauts lacunaires par annihilation de positons. Techniques de l'Ingénieur. **P2610**.

Cosaert, K. (2003). Evaluatie van positronannihilatie levensduurspectroscopie bij het onderzoek naar vrij-volume eigenschappen van polymeermaterialen. Organic Chemistry Department. Ghent, Ghent University**:** 241p.

Danérol, a.-S. (2008). Etude des mécanismes de vieillissement des assemblages membranes - électrodes utilisées comme coeur de pile à combustible. Matériaux Polymères et Composites Department. Le Bourget du lac, Université de Savoie**:** 192p.

Dauwe, C., Bas, C. and Palacio, C. A. (2007). "Formation of positronium: Multi-exponentials versus blob model." Rad. Phys. Chem. **76**(2): 280-284.

Didier, B. (2005). Synthèse d'un Matériau Hybride Polyimide/Silice - Etude Structure-Propriétés. Matériaux Polymères et Composites Department. Le Bourget du Lac, Université de Savoie**:** 202p.

Djourelov, N. and Misheva, M. (1996). "Source correction in positron annihilation lifetime spectroscopy " J. Phys.: Condens. Matter **8**: 2081–2087.

Dlubek, G., Buchhold, R., Hübner, C. and Nakladal, A. (1999). "Water in local free volume of polyimides: a positron lifetime study." Macromolecules **32**: 2348-2355.

Dolveck, J.-Y. (1993). Corrélation structure-propriétés dans les polyimides pour la perméation gazeuse. Matériaux Macroméculaires et Composites Department. Lyon I, Université Claude Bernard**:** 172p.

Dull, T. L., Frieze, W. E., Gidley, D. W., Sun, J. N. and Yee, A. F. (2001). "Determination of pore size in mesoporous thin films from the annihilation lifetime of positronium." J. Phys. Chem. B **105**(20): 4657-4662.

Eastmond, G. C., Daly, J. H., McKinnon, A. S. and Pethrick, R. A. (1999). "Poly(ether imide)s: correlation of positron annihilation lifetime studies with polymer structure and gas permeability." Polymer **40**(12): 3605-3610.

Eastmond, G. C., Paprotny, J., Pethrick, R. A. and Santamaria-Mendia, F. (2006). "A Comparison of Poly(ether imide)s with 3-Phthalimide and 4-Phthalimide Units: Synthesis, Characterization, and Physical Properties." Macromolecules **39**(22): 7534-7548.

Eldrup, M., Lightbody, D. and Sherwood, J. N. (1981). "The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid." Chem. Phys. **63**: 51-58.

Fu, Y.-J., Hu, C.-C., Qui, H.-z., Lee, K.-R. and Lai, J.-Y. (2008). "Effects of residual solvent on gas separation properties of polyimide membranes." Sep. Purif. Technol. **62**(1): 175-182.

Fukami, A., Iisaka, K., Kubota, S., Etoh, S. (1991). "Dynamic mechanical properties of quinazolone-imide block copolymer." J. Appl. Polym. Sci. **42**: 3065-3071.

Halpin, J. C. and Kardos, J. L. (1972). "Moduli of crystalline polymers employing composite theory." J. Appl. Phys. **43**(5): 2235-2241.

Halpin, J. C. and Kardos, J. L. (1976). "The Halpin-Tsai equations: A review." Polym. Eng. Sci. **16**(5): 344-352.

Hirade, T., Maurer, F. H. J. and Eldrup, M. (2000). "Positronium formation at low temperatures: the role of trapped electrons." Rad. Phys. Chem. **58**(5-6): 465-471.

Hirayama, Y., Yoshinaga, T., Kusuki, Y., Ninomiya, K., Sakakibara, T. and Tamari, T. (1996). "Relation of gas permeability with structure of aromatic polyimides II." J. Memb. Sci. **111**: 183-192.

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

Houde, A. Y., Kulkarni, U. K., Charati, S. G., Kulkarni, M. G. (1995). "Gas permeation in polyarylates : effects of polarity and intersegmental mobility." J. Memb. Sci. **103**: 167-174.

Hristov, H. A., Bolan, B., Yee, A. F., Xie, L. and Gidley, D. W. (1996). "Measurement of Hole Volume in Amorphous Polymers Using Positron Spectroscopy." Macromolecules **29**(26): 8507-8516.

Ito, Y., Okamoto, K.-I., Tanaka, K. (1993). "Interplay between electron affinity and free volume on positronium formation in polyimides." J. Phys. IV **C4**: 241-247.

Jean, Y. C., Sandreczki, T. C. and Ames, D. P. (1986). "Positronium annihilation in amine-cured epoxy polymers." J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **24**(6): 1247-1258.

Jean, Y. C., Schrader, D.M. (1988). Experimental Techniques in Positron and positronium chemistry - Chapter 3. Positron and positronium chemistry. D. M. Schrader, Jean Y.C., Elsevier**:** 91-119.

Joly, C., Le Cerf, D., Chappey, C., Langevin, D. and Muller, G. (1999). "Residual solvent effect on the permeation properties of fluorinated polyimide films." Sep. Purif. Technol. **16**: 47-54.

Kausch, H. H., Ed. (2005). Intrinsic Molecular Mobility and Toughness of Polymers. Advances in Polymer Science. Heidelberg, Springer Verlag.

Kerboua, R. (1999). Synthèse de polyimides à groupements pendants nitriles. Relations structure-propriétés. Matériaux Macromoléculaires et composites Department. Lyon, Université Cl. Bernard - LyonI**:** 207p.

Kotov, B. V. (1988). "Donor-acceptor interaction in aromatic polyimides and in model systems." Russian J. Phys. Chem. **62**(10): 1408-1417.

Krishnaswamy, R. K. and Kalika, D. S. (1994). "Dynamic mechanical relaxation properties of poly(ether ether ketone)." Polymer **35**(6): 1157-1165.

Kristiak, J., Bartos, J., Kristiakovs, K., Sausa, O. and Bandzuch, P. (1994). "Free-volume microstructure of amorphous polycarbonate at low temperatures determined by positron-annihilation-lifetime spectroscopy." Physical Review B **49**(10): 6601.

Laforest, N. (2008). Interactions des positons avec les systèmes macromoléculaires amorphes. Matériaux Polymères et Composites Department. Le Bourget du lac, Université de Savoie**:** 187p.

Laforest, N., Bas, C., De Baerdemaeker, J. and Dauwe, C. (2009). "Modelling the time and temperature dependence of the oPs formation probability in polystyrene and its derivatives." J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. **47**(21): 2063-2073.

Ledoux, I., Zyss, J., Barni, E., Barolo, C., Diulgheroff, N., Quagliotto, P. and Viscardi, G. (2000). "Properties of novel azodyes containing powerful acceptor groups and thiophene moiety." Synth. Met. **115**(1-3): 213-217.

Lee, C. J. (1989). "Polyimides, polyquinolines and polyquinoxalines : Tg-structure relationships." Macromol. Chem. Phys. **C29**: 431-560.

Lee, K. J., Jho, J. Y., Kang, Y. S., Won, J., Dai, Y., Robertson, G. P. and Guiver, M. D. (2003). "Gas transport and dynamic mechanical behavior in modified polysulfones with trimethylsilyl groups: effect of degree of substitution." J. Membr. Sci. **223**(1-2): 1-10.

Leng, W. N., Zhou, Y. M., Xu, Q. H. and Liu, J. Z. (2001). "Synthesis of nonlinear optical polyimides containing benzothiazole moiety and their electro-optical and thermal properties." Polymer **42**(22): 9253-9259.

Li, X. and Yee, A. F. (2003). "Design of Mechanically Robust High-Tg Polymers: Physical Properties of Glassy Poly(ester carbonate)s with Cyclohexylene Rings in the Backbone." Macromolecules **36**(25): 9421-9429.

Lin, X. S. and Boyce, M., C. (1993). "On the measurement of structural relaxation in polymers using positron annihilation lifetime spectroscopy." J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **31**(7): 869-873.

Ma, L., He, C., Suzuki, T., Azuma, M., Bin, Y., Kurosu, H. and Matsuo, M. (2003). "Molecular Mobility of Amorphous Chain Segments of Ethyleneâˆ'Methyl Methacrylate Copolymer Films as a Function of Temperature Estimated by Positron Annihilation, X-ray Diffraction, and 13C NMR." Macromolecules **36**(21): 8056-8065.

Mallon, P. E. (2003). Chapter 10: Applications to Polymers. Principles and applications of Positron & positronium chemistry. Y. C. Jean, P. E. Mallo and D. M. Schrader. Singapore, World scientific**:** 253-307.

Moe, M., Koros, W. J., Hoehn, H. H. and Husk, G. R. (1988). "Effects of film history on gas transport in a fluorinated aromatic polyimide." J. Appl. Polym. Sci. **36**(8): 1833-1846.

Mokhtari, I. (2005). Synthèse et caractérisation de polyimides poreux à faible constante diélectrique. Matériaux Polymères et Composites Department. Le Bourget du Lac, Université de Savoie**:** 170p.

Mokhtari, I., Bas, C., Marestin, C., Schiets, F. and Bartholin, M. (2008). "Synthesis and characterization of crosslinkable polyimides." Eur. Polym. J. **44**: 832-841.

Monge, M. A. and del Rio, J. (1994). "Position annihilation in Kapton source-supporting foils." J. Phys.: Condens. Matter **6**: 2643-2646.

Moukheiber, E. (2011). Expertise de membranes perfluorées sulfoniques polluées ou dégradées, Université de Savoiep.

Okamoto, K.-I., Tanaka, K., Katsube M., Sueoka, O., Ito, Y. (1993). "Positronium formation in various polyimides." Radiat. Phys. Chem. **41**(3): 497-502.

Oraison, J.-M. (1991). Synthèse et caractérisation de films diélectriques polyimides cardo : Synthesis and characterization of polyimides cardo dielectric films. Sciences des matériaux Department. Lyon, Université de Lyon 1**:** 120p.

Peng, Z. L., Olson, B. G., McGervey, J. D. and Jamieson, A. M. (1999). "Temperature and time dependence of orthopositronium formation in polystyrene." Polymer **40**(11): 3033-3040.

Perena, J. M. (1982). "Dynamic Mechanical Relaxations in Polyimide and Polyamideimide." Ang. Makromol. Chem **106**: 61-66.

Pinel, E. (2001). Relation entre architecture à différentes échelles de membranes copolyimides et propriétés physiques - Application à la séparation des gaz. Matériaux Polymères et Composites Department. Le Bourget du Lac, Université de Savoie**:** 200p.

Pinel, E., Bas, C., Neyertz, S., Albérola, N. D., Petiaud, R. and Mercier, R. (2002). "Copolyimides with trifluoromethyl or methoxy substituents. NMR characterization." Polymer **43**: 1983-1992.

Pinel, E., Barthe, M.-F., De Baerdemaeker, J., Mercier, R., Neyertz, S., Albérola, N. D. and Bas, C. (2003). "Copolyimides containing alicyclic and fluorinated groups. Characterization of the film microstructure." J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. **41**(23): 2998-3010.

Pixton, M. R. and Paul, D. R. (1994). Relationships between structure and transport properties for polymers with aromatic backbones. Polymeric gas separation membranes. D. R. Paul and Y. P. Yanpol'skii. Boca Raton, CRC press**:** 83-154.

Pixton, M. R., Paul, D. R. (1995). "Gas transport properties of polyarylates : substituent size and symmetry effects." Macromolecules **28**: 8277-8286.

Plummer, C. J. G., Soles, C. L., Xiao, C., Wu, J., Kausch, H. H. and Yee, A. F. (1995). "Effect of Limiting Chain Mobility on the Yielding and Crazing Behavior of Bisphenol-A Polycarbonate Derivatives." Macromolecules **28**(21): 7157-7164.

Procházka, I., Cízek, J. and Motycka, V. (2007). "Positronium yields in amorphous, cross-linked and conductive polystyrene." Rad. Phys. Chem. **76**(2): 180-184.

Robeson, L. M., Farnhan, A. G. and McGrath, J. E. (1978). Dynamic mechanical characteristics of polysulfone and other polyarylethers. Molecular Basis of transitions and relaxations. D. J. Meier. New York, Gordon and Breach Science Publishers**:** 405-425.

Saadeh, H., Wang, L. and Yu, L. (2000). "A New Synthetic Approach to Novel Polymers Exhibiting Large Electrooptic Coefficients and High Thermal Stability." Macromolecules **33**(5): 1570-1576.

Salley, J. M., Frank, C.W. (1996). Charge transfer in aromatic polyimides. *Polyimides fundamentals and applications*. M. K. Ghosh, Mittal, K. L. New York, Marcel Dekker**:** 279-307.

Shimazu, A., Miyazaki, T., Katayama, S. and Ito, Y. (2003). "Permeability, permselectivity, and penetrant-induced plasticization in fluorinated polyimides studied by positron lifetime measurements." J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **41**(3): 308-318.

Shimazu, A., Miyazaki, T., Ikeda, K. (2000). "Interpretation of d-spacing determined by wide angle X-ray scattering in 6FDA-based polyimide by molecular modeling." J. Memb. Sci. **166**: 113-118.

Singla, S., Beckham, H. W. and Rezac, M. E. (2002). "Localized chain mobility and gas transport properties of thermoplastic aromatic polymers." J. Memb. Sci. **208**: 257-267.

St Clair, A. K. and Slemp, W. S. (1985). "Evaluation of colourless polyimide film for thermal control coating applications." SAMPE Journal **July/August**: 28-33.

Starkweather, H. W. (1988). "Noncooperative relaxations." Macromolecules **21**(6): 1798-1802.

Starkweather, H. W. (1990). "Distribution of activation enthalpies in viscoelastic relaxations." Macromolecules **23**(1): 328-332.

Sun, Z., Dong, L., Zhuang, Y., Cao, L., Ding, M., Feng, Z. (1992). "Beta relaxation in polyimides." Polymer **33**(22): 4728-4731.

Suzuki, T., Kondo, K., Hamada, E. and Ito, Y. (1991). "Positron Irradiation Effects on Positronium Formation in Polycarbonate during a Positron-Annihilation Experiment " Acta Phys. Pol., A **99**(No 3 / 4): 515-521.

Tamagna, C. (1998). Synthèse et Caractérisations de polyimides linéaires à substrat bicyclo[2.2.2]-oct-7-ène. Matériaux Macromoléculaires et Composites Department. Lyon, Université Cl. Bernard**:** 198p.

Tambe, S. M., Kittur, A. A., Inamdar, S. R., Mitchell, G. R. and Kariduraganavar, M. Y. (2009). "Synthesis and characterization of thermally stable second-order nonlinear optical side-chain polyimides containing thiazole and benzothiazole push-pull chromophores." Opt. Mater. **31**(6): 817-825.

Tanaka, K., Kita, H., Okano, M. and Okamoto, K. I. (1992). "Permeability and permselectivity of gases in fluorinated and non-fluorinated polyimides." Polymer **33**: 585-592.

Tanaka, K., Kawai, T., Kita, H., Okamoto, K. and Ito, Y. (2000). "Correlation between Gas Diffusion Coefficient and Positron Annihilation Lifetime in Polymers with Rigid Polymer Chains." Macromolecules **33**(15): 5513-5517.

Tao, S. J. (1972). "Positronium annihilation in molecular substances." J. Chem. Phys. **56**: 5499-5510.

Teze, L. (1995). Relation entre les mouvements moléculaires, les micromécanismes de déformation et la fracture dans des copolymères statistiques à base de polyméthacrylate de méthyle Department. Paris, Université de Paris 06**:** 176p.

Van Krevelen, D. W. (1997). Chapter 4. Volumetric properties. Properties of polymers: their estimation and correlation with chemical structure. Amsterdam, Elsevier Science B.V. third, completely revised edition: 71-107.

Wang, B., Wang, Z. F., Zhang, M., Liu, W. H. and Wang, S. J. (2002). "Effect of Temperature on the Free Volume in Glassy Poly(ethylene terephthalate)." Macromolecules **35**(10): 3993-3996.

Wang, C., Zhang, C., Wang, P., Zhu, P., Wu, W., Ye, C. and Dalton, L. R. (2000). "High Tg donor-embedded polyimides for second-order nonlinear optical applications." Polymer **41**(7): 2583-2590.

Wang, C. L., Maurer, F. H. J., Eldrup, M. and Pedersen, N. J. (1997). "Free-volume properties and positronium formation in poly(vinyl acetate) and poly(methyl methacrylate)." Mat. Sci. Forum **255-257**: 387-389.

Wang, C. L. and Wang, S. J. (1997). "The evolution of microstructure of polystyrene following pressure relaxation: a positron study." Polymer **38**(1): 173-176.

Wang, C. L., Hirade, T., Maurer, F. H. J., Eldrup, M. and Pedersen, N. J. (1998). "Free-volume distribution and positronium formation in amorphous polymers: Temperature and positron-irradiation-time dependence." J. Chem. Phys. **108**(11): 4654-4661.

Wang, Y.-C., Huang, S.-H., Hu, C.-C., Li, C.-L., Lee, K.-R., Liaw, D.-J. and Lai, J.-Y. (2005). "Sorption and transport properties of gases in aromatic polyimide membranes." J. Memb. Sci. **248**(1-2): 15-25.

Welander, J. M. and Maurer, F. H. J. (1992). "Decrease in o-Ps Formation in Polymers during Positron Lifetime Measurements " Mater. Sci. Forum **105 - 110**: 1811-1814

Wu, J., Xiao, C., Yee, A. F., Klug, C. A. and Schaefer, J. (2001). "Controlling molecular mobility and ductile-brittle transitions of polycarbonate copolymers." J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **39**(15): 1730-1740.

Xiao, C., Jho, J. Y. and Yee, A. F. (1994). "Correlation between the Shear Yielding Behavior and Secondary Relaxations of Bisphenol A Polycarbonate and Related Copolymers." Macromolecules **27**(10): 2761-2768.

Xiao, C., Jho, J. Y. and Yee, A. F. (1994). "Correlation between the shear yielding behavior and secondary relaxations of bisphenol A polycarbonate and related copolymers." Macromolecules **27**: 2761-2768.

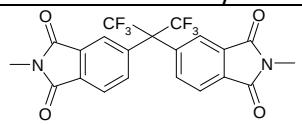
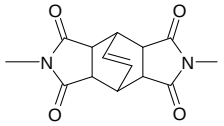
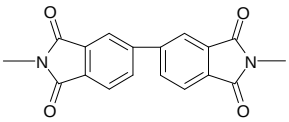
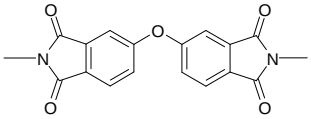
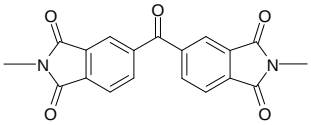
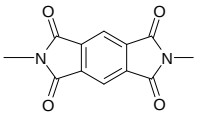
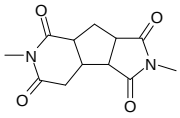
Xie, T. and Hayden, C. A. (2007). "A kinetic model for the chemical degradation of perfluorinated sulfonic acid ionomers: Weak end groups versus side chain cleavage." Polymer **48**(19): 5497-5506.

Xu, G., Gryte, C. C., Nowick, A. S., Li, S. Z., S., P. Y. and Greenbaum, S. G. (1989). "Dielectric relaxation and deuteron NMR of water in polyimide films." J. Appl. Phys. **66**: 5290-5296.

Yesodha, S. K., Sadashiva Pillai, C. K. and Tsutsumi, N. (2004). "Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review based on azobenzene systems." Prog. Polym. Sci. **29**(1): 45-74.

ANNEXE A :
Liste des abréviations utilisées pour la désignation des polyimides

Dianhydrides

acronymes	*Formule chimique*	*Nom chimique (en anglais)*
6FDA		hexafluoroisopropylidene dianhydride
BCDA		bicyclo[2.2.2]-oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride
BPDA		3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride
ODPA		4,4'-oxydiphthalic anhydride
BTDA		benzophenone-3,3’,4,4’-tetracarboxylic dianhydride
PMDA		pyromellitic dianhydride
TCDA		1,2,4-tricarboxy-3-carboxymethylcyclopentane dianhydride

Diamines		
acronymes	*Formule chimique*	*Nom chimique (en anglais)*
APAP		3,3'-(propane-2,2-diyl)dianiline
BACN		2,6-bis-(3'aminophenox)-benzonitrile
BAHF		2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane
BAPS		Bis[4-(4'-aminophenoxy)phenyl]sulfone
BATB		1,4-bis(4-aminophenoxy) 2-*tert* butylbenzene
FBPA		9,9′-bis(4-aminophenyl)fluorene
FBPAs		9,9′-bis(4-aminophenyl-3-isopropyl-5-methylphenyl)fluorene
HAB		3,3′-Dihydroxy-4,4′-diaminobiphenyl
MDIPA		4,4′-methylene bis(2,6-diisopropylaniline)
MDX		4,4′-methylene-bis(2,6-dimethylaniline)
mMPD		2,6 toluene diamine
mPDA		m-phenylene diamine
mTrMPD		2,4,6-trimethyl-1,3-phenylenediamine
ODA		4,4'-oxydianiline (4,4'-ODA)
ODAOMe		2-methoxy-5,4′-diaminodiphenyl ether
TMBPS		3,3_,5,5_-tetramethyl-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]sulfone
TPEQ		1,4-bis(4-aminophenoxy)benzene
TSN		3,7diamino-dimethyldiphenylene sulfone

ANNEXE B :
Spectroscopie d'annihilation des positons (PAS)

B.1. Principe de la spectroscopie d'annihilation

Un positon (e+) implanté classiquement (source de sodium) dans un polymère a une énergie de quelques centaines de keV. Il perd ensuite son énergie par interaction avec les noyaux et les électrons du milieu lors d'une étape appelée thermalisation. Ainsi, en moins de 10 ps, l'énergie du positon arrive au seuil d'ionisation de la matière soit 10 eV environ. Le positon peut ensuite exister sous la forme de différents états (Figure B.1) :

- Sous la forme de positon libre, dont le temps de vie est de l'ordre de 0,4ns avant sa désintégration par interaction avec un électron du milieu en émettant deux rayons γ de 511 keV ;
- Sous la forme de positronium (Ps), paire liée positon-électron. Deux états du positronium existent, dans des proportions respectivement de ¼, ¾ :
    - Le para-positronium, pPs, dont les spins e- et e+ sont anti-parallèles, s'auto-annihile avec son électron en émettant deux rayons γ de 511 keV après un temps de vie de 0,125ns ;
    - L'ortho-positronium, oPs, dont les spins sont parallèles s'annihile avec un électron du milieu environnant selon un phénomène de pick-off. Ce processus pick-off conduisant à l'annihilation de l'ortho-positronium génère également deux photons de 511 keV. Le temps de vie de l'oPs dépend de la taille de vide dans lequel le positronium est piégé (Figure B.2). Son temps de vide dans la matière est généralement de l'ordre de quelques nanosecondes alors qu'il est de 142ns dans le vide. Dans ce dernier cas, l'annihilation donne lieu à 3 rayons γ.

