



HAL
open science

Polymères nanoporeux et fonctionnalisés à morphologie contrôlée : de la conception aux applications

Rim Majdoub Hajtaieb

► To cite this version:

Rim Majdoub Hajtaieb. Polymères nanoporeux et fonctionnalisés à morphologie contrôlée : de la conception aux applications. Autre. Université Paris-Est; École nationale d'ingénieurs de Sfax (Tunisie), 2012. Français. NNT : 2012PEST1029 . tel-00807839

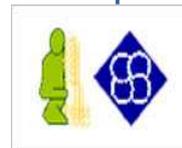
HAL Id: tel-00807839

<https://theses.hal.science/tel-00807839>

Submitted on 4 Apr 2013

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.



THESE

Présentée à

L'École Nationale d'Ingénieurs de Sfax

En co-tutelle avec

L'UNIVERSITE PARIS-EST

En vue de l'obtention du

DOCTORAT

MATERIAUX ET ENVIRONNEMENT

Par

Mme Rim MAJDOUB HAJTAIEB

(MASTER 2 POLYMERES FONCTIONNELS)

**POLYMERES NANOPOREUX ET FONCTIONALISES
A MORPHOLOGIE CONTROLEE :
DE LA CONCEPTION AUX APPLICATIONS**

Soutenue le 24 Avril 2012, devant le jury composé de :

M.	Hassine Ferid AYEDI (Professeur, ENIS)	Président
M.	Naceur AYED (Professeur, INSAT)	Rapporteur
M.	Quang Trong NGUYEN (Professeur, Univ. Rouen)	Rapporteur
M.	Jamel BOUAZIZ (Professeur, ENIS)	Examineur
Mme.	Estelle RENARD (Professeur, Univ. Paris-Est)	Examineur
M.	Mourad BENZINA (Professeur, ENIS)	Directeur de Thèse
M.	Daniel GRANDE (Chercheur, CNRS)	Directeur de Thèse
M.	Chaker CHTARA (Directeur de Recherche, GCT)	Invité

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans l'équipe « Systèmes Polymères Complexes » à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est à Thiais. Je remercie tous ceux qui ont contribué à son bon déroulement.

Je remercie tout d'abord le Dr. Jacques PENELLE, le Pr. Catherine AMIEL et le Pr. Valérie LANGLOIS qui se sont succédé à la direction du SPC pour m'avoir admise dans ce laboratoire.

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance au Docteur Daniel GRANDE pour m'avoir confiée ce sujet de recherche et pour avoir encadré cette thèse avec autant d'ardeur.

Je remercie également le Pr. Mourad BENZINA pour m'avoir admise dans son laboratoire en Tunisie dans le cadre d'une thèse en-cotutelle.

Je tiens à témoigner au Pr. Lassâad DAMMAK et au Pr. Naceur AYED ma sincère gratitude pour m'avoir orientée vers ce laboratoire et aussi pour m'avoir continuellement soutenue, conseillée et encouragée.

Je voudrais remercier les membres de jury pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail : le Pr. Naceur AYED de l'Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie, le Professeur Quang Trong NGUYEN de l'université de Rouen, le Professeur Estelle RENARD de l'université Paris-Est, le Pr. Jamel BOUAZIZ de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax et le Pr. Hacine Ferid AYEDI de l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax.

Je tiens à remercier le Groupe Chimique Tunisien pour sa contribution financière, notamment Mr. Chaker CHTARA qui a gardé un œil critique sur mes travaux.

Un grand merci au Dr. Blazej GORZOLNIK et au Dr. Tarek ANTOUN pour m'avoir fait mettre un pied dans la manipulation de la chimie des polymères.

Je remercie très chaleureusement le Dr. Nicole THUAUD, Mme Nelly LACOUDRE, Mr. Julien BABINOT et Mr. Solo RANDRIA pour la réalisation des chromatogrammes de SEC.