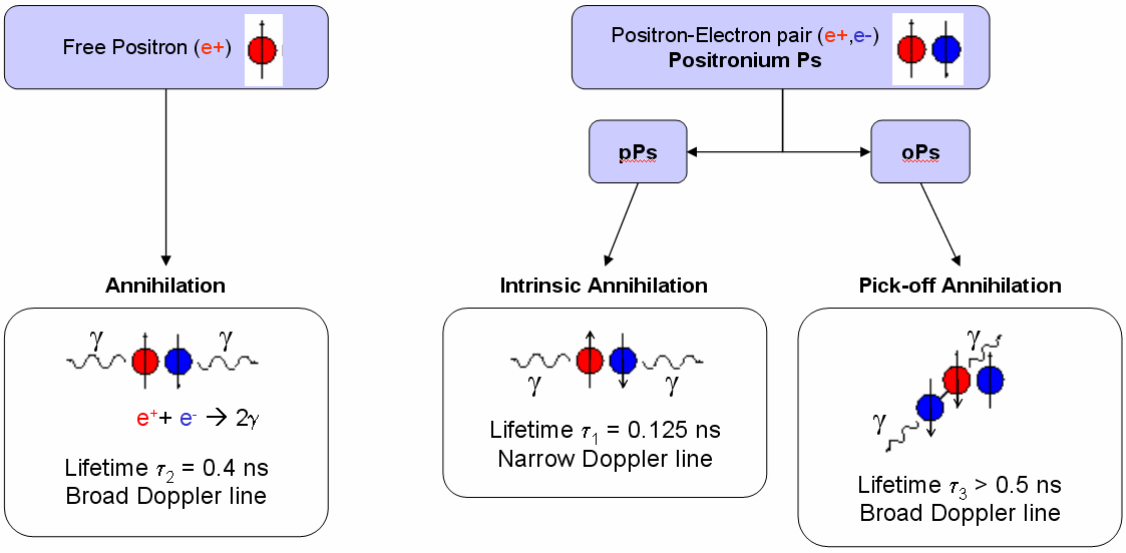


Figure B.1 : Les différents états du positon dans les polymères et leurs processus d'annihilation (Bas, Barthe et al. 2003)

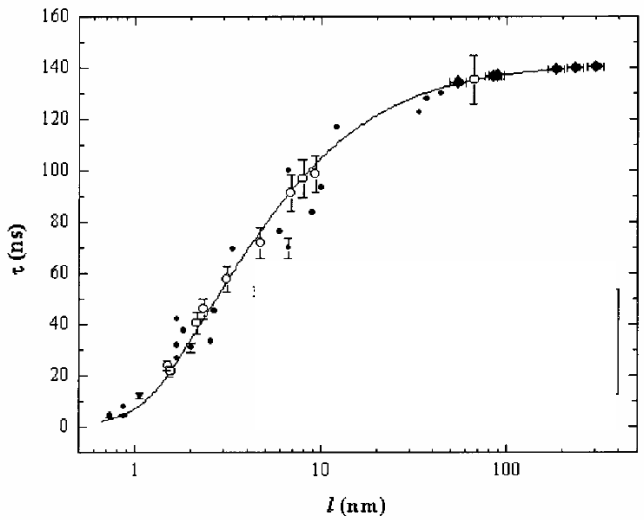


Figure B.2 : Relation entre temps de vie de l'ortho-positronium et le libre parcours moyen de l'oPs (Dull, Frieze et al. 2001)

B.2. Les différentes techniques de PAS:

Les différentes techniques de spectroscopie de positons sont basées sur l'analyse des rayons émis lors de l'annihilation (Figure B.3). On distingue une technique sensible à la densité électronique (PALS) et deux techniques sensibles à la distribution des quantités de mouvements des électrons (DBS et ACAR). Je vais détailler les deux techniques que j'ai utilisées, PALS et DBS.

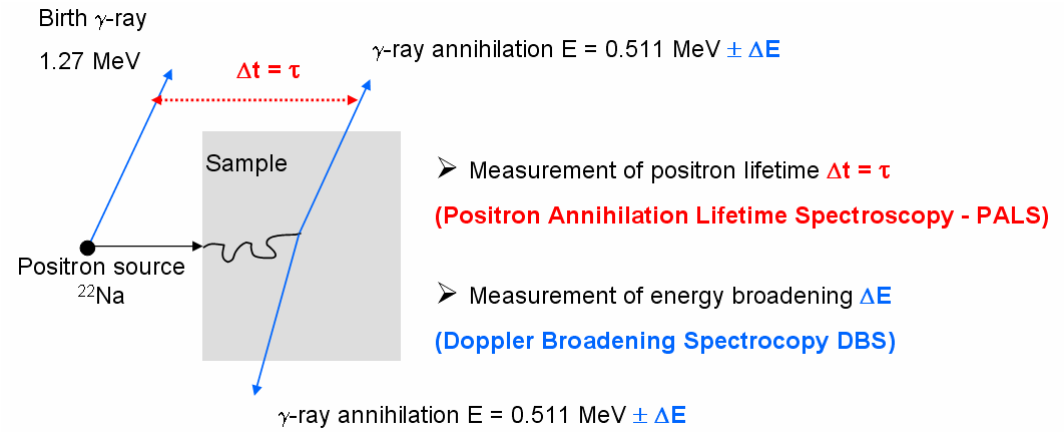


Figure B.3 : Principe général des différentes techniques d'annihilation des positons

B.2.1. *La spectroscopie temporelle d'annihilation des positons (PALS)*

La spectroscopie temporelle d'annihilation de positons est une technique qui consiste à mesurer le temps de vie d'un positon dans un matériau. La source de positons utilisée, ^{22}Na, émet un positon quasi simultanément avec un rayon γ de 1,27 MeV. Le temps de vie correspond ainsi au temps s'étant écoulé entre la détection de ce photon de 1,27 MeV et l'un des rayons d'annihilation de 511 keV (Figure B.3).
Les bancs de mesure (Figure B.4) possèdent donc deux voies de détection, une pour le photon de 1,27 MeV, et l'autre pour le photon de 511 keV. Les signaux lumineux issus de la conversion d'une partie de l'énergie cinétique du rayonnement γ incident sont captés par la photocathode du photomultiplicateur (PMT) qui délivre une impulsion électrique rapide dans le circuit. Les impulsions sont sélectionnées en amplitude et mises en forme temporellement au niveau du discriminateur à fraction constante (CFDD). Les signaux temporels issus des voies de départ et de fin sont ainsi injectés dans le module convertisseur Temps/Amplitude (TAC). L'amplitude du signal électrique à la sortie de ce module est proportionnelle à l'intervalle de temps qui sépare les deux événements de départ et de fin. Le signal est enfin digitalisé à l'aide du convertisseur analogique/numérique (ADC). Les données sont stockés et traités informatiquement.

L'accumulation d'un grand nombre d'évènement permet d'obtenir un spectre temporel d'annihilation des positons (Figure B.5).

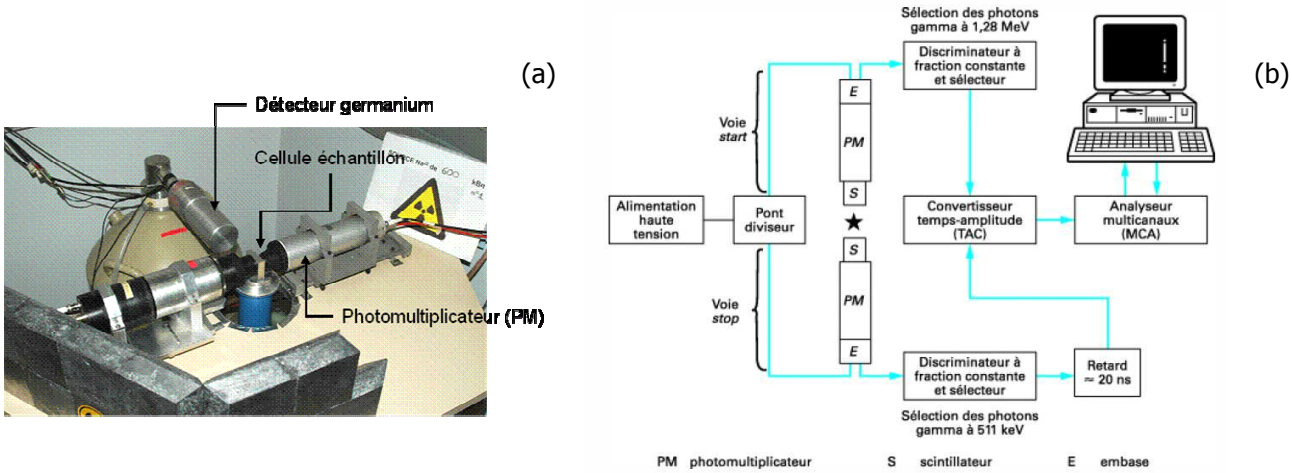


Figure B.4 : Montage expérimental du LMOPS (a) et chaîne d'acquisition des spectres temporelles d'annihilation des positons (Corbel, Blondiaux et al. 2003) (b)

Les spectres de temps de vie peuvent être décomposés en trois composantes discrètes selon l'équation B.1 (Figure B.5). On détermine ainsi les temps de vie, τ_i, et les fractions, I_i, de chacune des composantes i appelées communément intensités.

$$\Lambda(t) = R(t) * \left(\sum_{i=1}^{N} \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i} \right) + B \right) \qquad \text{Eq. B.1}$$

avec R(t), la fonction de résolution de l'appareil
B, le bruit de fond du spectre

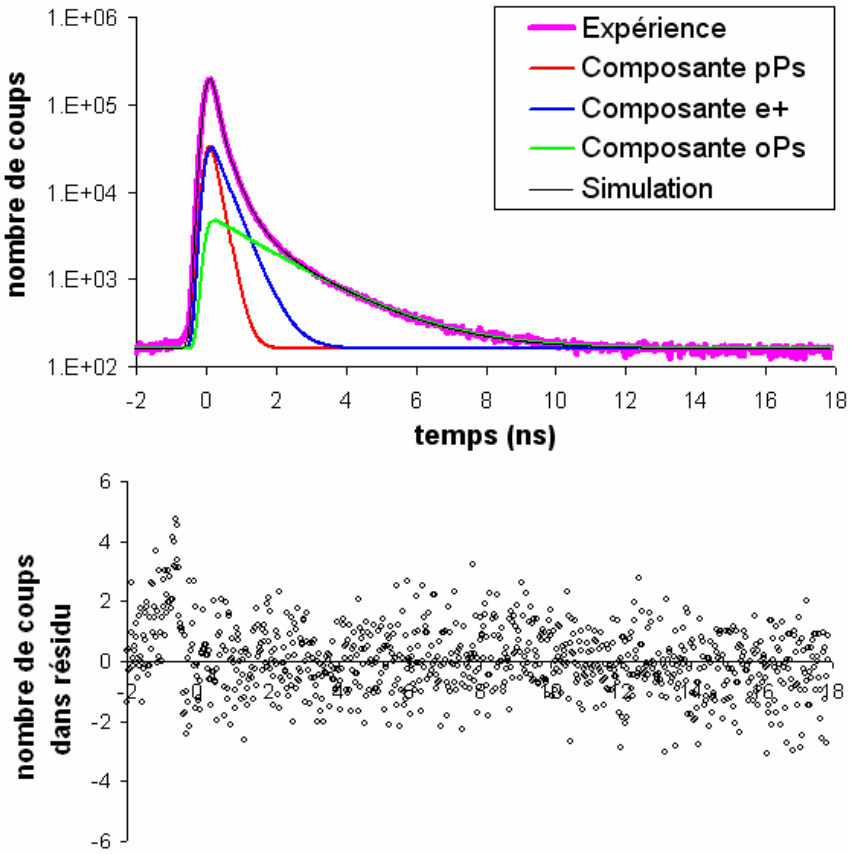


Figure B.5 : Spectre de temps de vie du PEEK amorphe. Sont présentés les trois composantes et le résidu de la simulation.

B.2.2. La spectroscopie d'élargissement Doppler (DBS)

La spectroscopie d'élargissement Doppler consiste en la mesure de l'énergie des rayonnements γ émis lors de la désintégration des positons (Figure B.3). Cette distribution en énergie est à relier à la conversion de la quantité de mouvements. Ainsi, dans le cas de l'annihilation du positon avec un électron du milieu environnant, le décalage en énergie ΔE par rapport à l'énergie d'annihilation intrinsèque de 511 eV est lié à la quantité de mouvement de l'électron dans la molécule et donc à l'énergie de liaison (E_b) de cet électron selon l'Eq. B.2 (Jean 1988).

$$\Delta E = \sqrt{2mc^2.E_b} \qquad \text{Eq. B.2}$$

avec m, la masse de l'électron et c, la célérité de la lumière.
Dans les polymères, la composante étroite du spectre est favorisée par l'annihilation du pPs alors que la composante large est favorisée par l'annihilation de l'oPs mais surtout du positon libre (Figure B.1). En effet, l'oPs et le positon libre s'annihilent avec un électron du milieu environnant ayant une énergie de liaison E_b. l'oPs et le positon libre sont donc capable de sonder les différentes couches électroniques du matériau et contribuent donc à l'élargissement du spectre. Au contraire, le pPs s'auto-annihilant contribue à la composante étroite du spectre d'élargissement Doppler.

En détectant un grand nombre d'événements via un détecteur germanium, on obtient un spectre d'élargissement Doppler (Figure B.6a). Après soustraction du bruit de fond essentiellement dû au comptage des photons produits par diffusion Compton (Corbel, Blondiaux et al. 2003), on peut analyser la distribution en énergie de rayons γ en définissant les paramètres S et W, définies comme les aires relatives des annihilations avec une faible et forte déviation ΔE, respectivement (Figure B.6b). Aucune norme n'existe concernant la sélection de fenêtre en énergie pour la détermination de S et W. Cependant, il est admis que l'on adapte les fenêtres en énergie de manière à obtenir une valeur proche de 0.5 pour S. Pour le paramètre W, il ne semble pas qu'un accord soit trouvé. Cet état de fait rend très difficile la comparaison des données issues de la technique DBS entre différentes publications. Pour notre part, nous avons choisi des fenêtres donnant des valeurs de 0.5 pour S et entre 0.09-0.03 pour W sur un matériau « étalon » type wafers de Silicium.

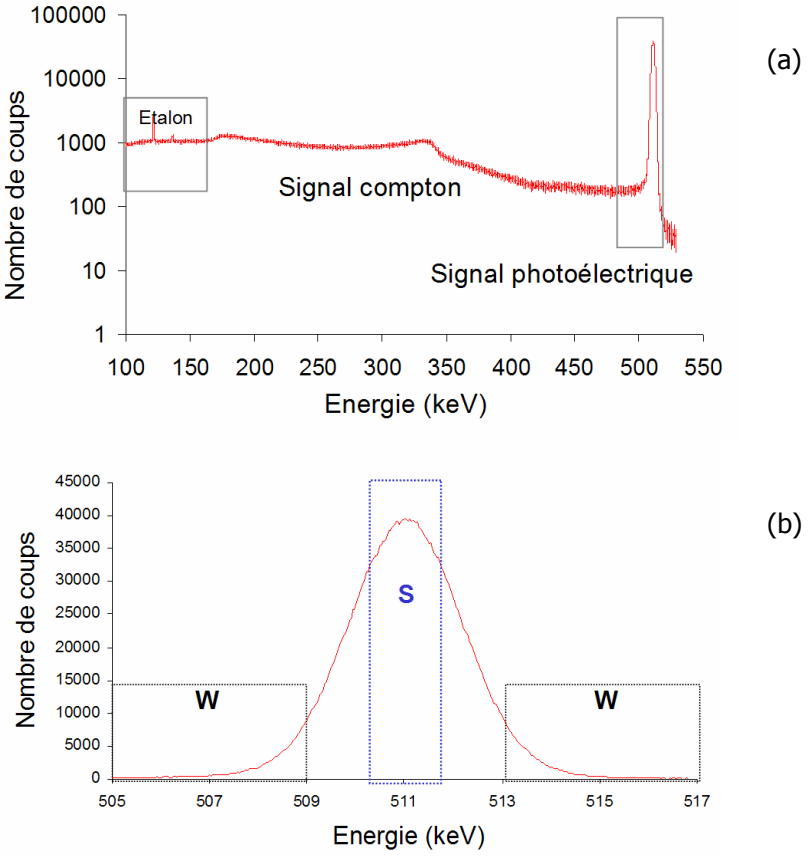


Figure B.6 : Spectre d'élargissement Doppler d'un matériau. (a) spectre brut complet et (b) zone du pic photoélectrique après soustraction du bruit de fond et définition de fenêtre des paramètres

Les informations apportées par ces paramètres sont les suivants :

- Le paramètre S est sensible à des modifications de la fraction de positronium et aux annihilations avec les électrons de valence (E_b faible). Il est donc considéré comme un paramètre plus sensible à des variations microstructurales.
- Le paramètre W est, en revanche, plus sensible à la chimie des sites d'annihilation car dépendant de l'annihilation avec les électrons de cœur (E_b élevée).

B.3. Influence de l'épaisseur des échantillons

Lors du travail portant sur les membranes polymères, j'ai du faire un travail préliminaire sur l'influence de l'épaisseur de l'échantillon sur les résultats en PALS. Les mesures ont été faites en empilant différentes couches de membranes et en ajoutant un échantillon d'aluminium ou d'or afin de stopper l'ensemble des positons.

Il apparaît clairement que, pour le PEEK amorphe (d=1.206) (Figure B.7):

- Les mêmes résultats en PALS ont été obtenus pour un film de 250µm ou un empilement de 5 films de 50µm
- L'ensemble des paramètres varie en fonction de l'épaisseur de l'échantillon si celle-ci est inférieure à 500µm, excepté le temps de vie de l'ortho-positronium ;
- Le temps de vie de l'ortho-positronium est identique à celui de l'échantillon dense sauf dans le cas d'un échantillon inférieur à 100µm avec l'aluminium comme contre-échantillon ;
- Les autres paramètres deviennent indépendants de l'épaisseur mesurée pour des épaisseurs de 500µm et ce quel que soit la nature du contre-échantillon ;
- La différence entre la nature du contre-échantillon est conforme à la rétrodiffusion des positons plus grande à numéro atomique Z croissante (Monge and del Rio 1994; Djourelov and Misheva 1996).

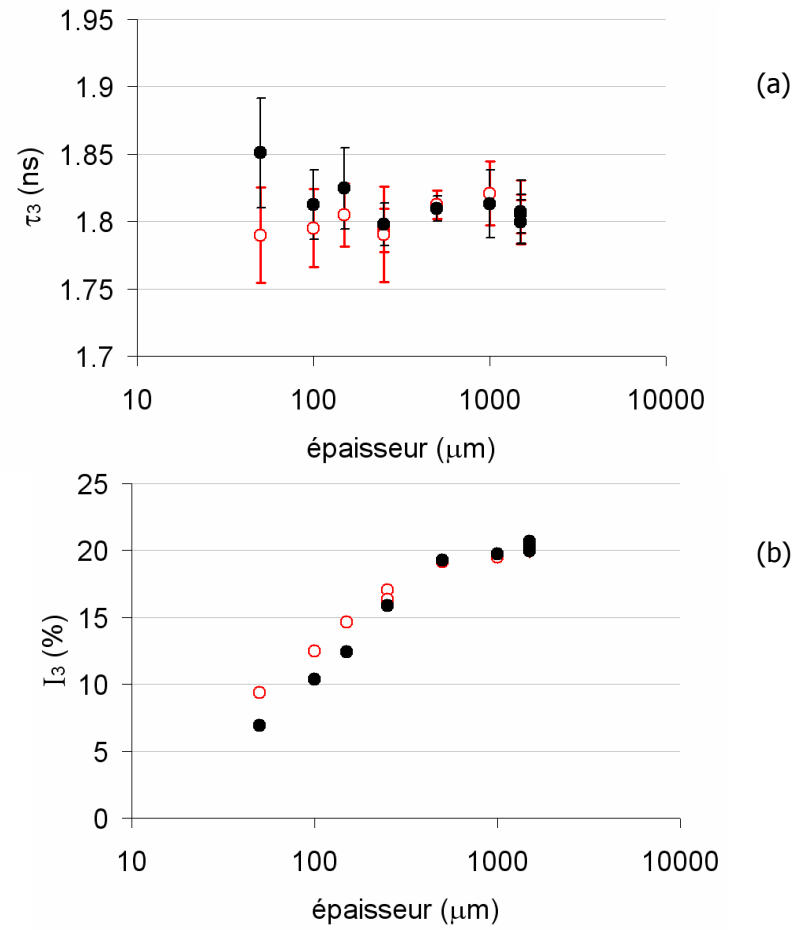


Figure B.7 : Variation de paramètres de la composante de l'ortho-positronium du PEEK en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Les positons ont été arrêtés avec un contre-échantillon soit en or (symbole ouvert) soit au aluminium (symbole fermé)

Une étude similaire sur le polyimide BCDA-ODA[i] (d = 1.326) a mis en évidence des résultats identiques. Toutefois, il est impossible d'obtenir 2 empilements de 500 µm d'épaisseur à partir des dimensions membranes testées. Nous avons donc calculé la fraction d'ortho-positronium (F_{Ps}) à partir de la relation B.3., qui tente de s'affranchir de la composante du contre-échantillon en utilisant la relation théorique $I_1 = I_3/3$. Nous avons ainsi constaté que la fraction de positronium déterminée par la relation B.3 aboutit à une valeur constante au-delà de 200µm d'épaisseur contrairement à I_3 (Figure B.8). Cette valeur de 200 µm correspond à des conditions accessibles expérimentalement. Nous choisirons donc de privilégier ce paramètre F_{Ps} par rapport à I_3.

$$F_{Ps} = \frac{4.I_3/3}{I_3/3 + I_2 + I_3} \qquad \text{Eq. B.3}$$

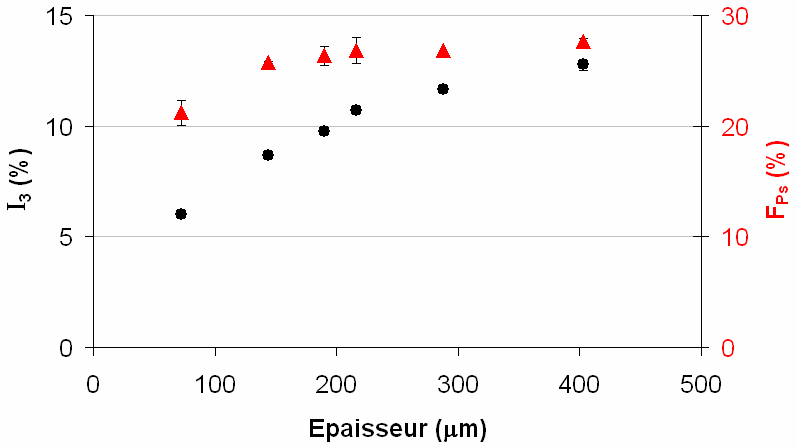
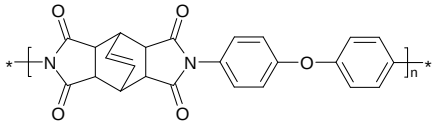


Figure B.8 : Variation de I_3 et F_{Ps} en fonction de l'épaisseur de l'empilement de film de BCDA-ODA.

[i] BCDA-ODA



ANNEXE C :
Exploitation du plan d'expérience – cas de l'indice de couleur

Dans le tableau C.1, sont regroupés les indices de couleur pour chacune des membranes analysées. A partir de ces données, l'influence des différents paramètres est quantifiée par le calcul des effets. On détermine également l'incertitude des effets. Les résultats sont présentés sur la Figure C.1.
On peut ainsi en conclure que seule la variation du facteur T_2 a une influence significative sur l'indice de couleur. Du fait du caractère positif de cet effet, on en déduit que quand T_2 augmente de 200°C/24h à 290°C/1h, l'indice de couleur augmente. Par analyse de la variance (Tableau C.2), on évalue que la contribution de la variation de ce facteur sur la variation des réponses du plan est de 54%, alors que la part de variation de l'indice de couleur du fait des incertitudes de mesures (répétition) est de 44%.

Tableau C.1 : Réponses du plan d'expérience pour l'indice de couleur

	H	S	T_1	T_2	Réponses (indice de couleur en nm)			Moyenne	Ecart-type
F1	-1	-1	-1	-1	388	388		388.0	0.0
F2	-1	-1	1	1	400	397		398.5	2.1
F3	-1	1	-1	1	399	414	395	402.7	10.0
F4	-1	1	1	-1	392	388		390.0	2.8
F5	1	-1	-1	1	400	408	397	401.7	5.7
F6	1	-1	1	-1	388	385		386.5	2.1
F7	1	1	-1	-1	388	389		388.5	0.7
F8	1	1	1	1	402	414	388	401.3	13.0

Niveau -1	≤ 40%	≤ 1j	60°C	200°C/24h
Niveau +1	≥ 54%	≥ 7j	80°C	290°C/1h

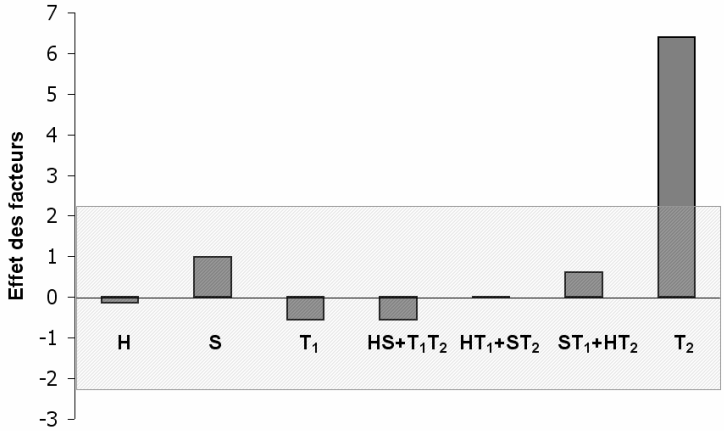


Figure C.1 : Représentation des effets des différents facteurs. La zone grisée correspond au domaine d'incertitude

Tableau C.2 : Analyse de la variance

Source des variations	Somme des carrés	Degré de liberté	Variance	Fexp	Ftheo (95%)	Contribution (%)
H	0.40	1	0.40	0.01		0.0%
S	18.22	1	18.22	0.32		1.3%
T1	6.01	1	6.01	0.11		0.4%
T2	777.23	1	777.23	13.65	4.84	53.9%
HS + T_1T_2	6.01	1	6.01	0.11		0.4%
HT_1 + ST_2	0.01	1	0.01	0.00		0.0%
HT_2 + ST_1	6.94	1	6.94	0.12		0.5%
résidus	626.34	11	56.94			
Total	1441.16	18				43.5%

ANNEXE D :
Copie des Publications en cours de soumission ou de parution

J'ai choisi de mettre, dans cette annexe, les publications mentionnées dans le texte précèdent qui ne sont pas accessibles parce qu'elles sont actuellement soit en cours de soumission ou soit en cours de parution.

Article 1 :

C. Bas, C. Dauwe, R. Mercier, N.D. Albérola, *Microstructural parameters controlling gas permeability and permselectivity in polyimide membrane.*, Soumise dans J. Memb. Sci. (Révision mineure)

Article 2 :

N. Laforest, C. Bas, J. De Baerdemaeker, N. Djourelov, C. Dauwe, *The Free Positron Lifetime in Amorphous Polymers at Low Temperature.* Soumise dans Rad. Phys. Chem.

Article 3 :

C. Bas, L. Flandin, A.-S. Danérol, E. Claude, E. Rossinot, N.D. Albérola, *"Changes in chemical structure and properties of perfluorosulfonated membrane induced by fuel cell operation"* **J. Appl. Polym. Sci.** in press (2009)

MICROSTRUCTURAL PARAMETERS CONTROLLING GAS PERMEABILITY AND PERMSELECTIVITY IN POLYIMIDE MEMBRANES

Corine Bas[1*], Régis Mercier[1], Charles Dauwe[2], N. Dominique Albérola[1]

[1] Laboratoire Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques (LMOPS) - UMR 5041 - Université de Savoie - Campus Scientifique - 73376 Le Bourget-du-Lac Cedex - FRANCE

[2] Department of Subatomic and Radiation Physics – Ghent University – Proeftuinstraat 86 – 9000 Ghent – BELGIUM

* Corresponding author: Tel.: +33 479 75 86 24; fax: +33 479 75 86 14; E-mail address: corine.bas@univ-savoie.fr

ABSTRACT

The present paper deals with the relationships between the gas permeation properties and the microstructural parameters of amorphous polyimides. The correlation is deduced from a data compilation of about 100 polyimides, taken from the literature or synthesized and characterized in our laboratory. The microstructure of polyimides is described on different scales through density measurement, wide-angle X-ray scattering (WAXS), UV-Visible spectrophotometry, dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and positronium annihilation lifetime spectroscopy (PALS). From these experiments, there are only three extracted probes which display strong relationships with gas transport properties. These probes are the temperature of the gamma relaxation ($T\gamma$), the colour index (λ_{50}) and the radius (R) of the spherical free volume hole. The empirical models are based on the gas molecular diameter and on four constants for each microstructural probe. The prediction is achieved for the gas permeability coefficients of seven gas molecules and also for diffusion and sorption coefficients in some cases. The proposed fits are also consistent with the dependence of the permselectivity on the microstructural probe and gas molecule diameter.

Keywords: polyimides, gas separation, positron annihilation, dynamic mechanical spectroscopy, spectrophotometry, polymers.

1. INTRODUCTION

Polyimides display interesting gas separation properties combined thermal stability, mechanical and chemical resistance [1, 2].This polymer family covers a wide range of physical properties due to the huge variety of monomers, both diamine and dianhydride, and to their possible combination. As a consequence, one of the trends in the gas separation research is to model the properties of polyimides. Different approaches can be found in the literature [3]. Molecular dynamics simulations [4-7] based on the force field parameters were specially developed for gas transport in polymers at molecular scales. The second predictive approach is based on the additive group contribution [8]. This method assumes that the final property results from the individual property combination of the several chemical moieties which composed the macromolecules. Robeson's and Yampolskii's groups had reported this approach with the determination of permeability and diffusion contributions of a chemical group [9-11]. This group contribution method had first been developed for parameters such as permachor [12], free volume [13, 14], cohesive energy… [13] on which the permeation or the diffusion coefficient depend. On macromolecular scale, correlations between the gas transport properties and the experimental microstructural probe (**Eq. 1**) were found in some cases [15, 16] but could not be extended to any gas molecules or any polymer families in particular for polyimides [17, 18].

$$P_i = A.\exp\left(-\frac{B}{FFV_i}\right) \text{ or } P_i = \alpha.\exp(\beta.FFV) \qquad \textbf{Eq. 1}$$

In this paper, we propose to analyse the correlation between permeability and permselectivity and microstructural parameters for about 100 polyimides either synthesized by us or published by other groups. Seven gas molecules, He, H_2, O_2, N_2 CO, CO_2 and CH_4 are taken into account.

2. EXPERIMENTAL SECTION

A series of polyimides and copolyimides based on ODPA, BCDA and 6FDA dianhydrides were synthesized. Details of these syntheses and membrane formations are reported elsewhere [19-23] The density of the films was measured by the floating method using mixtures of n-heptane and carbon tetrachloride at 20°C. From the experimental density, ρ, the fractional free volume ($FFV_{density}$) of these polyimides was calculated using Eq. 2.

$$FFV_{density} = 1 - 1.3\frac{V_w.\rho}{M} \qquad \textbf{Eq. 2}$$

where M is the molecular weight of the repeating unit and V_w is the van der Waals volume calculated by the group contribution method [24, 25]. Film absorption spectra were determined at room temperature with a PerkinElmer UV-visible spectrophotometer (Lambda 11). For film comparison, the validity of the Beer–Lambert law was checked for thicknesses ranging from 10 to 50µm. The wavelength at 50% transmittance for a 20µm-thick film was then determined as the colour index (λ_{50}). The Wide-Angle X-ray Diffraction (WAXD) measurements were performed on a Siemens D500 X-ray diffractometer ($CuK_{\alpha 1}$ = 1.5418Å, Nickel-filtered radiation) in the 3°-50° diffraction angle (2θ) range in reflection mode. The average intersegmental chain distance (d-spacing) was evaluated from Bragg's law to the maximum of the WAXD curves. Dynamic mechanical experiments were carried out with a Rheometrics MKIII analyzer in a

tensile mode at 10Hz. The storage modulus (E'), loss modulus (E"), and the loss factor tanδ(=E'/E") were recorded during isochronal scans performed at 1°C/min from -150°C up to room temperature under nitrogen gas flow. Below room temperature, the loss factor tanδ curves displayed a peak related to the γ relaxation, whose magnitude depends on the water content [21,26]. The gamma relaxation temperature (Tγ) was determined as the maximum of tanδ curve recorded at 10Hz. The positron annihilation lifetime spectrometry (PALS) was performed using a fast-fast coincidence spectrometer. The time resolution was determined by pure, annealed and etched aluminium which surrounded the positron source, i.e. Na^{22} salts wrapped in Kapton foil. The resolution function was approximated by the exponential sided Gaussian function characterized by a full width at half maximum of less than 300ps. The samples consisted of at least 9 polyimide films stacked on the top of the pure aluminium. At least, three spectra containing 10^6 events were recorded at room temperature under vacuum for each membrane. These PAL spectra were analysed using the LT-v9 program [27] without source correction. The lifetime of the ortho-positronium, τ_{oPs}, and the positronium fraction in the overall spectrum, Ps, were extracted.

$$Ps = \frac{4.\frac{I_3}{3}}{1 - I_1 + \frac{I_3}{3}} \qquad \textbf{Eq. 3}$$

where I_1 and I_3 are the fraction of the first and the third components of PALS spectrum, respectively. The permeation experiments for He, O_2 and N_2 were carried out using a pressure-rise type permeation cell, at an up stream pressure of 3 bars and a downstream pressure of 10^{-8} bar, at 23°C. For a gas molecule i, pure gas permeability coefficients (P_i) were estimated from the slope of the pressure versus time curves in the steady state permeation. Ideal permselectivities (α_{ij}) are defined as the ratio of the permeability coefficients determined for gases i and j. According to Fick's second law, the gas diffusivities (D) were determined by the time lag method [18]. In the overall paper, the values of P, D and gas solubility coefficient S were given in Barrers (=10^{-10} $cm^3_{(STP)}.cm.s^{-1}.cmHg^{-1}.cm^{-2}$), 10^{-8} $cm^2.s^{-1}$ and 10^{-2} $cm^3_{(STP)}.cm^{-3}.cmHg^{-1}$, respectively.

3. Results and Discussion

In the literature, the microstructure of amorphous membranes is usually described by: (i) the fractional free volume ($FFV_{density}$) calculated from the density measurements and from the group contribution method and the van der Waals volume of Bondi [25], (ii) the interchain distance (d-spacing) determined from the application of Bragg's law at the maximum of the amorphous WAXD spectrum and (iii) the radius (R) of spherical free volume extracted from the ortho-positronium (oPs) lifetime (τ_{oPs}) according to the Tao-Eldrup equation:

$$\tau_{oPs}(ns) = 0.5.\left[1 - \frac{R}{R+\Delta R} + \frac{1}{2\pi}\sin\left(\frac{2\pi R}{R+\Delta R}\right)\right]^{-1} \qquad \textbf{Eq. 4}$$

where ΔR=0.166 nm is the fitted empirical electron layer thickness. Estimation of the fractional free volume from PALS parameter, FFV_{PALS}, can be done by the following equation:

$$FFV_{PALS} = C.\frac{4}{3}\pi R^3.I_3 \qquad \textbf{Eq. 5}$$

where C is an empirical constant and I_3, the intensity of the oPs component. Actually, this equation is contested by recent positron research on polymers [28]. The I_3 parameter is not only dependent on the structure of the polymer (free volume) as Eq. 3 suggests but also on the positron interaction with the chemical structure of the polymer. Indeed, polyimides are known to inhibit the positronium formation due to the strong electron affinity of the diimide moieties and small pore size [29,30]. In this condition, the chemical moieties of polyimides affect the I_3 value or the positronium fraction [31]. Other less known parameters can reveal the microstructure of polyimides. Previous papers on polyimides have clearly pointed out that dynamic mechanical spectroscopy performed on polyimides can be useful [26]. Indeed, even originated from water molecule motion [21], the gamma relaxation temperature (Tγ) probes the polymer chain packing. The last parameter reflecting the chain organization which is also specific for polyimides is the colour index or wavelength cut-off defined by St Clair et al. [32]. It reflects the ability to form a charge transfer complex (CTC) between the aromatic rings in the diimide moieties and one in the diamine sequences [33].

In Appendix, we report the microstructural and permeability data for various polyimides or copolyimides synthesized in LMOPS based on BCDA and ODPA dianhydrides (Tables 3-7). Some of these data were already published [18, 22]. Data for other polyimides extracted from PhD dissertations [19, 34] were also assembled. Finally, new PALS data performed on these polyimides were added. For comparison, we also computed data from the literature on gamma relaxation temperature [35, 36], positron annihilation results 29, 37-40] and permeation properties [36,41-59] for He, H_2, O_2, N_2, CH_4, CO and CO_2 gases. For clarification, all polyimide acronyms used in this paper were reported in appendix (Table 2).

Figure 1 illustrates the increase of permeability coefficient with increasing the fractional free volume extracted from density measurements or with increasing d-spacing. Nevertheless, these parameters are not very well correlated with the permeability coefficient. Two reasons can be mentioned. As $FFV_{density}$ is concerned, this data is extracted from macroscopic density measurement and based on van der Waals volume of which the estimation is uncorrected in some cases [21, 60]. In contrast to previous conclusions [18], P_i and d-spacing are not correlated at all for non-fluorinated polyimides while the d-spacing dependence of permeability coefficient could be attributed to the WAXS sensitivity to fluor atoms [22] as a consequence of the chain organization.

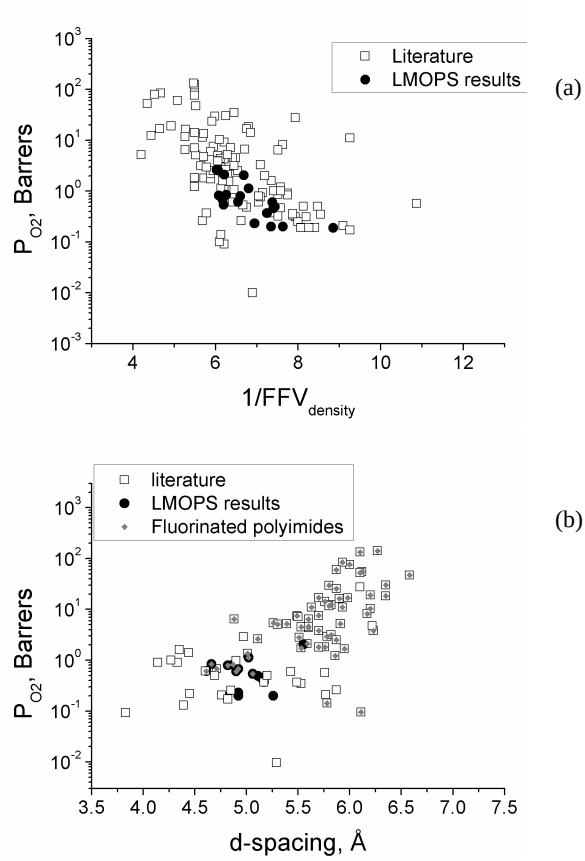


Figure 1: Oxygen permeability coefficient versus reciprocal $FFV_{density}$ (a) and d-spacing (b) for published results (open symbol) and for polyimides synthesized in LMOPS (closed symbol).

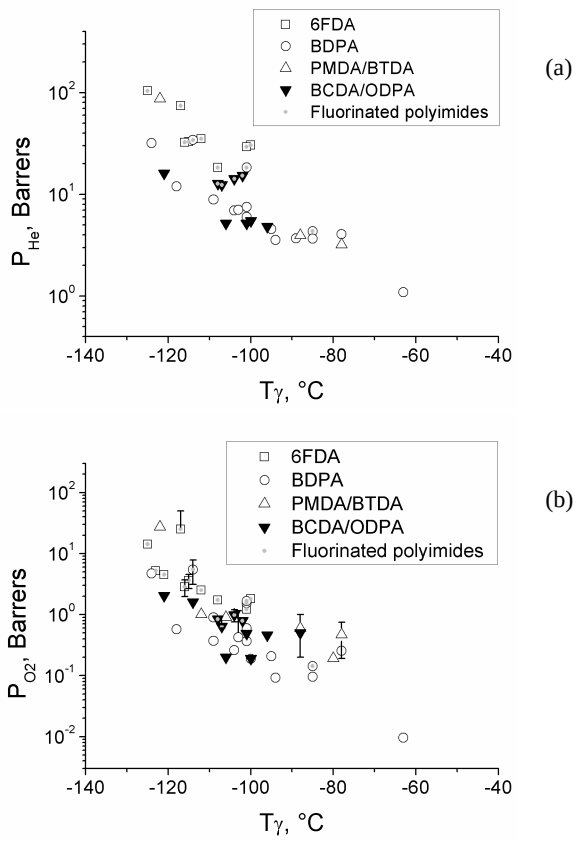


Figure 2 : Variation of the He (a) and O_2 (b) permeability coefficient with the gamma relaxation temperature at 1Hz for published results (open symbol) and at 10Hz for polyimides synthesized in LMOPS based on OPDA and BCDA (closed symbol).

3.1. Correlation between gamma relaxation temperature and gas transport properties

In Figure 2, the logarithms of the permeability coefficient (P_i) for polyimides are plotted versus the gamma relaxation temperature (Tγ). The data issued from the literature were superimposed to the polyimide synthesized from ODPA and BCDA dianhydrides.

As previously published [17, 18], the correlation between P_i and Tγ can be described by the following relationship:

$$P_i = P_{i0}.\exp(n_i.X) \qquad \textbf{Eq. 6}$$

where X is Tγ and P_{i0} and n_i are constant for the gas molecule i.

The negative values of n_i coefficient implies that a decrease of the gamma relaxation temperature induces an increase of the permeability coefficient. Indeed, a decrease of the gamma relaxation temperature is attributed to an increase of the mobility of the water molecule bonded to the polyimide backbone due to a decrease of the chain packing as reported elsewhere [26].

The preexponential factor, P_{i0} and the exponent, n_i, can be determined for the different gas molecules i. The gas molecule dependence of P_{i0} and n_i can be expressed through the kinetic diameter of gas molecules [61], σ_i, or through σ_i^2 as suggested by Singla *et al* analysis [17]. As illustrated in Figure 3, the variation of preexponential factor, P_{i0} and the exponent, n_i, with the gas diameter can be fitted as:

$$P_{i0} = P_{00}.\exp(-n_{P0}.\sigma_i) \qquad \textbf{Eq. 7}$$

and

$$n_i = a_n.\sigma_i + b_n \qquad \textbf{Eq. 8}$$

where P_{00}, n_{P0}, a_n and b_n are constants.

It can be seen that differences in the frequency used for the Tγ determination should affect the preexponential factor value. Nevertheless, no significant difference can be detected between curves in Figure 3, because of uncertainties and of the dianhydride dependence. Consequently, the four constants were extracted from overall data.

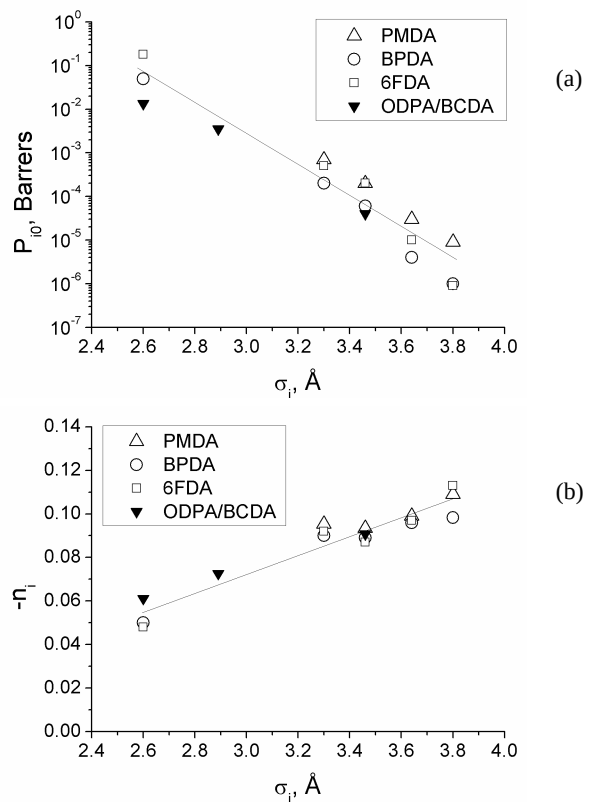


Figure 3: Dependence of preexponential factor, $P_{i0,}$ (a) and exponent, $n_{i,}$ (b) on the kinetic diameter of gas molecules.

3.2. Correlation between colour index and gas transport properties

A similar approach can be made for colour index. Figure 4 displays the correlation between the colour index and gas permeability. A decrease in the permeability of the membranes seems to be controlled by an increase in the colour index. Thus, the ability of chains to form CTC related to a shift toward visible wavelengths induces more difficult gas molecule transport. As for Tγ parameters, the empirical equation, Eq. 6, could be used to describe the P_i dependence on $\lambda_{50\%}$. This relationship can be checked for He, H_2, O_2 and N_2. For other gases, not enough data are provided in the literature. In contrast to Tγ dependence, the exponent n_i is constant regardless of the penetrant and is equal to -0.0249 ± 0.0007. At the same time, P_{i0} displays a logarithmic dependence on the kinetic diameter of gas molecules. Consequently, the permeability coefficient can be described as follows:

$$P_i = P_{00}.\exp(-n_{P0}.\sigma_i)\exp(b_n.\lambda_{50}) \qquad \textbf{Eq. 9}$$

where b_n is equal to n_i.

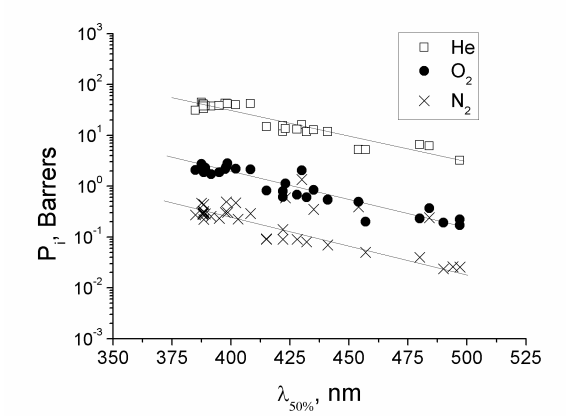


Figure 4: Permeability coefficient as a function of the color index (λ_{50}) for Helium (open square), Oxygen and Nitrogen gases.

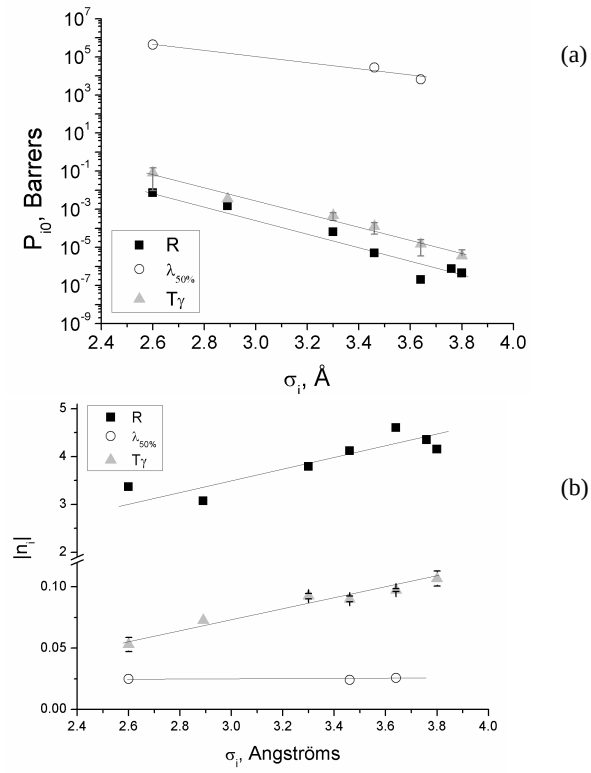


Figure 5: Plots of the preexponential factor (a) and the exponent (b) versus kinetic diameter for gamma relaxation temperature, color index and free volume radius.

3.3. Correlation between R and gas transport properties

According to the literature, some polyimides whose diimide displays a high electron affinity can inhibit the formation on the positronium [29, 30]. The result is that the intensity of the oPs component can be affected by both the microstructure and the chemical nature of the polyimide. In addition, for PALS measurements, the positron source, i.e. ^{22}Na wrapped in Kapton could form positronium within sodium salts. Consequently, in these cases, the source contribution in the oPs component is not equal to zero even if it is weak. Nevertheless, information about source contribution is

not systematically given in the literature. For these reasons, we haven't taken into account the PALS results for polyimides whose I_3 is lower than 3%.

Figure 6 presents the logarithmic variation of the permeability coefficient as a function of the radius of the holes which can be expressed according to Eq. 6. The positive exponential implies that the increase in free volume radius induces an increase of the gas permeability, as it is expected. The results on our polyimides are consistent with results published on other polyimides, excepted in Nagel et al. and Shimazu et al. data [40, 57]. The oPs lifetime values published by Shimazu et al. [40] are systematically higher by about 0.35ns than data obtained by Okamoto et al. [29] for the same polyimides, while the reported P_i values are the same. As a result, there is a difference of about 0.22Å on the radius values which explains the shift between the crosses and the line (Figure 6). Nevertheless, this difference is much higher than standard deviations induced by film processing variation detected in a preliminary study. For polyimides synthesized by Nagel [57], no comparison can be made. Thus, no explanation of these 0.22 Å differences can be found.