Je souhaite remercier Mme Marie-France TRICHET pour avoir effectué tous les clichés de MEB et Mme Diana DRAGOE pour m'avoir fournie les résultats de l'ICP.

Je remercie Mme Christine GAILLET pour les spectres de RMN ¹³C du solide ainsi que Mme Véronique WINTGENS pour avoir participé à la compréhension des analyses par UV.

Merci à Nassima, Rim, Thanh-Xuan, Amani, Sandrine, Julien, Pierre, Cédric et David pour leur bonne humeur et leur amitié. Ils ont rendu cette période agréable.

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes parents, mon mari, ma fille ainsi que mes amis qui m'ont partagé toutes les périodes difficiles durant ces quatre années. Un grand merci pour leurs soutiens et leurs aides précieux.

LISTE DES ABREVIATIONS

ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'atome (Atom Transfer Radical Polymerization)
AIBN	Azobis(isobutyro)nitrile
BET	Méthode de Brunauer-Emmet-Teller
C_p	Capacité calorifique
DBTDL	Dilaurate de dibutyl étain
DMA	Analyse mécanique dynamique
DP_n	Degré de polymérisation moyen en nombre
DSC	Analyse enthalpique Différentielle
D_p	Diamètre des pores
DVB	Divinylbenzène
dV/dR_p	Volume différentiel des pores
EtOH	Ethanol
E''	Module de perte
E'	Module de conservation
f	Fraction volumique
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier
I_p	Indice de polymolécularité
ICP/OES	Spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
M_w	Masse molaire moyenne en masse
MEB	Microscopie électronique à balayage
MMD	Distribution des masses molaires
MeOH	Méthanol
PLA	Poly (D, L-lactide)
PS	Polystyrène
PS-<i>b</i>-PLA	Copolymère dibloc à base de PS et de PLA
p	Conversion
PMDETA	N, N, N', N', N''-pentaméthyl-diéthylène triamine
PUR	Polyuréthane
P/P⁰	Pression relative

q	Vecteur de diffusion
RMN ¹H	Résonance magnétique nucléaire du proton
RMN ¹³C	Résonance magnétique nucléaire du carbone 13
ROP	Polymérisation par ouverture de cycles (Ring-Opening Polymerization)
RIP	Réseau interpénétré de polymères
RS	Réseau simple
S	Styrène
SAXS	Diffusion des rayons X aux petits angles
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
Sn(Oct)₂	Octanoate d'étain
S_p	Surface spécifique
SST	para-styrène sulfonate de tétrabutylammonium
s-RIP	Réseau semi-interpénétré de polymères
(semi-)RIP	Réseau semi-interpénétré et réseau interpénétré de polymères
T	Température
T_g	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
T_m	Température de fusion
T_α^{E' ou tan δ}	Température de transition de la relaxation α
tanδ	Facteur de perte
UV-Vis	Spectroscopie d'absorption dans l'Ultraviolet et le Visible
ΔC_p	Saut de capacité calorifique
ΔH_m	Enthalpie de fusion
Δm	Perte de masse
ΔT_g	Etalement en température de la T _g
χ	Paramètre d'interaction polymère-polymère
ζ	Longueur de corrélation

Les matériaux à porosité et fonctionnalité contrôlées sont très attractifs de nos jours dans plusieurs domaines en sciences et technologies. Le contrôle des structures du point de vue de leur porosité ou de leur fonctionnalité à l'échelle nanométrique a suscité récemment un fort engouement. Diverses applications, telles que les techniques de séparation (chromatographie), l'immobilisation d'enzymes (bioréacteurs), les techniques de nanofiltration (membranes sélectives) ou encore la catalyse supportée, illustrent la grande polyvalence qu'offrent ces matériaux dans des domaines en plein essor. Les matériaux poreux organiques, et plus précisément les matériaux polymères poreux, possèdent des avantages qui les distinguent de leurs homologues inorganiques et qui se manifestent dans leurs bonnes propriétés mécaniques modulables dans une large gamme, leur facilité de fonctionnalisation et surtout leur faible coût de production.