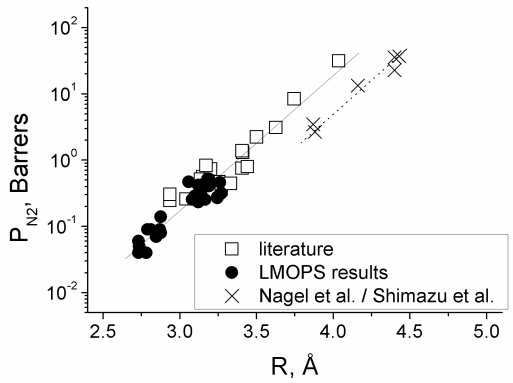


Figure 6 : The change of N_2 permeability coefficient with the free volume radius for published data and our data. The crosses represent polyimides studied by PALS by Nagel et al. and Shimazu et al [40, 57].

As for $T\gamma$ and λ_{50}, P_{i0} and n_i vary with the exponential of the kinetic diameter of gas molecules (Figure 5). The change of the permeability coefficient with the free volume radius can thus be described as follows:

$$P_i = P_{00}.\exp(-n_{P0}.\sigma_i)\exp(+[a_n.\sigma_i + b_n].X) \quad \textbf{Eq. 10}$$

with X= R and the four constant values, P_{00}, n_{P0}, a_n and b_n.

3.4. *Consequences of this modelling*

Based on the Eq. 10 assumption, the logarithm of the permeability coefficients and the selectivity factor should depend on the kinetic diameter for each polyimide membrane. Figure 7 clearly shows that there are some systematic discrepancies with the logarithm correlation. Moreover, two different polyimide membranes, 6FDA-APAP [48] and 6FDA-mPDA, which have similar R value, i.e. 3.27 Å, exhibit same permeability coefficients which don't follow a exponential dependence on neither the kinetic diameter nor the square of the kinetic diameter as suggested in the literature [13, 16, 17]. Accordingly to those remarks, we decided to perform a refinement of the difference parameters used for modelling. The O_2 diameter was imposed as being equal to 3.46 as both kinetic and collision diameters are close for this gas. At the same time, the others are constrained to be close as possible to their kinetic diameter (reported in Table 1). The results of this refinement are given in Table1.

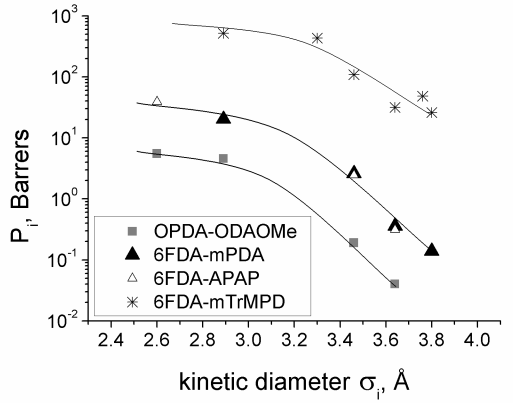


Figure 7: Change in P coefficient with the kinetic diameter of gas molecule for different polymers (ODPA-ODAOMe, 6FDA-mPDA, 6FDA-APAP [48], 6FDA-mTrMPD [48]). The lines represent guide-eye.

Table 1: Best fit gas diameter (a) and constant values (b) for permeability coefficients.

a) Gas molecules	He	H_2	CO_2	O_2	N_2	CO	CH_4
Kinetic diameter σ (Å)	2.6	2.89	3.30	3.46	3.64	3.76	3.80
Optimised diameter ϕ (Å)	2.86	2.90	3.14		3.86	3.75	3.98
Collision diameter d (Å)	2.55	2.86	3.94	3.47	3.80	3.69	3.74

b) X	$T\gamma$				λ_{50}	R
Polyimides based on	6FDA	BDPA	ODPA/ BCDA	PMDA	All dianhydrides	
$\log P_{00}$(Barrers)	10.58	9.96	9.36	7.79	11.24	6.98
n_{P0} ($Å^{-1}$)	9.38	9.31	8.84	7.85	4.54	8.11
a_n	-0.0447 $°C^{-1}.Å^{-1}$				-0.0008 $nm^{-1}.Å^{-1}$	1.218 $Å^{-1}.Å^{-1}$
b_n	-0.0731 $°C^{-1}$				-0.0214 nm^{-1}	-0.142 $Å^{-1}$

It is found that the discrepancies on the kinetic and optimized gas diameter don't exceed 0.3 Å. The optimized diameters, ϕ, are close to the kinetic one for H_2 and CO while they are higher than both the kinetic and the collision one for He, N_2 and CH_4 and lower for CO_2 (table 1). Figure 8 illustrates that the optimized parameters describe very well changes in the permeability coefficient due to changes in the three selected microstructural probes.

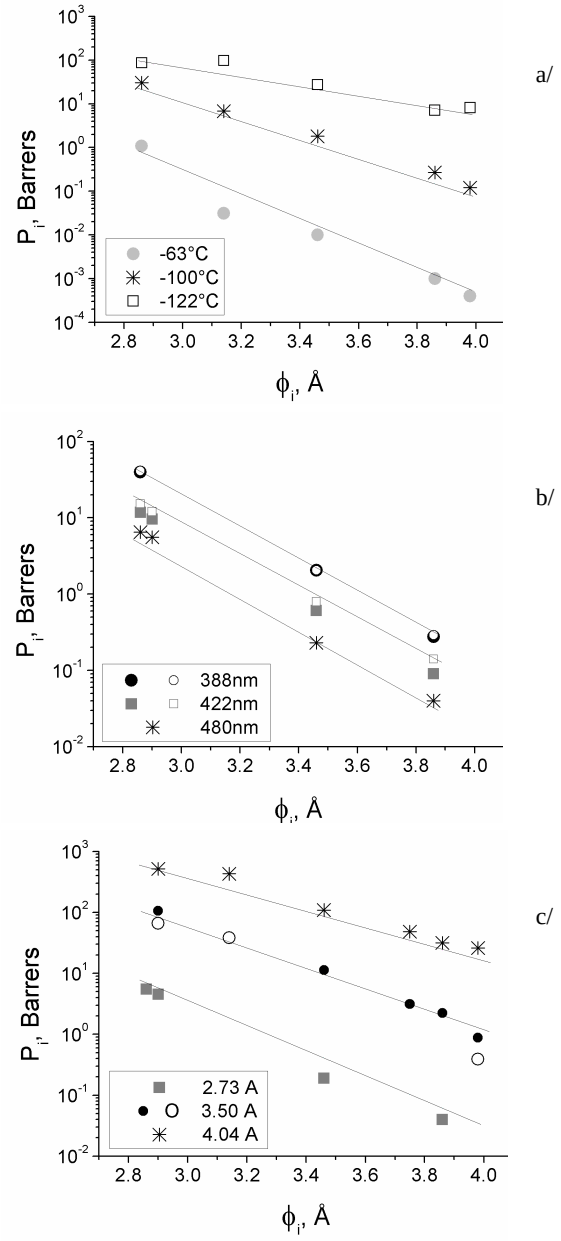


Figure 8: Change in P coefficient with the optimized diameter of gas molecule for microstrutural parameters: Tγ (a), λ_{50} (b), R (c). The linear lines represent the fit from the Eq. 10 based on constants reported in Table 1. The corresponding polymers are: ODPA-ODAOMe, 6FDA-mMPD [48], 6FDA-mTrMPD [48] for R= 2.73, 3.5 and 4.035 , respectively; BPDA-HAB, 6FDA-CDM, PMDA-MDX for Tγ = -122, -100 and -63°C, respectively [55]; ODPA80/BCDA20-ODAOMe, ODPA-ODAOMe and ODPA-ODACF3 [18,22], 6FDA-mPDA for λ_{50} = 388nm, 422nm and 480 nm, respectively.

3.5. Correlation between microstructural parameters and gas selectivity properties

Based on the Eq. 10, the ideal selectivity should also depend on the gamma relaxation temperature, the color index and the radius of free volume. These dependences should be described as follows:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i}{P_j} = \exp\left(-n_{P0}.[\phi_i - \phi_j]\right).\exp\left(a_n.[\phi_i - \phi_j].X\right) \quad \textbf{Eq. 11}$$

where X is Tγ, λ_{50} or R. This relation implies that the selectivity depends on only two constants previously determined and on the difference between the optimized diameters of both penetrant molecules, as Figure 9 clearly shows. As a consequence, the permselectivity of H_2/CO and CO_2/CH_4 are close since the optimized diameter difference is of -0.85. The same observation can be made for H_2/ O_2 and O_2/CH_4.

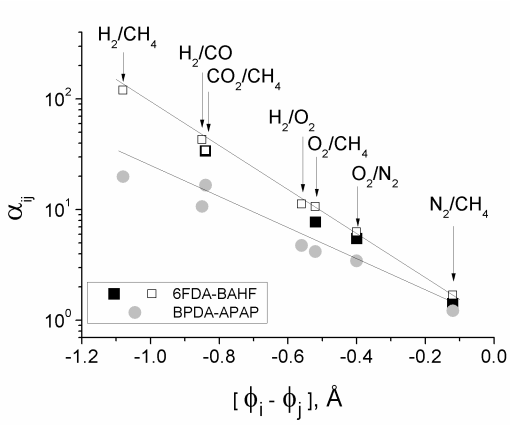


Figure 9: Selectivity coefficients versus the difference of the optimised diameter for different polymers (BPDA-BAHF [48, 55], 6FDA-APAP [48]). The linear lines represent the fit from the Eq. 10 based on constants reported in Table 1.

As the a_n value for the color index is low, Eq. 11 supposes that the selectivity doesn't depend on the color index. Figure 10b which displays the change of the ideal selectivity with λ_{50} confirms this tendency. This result is quite surprising even confirmed by our data. The origin of this observation is that this modelling is based on experiments performed on polyimides with a low permeability range which do not allow the detection of significant differences beyond experimental errors. In addition, the ideal selectivity decreases when the gamma relaxation is shifted towards the low temperature, or when the radius of polymer holes increases as Figure 10 clearly shows. Even those tendencies are not suprising, we identify a strong correlation between the logarithm of selectivities and microstructural probe, modelled by the Eq. 11.

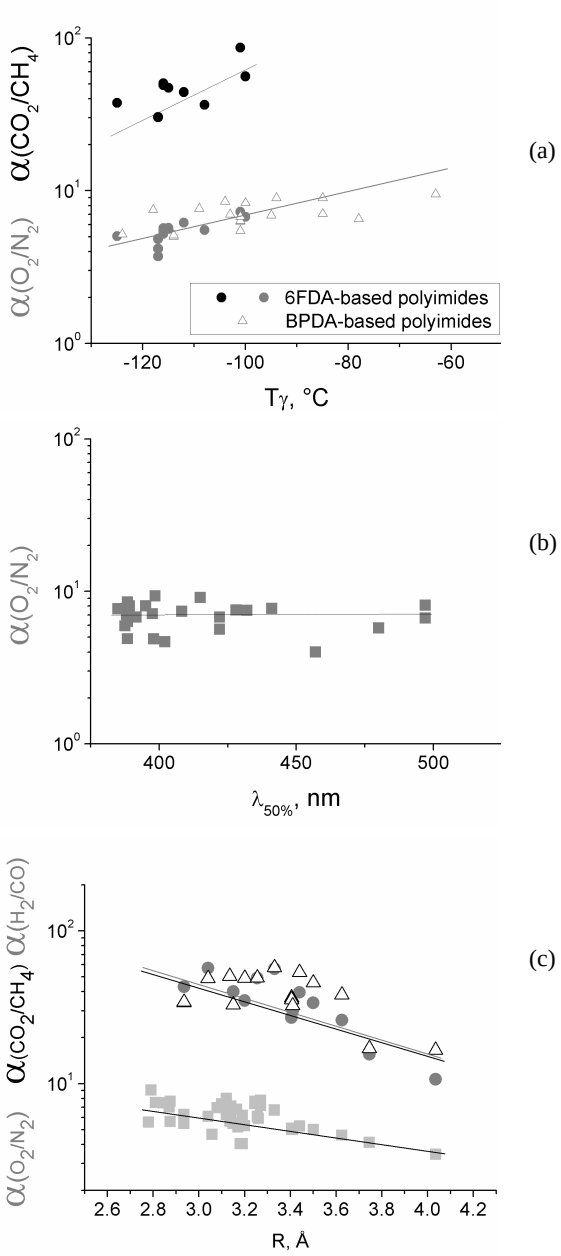


Figure 10: Variation of the selectivity with microstructural parameters: (a) Tγ, (b) λ_{50} and (c) R. The straight lines represent the model coming from the Eq. 11.

3.6. Correlation between microstructural parameters and gas diffusion/sorption properties

To go furthuer in this approach, both diffusion and sorption coefficients were studied. The analysis of both coefficients gives similar logarithm dependence on the gamma relaxation temperature, as illustrated in Figure 12. No analysis of the preexponential factor and the exponent as a function of gas can be done, because of the uncertainties. Nevertheless, the sorption coefficient dependence is negligible due to uncertainties and compared to that of the diffusion one.

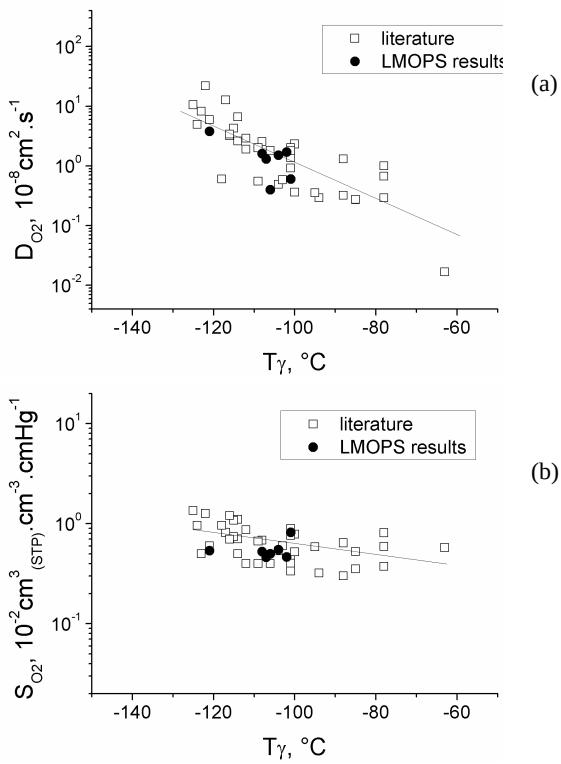


Figure 11: Tγ dependence of diffusion (a) and sorption (b) coefficients for oxygen based on different dianhydride moieties.

Good correlations can be also reported between these oxygen coefficients and the free volume radius, as Figure 12 illustrates. We found similar correlations for other gas molecule like He, H_2, N_2, CO, CO_2 and CH_4. We attempt to express the pre-exponential factor and the exponent as a function of the optimized diameter (Figure 13). The four constant values can be determined even if the dispersion is quite high. Nevertheless, it is clear that the pre-exponential factor of solubility is a constant equal to 0.07 whatever the gas molecule. Moreover, the dependence of the exponent, n_i, on the kinetic diameter can be attributed to three quarter of the diffusion part and only one quarter to the solubility part.

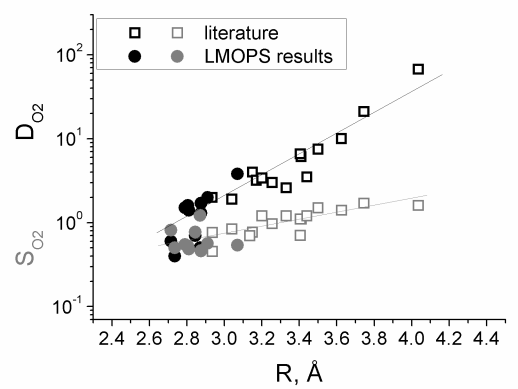


Figure 12: Diffusion and solubility coefficients of O_2 versus the free volume radius.

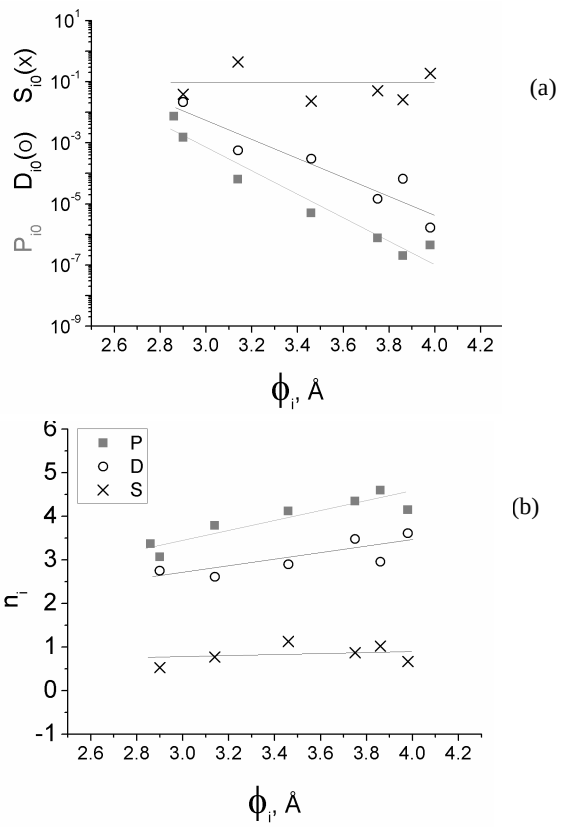


Figure 13: Plots of the preexponential factor (a) and the exponent (b) versus optimized diameter: for D (closed symbol), S (open symbol), P (crosses).

4. Conclusion

Based on the compilation of the literature data, the permeability coefficient of dense polyimide membranes depends on both gas diameter and microstructural probes such as color index, gamma relaxation temperature and free volume radius. This new empirical modeling method is based on only four components for each probe. As a consequence, the permselectivities of dense polyimide membrane can also be predicted. Thus, an increase of the free volume hole implies an increase of the permeability coefficient while a shift toward the high values of either gamma relaxation temperature or color index involves an enhancement of the selectivity.

Nevertheless, this proposed modeling of gas permeation properties based on UV-visible spectrophotometry and DMTA experiments is very specific to polyimides and thus, cannot be extended to all polymer groups. In contrast, the prediction of gas permeation properties for PALS measurement could be extended to others polymers if ortho-positronium is formed within. In addition, this microstructural parameter, R, is sensitive enough to describe diffusion and sorption contributions.

5. Acknowledgements

The authors thank their PhD students, Rachid Kerboua [19], Eliette Pinel [62] and Benoît Didier [34], for their contributions in the syntheses and characterizations of polyimides. This work was partially supported by the Savoie University for post-doctoral fellow (C. Bas).

6. Appendix :

Table 2: List of the abbreviation used for mentioned dianhydrides and diamines

Dianhydrides	
6FDA	hexafluoroisopropylidene dianhydride
BCDA	bicyclo[2.2.2]-oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride
BPDA	3.3'-4.4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride
ODPA	4,4'-oxydiphthalic anhydride
BTDA	benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride
PMDA	pyromellitic dianhydride
Diamines	
Al-APPA	4-(allyloxy)-3-(4-aminophenoxy)phenylamine
APAP	3,3'-(propane-2,2-diyl)dianiline
BAHF	2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane
BAPF	9,9-Bis (4-aminophenyl)fluorene
CDM	4,4′-methylene-bis(2-chloroaniline)
HAB	3,3'-Dihydroxy-4,4'-diaminobiphenyl
MDX	4,4′-methylene-bis(2,6-dimethylaniline)
mPDA	m-phenylene diamine (m-PDA)
mMPD	2,6 toluene diamine
mTrMPD	2,4,6-trimethyl-1,3-phenylenediamine
ODA	4,4'-oxydianiline (4,4'-ODA)
ODACF3	2-trifluoromethyl-4,4'-diaminodiphenyl ether
ODAOMe	2-methoxy-5,4'-diaminodiphenyl ether
p,m',p"APB	1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene
p,m',p"APB-2CN	1,3 bis(4-amino 2-cyanophenoxy) benzene.
p,m',p"APB-3CN	2,6 bis(4-amino 2-cyanophenoxy) benzonitrile
p,m',p"APB-CN	2,6 bis(4-aminophenoxy) benzonitrile

7. REFERENCES

1. H. Ohya, V.V. Kudryavtsev, S.I. Semenova, Polymide Membranes: Applications, Fabrications, & Properties, Gordon and Breach Publishers, Tokyo, 1996.

2. M. Langsam, Polyimides for gas separation, chap 22, in: Polyimides: fundamentals and applications, M.K. Ghosh, Mittal, K.L. (Ed), Marcel Dekker, New Tork, 1996, pp. 697-741.

3. A. Alentiev, Y.P. Yampolskii, Prediction of gas permeation parameters of polymers, in: Materials science of membranes for gas and vapor separation, Y.P. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman (Eds), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2006, pp. 211-230.

Table 3: Microstructural parameters and permeability of copolyimide based on ODA-OMe

Dianhydride	diamine	Tg (°C)	ρ	FFV	d-spacing(Å)	λ_{50} (nm)	τ_{oPs} (ns)	R(Å)	Ps (%)	P_{He}	P_{O2}	P_{H2}	P_{N2}
ODPA		239	1.3954	0.113	4.81	422	1.87	2.73	6.8	5.49	0.19	4.53	0.04
ODPA(95)/BCDA(5)		241	1.3678	0.131	4.92	426	1.87	2.73	6.6	5.76	0.2	6.19	0.06
ODPA(90)/BCDA(10)	ODA-OMe	241	1.3638	0.151	5.31	527	1.89	2.75	6.5	6.36	0.44	5.26	0.35
ODPA(80)/BCDA(20)		249	1.357	0.144	4.92	480	1.92	2.78	6.8	6.5	0.23	5.55	0.04
BCDA		310	1.3384	0.138	5.17	484	1.97	2.83	6.4	6.14	0.37	5.18	0.24

Table 4: Microstructural parameters and permeability of copolyimide based on ODA-CF_3

Dianhydride	diamine	Tg (°C)	ρ	FFV	d-spacing (Å)	λ_{50} (nm)	Tγ (°C)	τ_{oPs} (ns)	R(Å)	Ps (%)	P_{He}	P_{O2}	P_{H2}	P_{N2}
ODPA		251	1.4144	0.1528	4.61	422	*	2.01	2.87	14.0	11.79	0.61	9.63	0.09
ODPA(95)/BCDA(5)	ODA-CF_3	248	1.4162	0.1515	4.82	422	-102	2.02	2.88	14.4	15.26	0.79	12.01	0.14
ODPA(90)/BCDA(10)		255	1.4425	0.1356	4.9	432	-107	2.03	2.88	14.9	11.65	0.6	9.34	0.08
ODPA(80)/BCDA(20)		261	1.4229	0.147	5.02	423	*	2.06	2.91	15.9	13.51	1.13	12.28	0.59
Ref.					[22]						[18]			

* not detected

Table 5: Microstructural parameters and permeability of copolyimide based on ODA

Dianhydride	diamine	Tg (°C)	ρ	FFV	d-spacing (Å)	λ_{50} (nm)	Tγ (°C)	τ_{oPs} (ns)	R (Å)	Ps (%)	P_{He}	P_{O2}	P_{H2}	P_{N2}
ODPA		244	1.3679	0.1338	4.75	454	-98	1.89	2.755	8.2	2.26	0.07	1.81	0.09
ODPA(95)/BCDA(5)		248	1.3658	0.1345	5.11	454	-101	1.85	2.715	8.0	5.2	0.49	4.67	0.39
ODPA(90)/BCDA(10)	ODA	262	1.3642	0.1351	5.14		-96	1.86	2.725	7.5	4.8	0.46	4.61	0.41
ODPA(80)/BCDA(20)		266	1.3609	0.1362	5.26	457	-106	1.87	2.735	8. 4	5.17	0.2	4.41	0.05
BCDA		384	1.3264	0.1496	5.55	430	-121	2.25	3.07	27.5	16.1	2.04	19.56	1.35
Ref.					[22]							[18]		

Table 6: Microstructural parameters and permeability of polyimide synthesized by R. Kerboua [19]

Dianhydride	diamine	Tg (°C)	FFV	d-spacing (Å)	λ_{50} (nm)	Tγ (°C)	P_{CO2}	S_{CO2}	S_{CH4}	S_{N2}	D_{CO2}
ODPA	p,m',p"APB	202	0.141	4.75	403	-94	3.6	0.529	0.119	0.033	6.8
	p,m',p"APB-CN	242	0.143	5.4	415	-100	2.2	0.715	0.225	0.03	3.077
	p,m',p"APB-2CN	225	0.134	4.1	391	-94	1	0.6	0.106	0.027	1.667
	p,m',p"APB-3CN	251	0.129	5.4	494	-79	0.7	0.737	0.22	0.027	0.95
6FDA	p,m',p"APB	242	0.167	5.46	*	*	5.65	0.84	0.22	0.124	6.726
	p,m',p"APB-CN	279	0.165	4.03	*	*	3.1	0.996	0.29	0.165	3.11
	p,m',p"APB-2CN	248	0.158	5.53	*	*	3.8	0.881	0.25	0.12	4.313
	p,m',p"APB-3CN	275	0.158	4.12	*	*	2.5	1.002	0.35	0.138	2.495

* not measured

Table 7: Microstructural parameters and permeability of copolyimide based on ODA and 4-(allyloxy)-3-(4-aminophenoxy)phenylamine (Al-APPA)

Dianhydride	diamine	Tg (°C)	ρ	FFV	τ_{oPs} (ns)	R (Å)	P_{He}	P_{O2}	P_{N2}
6FDA	ODA	299	1.429	0.165	2.39	3.19	31	2.535	0.408
	ODA (90) / Al-APPA (10)	295	1.425	0.166	2.33	3.14	30.3	2.63	0.422
	ODA (80) / Al-APPA (20)	292	1.431	0.161	2.39	3.19	28.8	2.097	0.518
	Ref.		[34]					[34]	

4. R. Zhang, Mattice, W.L., Atomistic modelling of the diffusion of small penetrant molecules in the bulk amorphous polyimide of from 3,3',4,4'-benzophenonetracarboxylic dianhydride and 2,2-dimethyl-1,3-(4-aminophenoxy)propane, J. Memb. Sci. 108 (1995) 15-23.

5. D. Hofman, Ulbrilch, J., Fritsch, D., Paul, D., Molecular modelling simulation of gas transport in amorphous polyimide and poly(amide imide) membrane materials, Polymer 37 (1996) 4773-4785.

6. S. Neyertz, A. Douanne, D. Brown, A molecular dynamics simulation study of surface effects on gas permeation in free-standing polyimide membranes, J. Memb. Sci. 280 (2006) 517-529.

7. D.N. Theodorou, Principles of molecular Simulation of gas transport in Polymers, in: Materials science of membranes for gas and vapor separation, Y.P. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman (Eds), John Wiley & Sons, Chichester, 2006, pp. 49-89.

8. D.W. Van Krevelen, ed. Properties of polymers: their estimation and correlation with chemical structure. third, completely revised edition, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1997, 875.

9. L.M. Robeson, C.D. Smith, M. Langsam, A group contribution approach to predict permeability and permselectivity of aromatic polymers, J. Memb. Sci. 132 (1997) 33-54.

10. Y. Yampolskii, S. Shishatskii, A. Alentiev, K. Loza, Group contribution method for transport property predictions of glassy polymers: focus on polyimides and polynorbornenes, J. Memb. Sci. 149 (1998) 203-220.

11. A.Y. Alentiev, K.A. Loza, Y.P. Yampolskii, Development of the methods for prediction of gas permeation parameters of glassy polymers: polyimides as alternating co-polymers, J. Memb. Sci. 167 (2000) 91-106.

12. S. Morris, Prediction of gas barrier properties of high polymers, Polym. Eng. Sci. 26 (1986) 1543-1546.

13. L. Jia, J. Xu, A simple method for prediction of gas permeability of polymers from their molecular structure, Polym. J. 23 (1991) 417-425.

14. J.Y. Park, Paul, D. R., Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method, J. Memb. Sci. 125 (1997) 23-39.

15. S. Matteucci, Y.P. Yampolskii, B.D. Freeman, I. Pinnau, Transport of gas and vapors in glassy and Rubbery Polymers, in: Materials science of membranes for gas and vapor separation, Y.P. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman (Eds), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2006, pp. 1-47.

16. A.W. Thornton, K.M. Nairn, A.J. Hill, J.M. Hill, New relation between diffusion and free volume: I. Predicting gas diffusion, J. Memb. Sci. 338 (2009) 29-37.

17. S. Singla, H.W. Beckham, M.E. Rezac, Localized chain mobility and gas transport properties of thermoplastic aromatic polymers, J. Memb. Sci. 208 (2002) 257-267.

18. C. Bas, R. Mercier, J. Sanchez-Marcano, S. Neyertz, N.D. Albérola, E. Pinel, Copolyimides containing alicyclic and fluorinated groups. Solubility and gas separation properties, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 43 (2005) 2413-2426.

19. R. Kerboua, Synthèse de polyimides à groupements pendants nitriles. Relations structure-propriétés, Matériaux Macromoléculaires et composites,Université Cl. Bernard - LyonI, Lyon, 1999.

20. E. Pinel, C. Bas, S. Neyertz, N.D. Albérola, R. Petiaud, R. Mercier, Copolyimides with trifluoromethyl or methoxy substituents. NMR characterization, Polymer 43 (2002) 1983-1992.

21. C. Bas, C. Tamagna, T. Pascal, N.D. Albérola, On the dynamic mechanical behaviour of polyimides based on aromatic and alicyclic dianhydrides, Polym. Eng. Sci. 43 (2003) 344-355.

22. E. Pinel, M.-F. Barthe, J. De Baerdemaeker, R. Mercier, S. Neyertz, N.D. Albérola, C. Bas, Copolyimides containing alicyclic and fluorinated groups. Characterization of the film microstructure, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 41 (2003) 2998-3010.

23. B. Didier, R. Mercier, N.D. Alberola, C. Bas, Preparation of polyimide/silica hybrid material by sol-gel process under basic catalysis: Comparison with acid conditions, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 46 (2008) 1891-1902.

24. A. Bondi, Van der Waals volumes and radii, J. Phys. Chem. 68 (1964) 441-451.

25. D.W. Van Krevelen, Chapter 4. Volumetric properties, in: Properties of polymers: their estimation and correlation with chemical structure, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1997, pp. 71-107.

26. C. Bas, Contribution of the dynamic mechanical spectroscopy for studying the microstructure of polyimides, Macromol. Symp. 184 (2002) 193-201.

27. J. Kansy, Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 374 (1996) 235-244.

28. P.E. Mallon, Chapter 10: Applications to Polymers, in: Principles and applications of Positron & positronium chemistry, Y.C. Jean, P.E. Mallo, D.M. Schrader (Eds), World scientific, Singapore, 2003, pp. 253-307.

29. K.-I. Okamoto, Tanaka, K., Katsube M., Sueoka, O., Ito, Y., Positronium formation in various polyimides, Radiat. Phys. Chem. 41 (1993) 497-502.

30. Y. Ito, Okamoto, K.-I., Tanaka, K., Interplay between electron affinity and free volume on positronium formation in polyimides, J. Phys. IV C4 (1993) 241-247.

31. C. Bas, N.D. Albérola, M.-F. Barthe, J. De Baerdemaerker, C. Dauwe, Positron interaction in polymers, Internat. J. Modern Phys. A 19 (2004) 3951-3959.

32. A.K. St Clair, W.S. Slemp, Evaluation of colourless polyimide film for thermal control coating applications., SAMPE Journal July/August (1985) 28-33.

33. S. Ando, T. Matsuura, S. Sasaki, Coloration of aromatic polyimides and electronic properties of their source materials., Polym. J. 29 (1997) 69-76.

34. B. Didier, Synthèse d'un Matériau Hybride Polyimide/Silice - Etude Structure-Propriétés, Matériaux Polymères et Composites,Université de Savoie, Le Bourget du Lac, 2005.

35. Y. Hirayama, T. Yoshinaga, Y. Kusuki, K. Ninomiya, T. Sakakibara, T. Tamari, Relation of gas

permeability with structure of aromatic polyimides II, J. Memb. Sci. 111 (1996) 183-192.

36. Y.-C. Wang, S.-H. Huang, C.-C. Hu, C.-L. Li, K.-R. Lee, D.-J. Liaw, J.-Y. Lai, Sorption and transport properties of gases in aromatic polyimide membranes, J. Memb. Sci. 248 (2005) 15-25.

37. J.-Y. Dolveck, Corrélation structure-propriétés dans les polyimides pour la perméation gazeuse, Matériaux Macroméculaires et Composites,Université Claude Bernard, Lyon I, 1993.

38. G. Dlubek, R. Buchhold, C. Hübner, A. Nakladal, Water in local free volume of polyimides: a positron lifetime study, Macromolecules 32 (1999) 2348-2355.

39. K. Tanaka, T. Kawai, H. Kita, K. Okamoto, Y. Ito, Correlation between Gas Diffusion Coefficient and Positron Annihilation Lifetime in Polymers with Rigid Polymer Chains, Macromolecules 33 (2000) 5513-5517.

40. A. Shimazu, T. Miyazaki, S. Katayama, Y. Ito, Permeability, permselectivity, and penetrant-induced plasticization in fluorinated polyimides studied by positron lifetime measurements, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 41 (2003) 308-318.

41. T.H. Kim, W.J. Koros, G.R. Husk, K.C. O'Brien, Relationship between gas separation properties and chemical structure in a series of aromatic polyimides, J. Memb. Sci. 37 (1988) 45-62.

42. S.A. Stern, Y. Mi, H. Yamamoto, A. St Clair, Structure / permeability relationships of polyimide membranes. Applications to the separation of gas mixtures, J. Polym. Sci. 27 (1989) 1887-1909.

43. K. Tanaka, Kita, H., Okamoto, K. I., Nakamura, A., Kusuki, Y., Gas permeability and permselectivity of polyimides based on 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride., J. Memb. Sci. 47 (1989) 203-215.

44. K. Tanaka, H. Kita, K.I. Okamoto, A. Nakamura, Y. Kusuki, The effect of morphology on gas permeability and permselectivity in polyimide based on 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride and 4,4'-oxydianiline, Polym. J. 21 (1989) 127-135.

45. H. Yamamoto, Y. Mi, S.A. Stern, A.K. St Clair, Structure /Permeability relationships of polyimide membranes. II, J. Polym. Sci. , Polym. Phys. Ed. 28 (1990) 2291-2304.

46. M.R. Coleman, W.J. Koros, Isomeric polyimides based on fluorinated dianhydrides and diamines for gas separation applications, J. Memb. Sci. 50 (1990) 285-297.

47. K.I. Okamoto, K. Tanaka, H. Kita, M. Ishida, M. Kakimoto, Y. Imai, Gas permeability and permselectivity of polyimides prepared from 4,4'-diaminotriphenylamine, Polym. J. 24 (1992) 451-457.

48. K. Tanaka, H. Kita, M. Okano, K.I. Okamoto, Permeability and permselectivity of gases in fluorinated and non-fluorinated polyimides, Polym. 33 (1992) 585-592.

49. K. Tanaka, M. Okano, H. Toshino, H. Kita, K.I. Okamoto, Effect of methyl substituents on permeability and permselectivity of gases in polyimides prepared from methyl-substitued phenylenediamines, J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys. 30 (1992) 907-914.

50. M. Langsam, W.F. Burgoyne, Effects of diamine monomer structure on the gas permeability of polyimides. I. Bridged diamines, J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem. 31 (1993) 909-921.

51. K. Tanaka, M. Okano, H. Kita, K.I. Okamoto, S. Nishi, Effects of trifluoromethyl side groups on gas permeability and permselectivity in polyimides, Polym. J. 26 (1994) 1186-1189.

52. K. Tanaka, Y. Osada, H. Kita, K.I. Okamoto, Gas permeability and permselectivity of polyimides with large aromatic rings, J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys. 33 (1995) 1907-1915.

53. H. Kawakami, M. Mikawa, S. Nagaoka, Gas transport properties in thermally cured aromatic polyimide membranes, J. Memb. Sci. 118 (1996) 223-230.

54. C.D. Smith, M. Langsam, L.M. Robeson, Polyimides and related materials as optimized polymeric gas separation membranes, in: 4th European Technical Symposium on Polyimides and high performance polymers, M.J.M. Abadie, Sillion, B. (Ed), Agenda Communications, Montpellier, 1996, pp. 400-406.

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

56. Y. Li, M. Ding, J. Xu, Relationship between structure and gas permeation properties of polyimides prepared from oxydiphtalic dianhydride, Macromol. Chem. Phys. 198 (1997) 2769-2778.

57. C. Nagel, K. Günther-Schade, D. Fritsch, T. Strunkus, F. Faupel, Free Volume and transport properties in highly selective polymer membranes, macromolecules 35 (2002) 2071-2077.

58. D. Ayala, A.E. Lozano, J. de Abajo, C. Garcia-Perez, J.G. de la Campa, K.-V. Peinemann, B.D. Freeman, R. Prabhakar, Gas separation properties of aromatic polyimides, J. Memb. Sci. 5548 (2003) 1-13.

59. S.S. Chan, T.-S. Chung, Y. Liu, R. Wang, Gas and hydrocarbon (C2 and C3) transport properties of co-polyimides synthesized from 6FDA and 1,5-NDA (naphthalene)/Durene diamines, J. Memb. Sci. 218 (2003) 235-245.

60. I. Mokhtari, C. Bas, C. Marestin, F. Schiets, M. Bartholin, Synthesis and characterization of crosslinkable polyimides, Eur. Polym. J. 44 (2008) 832-841.

61. W. Breck, Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use, Wiley, New york, 1974.

62. E. Pinel, Relation entre architecture à différentes échelles de membranes copolyimides et propriétés physiques - Application à la séparation des gaz, Matériaux Polymères et Composites,Université de Savoie, Le Bourget du Lac, 2001.

Article 2 : **Soumis dans Rad. Phys. Chem (juin 2009)**

N. Laforest, C. Bas, J. De Baerdemaeker, N. Djourelov, C. Dauwe, *The Free Positron Lifetime in Amorphous Polymers at Low Temperature.*

The Free Positron Lifetime in Amorphous Polymers at Low Temperature

N. LAFOREST[a,b], C. BAS[*,a], J. DE BAERDEMAEKER[b], N. DJOURELOV[c], C. DAUWE[b]

[a]*LMOPS, Université de Savoie, 73376 Le Bourget du Lac Cedex, France*
[b]*Department of Subatomic and Radiation Physics, Ghent University, Proeftuinstraat 86, B 9000 Ghent Belgium*
[c]*Institute of Nuclear Research and Nuclear Energy, Bulgarian Academy of Sciences, 72 Tzarigradsko Chaussee, 1784 Sofia, Bulgaria*

Abstract

A series of amorphous polymers was studied by positron annihilation lifetime spectroscopy at 20 K each experiment lasted more than one week. The lifetime spectra were deconvoluted into three exponential components. In isothermal conditions, an increase of the free positron lifetime is observed while the pPs and oPs lifetimes do not change with the measuring time. This upward trend was correlated to the oPs intensity change. To explain the time dependence of the free positron lifetime, a model based on heterogeneities in the electronic density and accumulation of shallowly trapped electrons caused by the ^{22}Na source irradiation is proposed. The fittings give two parameters the intrinsic free positron lifetime τ_2^0 and the Onsager radius R_0^{PALS}.

Key words: Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, Polystyrene and its Derivatives, Onsager Radius, Low temperatures.
PACS: 36.10.Dr, 78.70.Bj, 61.80.Fe, 82.30.Gg

---

1. Introduction

Positron is a unique subnanometric probe for materials study giving in particular useful information about the free volume in polymers. Energetic positrons injected into condensed matter are thermalized in few ps mainly via ionization of atoms/molecules generating secondary electrons. In materials with low electronic density like polymers, at the end of their track, they may form a bound state (positronium, Ps) with one of these secondary electrons. Depending on the spin orientation (parallel or antiparallel) of the consisting particles Ps exists in two states orthopositronium (oPs) and parapositronium (pPs), correspondingly. The intrinsic lifetime of oPs in vacuum is 142 ns while that of pPs is

*Corresponding author Fax: +33 4 79 75 86 14
E-mail corine.bas@univ-savoie.fr

0.125 ns (Ore and Powell, 1949). In condensed matter oPs lifetime is shortened to a few nanoseconds due to the pick-off process in which the positron of the bound state annihilates with an electron of the medium. Pick-off oPs annihilation rate depends on the size of the free volume hole where the oPs is confined and can be estimated according to the well known Tao & Eldrup formula (Tao, 1972; Eldrup et al., 1981). Most of the positron annihilation lifetime (PALS) studies on polymers report results based on three component deconvolution of the PALS spectra. The shortest-lived component is associated to the pPs self-annihilation, the longest-lived - to oPs pick-off annihilation, and the middle one - to annihilation of positrons without forming Ps (accepted to be called annihilation of free positrons or free annihilation). The oPs component is really useful for material science considering that macroscopic properties of polymeric systems are strongly dependent on the free volume (Cohen and Turnbul, 1959). Therefore the attention is focused on the oPs component while the other two are hardly reported. Studies on the pPs component dealt with the discrepancy between the experimental and theoretical value which was explained in terms of lifetime distribution and/or contact density (Saito and Hyodo, 2003; Dlubek et al., 1999). Also experimental ratio I_{pPs}/I_{oPs} was discussed (Dlubek et al., 1999). For the free positron component, few articles dealt with its temperature dependence and the authors concluded that τ_2 is not dependent on the temperature (Peng et al., 1999). In this study, we focus on the variation of τ_2 at low temperature for different amorphous polymers. A simple model is proposed in order to correlate the observed change of τ_2 with the accumulation of shallowly trapped electrons (STE) induced by the ^{22}Na source.

2. Experimental

Polystyrene (HMWPS), poly(α-methyl)styrene (PaMS), poly(4-methoxy)-styrene (PMoS) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) studied by PALS were commercially available. Some characteristics of the polymer samples are summarized in Table 1. Polystyrene and its derivatives were purified using different solvents by solubilization/precipitation in high-purity, liquid-chromatography quality chloroform/methanol and were then controlled by nuclear magnetic resonance spectroscopy. PMMA was used as received. HMWPS, PaMS and PMoS samples were prepared in the form of two discs of 2-mm-thickness by heating up the polystyrene sample above its glass transition temperature in a Teflon mould at T=200 K under vacuum conditions. The positron lifetime measurements were performed using a conventional fast-fast coincidence positron lifetime spectrometer with a time resolution of 220 ps (FWHM). A ^{22}Na source of 40 μCi was deposited on a 7-μm-thickness kapton foil of 1 cm^2, being dried and covered by another foil of the same size. The sealed source was sandwiched by two sample discs and mounted on the cold finger of the APD helium cryostat by wrapping with copper adhesive tape. The temperature was set by a Lakeshore temperature controller and stabilized within 0.5 K. Polystyrene derivatives (PaMS, PMoS) were measured 24 hours at 300 K before the cooling down to 20 K in 2 hours and then measured 20 hours at 20 K. HMWPS and PMMA were

Table 1: Characteristics of the polymer samples after purification. M_w: weight average molecular weight, I_p: polydispersity index, T_g: glass transition temperature determined by differential scanning calorimetry at 10 K/min and ϵ_r: relative dielectric constant.

Sample	Supplier	$M_w(g.mol^{-1})$	I_p	T_g (K)	ϵ_r
HMWPS	Elf-Atochem	2.2 10^5	1.9	373	2.5
PaMS	Acros	2.2 10^4	7.4	389	
PMoS	Acros	6.3 10^5	5.5	381	3.6*
PMMA	Elf-Atochem	1.4 10^5	1.8	392	3.3

* data taken from the literature (Wetton and Moneypenny, 1975)

cooled down to 20 K in 2 hours immediatly after the source-samples mounting and measured at 20 K for several weeks. The collected spectra were recorded every 15 min with a statistic of about 150 000 counts in order to control for eventual electronic drift and afterwards were summed in groups of six to get spectra with statistics of about 1 million counts. The spectra were analyzed with LT9 software written by Kansy (Kansy, 1996) in the multi-exponential framework. Three exponential components are extracted from unconstrained analysis. The short-lived component (I_1,τ_1) is ascribed to the pPs decay whereas the intermediate-lived (I_2,τ_2) and the long-lived components (I_3,τ_3) are respectively attributed to free positron and oPs decay. The resulting χ^2 ranges from 1.0 to 1.1 and the fitting residuals show no structure.

3. Data Analysis

The positronium lifetimes and the FWHM of the resolution function appear to be constant during the isotherm (Figure 1) as expected (Suzuki et al., 2000) and in contrast to τ_2 and I_3 which increase (Figure 2). In order to improve the accuracy, a second analysis is performed with fixed both positronium lifetimes and the FWHM of the resolution function to their mean values extracted from the unconstrained analysis. This procedure allows to monitor the variation of τ_2 from the statistical noise during the 20 K isotherm.

4. Results and Discussion

4.1. 20 K Isotherm

I_3 change with the measuring time in HMWPS is shown in Figure 2. An increase of more than 50 % in I_3 is observed in less than 200 hours of the measurement. This plot exhibits the typical exponential like shape already described in polymer literature (Peng et al., 1999; He et al., 2005). At low temperature, the extra Ps formation is attributed to accumulation of STE (Wang et al., 1998). The kinetics of accumulation depends on many factors such as the temperature (He et al., 2003), the source activity (Suzuki et al., 2000), the previous source

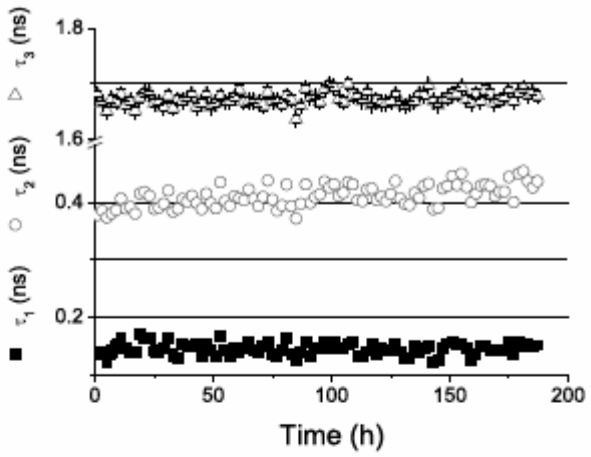


Figure 1: The positron lifetimes extracted from the unconstrained analysis. (■) τ_1, (○) τ_2 and (△) τ_3 vs. elapsed time for HMWPS at 20 K.

irradiation (Djourelov et al., 2004), the polymer chemistry and the microstructure (Suzuki et al., 1996). STE are only accumulated at low temperatures when the molecular motions are frozen leading to a slow cation/STE recombination rate.

The variation of τ_2 with the measuring time in polystyrene at 20 K is also plotted in Figure 2. Each point is extracted from 1 Mcount spectrum and the error bars are given by the LT9 software. It is clear that at this vitreous state temperature the free positron lifetime increases by 10 % in 200 hours. It also shows an exponential like dependence on the time as I_3.

At least three hypotheses can be proposed to explain such interconnection between τ_2 and I_3. i) The first explanation can be found in the fitting procedure of the lifetime spectra. Indeed, we suppose that the free volume can be described by one mean free volume radius resulting in one mean τ_3. Nevertheless, some researchers have proposed to describe the free volume hole network in polymers as a distribution of free volume hole sizes leading to an oPs lifetime distribution (Dlubek et al., 1998). The lower tail of the oPs lifetime distribution and the free positron lifetime could overlap and therefore increase artificially the apparent free positron lifetime obtained by a discrete analysis. In this condition, the increase in τ_2 could be explained by an analysis artifact. Such a point can not be excluded and will be discussed in another paper (Laforest et al., 2009). ii) The second hypothesis is that the accumulation of STE which act as trapping centers and thus could modify the annihilation parameters such as I_3 and τ_2. Finally, we can also suppose that the displacements of electrons which are shallowly trapped could induce changes in local electronic density and therefore, in the free positron lifetime. The further discussion is based on the last two assumptions.