Le type de porosité obtenu au sein des matériaux polymères dépend généralement de la méthode d'obtention du matériau. En effet, des matériaux poreux peuvent être obtenus à partir de méthodes sans agent porogène avec la difficulté du contrôle des tailles de pores dans ce cas. D'autres méthodes qui reposent sur l'introduction d'un agent porogène au sein d'une matrice suivie de son élimination sélective, donnent accès à des structures possédant une large distribution de tailles des pores, des macropores (supérieurs à 50 nm) aux micro- et mésopores (inférieurs à 2 nm ou compris entre 2 et 50 nm, respectivement) dans le cas où l'agent porogène est un gaz ou un solvant. Différentes équipes de recherche se sont concentrées sur l'obtention de tailles de pores mésoscopiques en développant des stratégies ayant recours à des gabarits spécifiques (« templates ») comme agents porogènes sélectivement éliminés, favorisant ainsi des distributions homogènes des tailles de pores dans les matrices poreuses résultantes. Ces gabarits peuvent être de petites molécules fonctionnelles comme dans le cas de la technique de l'empreinte moléculaire ou impliquées dans des architectures supramoléculaires. Le gabarit peut être aussi un polymère thermoplastique mélangé de manière homogène dans une matrice thermostable au sein d'un mélange binaire, puis détruit sélectivement par voie thermique ou photochimique.

Il existe deux autres voies alternatives d'accès à des matériaux poreux à porosité et fonctionnalité contrôlées, à savoir l'utilisation de réseaux (semi-)interpénétrés de polymères ((semi-)RIPs) ou de copolymères à blocs en tant que précurseurs nanostructurés. Les RIPs constituent une voie originale d'association de deux polymères réticulés et enchevêtrés entre eux, empêchant ainsi le phénomène de macro-séparation de phases. Des morphologies co-continues sont donc obtenues tout en profitant des propriétés de chacun des partenaires

contrairement à ce qui est observé dans le cas des mélanges binaires de polymères incompatibles.

En s'appuyant sur des méthodes de dégradation sélective, l'un des sous-réseaux peut être éliminé sans affecter la stabilité du deuxième réseau.

Certes, cette voie a été étudiée par quelques équipes en faisant appel à des réactions d'hydrolyse ou à l'irradiation par un faisceau d'électrons. De plus, notre groupe a établi une étude systématique examinant le rapport entre la structure des précurseurs et la morphologie *via* deux types de systèmes « modèles » (semi-RIPs et RIPs) pour l'obtention de matériaux poreux. Néanmoins, une des originalités de cette thèse se présente dans le fait d'introduire une fonction bien définie dans l'un des sous-réseaux et qui apparaîtra à la surface des pores après élimination de l'un des partenaires.

La deuxième voie alternative d'accès à des matériaux nanoporeux à porosité et fonctionnalité contrôlées est la dégradation sélective du bloc minoritaire de copolymères à blocs. Ces architectures constituent une série fascinante de matériaux auto-organisés formés par un lien covalent de deux ou plusieurs polymères chimiquement distincts et qui montrent des compositions hétérogènes à l'échelle nanométrique, d'où une microséparation de phases bien définie. Cela se traduit par différents types de morphologies que peuvent développer ces copolymères.

Même si cette approche a été largement explorée par plusieurs groupes de recherche, aucun travail concernant l'introduction d'une fonctionnalité bien définie à la jonction entre les deux blocs lors de la synthèse des copolymères diblocs précurseurs n'a été établi. Par conséquent, nous avons examiné cet aspect de manière approfondie en insérant une fonctionnalité dès l'étape de synthèse des précurseurs nanostructurés.

Après une étude bibliographique destinée à définir les principales méthodes de préparation de matériaux polymères poreux, nous nous intéressons dans un deuxième chapitre à décrire la stratégie de synthèse mise en œuvre pour obtenir des copolymères diblocs polylactide-*b*-polystyrène (PLA-*b*-PS) ayant une jonction fonctionnalisée. En alignant les domaines du composant minoritaire puis en le dégradant, des nanopores fonctionnalisés peuvent donc être créés au sein d'une matrice polymère stable. Les produits intermédiaires et finaux synthétisés dans chaque étape ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques d'analyse telle que la spectroscopie infrarouge, la RMN ^1H , la chromatographie d'exclusion stérique, l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Quant aux matrices poreuses résultantes, des caractérisations par

microscopie électronique à balayage (MEB), thermoporométrie par DSC et adsorption-désorption d'azote (BET) ont été utilisées afin d'évaluer les tailles des pores générés.

Le troisième chapitre concerne les réseaux (semi-)interpénétrés de polymères fonctionnalisés et les matériaux poreux résultants. Nous nous intéressons à la synthèse de réseaux simples à base de PLA et de PS comme références, des s-RIPs et des RIPs à base de PLA et de PS. Nous avons notamment étudié l'influence de divers paramètres structuraux : la composition molaire de l'agent réticulant du réseau de PS et/ou celle du co-monomère fonctionnalisé ainsi que la composition massique en PLA et en PS. Les différents réseaux élaborés ont été caractérisés par différentes analyses physico-chimiques, à savoir la spectroscopie infrarouge, la RMN ^{13}C du solide, l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et l'analyse mécanique dynamique (DMA). Quant aux réseaux poreux résultants, des caractérisations par MEB, thermoporométrie et adsorption-désorption d'azote (BET) ont permis d'étudier leur porosité.

Après avoir présenté de manière approfondie les deux approches étudiées, le quatrième chapitre aborde les applications potentielles des matériaux poreux résultants. Deux types d'investigation ont été parallèlement conduits. D'une part, nous nous sommes concentrés sur le rôle que peuvent jouer les matrices poreuses fonctionnalisées issues des copolymères diblocs comme catalyseurs d'une réaction modèle de chimie organique grâce à la fonction acide de surface. D'autre part, nous avons testé la capacité des systèmes poreux issus des réseaux (semi-)interpénétrés en tant que membranes de purification de l'acide phosphorique concentré en métaux lourds fourni par le Groupe Chimique Tunisien (GCT, Sfax/ Gabès).

Les principaux protocoles expérimentaux et techniques physico-chimiques sont décrits dans une dernière partie.

Introduction

Une large variété de méthodologies permettant de générer des matériaux polymères poreux a été développée depuis une vingtaine d'années comme un moyen pour atteindre certaines applications qui nécessitent l'emploi de nanostructures à porosité contrôlée.

Dans la première partie de cette étude bibliographique, nous mentionnons différentes méthodes générales d'obtention de matériaux polymères poreux qui utilisent un gabarit (« template ») comme agent porogène. Ces méthodes incluent notamment la technique de l'empreinte moléculaire, l'élimination d'une petite molécule impliquée dans des assemblages supramoléculaires ainsi que la dégradation sélective d'un thermoplastique dans des mélanges de polymères [1]. La structure des pores (taille, distributions de tailles, formes et interconnectivité) dans de tels matériaux peut être contrôlée par l'utilisation de différents types de « templates » et par la maîtrise des paramètres de synthèse tels que la concentration en porogène et la température [2-5].

Nous nous intéressons dans deux autres parties indépendantes à décrire, de manière détaillée, des copolymères à blocs comme précurseurs nanostructurés de matériaux polymères nanoporeux et des réseaux (semi-)interpénétrés de polymères. Ces deux méthodes d'élaboration de polymères (méso-) poreux vont faire l'objet de notre étude dans cette thèse.

I Différentes méthodes de préparation de polymères poreux à porosité contrôlée

I.1. Technique de l'empreinte moléculaire

La technique de l'empreinte moléculaire est une méthode originale qui aboutit à des polymères poreux fonctionnalisés. La synthèse est généralement assurée par la copolymérisation de monomères fonctionnalisés en présence de gabarits spécifiques et éventuellement de solvants porogènes.