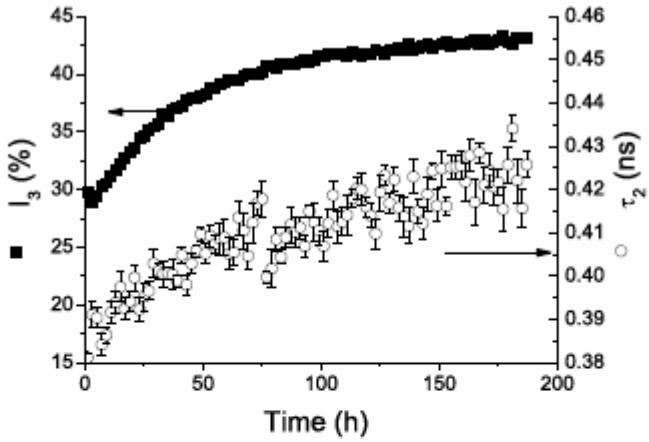


Figure 2: Evolution of the free positron lifetime and the probability of oPs formation with the measuring time at 20 K in polystyrene.

Low temperature model

As described in the literature, when energetic positrons enter a polymer sample, they slow down via interactions with the medium causing its ionization (Stepanov and Byakov, 2003). At the end of the positron track, a blob is formed where many chemical reactions compete, the most common being the recombination of the cation-electron pairs and the positronium formation. The blob disappears in ~20 ps (Dauwe et al., 2007) and, during this recombination time, the positron has an intrinsic probability f_{Ps} to form a positronium which depends on the polymer chemistry and microstructure. At low temperatures, the positron may also form an extra positronium with shallowly trapped electrons. This extra probability of positronium formation is proportional to the concentration of shallowly trapped electrons (Hirade et al., 2000). By analogy to the trapping model developed for metal studies (Connors and West, 1969), STE can be considered as trapping centers for positrons. Indeed an increase of the trapping center concentration (i.e. STE density) should induce a shorter free positron lifetime. In this condition, τ_2 and I_3 are correlated to the trapping rate κ which is proportional to the STE concentration (Connors and West, 1969) as follows:

$$\tau_2 = \frac{1}{\lambda_{e^+} + \kappa}, \tag{1}$$

and

$$I_3 = f_{Ps} + (1 - f_{Ps}) \frac{\kappa}{\lambda_{e^+} - \lambda_{Ps} + \kappa}, \tag{2}$$

λ_{e^+} and λ_{Ps} being the free annihilation rate and the positronium annihilation rate respectively. Therefore the accumulation of STE with the time induces an increase of the trapping rate which should lead to an increase in I_3 but a

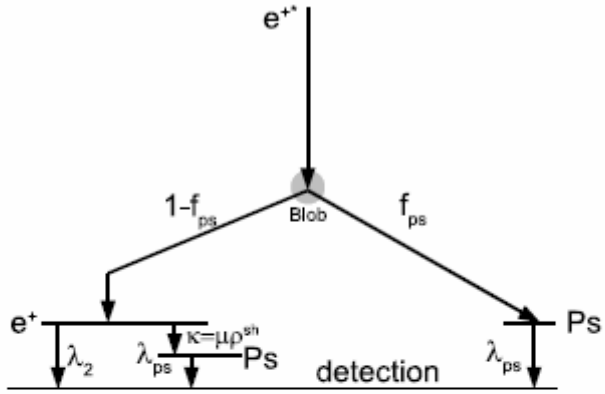


Figure 3: Trapping model considering STE as trapping centers of free positron.

decrease in τ_2 with the time. Thus the trapping model (Figure 3) does not allow any description of the experimental results shown in Figure 2.

As a consequence we proposed a new model, presented in Figure 4, in order to correlate the free positron lifetime τ_2 to the shallowly trapped electron concentration and to the free annihilation intensity, as well.

For all the positrons penetrating the sample we consider that a fraction of positron f_V^{STE} are close enough to STE, i.e. are contained within a volume in vicinity of STE (Figure 4). We define this volume as Onsager volume in which the STE are not screened by the other electrons and interact with the positrons to form systematically positroniums. The other fraction $(1 - f_V^{STE})$ which is not close to a STE may also form positronium during the blob lifetime with a probability f_{Ps} which is intrinsic to the polymer nature.

On these conditions, if the diffusion length of the positron is short compared to the Onsager radius of the medium (R_0), the distance at which the electron-positron coulomb attraction is equal to the thermal one, kT (Onsager, 1938), the probability of extra positronium formation f_V^{STE} is directly the volume fraction of STE.

Assuming no overlapping between Onsager spheres, i.e. that each STE occupied an Onsager microvolume $\Omega = \frac{4}{3}\pi R_0^3$ (R_0 being the Onsager radius) and that the concentration of shallowly trapped electrons is low enough to have a distance between STE larger than the Onsager radius of the medium, the volume fraction occupied by STE is the direct product of the density of STE (ρ^{STE}) in the polymer and the Onsager volume :

$$f_V^{STE} = \Omega \rho^{STE}. \tag{3}$$

Thus considering that positronium formation within the blob and extra positronium formation with the STE are two independent processes, the total probability of free annihilation is written as the product of the probability for the positron to be outside the volumes occupied by STE $(1 - f_v^{STE})$ and the

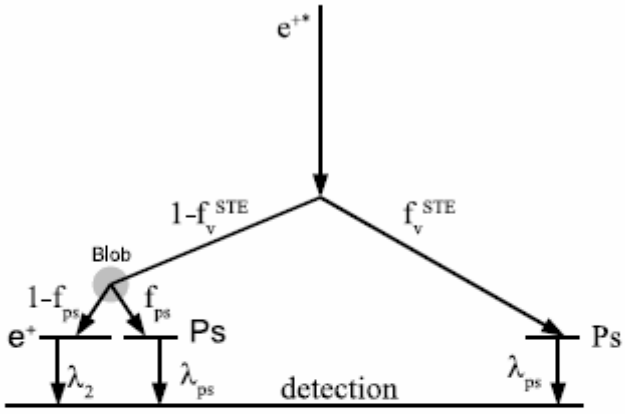


Figure 4: New model based on the local density change with accumulation of STE.

probability for a positron not to form positronium with a blob electron $(1 - f_{Ps})$ as described in Figure 4 and Eq. 4

$$I_2 = (1 - f_{Ps})(1 - f_v^{STE}). \tag{4}$$

In the above equation $(1 - f_{Ps})$ is equal to I_2 when no STE are accumulated, i.e. is equal to the free positron annihilation probability at the beginning of the isotherm ($I_2^{t=0}$) and is extracted from an exponential fitting of the I_2 - time curve.

The correlation between τ_2 and I_2 may be explained by the heterogeneities in electronic density induced by the trapping of electrons into shallow potential wells (Figure 6). The electronic density in volume occupied by STE is higher compared to the volume averaged, so in the residual volume it decreases with the accumulation of STE. The electronic density outside the Onsager volumes ρ^+ where free positron annihilates, given by Eq. 5, is related to the volume fraction occupied by STE:

$$\rho^+ = \rho^0 - \frac{1}{\Omega}\left[\frac{f_v^{STE}}{1 - f_v^{STE}}\right], \tag{5}$$

where ρ^0 is the electronic density of the medium before irradiation, i.e. at t = 0 of the measurement.

Eq. 4 showed previously that I_2 is also dependent on the STE volume fraction. Combination of Eq. 4 and Eq. 5 gives:

$$\rho^+ = \rho^0 - \frac{1}{\Omega}\left[\frac{I_2^{t=0}}{I_2} - 1\right]. \tag{6}$$

Consequently the free positron annihilation rate which is proportional to the electronic density observed outside the STE volume ρ^+ will decrease with

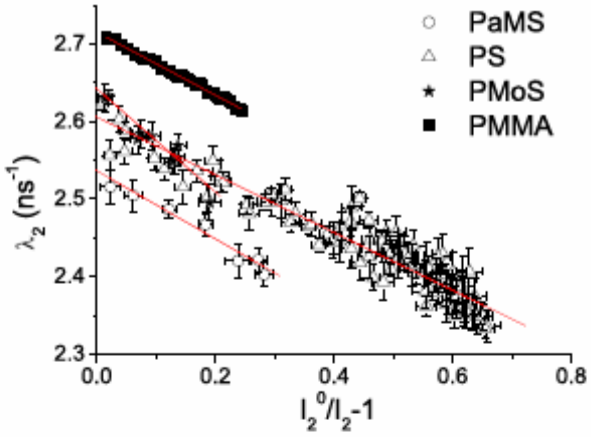


Figure 5: Dependence of the free positron annihilation rate on $\left[\frac{I_2^{t=0}}{I_2}-1\right]$ for HMWPS (△), PMoS (★), PaMS(◯) and PMMA (■) at 20 K.

elapsing time as observed from the experimental results. Therefore, the free annihilation rate ($\lambda_2 = \frac{1}{\tau_2}$) can be written as follows:

$$\lambda_2 = \pi r_{Bohr}^2 c \rho^+, \tag{7}$$

where r_{Bohr} is the Bohr radius and c, the Celerity. Combining Eq. 6 and Eq. 7, one can write the relationship between I_2 and λ_2:

$$\lambda_2 = \lambda_2^0 - \frac{3r_{Bohr}^2 c}{4R_0^3}\left[\frac{I_2^{t=0}}{I_2}-1\right]. \tag{8}$$

Fitting results

To check the validity of Eq. 8, the free positron annihilation rate λ_2 vs. $\left[\frac{I_2^{t=0}}{I_2}-1\right]$ is plotted in Figure 5 for PMMA, HMWPS and its derivatives. A linear correlation is found in agreement with this new model and regardless of the studied polymer. Based on Eq. 8 the intrinsic free positron lifetime $\tau_2^0 = \frac{1}{\lambda_2^0}$ and the Onsager radius are extracted from the y intercept and the slope of the best linear fitting, respectively. The parameters from the best fits are shown in Table 2. The intrinsic free positron lifetime τ_2^0 corresponds to the free positron lifetime when no specie is accumulated within the medium, i.e. at the beginning of the measurement.

The Onsager radii extracted from the PALS measurements R_0^{PALS} are close to 100 nm. They can be compared to R_0^{DE} calculated from Eq. 9 based on the dielectric constant (Table 1):

$$R_0^{DE} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r kT}. \tag{9}$$

Table 2: Extracted parameters for PMMA, polystyrene and its derivatives.

	Temperature (K)	$\tau_2^0(ps)$	$R_O^{PALS}(nm)$	R_O^{DE}	γ
HMWPS	20	383 ± 1	119 ± 3	333	22.0
PMoS	20	395 ± 2	113 ± 19		
PaMS	20	367 ± 1	116 ± 4	250	10.6
PMMA	20	379 ± 2	98 ± 13	232	13.8

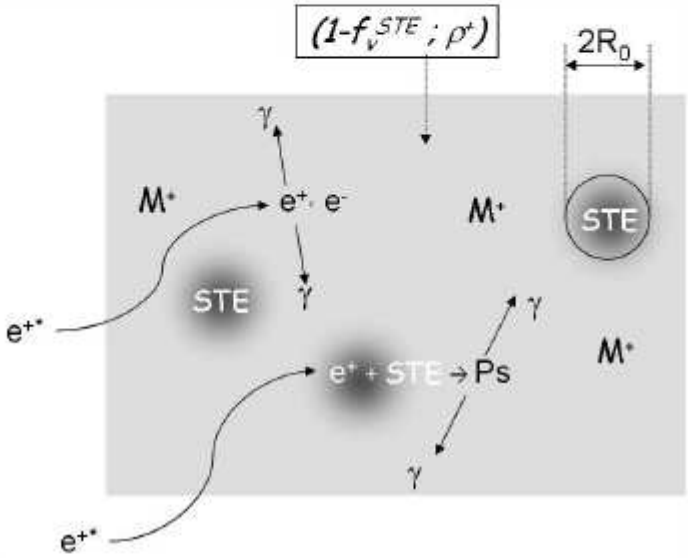


Figure 6: Schematic description of the free positron interaction with the medium after the blob recombination.

R_0^{PALS} and R_0^{DE} have the same order of magnitude. This length is higher than the positron diffusion length in amorphous polymer (given equal to 6.4 nm in (Cao et al., 1999) and 29 nm in (Honda et al., 2003) at 300 K) as assumed in the model.

It can be remarked that the R_0^{PALS} is always smaller than R_0^{DE}, regardless of the polymer. This discrepancy could be explained by the model approximations made in Eq. 3 and Eq. 7. Actually, the positron which is positively charged attracts electrons, increasing artificially the local electronic density probed. Also the assumption of non overlapping Onsager volumes is not verified since R_0 is close to 250 nm despite the distance between STE estimated to 17 nm for PMMA by Hirade *et al.* (Hirade et al., 2000). Therefore an enhancement factor γ (Eq. 10) has been added to take into account the increase of the apparent electronic density and the overlap of the Onsager volumes. It can be estimated from our previous measurements by:

$$\gamma = \left[\frac{R_0^{DE}}{R_0^{PALS}}\right]^3 . \tag{10}$$

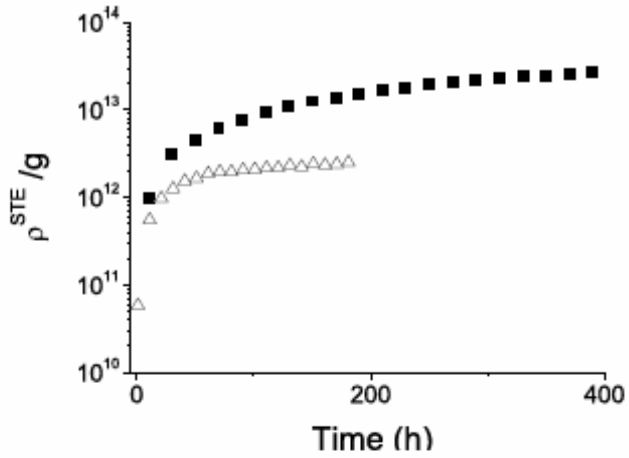


Figure 7: STE density vs. time extracted from PALS measurements in HMWPS (△) and in PMMA (■).

γ values for the different samples are summarized in Table 2. In the present model we assume that if a positron is thermalized in the Onsager vicinity of a STE it will form extra Ps. However, there is a possibility this positron to annihilate as free directly with the STE. It is well-known that STE are released from shallow traps in light on condition (Hirade et al., 2000). In favor of the idea of the two free positron states are some results on polymers measured at low temperature in dark and in light conditions (Djourelov et al., 2005). The authors report different slopes of the S-W plots (parameters from Doppler broadening of the annihilation line) in dark and light which they imply to be considered as an additional positron annihilation state in dark when STE are accumulated. The incorporation of the additional annihilation branch into the model is not trivial but applicable. The main complication is that we should consider the middle component in the analysis as average of two free positron annihilation states with close, irresolvable lifetimes(annihilation with shallowly trapped electrons and annihilation with rest of the electrons) and due to the effect of branching and complex dependency on concentration of STE the variation in τ_2 with the elapsed time of the source exposure will slightly deviate from a straight line. A very simplified approach for rough evaluation of the fraction of the positrons already in the Onsager vicinity of STE to annihilate as free is to use the correction factor that we have introduced in the previous paragraph. Such an evaluation gives up to 64 % for HMWPS, 54 % for PaMS, and 58 % for PMMA, correspondingly.

STE density within the polymer is estimated as a function of the time from the PALS results using Eq. 3 and Eq. 4. The results are shown in Figure 7.

The maximum STE density within the PMMA is estimated to be about 10^{14} STE/g. This value seems really low compared to the one obtained by Hirade *et al.*(Hirade et al., 2000), even when taking into account the enhancement factor γ. For a similar effect on I_3, they estimated from ESR measurements an STE

density of 10^{17} /g.

Conclusion

Change in the free annihilation rate with the measuring time has been observed at low temperatures for four different amorphous polymers. One model based on electronic density heterogeneity induced by ^{22}Na source irradiation at low temperature has been proposed to explain this behavior. A simple correlation between the free annihilation rate and its probability has been shown and apparent Onsager radii were extracted from the PALS data. A discrepancy between the extracted parameters and the calculated ones from the Onsager theory is observed, the former one being smaller than the latter one. Nevertheless this discrepancy could be ascribed to the approximation made in the relationship between the electronic density and the free annihilation rate used in the model and also to the overlapping of the Onsager spheres or to the neccessity to consider an additional branch in the model of free annihilation on STE. Indeed an enhancement parameter should be used to describe the coulomb attraction of the positron on the electrons which induces an artificially increase of the local density, the overlap of the Onsager volumes and/or the additional branch of free annihilation.

acknowledgements

The authors thank the "Ministère de l'Education Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche" for doctoral fellowship (N. Laforest).

References

Cao, H., Yuan, J. P., Zhang, R., Sundar, C. S., Jean, Y. C., Suzuki, R., Ohdaira, T., Nielsen, B., 1999. Free volumes and holes near the polymer surface studied by positron annihilation. Appl. Surf. Sci. 149, 116–124.

Cohen, M. H., Turnbul, D., 1959. Molecular transport in liquids and glasses. J. Chem. Phys. 31 (5), 1164–1169.

Connors, D. C., West, R. N., 1969. Positron annihilation and defects in metals. Phys. Lett. A 30 (1), 24–25.

Dauwe, C., Bas, C., Palacio, C., 2007. Formation of positronium: Multi-exponentials versus blob model. Radiat. Phys. Chem. 76 (2), 280–284.

Djourelov, N., Suzuki, T., Ito, Y., Shantarovich, V., Ito, Y., Kondo, K., Onoe, J., 2004. Application of coincidence doppler broadening spectroscopy to simple hydrocarbons. Chem. Phys. 298, 183–187.

Djourelov, N., Suzuki, T., Ito, Y., Shantarovich, V., Kondo, K., 2005. gamma and positron irradiation effects on polypropylene studied by coincidence doppler broadening spectroscopy. Radiation Physics and Chemistry 72, 687–694.

Dlubek, G., Eichler, S., Hubner, C., Nagel, C., 1999. Reasons for the deviation of I_1/I_3 AND τ_1 from the expected lifetime parameters of positronium annihilation in polymers. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 149 (4), 501–513.

Dlubek, G., Saarinen, K., Fretwell, H. M., 1998. The temperature dependence of the local free volume in polyethylene and polytetrafluoroethylene: A positron lifetime study. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 36 (9), 1513–1528.

Eldrup, M., Lightbody, D., Sherwood, J. N., 1981. The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid. Chem. Phys. 63 (1-2), 51–58.

He, C., Shantarovich, V., Suzuki, T., Stepanov, S., Suzuki, R., Matsuo, M., 2005. Mechanism of enhanced positronium formation in low-temperature polymers. J. Chem. Phys. 122, 1–7.

He, C., Suzuki, T., Shantarovich, V. P., Ma, L., Matsuo, M., Kondo, K., Ito, Y., 2003. Positronium formation in low-density polyethylene (ldpe). Phys. Lett. A 313 (3), 223–230.

Hirade, T., Maurer, F., Eldrup, M., 2000. Positronium formation at low temperatures: The role of the trapped electrons. Radiat. Phys. Chem. 58, 465–471.

Honda, Y., Watanabe, M., Tashiro, M., Terashima, Y., Miyamoto, K., Kimura, N., Tagawa, S., 2003. Behaviour of positronium in polystyrene and its derivatives. Radiat. Phys. Chem. 68, 463–465.

Kansy, J., 1996. Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 374 (2), 235–244.

Laforest, N., Bas, C., De Baerdemaeker, J., Dauwe, C., 2009. Extra formation of positronium in amorphous polymers at low temperature, to be published.

Onsager, L., 1938. Initial recombination of ions. Physical Review 54 (8), 554.

Ore, A., Powell, J., 1949. Three-photon annihilation of an electron-negatron pair. Physical Review 75 (11), 1696–1699.

Peng, Z., Olson, B., McGervey, J., Jamieson, A., 1999. Temperature and time dependence of orthopositronium formation in polystyrene. Polymer 40, 3033–3040.

Saito, H., Hyodo, T., 2003. Direct measurement of the parapositronium lifetime in α - SiO_2. Phys. Rev. Lett. 90 (19), 193401–193404.

Stepanov, S., Byakov, V. M., 2003. Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 5 Toh Tuck Link, Singapore 596224, chap. 5.

Suzuki, T., Ito, Y., Kondo, K., Hamada, E., Ito, Y., 2000. Radiation effect on positronium formation in low-temperature polyethylene. Radiat. Phys. Chem. 58 (5-6), 485–489.

Suzuki, T., Oki, Y., Numajiri, M., Miura, T., Kondo, K., Oshima, N., Ito, Y., 1996. Radiation effect on polypropylene studied by the relaxational behaviour at low temperature using positron annihilation. Polymer 37 (24), 5521–5524.

Tao, S., 1972. Positronium annihilation in molecular substances. J. Chem. Phys. 56, 5499–5510.

Wang, C. L., Hirade, T., Maurer, F. H. J., Eldrup, M., Pedersen, N., 1998. Free-volume distribution and positronium formation in amorphous polymers: Temperature and positron-irradiation-time dependence. J. Chem. Phys. 108, 4654–4661.

Wetton, R. E., Moneypenny, H. G., 1975. Fundamental properties of densified polymeric glasses. British Polymer Journal 7 (1), 51–68.

CHANGES IN CHEMICAL STRUCTURE AND PROPERTIES OF PERFLUOROSULFONATED ACID MEMBRANE INDUCED BY FUEL CELL OPERATION

C. BAS[1*], L. FLANDIN[1], A.-S. DANEROL[1], E. CLAUDE[2], E. ROSSINOT[2], N. D. ALBEROLA[1]

[1] Laboratoire Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques (UMR CNRS 5041) – Université de Savoie, Campus Scientifique, Bâtiment IUT, 73376 Le Bourget du Lac Cedex, FRANCE

[2]AXANE, 2 rue de Clémencière, BP15, 38360 Sassenage, FRANCE

Abstract

Changes in perfluorosulfonated acid polymer membrane in Membrane Electrode Assemblies (MEAs) were studied after different durations under stationary conditions in Fuel Cells. A large series of characterizations demonstrated changes in morphology, mechanical behavior and thermal stability upon ageing. Overall the membrane evolution could be mainly attributed to both chemical degradation and cations' contamination. The membrane thickness reduction detected by SEM observations is ascribed to a radical unzipping mechanism and polymer chain erosion after 900h in service. Additional monotone decrease of fluorine atoms attached to tertiary carbon is observed even for 400h. In parallel, membranes are cation contaminated leading to drastic change in thermal and mechanical properties at the first stage of the fuel cell operation. The pollution cations are shown to have Lewis Acid Strength closed to 0.25 and thus strongly interact with sulfonate anion of the membrane. The kinetic dependence of these membrane modifications and the influence of the Pt band are also discussed.