Cette technique est définie selon Alexander et al [6] comme étant la construction de sites sélectifs de reconnaissance moléculaire dans des polymères synthétiques au sein

desquels un gabarit (atome, ion, molécule, complexe, assemblage ionique ou macromoléculaire et micro-organismes) est utilisé pour faciliter la formation des sites de reconnaissance durant un processus de polymérisation avec une élimination ultérieure de ce gabarit.

En effet, le monomère forme un complexe avec le gabarit avant polymérisation. Ce complexe peut être formé suite à un assemblage non covalent [7,8], covalent [9,10] ou un échange de ligand.

Ensuite, la polymérisation est réalisée en présence d'agent réticulant dans un environnement porogène. Après polymérisation, le gabarit est éliminé par extraction, dégradation thermique ou destruction chimique donnant naissance à des matériaux poreux imprimés (Figure I-1).

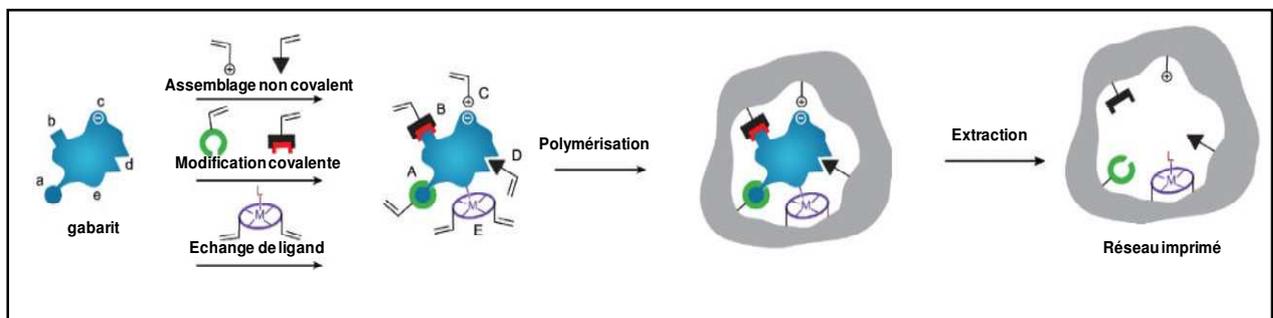


Figure I-1. Représentation schématique de la technique de l'empreinte moléculaire.

Dans le cadre de cette approche, les gabarits utilisés peuvent être de petites molécules comme les acides aminés, les sucres, les stéroïdes, (etc) générant ainsi des polymères poreux utilisés pour la séparation en chromatographie et en électrophorèse capillaire ainsi que pour la synthèse de catalyseurs énantiosélectifs. Les gabarits peuvent aussi être des macromolécules de type protéine donnant naissance à des polymères moléculaires imprimés (MIPs) ayant comme applications les plus répandues la purification des eaux, la chromatographie et leurs utilisations comme capteurs assurant la reconnaissance moléculaire.

I.2. Utilisation d'assemblages supramoléculaires

Les structures supramoléculaires sont très utiles dans plusieurs domaines en sciences et technologies tels que la synthèse chimique [11], la stabilisation de matériaux délicats [12], l'adsorption des gaz [13] et les matériaux fonctionnalisés [14].

Les assemblages supramoléculaires peuvent intervenir dans des matériaux nanostructurés et sont fondés sur l'établissement de liaisons non covalentes complémentaires entre les différents composants. Les groupements chimiques peuvent être liés grâce à des interactions physiques intermoléculaires et réversibles suffisamment fortes telles que les liaisons de coordination, les structures organométalliques, les couplages dipôle-dipôle, les liaisons hydrogène ou leurs combinaisons [15,16].