Keywords: Ageing; Nafion, cationic pollution, perfluorinated sulfonic acid (PFSA), ionomer electrolyte

* Corresponding author: tel : 33(0) 479 75 86 24 – fax : 33(0) 479 75 86 14 – email : corine.bas@univ-savoie.fr

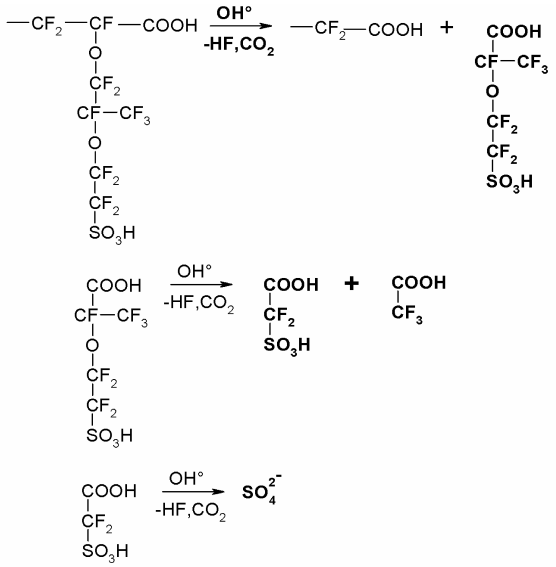
1. Introduction

Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) constitutes a great industrial issue for many applications because it can directly convert chemical energy in electrical energy. However, their performances stability under usual service conditions remains a major drawback for their commercialization. It is well-known that performances of fuel cells closely depend on the characteristics of the membrane electrode assembly (MEA), key component of the system. The MEA is a multilayered structure based on a polymer membrane acting as a solid electrolyte, coated on both sides by active layers, the anode and cathode layers, and covered by gas diffusion layers. As one of the predominant failure modes of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells originates from the polyelectrolyte lifetime, many papers study the degradation of the membrane [1,2]. One good candidate for polymer membrane within MEA for PEMFC applications is perfluorinated sulfonic acid (PFSA) membrane series and, especially, the most famous one, Nafion® ionomer. Many authors pointed out the perfluorinated sulfonic acid (PFSA) membrane degradation process can be described via an unzipping mechanism through carboxylic acid end-groups [3,4] due to reaction with hydroxyl radicals (Scheme 1). This mechanism was also proposed when the main chain end group unzipping reaction approaches the junction with the side chain (Scheme 2). This mechanism is supported by chemical analyses of fuel cell outlet water such as HF ion [5-11], sulfate ions [9,11-13], different perfluorinated carboxylic acids [3,13], hydrogen peroxide and its radicals [11,14-18]. The unzipping degradation mechanism induces no chemical modification within the membrane. It results that the last stage of this degradation appears as a thickness decrease [19]. Nevertheless, recent work performed by Xie and Hayden [4] reveals an increase of IR carbonyl absorption bands within the membrane with the ageing time. This band related to carboxylic acid groups implies that cleavage could occur in the side chain. Nevertheless, others papers report that the degradation predominantly takes place in the side chains [20,21]. In addition, others chemical modifications of the membrane concerning the pendant chain were detected by FTIR spectroscopy at about 1460 and 870 cm^{-1}. The first FTIR band is related to S=O stretching mode

[9,22-24] and was attributed to either SO_2F or SO_2-O-SO_2 groups. This last hypothesis could suggest some reticulation process implying sulfonic units. The second band could be related to O-O or Fe-O-Fe moieties [23]. However, this additional chemical changes were only observed by FTIR after accelerated durability tests, in particular Fenton test even without iron catalyst.

$$-CF_2COOH + 2\ OH^{\circ} \rightarrow -COOH + CO_2 + 2\ HF$$

Scheme 1 : chemical balance of degradation propagation mechanism[3,4]



Scheme 2: degradation processes involving side chain [3,4] – Products in bold characters were detected in fuel cell outlet water [3,5-18]

In the present work, the microstructural evolution of PFSA membranes after fuel cell operation upon stationary solicitation was investigated using tensile test, dynamic mechanical analysis and thermogravimetric analyses. Correlation with chemical analysis such as solid state ^{19}F NMR, Ion Echange Capacity (IEC) was performed. This study was focused on three-layer sample experiments, *i.e.* active layers/membrane/active layers.

2. Experimental section

2.1. Materials

As-received and aged MEAs, industrially produced, were provided by Axane Company. The MEA are multilayered structures based on perfluorosulfonic acid (PFSA) polymer film coated on both sides by active layers and covered by gas diffusion layers (carbon cloths). The polymer membrane is an extruded PFSA with 0.9 IEC. Electrodes are constituted by porous carbon supported nanosized Pt catalyst, with an ionomer binding agent showing similar chemical structure to that of the polymer electrolyte. It is of interest to underline that the so-called 'as-received MEAs' were never mounted in a stack; they thus were never submitted to mechanical stresses upon cell assembling. The so-called 'aged MEAs' were tested in a 55-cells stack system at 60°C in a constant power mode system (0.18 A cm^{-2} and 0.67 V) for several life test durations: 347, 892 and 1397 hours. The anode side was fed with pure humidified hydrogen 1.2 bar and while the cathode received humidified air 75% RH at atmospheric pressure. The gas flow rates were 5 and 30 NL min^{-1} for H_2 and air, respectively. As characterizations are focused on electrode coated membranes, the gas diffusion layers were first removed from MEAs without any damages to the electrodes because of the low adhesion to carbon cloths due to the Carbon Coated Membrane (CCM) manufacture. In addition, investigations were performed on non-regenerated and regenerated membranes in the acid form. In this aim, pieces of electrodes membrane assemblies were first soaked in a 50% Ethanol / 50% deionised water solution, for 1h in an ultrasonic bath in order to remove electrodes and then washed in deionised water. Then, these non-regenerated membranes were immersed in HCl (37%) for 1h in an ultrasonic bath. At last, the membranes were washed in deionised water to remove acid excess. The resulting membranes were defined as regenerated membranes.

2.2. Experimental procedures on membranes

2.2.1. Scanning electron microscopy (SEM)

Morphology analyses of electrode coated membranes were performed with the help of a scanning electron microscope (Leica Stereoscan 440 microscope) at 20 kV accelerating voltage in the backscattered mode. The small pieces of electrode coated membranes were embedded in an epoxy resin at ambient temperature and then the sample cross sections were carefully polished and metallized prior to testing.

2.2.2. Tensile tests

The electrode coated membranes were cut into standard dog-bone samples with a gauge length of 2.2 cm and a width of 0.5 cm (NF ISO 6239). Uniaxial tensile tests were performed with an ADAMEL Lhomargy tensile machine at ambient temperature (23°C ± 1°C) under controlled humidity (50–60%) with a crosshead speed of 5 mm min^{-1}. As the specimens are composite with fragile electrode coatings, the stress was estimated with the sole membrane thicknesses (of about 0.03 mm) and not the overall thickness of the electrode

coated membranes (0.05mm). The average values of Young's modulus (E), yield stress or stress at break (σ_{max}) and strain at break (ε_{max}) were determined from load-deformation curves of five tensile measurements. The Young's modulus E was calculated from the initial slope of the stress-strain plot.

2.2.3. Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA)

Dynamic mechanical analyses were performed on as-received and aged electrode coated membranes. Measurements were performed using a Polymer Laboratories DMTA MKII spectrometer operating in tensile mode. This apparatus provides the real and imaginary parts of the dynamic mechanical modulus *i.e.* the storage modulus E' and the loss modulus E", respectively. The mechanical damping tanδ (= E"/E') was also calculated. E', E" and tanδ are displayed as a function of temperature for 1, 3 and 10 Hz under isochronal conditions. Isochronal scans were recorded from ambient temperature to 400°C at a heating rate of 1°C/min under dry nitrogen flow in order to limit polymer oxidation. Before tests, MEA pieces were dried under nitrogen gas flow for at least one hour. From the E' vs. temperature curve and tanδ vs. temperature, $T_{onset-DMTA}$ and Tα can be determined as the temperature from which the storage modulus strongly decreases and from the maximum of the damping factor, respectively.

2.2.4. Coupled thermogravimetric analysis (TGA)

Thermal degradation analyses of as-received and aged electrode coated membranes were performed using a TGA-FTIR system (TGA TA 2050 coupled to a Nicolet Nexus FTIR system). The samples were heated from 30 to 700°C at a constant rate of 10°C/min in a dry nitrogen atmosphere and IR spectra were recorded in the spectral range of 4000-650 cm^{-1} with a 4 cm^{-1} resolution and 16 scans.

A simultaneous thermal analyser, Netzsch, TG 209 F1 Iris, coupled with a quadruple mass spectrometer, Netzsch, MS 403 Aëlos II, was used for the TGA-MS analysis. Two MS modes were used. The first one called MS scan proceeds to a scan of all masses between 5 and 300 with 0.1s per m/z value. The second MS mode called MS selection measures the response of up to 25 pre-selected fragments for 0.5 to 2s. The experiments were performed on all membranes under helium atmosphere at a heating rate of 10°C/min, from 30°C to 800°C. As MS channetron is not a quantitative MS detector, the degradation products can not be quantified with high accuracy. Nevertheless, the magnitude of fragment formation can be evaluated from the integrated m/z signal, and compared between similar samples. Two characteristic paramaters, $T_{onset-TGA}$ and $T_{end-TGA}$, are extracted from either the derivative of the weight loss or MS data as seen on Figure 1. ΔT which characterizes the temperature width of the thermal degradation is defined as the difference $T_{end-TGA}$ and $T_{onset-TGA}$.

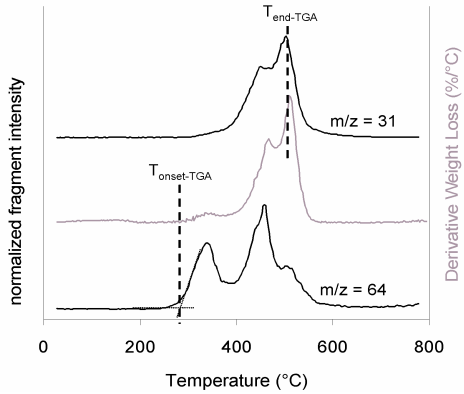


Figure 1 : Definition of the characteristic thermal degradation temperatures determined from TGA and MS curves

2.2.5. WAXS experiments

Wide Angle X-Ray Scattering diffractograms were recorded at ambient temperature on a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer, using Cu Kα radiation (λ = 1.5418 Å), in a reflection mode. Samples were analyzed in a rotation mode and the diffraction scans were collected over a period of about 20 min from 4 to 90° (2θ) using a scan increment of 0.02°.

2.2.6. Water uptake measurements

Pieces of as-received and aged electrode coated membranes were firstly dried at 70°C in desiccators for 24 hours and weighted (W_{dry}). Then the samples were stored at 70°C with 100% RH for 24 hours and weighted again (W_{wet}). The water uptake was determined at 25°C using the following equation:

$$WaterUptake = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \qquad \text{Eq. 1}$$

2.2.7. Elemental analyses

Elemental analysis (EA) of as-received and aged MEA was carried out using an elemental analyzer RARIO EL III by Central Analysis Service (USR-59 / CNRS – France). A custom built potentiostat connected to a computer with an AD/DA converter was used to record cyclic voltammograms (CVs). The elemental analyses were performed at least twice for each MEA.

2.2.8. Ion exchange capacity (IEC)

The ion exchange capacity indicates the number of milli-equivalents of SO_3^- ions in 1g of dry polymer and then could provide some indication on the

number of accessible sulfonic sites. IEC values of as-received and aged electrode coated membranes were determined as follows. Regenerated membranes were first soaked in a 2M NaCl solution to convert sulfonic acid groups to sodium form. Then, the released H^+ was titrated with a 0.002M NaOH solution using pHmeter. Results were performed at least twice for each regenerated membrane.

2.2.9. ^{19}F NMR experiments

MAS-NMR analyses were conducted on ^{19}F nuclei at resonance frequencies of 376.498 MHz, respectively, using an FT-NMR spectrometer (DSX-200, Bruker, Germany). ^{19}F NMR spectra were acquired with a recycle delay of 3 s and a dwell time of 3µs at 30 kHz after a pulse sequence of *t*r-π-pulse-*t*r, which produces a rotation-synchronized Hahn spin echo[25]. The spectra for ^{19}F were referenced to NaF taken as −221ppm relative to the more common standard of $CFCl_3$. ^{19}F NMR spectra were performed on both electrode coated membranes and non-regenerated membranes.

2.2.10. FTIR measurement

ATR-IR spectra were performed with a FTIR spectrometer, Perkin Elmer, Paragon 1000, equipped by a PIKE Diamond MIRacleTM ATR device. Data in 700-4000 cm^{-1} frequency range were collected under nitrogen gas flow on aged membranes dried at 70°C for at least 15 minutes. The symmetrical stretch band of the sulfonate group (dried $\nu_{SO_3^-}$) around 1060 cm^{-1} were then determined on non-regenerated membranes.

3. Results and discussion

3.1. Macroscopic properties – membrane morphology and mechanical properties

At a macroscopic scale based on SEM observations, no defect such as voids or pinholes was detected within the membranes for as-received and aged samples. Nevertheless, the presence of platinum particles for all the aged membranes even for the shortest operating time examined, i.e. 347h (Figure 2) is detected. Consequently, in the 892 and 1497h aged membrane, the Pt band is observed at SEM scale as the results of Pt dissolution and precipitation [26-32]. For every operation time, the polymer membrane thickness was measured from ten SEM micrographs. The thickness results are reported on Figure 3. Under the measurement uncertainties, the membrane thickness exhibits a significant decrease upon ageing, from about 33µm for the as-received sample to 28µm for the longest aged specimen. It can be noted that this thinning effect becomes significant for ageing times higher than 892 hours. This decrease in membrane thickness can originate from the polymer erosion resulting from hydrogen peroxides attacks as mentioned in the literature[3,4]. Nevertheless, a fraction of the membrane shrinkage could also result from some interchain crosslinkings. The investigation of the tensile strength *vs.* ageing time could also provide some informations on the structural changes undergone by polymer membranes while ageing. First, in order to detect a possible anisotropy in mechanical properties, the electrode coated membranes were cut and tested along two orthogonal directions *i.e.* tensile test axis parallel to the length and the width of the MEA.

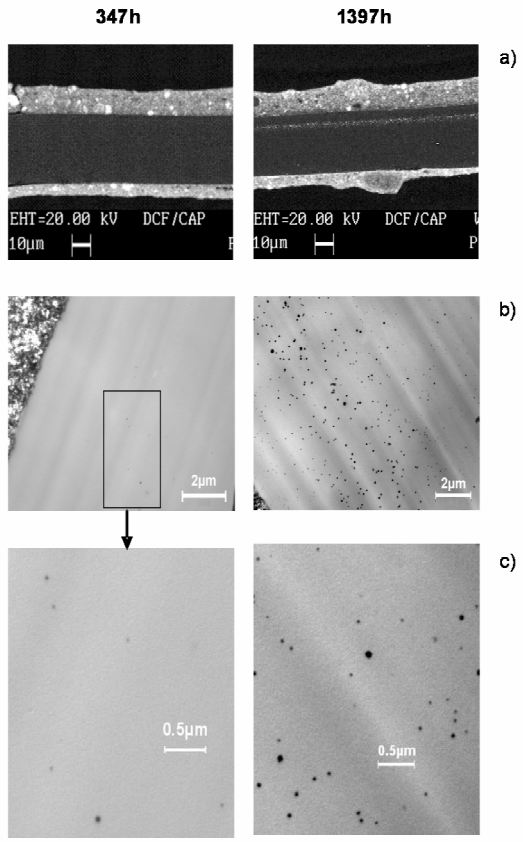


Figure 2 : MEB (a) and TEM (b,c) observations for electrode coated membranes after 347h and 1397h

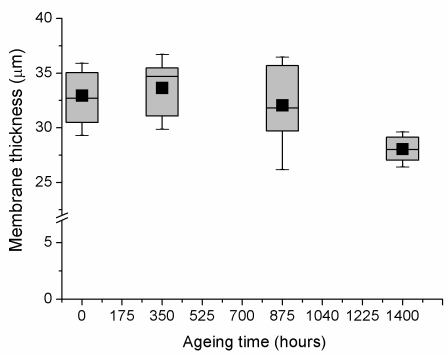


Figure 3: Polymer membrane thickness as a function of fuel cell operation time**.**

Figure 4 shows stress-strain curves of as-received specimens. It can be observed that the sample tested with the main axis along the MEA width exhibits higher stiffness associated to both an increase in the yield stress and a decrease in the strain at break. This gives evidence for mechanical anisotropy probably due to membrane extrusion process.

For the rest of the manuscript the mechanical properties of membranes will be tested on samples which main axis strength is parallel to the width of the MEAs. Values of Young's modulus, stress and strain at break for the different ageing times are given in Table 1. With increasing ageing time, Young's modulus and stress at break tend to increase, respectively, from 168MPa and 38MPa to 223MPa and 47MPa for the longest aged sample while strain at break tends to decrease from 200% to 120%. From these results, it can be concluded that the ductile behaviour of the polymer membrane tends to decrease for long ageing times under usual service conditions. These observations are consistent with Luo *et al.* observations who reported a slight decrease in the breaking strength accompanied by an increase in the yield stress for MEA's aged within a laboratory stack [20]. The decrease in the ductile behavior undergone by the polymer membrane could originate from a decrease in the membrane hydration ability on ageing as reported in the litterature [33,34]or the formation of a random crosslinked polymer network [22] due to either polymer chain scissions and subsequent random interchain crosslinkings. Both hypotheses are also consistent with the decrease of the water uptake from 22% for as-received membrane to 10% for the longest aged sample. This could result from a decrease in side chain capability to promote swelling with water molecules due to a chemical degradation of the accessible sulfonic groups by specific attack or crosslink reaction.

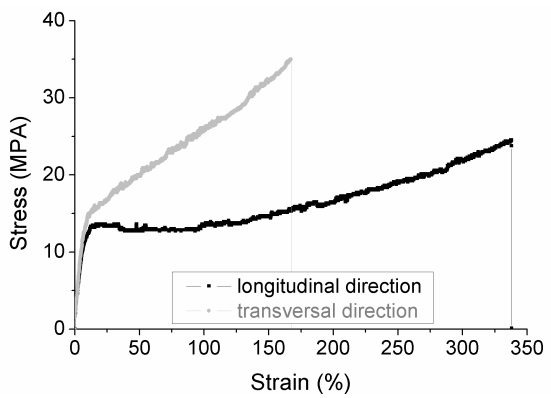


Figure 4: Tensile test curves for as-received samples tested along the transversal and longitudinal directions of the electrode coated membranes.

Table 1: Mechanical characteristics of electrode coated membranes after fuel cell operation

Ageing time (hours)	Young'modulus (MPa)	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)
0	168 ± 8	38 ± 2	194 ± 8
347	193 ± 6	44 ± 4	139 ± 16
892	187 ± 4	41 ± 5	136 ± 20
1397	223 ± 11	47 ± 4	120 ± 14

3.2. Change in thermal behavior

The effect of ageing on the polyelectrolyte was further studied by dynamic mechanical analysis. In addition to the viscoelastic characteristics, DMTA analysis can provide information on the polymer microstructure assessed in terms of molecular mobility of macromolecular chains. Plots of tan δ and log E' at 1Hz versus temperature are shown in Figure 5 for the as-received and aged electrode coated membranes.

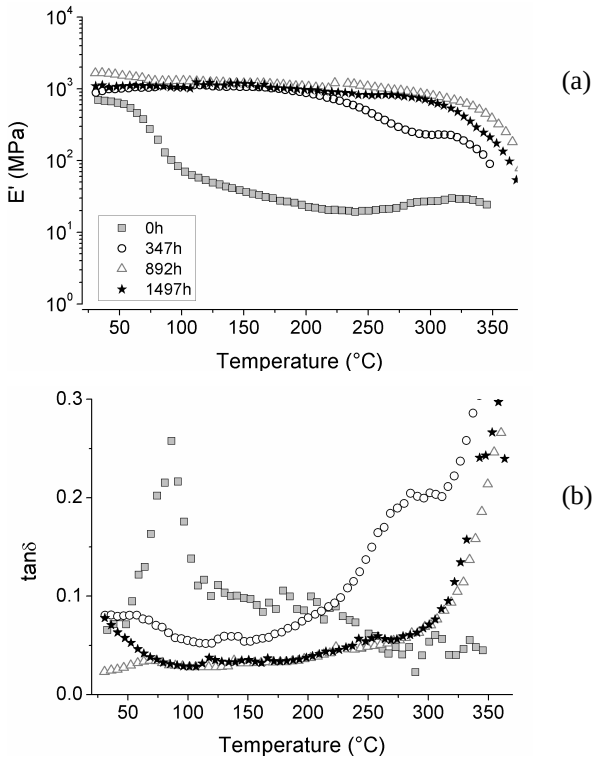


Figure 5: Plots of the log E' (a) and tan δ (b) vs. temperature at 1Hz for the as-received and aged electrode coated membranes

With increasing temperature from ambient temperature to 400°C, the two following transitions can be detected for the as-received sample. The α transition located at about 90°C (1 Hz) is characterized by a well-defined tanδ peak accompanied by a drop in the storage modulus. The temperature of this transition belongs to the large

literature temperature range, i.e; 67[35]-117[36] reported for PFSA membrane with 0.9 IEC. Assuming the Arrhenius law, activation energy, Ea, calculated from tanδ peak locations is found to be closed to 500 kJ/mol. The pre-exponential factor is around 10^{65} Hz which is much larger than the Debye frequency. This data suggests that the α relaxation displayed by the as-received sample originates from correlated motions usually related to the glass transition. According to the literature [37-39], these correlated motions concern the ionic domains and Tα is slightly dependent on the water content of the membrane as 5°C decrease is observed after heating up to 120°C (Figure 6). At higher temperature, a slight and irreversible increase in log E' from 275°C followed by a slight decrease for temperatures above 325°C. Because of measurement uncertainties, no tan δ peak is detected. These changes in E' *vs.* temperature are not frequency-dependent. In this temperature range, polymer thermal degradation occurs [40-42]. It can be suggested that this behavior results in some successive chain scission/recombination/scission… with increasing temperature [43].

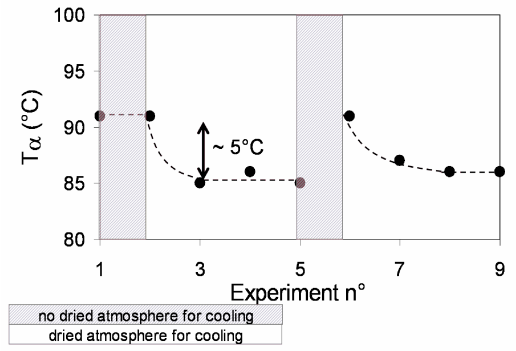


Figure 6: Tα (1 Hz) dependence of the number of experiments from 30°C up to 120°C for as-received sample under nitrogen flow. These experiments were performed sequentially under nitrogen flow even for cooling, excepted between experiments n°1 and n°2 and experiments n°5 and n°6.

Fuel cell operating leads to two apparently independent changes in dynamic mechanical behavior of the membrane (Figure 5 – Table 2):

- First, an increase in the storage modulus over the entire analyzed temperature range. This is consistent with previous results from tensile measurements that show an increase in the stiffness of membrane on ageing. Among the aged samples, only the 347 h-aged sample displays a tanδ peak as a shoulder located at about 295°C at 1 Hz accompanied by a decrease in the storage modulus. This mechanical relaxation shows frequency dependence similar to the α relaxation related to T_g displayed by the fresh sample. Apparent activation energy and pre-exponential factor values determined from Arrhenius law are about 500 kJ/mol and 10^{70}Hz, respectively. These values are respectively close to those displayed by the α relaxation of the as-received specimen.
- Then, with respect to the fresh specimen behavior, a 200°C increase in the main temperature is evidenced. For the longest aged samples, the E' even lost its frequency dependence. Accordingly, this transition could not be related to the polymer glass transition, but is assigned to the onset of the thermal degradation of the polymer. This is confirmed by thermogravimetric analysis in air. This could mean that for long service durations, the molecular mobility is so much hindered that T_g is increased up to temperatures and even beyond the onset of the degradation temperature. This phenomenon is commonly observed for thermoset polymers, showing high molecular crosslinking degree. Accordingly, the overall increase in the storage modulus accompanied by a strong T_g shift towards the higher temperatures seems consistent with the formation of a compact polymer network due to chemical crosslinking between polymer chains. This hypothesis is consistent with WAXS amorphous pattern displayed by the membrane.

In order to go further in the knowledge of the structural changes undergone by polymer membrane on ageing which give rise to drastic changes in thickness and mechanical properties, the thermal stability was investigated by thermogravimetric analysis coupled with infrared spectrophotometry (TGA-FTIR) or mass spectrometry (TGA-MS). The identification of the evolved gases during thermal process should help understand structural changes within the polymer. As described in previous TGA-MS study [42], a first heating scan was performed on the electrode coated membrane by using the m/z scan mode in order to identify the key fragments and their corresponding mass numbers issues from MS analysis. As for H^+-form Nafion [42], different fragment groups can be detected and reported in Table 3.

Table 2: Characteristic temperatures (°C) of the electrode coated membrane issued from DMTA and TGA-MS experiments. Accuracy is of 5°C. FTIR $\nu_{SO_3^-}$ wavenumber (cm^{-1}) in dried state is also reported for membrane with an accuracy of 1 cm^{-1}

Operating time (hours)	Tα	$T_{onset\text{-}DMTA}$	$T_{onset\text{-}TGA}$	$T_{end\text{-}TGA}$	ΔT	dried $\nu_{SO_3^-}$
0	90	65	280	490	210	1061
347	295	220	400	485	85	1071
892	Not detected	310	400	490	90	1072
1397	Not detected	330	400	490	90	1071

Table 3: Assignments of m/z ions and their relative intensity signal of some interesting products involved in the electrode coated membrane degradation.

Gas molecules	Main m/z	Relative intensity of the main fragment	Fragment	Associated signal	IR detection
H_2O	18	95	H_2O^+		yes
HF	19	>100	F^+		yes
CO_2	44	70	CO_2^+	28	yes
C_2F_4 (mainly), $C_xF_{y...}$	31	100	CF^+	50,62,68,69,74,93, 81,100,150	yes
COF_2	47	13	CFO^+	66	no
SO_2	64	25	SO_2^+	32,48	No in aged membrane
Perfluoether	85	0.7	CF_3O^+	28	no
SOF_2	86	0.6	SOF_2^+	67	no
perfluoroketone	97	4	$C_2F_3O^+$	119	no

Figure 7 displays derivatives of mass loss curves *vs.* temperature recorded on heating at 10°C/min issues from TGA for as-received and aged samples. The corresponding MS graphs for the selected m/z signal *i.e.* for the selected key fragments are also shown in Figure 8. From the fragments signals, the changes in the thermal decomposition under inert atmosphere upon ageing are clearer than from TG derivative curves (Figure 7 and Figure 8). These analyses show some interesting results:

- The MS signal presents a much better resolution than that obtained with IR. For instance, TGA-FTIR experiments do not permit the detection of SO_2 gas for aged sample as sulfur dioxide gas characteristic absorption bands [44] overlap with those of tetrafluoroethylene gas [44].
- The TGA-MS signals of as-received MEA is in agreement with the three-step membrane decomposition [40,41], i.e. degradation of the functional group with the formation of sulphur dioxide (m/z =64), degradation of lateral chain involving the formation of both carbonyl fluoride (m/z = 47) and thionyl fluoride (m/z = 867) and the main chain degradation with the detection of perfluorocarbon group (m/z = 31).
- All the aged electrode coated membrane displays the same TGA-MS signal which is different from that of the as-received MEA.
- All the selected fragments related to the degradation of lateral chain (m/z=64 and 86) are shifted by operating toward higher temperatures. So ageing seems to induce an improvement in the thermal stability of the side chains. Moreover, it can be remarked that the thermal stability of the main backbone chain are less affected by life test duration, m/z = 31 and 97 fragment temperature are indeed independent of the ageing time.
- These changes upon ageing are also observed for uncoated membranes, as for DMTA experiments and, thus, cannot be attributed to catalyst layer effect.

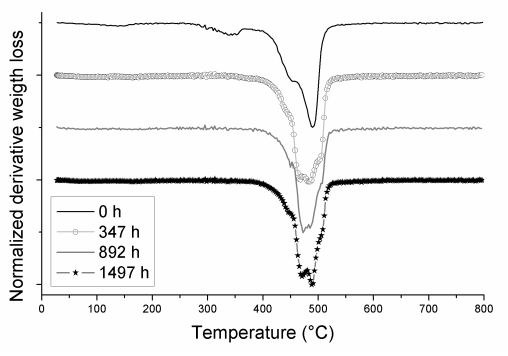


Figure 7 : Derivative weight loss curves versus temperature for as-received and aged MEAs

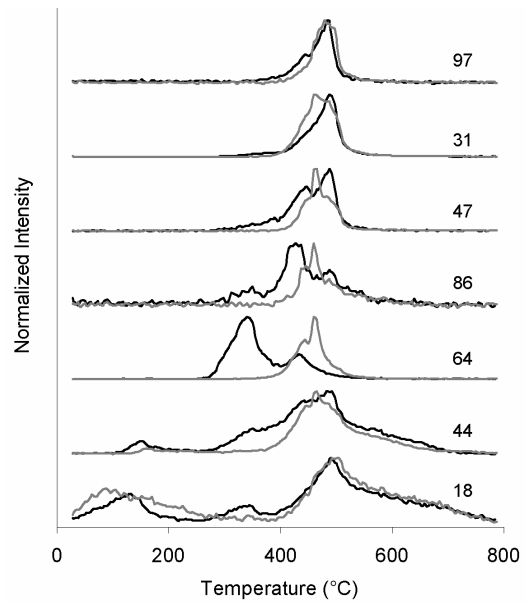


Figure 8 : Normalized MS graphs for the (black) as-received and (gray) aged electrode coated membrane. Selected m/z values are given in the caption.

So, the enhancement of the thermal stability of the side chains induced by ageing could originate, either (i) from some chemical crosslinking leading to -(SO_2-O-SO_2)- bridges connecting neighboring chains, (ii) from ionic crosslinking involving the presence of cation contaminants and yielding to the formation of (-SO_3^- Mn^+ SO_3^--) bridges between neighbored chains or (iii) from a partial desulfonation of the membrane leading to -(CF_2-SO_2-CF_2)- bridges. These conclusions are consistent with assumptions described above concerning the possible origins of the macroscopic properties modifications undergone by polymer membrane on ageing. However, this last hypothesis cannot be confirmed or ruled out by m/z 64 MS intensities because the MS detector does not permit a quantitative analysis. Nevertheless, it results that ageing membrane induces changes in sulfonic species environment leading to the thermal stability of the side chain and yield to the drastic changes in mechanical behavior and hydration ability. In order to identify the key structural changes undergone by the polymer membrane on ageing, additional chemical investigations were carried out.

3.3. Membrane chemical degradations induced by ageing

Sulphur and fluorine atom contents evaluated from elemental analysis (EA) are given for as-received and aged MEA in Table 4.

Table 4 : Chemical analysis results performed on either MEA or membrane

Studied samples	MEA	MEA	Membrane	MEA and membrane
Operating time (hours)	w.t. %S	w.t %F	IEC ($meq.g^{-1}$)*	[c,f,e]/ [a',a",g] area ratio
0	2.8 ± 0.3	50 ± 2	0.84 ± 0.02	0.266 ± 0.001
347	2.9 ± 0.4	51 ± 2	0.88 ± 0.02	0.265
892	2.9 ± 0.1	49 ± 1	0.83 ± 0.02	0.266
1397	3.0 ± 0.5	52 ± 3	0.84 ± 0.02	0.264 ± 0.004

* after acid treatment

Sulfur and fluorine contents in MEA remain unchanged with the operating time. Based on these results, the partial desulfonation of the membrane and -(CF_2-SO_2-CF_2)- bridges hypotheses can be excluded. Moreover, FTIR experiments on membranes confirm that no absorption band in the 1400-1500 cm^{-1} wavenumber range associated to S-O-S bridge [9,23,24,45] is detected. ^{19}F NMR spectra were performed on as-received and aged MEA (Figure 9).

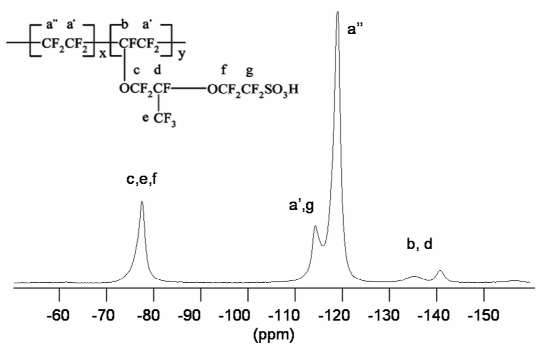


Figure 9: ^{19}F NMR spectra of MEA samples. The symbols refer to the locations of corresponding fluorine atoms in the chemical structure of Nafion.

For all samples, five ^{19}F NMR resonances are observed at about −140,−136, −119, −114, and −78 ppm which are assigned to side chain CF (d), backbone CF (b), $(CF_2)n$ (a”), CF_2 bounded to SO_3^- group and CF_2 attached to CF within the backbone (a’, g) and CF_3/OCF_2 (d, e, c) groups respectively [25,46]. It can be remarked that ageing does not induce significant changes in the overall pattern of ^{19}F NMR spectra displayed by the samples. The integrated values of ^{19}F NMR peaks for MEA and membranes are estimated. The peak area ratio of [c,f,e] signal to [a’,a”,g] resonance remains constant with the duration test life and equal to 0.265 ± 0.002. In contrast, the integrated value of [b,d] resonances progressively decreases with respect to both [c,f,e] and [a’,a”,g] peak areas (Figure 10) while the intensity ratio between b and d peaks remains almost constant and equal to about 0.85 ± 0.03, regardless of the ageing time. This set of data suggests that 10% loss in d and b fluorine occur, leading to a decrease in the fluorine weight content of less than 0.5% which cannot be detected by EA. This loss cannot be attributed to a degradation taking place in the side chains as [c,f,e] to [a’,a”,g] ratio remains constant. It can be suggested that CF groups are attacked by radical leading to quaternary carbon radical. This result is supported by C-F dissociation energies reported in Table 5 [47] which suggests that tertiary C-F bonds are the less stable positions among the perfluorinated chain [2]. This covalent reticulation implies less than 1% of carbon, and could not be solely responsible for the drastic changes in the thermal behavior. In addition, FTIR spectra do not reveal neither $-(SO_2-O-SO_2)-$ at 1440 cm^{-1} [22,24,48] nor carboxylic function at 1813 and 1775 cm^{-1} [49]. Finally, the last hypothesis, i.e. ionic crosslinking is not excluded as ^{19}F NMR is not sensitive to cation-exchange.

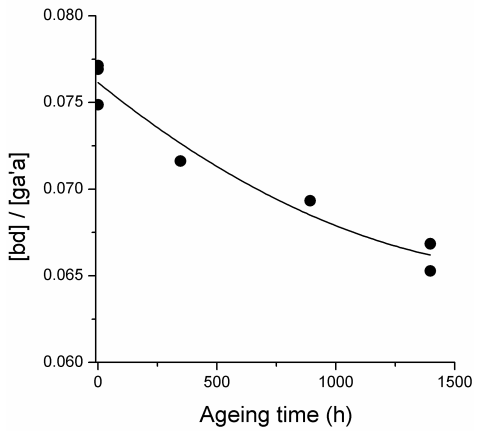


Figure 10 : Change of the $^{19}F_{b,d}$ NMR Integrated values with operating fuel cell time.

Table 5 : Bond dissociation energies for perfluorinated model compounds calculated by Mitov et al.[47]

model compounds	E_{C-F} ($kJ.mol^{-1}$)
CF_3-CF_2-CF_2-**F**	478
CF_3-CF_2-CF**(-F)**-CF_2-CF_3	433[a]
CF_3-CF_2-CCF3**(-F)**-CF_2-CF_3	386[a]

3.4. Analysis of regenerated Membrane

It is now of interest to investigate the presence of cation contaminants within the polymer which could give rise to the formation of ionic crosslinking network. This structural evolution upon ageing could indeed explain the changes in properties described above[42] and would not require altering the number of sulfonate groups, as confirmed by IEC performed on regenerated membrane (Table 4).

In order to reveal this plausible ionic crosslinking, membranes extracted from aged MEA are regenerated using acid treatment and characterized by DMA and TGA-MS.

Temperature onsets of the drop modulus ($T_{onset\ DMTA}$) for regenerated membranes are listed in Table 6 and can be compared to those before regeneration (Table 2). With respect to the behaviour observed with unregenerated aged samples, a strong shift of $T_{onset\ DMTA}$ towards lower temperatures reveals the reversibility of the ageing process when soaked in acidic solutions. It can be remarked that the onset temperature of the E’ drop exhibited by the regenerated aged samples tends to be close to that of the fresh samples, regenerated and unregenerated. Moreover, this transition displayed by regenerated membranes recovered a frequency dependence, regardless of the ageing time and even for the longest duration test.

Table 6 : Characteristic temperatures (°C) of the regenerated membrane issued from DMTA and TGA-MS experiments. Accuracy is of 5°C

Operating time (hours)	$T_{onset-DMTA}$	$T_{onset-TGA}$	ΔT
0	90	270	235
347	95	---	---
892	90	260	250
1397	90	---	---

In addition, patterns of TGA-MS graphs displayed by regenerated aged membranes are the same as those exhibited by these samples before acid treatment. As for unaged MEA, the degradation of side chain in regenerated aged membranes results in a two-step SO_2 formation. The characteristic parameters extracted from the TGA-MS

experiments on regenerated membranes (Table 6) are close to those determined for as-received MEA (Table 2). The thermal shift observed on aged MEA thus results from chemical modifications which are reversible upon acidic treatments. This acidic treatement reversibility was demonstrated for decondensation of sulfonic anhydride into sulfonic acids[48]. Nevertheless, this hypothesis was excluded by IRTF. We can conclude that these thermal shift results from cationic pollution induced by the fuel cell operation. This pollution leads to ionic crosslinking of sulfonic moieties. To identify the cation at the origin of this pollution, we report data of aged MEA on TGA-MS and FTIR calibration curves based on Lewis Acid Strength (LAS) of cations [42]. The graphs in Figure 11 clearly show that aged membrane characteristics from both TGA and FTIR measurements are related to cations with a Lewis Acid Strength ranging in 0.2-0.3. This LAS found for aged membrane is close to the Lewis Basic strength of sulfonate groups in Nafion [42,50]. It results that contaminated cation exhibits a strong affinity with the functional group of PFSA membrane.

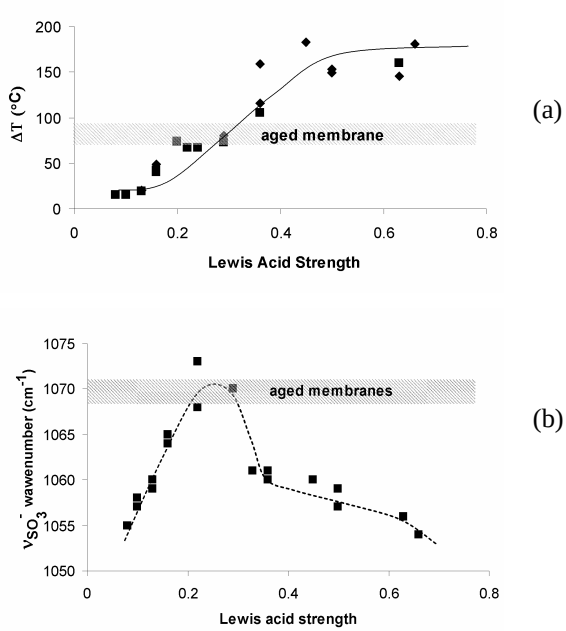


Figure 11: Characteristic parameters of aged membranes superimposed to calibration curves from TGA and FTIR measurements [42].

4. Conclusions

In order to better understand the key parameters governing the durability of the PEFMC under actual service conditions, a large series of electrode coated membranes aged for different fuel cell operation were investigated. Upon ageing, changes in morphology, hydration ability, macroscopic mechanical properties, viscoelastic behavior and thermal properties were revealed by SEM, water uptake measurements, tensile tests, DMTA and TGA-MS. Chemical degradation of the membranes induced by ageing was investigated by ^{19}F NMR, elemental analysis and ion-exchange capacity (IEC) measurements. To detect the presence of cation contamination, thermal behavior of all regenerated membranes were in turn investigated.

The key features yielding to changes in membranes properties upon ageing can be described as follow:

- In our systems, membrane is contaminated at the earlier stage of fuel cell operation. This results in thermal stabilization of the membrane. Tα is shifted toward the higher temperatures due to the formation of the reversible ionic network. This network formation also impacts the mechanical properties of the MEA at room temperature. The cation contamination of the membrane implies a large decrease in water content (ratio of two). Theses cations have a Lewis Acid Strength of about 0.25 and strongly interacts with sulfonate moieties of Nafion[42]. The LAS value range suggest that they could be Ba^{2+}, Sr^{2+}, or Ca^{2+} ... [51]. Although the origin of these cations remains unclear, their presence was partially confirmed by analysis.
- At the earlier stage of fuel cell operation, platinum particles are formed in the membrane giving rise to the Pt band for 900h. However, the macroscopic properties may in no way result from a mechanical reinforcement phenomenon as regenerated MEA still contains these particles and lost the reinforcement.
- In addition, even after only 400h fuel cell operation, NMR experiments suggest some chemical degradation process leading to a small loss of fluorine atom on tertiary carbon supported by C-F bond energies. It, in turn, might imply some covalent crosslinking. It is, to the author knowledge, reported here for the first time, and secondly, this fluorine loss is deduced from NMR data without any hypothesis on the chemical structure of the membrane. However, no impact of these reticulations can be detected on the membrane properties due to its low carbon fraction involved in.
- Finally, the chemical degradation of the membrane reported as unzipping process is revealed by the thickness decrease and begins for 900h, which matches with the Pt band formation. Even so, as membrane is polluted by cation, both water content

diffusion and membrane ionic conductivity would significantly reduce [52-57]. So, it can be not excluded that, in turn, it involves a higher kinetic of the chemical membrane degradation due to peroxide radical attack.

5. Acknowledgements

The authors thank the region Rhône-Alpes for doctoral fellowship (A.-S. Danerol) and one of their students, Laetitia Reymond, for analysis on regenerated membranes.

6. References

1. A. Collier, H. Wang, X. Zi Yuan, J. Zhang and D. P. Wilkinson, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31, 1838-1854 (2006).
2. D. A. Schiraldi, *Polymer Reviews*, 46, 315 - 327 (2006).
3. T. Xie, C. A. Hayden, J. Healy and K. Olson. Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems 2005, Pacific Grove, CA, 2005, pp p. 24.
4. T. Xie and C. A. Hayden, *Polymer*, 48, 5497-5506 (2007).
5. M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka and Z. Ogumi, *Electrochim. Acta*, 51, 5746-5753 (2006).
6. H. Tang, S. Peikang, S. P. Jiang, F. Wang and M. Pan, *J. Power Sources*, 170, 85-92 (2007).
7. L. Merlo, A. Ghielmi, L. Cirillo, M. Gebert and V. Arcella, *J. Power Sources*, 171, 140-147 (2007).
8. M. Aoki, H. Uchida and M. Watanabe, *Electrochem. Commun.*, 8, 1509-1513 (2006).
9. T. Kinumoto, M. Inaba, Y. Nakayama, K. Ogata, R. Umebayashi, A. Tasaka, Y. Iriyama, T. Abe and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, 158, 1222-1228 (2006).
10. V. O. Mittal, H. R. Kunz and J. M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.*, 154, B652-B656 (2007).
11. K. Teranishi, K. Kawata, S. Tsushima and S. Hirai, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9, A475-A477 (2006).
12. X. Jian, L. W. David, III, M. W. David, A. Z. Thomas, A. Plamen and L. B. Rodney, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A104-A113 (2005).
13. J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, M. Brundage, H. Gasteiger and J. Abbott, *Fuel Cells*, 5, 302-308 (2005).
14. J. Xie, D. L. Wood , D. M. Wayne, T. A. Zawodzinski, P. Atanassov and R. L. Borupa, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A104-A113 (2005).
15. S. Stucki, G. G. Scherer, S. Schlagowski and E. Fischer, *J. Appl. Electrochem.*, 28, 1041-1049 (1998).
16. A. Pozio, R. F. Silva, M. De Francesco and L. Giorgi, *Electrochim. Acta*, 48, 1543-1549 (2003).
17. A. Panchenko, H. Dilger, J. Kerres, M. Hein, A. Ullrich, T. Kaz and E. Roduner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 2891 - 2894 (2004).
18. M. Fowler. Fuel Cell Technology Day, Kingston, Ontario, 2007.
19. J. Yu, T. Matsuura, Y. Yoshikawa, M. N. Islam and M. Hori, *Phys. Chem. Chem. Phys.*,7, 373-378 (2005)
20. Z. Luo, D. Li, H. Tang, M. Pan and R. Ruan, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31, 1831-1837 (2006).
21. L. Ghassemzadeh, M. Marrony, R. Barrera, K. D. Kreuer, J. Maier and K. Müller, *J. Power Sources*, 186, 334-338 (2009).
22. J. Qiao, M. Saito, K. Hayamizu and T. Okada, *J. Electrochem. Soc.*, 153, A967-A974 (2006).
23. C. Chen, G. Levitin, D. W. Hess and T. F. Fuller, *J. Power Sources*, 169, 288-295 (2007).
24. F. M. Collette, C. Lorentz, G. Gebel and F. Thominette, *J. Memb. Sci.*, 330, 21-29 (2009).
25. Q. Chen and K. Schmidt-Rohr, *Macromolecules*, 37, 5995-6003 (2004).
26. K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi and Z. Siroma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 746 - 752 (2006).
27. T. Akita, A. Taniguchi, J. Maekawa, Z. Siroma, K. Tanaka, M. Kohyama and K. Yasuda, *J. Power Sources*, 159, 461-467 (2006).
28. E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard and M. Chatenet, *J. Electrochem. Soc.*, 154, B96-B105 (2007).
29. A.-S. Danérol. in *Matériaux Polymères et Composites*; Université de Savoie, Le Bourget du lac, 2008, p 192.
30. W. Bi, G. E. Gray and T. F. Fuller, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10, B101-B104 (2007).
31. L. Kim, C. G. Chung, Y. W. Sung and J. S. Chung, *J. Power Sources*, 183, 524-532 (2008).
32. A. Ohma, S. Yamamoto and K. Shinohara, *J. Power Sources*, 182, 39-47 (2008).
33. X. Huang, R. Solasi, Y. Zou, M. Feshler, K. Reifsnider, D. Condit, S. Burlatsky and T. Madden, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 44, 2346-2357 (2006).
34. Y. Tang, A. M. Karlsson, M. H. Santare, M. Gilbert, S. Cleghorn and W. B. Johnson, *Mater. Sci. Eng., A*, 425, 297-304 (2006).
35. A. Ghielmi, P. Vaccarono, C. Troglia and V. Arcella, *J. Power Sources*, 145, 108-115 (2005).
36. W. M. Grava, T. Okada and Y. Kawano, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 89, 163-168 (2007).
37. T. Kyu, M. Hashiyama and A. Eisenberg, *Can. J. Chem.*, 61, 680-687 (1983).
38. F. Bauer, S. Denneler and M. Willert-Porada, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 43, 786-795 (2005).

39. K. A. Page, K. M. Cable and R. B. Moore, *Macromolecules*, 38, 6472-6484 (2005).
40. C. A. Wilkie, J. R. Thomsen and M. L. Mittleman, *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 901-909 (1991).
41. S. R. Samms, S. Wasmus and R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1498-1504 (1996).
42. C. Bas, L. Reymond, A.-S. Danérol, N. D. Albérola, E. Rossinot and L. Flandin, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 47, 1381-1392 (2009).
43. D. Lesueur and N. D. Albérola, *Synthetic Metals*, 88, 133-138 (1997).
44. A. L. Smith, *The Coblentz Society Desk Book of Infrared Spectra, Second Edition*, The Coblentz Society, Kirkwood, 1982.
45. A. Alentiev, J. Kostina and G. Bondarenko, *Desalination*, 200, 32-33 (2006).
46. M. Takasaki, K. Kimura, K. Kawaguchi, A. Abe and G. Katagiri, *Macromolecules*, 38, 6031 - 6037 (2005).
47. S. Mitov, A. Panchenko and E. Roduner, *Chem. Phys. Lett.*, 402, 485-490 (2005).
48. F. Collette. in *Doctorat Mécanique et matériaux*; ENSAM Paris, 2008, p 171.
49. M. Pianca, E. Barchiesi, G. Esposto and S. Radice, *J. Fluorine Chem.*, 95, 71-84 (1999).
50. S. Quezado, J. C. T. Kwak and M. Falk, *Can. J. Chem.*, 62, 958–966 (1984).
51. I. D. Brown. in *Structure and bonding in crystals*; M. O'Keffe and A. Navrotsky, Eds.; academic press, inc., New York, 1981, p pp 1-30.
52. H. L. Yeager and A. Steck, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1880-1884 (1981).
53. M. Legras, Y. Hirata, Q. T. Nguyen, D. Langevin and M. Metayer, *Desalination*, 147, 351-357 (2002).
54. G. Suresh, S. Sodaye, Y. M. Scindia, A. K. Pandey and A. Goswami, *Electrochim. Acta*, 52, 5968-5974 (2007).
55. T. Okada, Y. Ayato, M. Yuasa and I. Sekine, *J. Phys. Chem. B*, 103, 3315-3322 (1999).
56. M. J. Kelly, G. Fafilek, J. O. Besenhard, H. Kronberger and G. E. Nauer, *J. Power Sources*, 145, 249-252 (2005).
57. H. Wang and J. A. Turner, *J. Power Sources*, 183, 576-580 (2008).