Les groupes d'Ikkala et ten Brinke se sont intéressés à différents types de membranes et fibres poreux fonctionnels à partir d'assemblages supramoléculaires. En effet, des polymères mésoporeux contenant des cylindres auto-organisés et creux possédant à la paroi des chaînes de polymères disposés en peigne, ont été synthétisés à partir de copolymères diblocs polystyrène-*b*-poly(4-vinyl pyridine) PS-*b*-P4VP auto-assemblés par des liaisons hydrogène avec une quantité stœchiométrique de pentadécylphénol (PDP). On obtient ainsi une structure cylindrique lamellaire dans une matrice de PS. L'extraction du PDP génère des cylindres creux de 25 nm de diamètre au sein du matériau [16] (Figure I-2).

Très peu d'études se sont intéressées à la formation de la structure interne au sein des fibres utilisant des systèmes polymères auto-assemblés ou des copolymères à blocs qui sont capables de former une large variété de structures à l'échelle nanométrique permettant ainsi d'avoir diverses fonctionnalités. Le groupe d'Ikkala a étudié des structures hiérarchiques supramoléculaires dont la formation avait combiné l'electrospinning et l'auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles PS-*b*-P4VP avec le PDP [16].

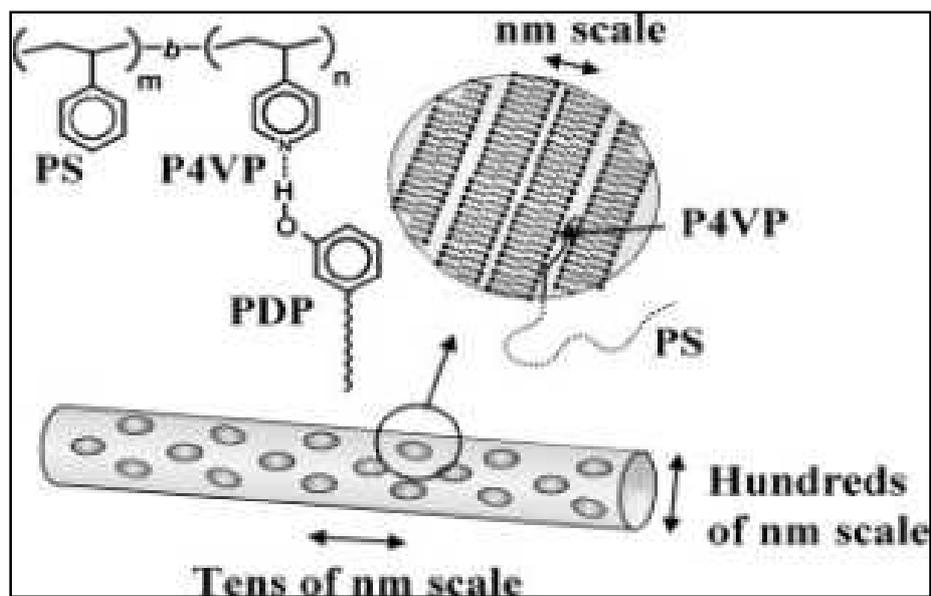


Figure I-2. Représentation schématique de l'auto-assemblage supramoléculaire obtenu par liaison H entre le copolymère PS-*b*-P4VP avec le PDP.

I.3. Utilisation de mélanges de polymères

Durant le développement des technologies utilisant les matériaux biocompatibles et biosourcés dans la fabrication de matrices poreuses tridimensionnelles, le processus de d'extraction ou dégradation sélective de l'un des polymères à partir d'un mélange co-continu est devenu très important au cours des dernières années. En effet, le contrôle de la microstructure de la matrice peut être assuré par le contrôle de la morphologie des mélanges d'où la possibilité de définir la porosité ainsi que la distribution des tailles des pores [17-19].

Relativement peu d'exemples de structures poreuses formées à partir de mélanges de polymères sont décrits dans la littérature. Des contributions relativement récentes [20-22] ont montré la faisabilité de cette méthode pour la formation de structures poreuses, à visée biomédicale.

Cette méthode repose sur la séparation de phases de polymères ayant des vitesses de dégradation différentes sous certaines conditions, suivie de l'élimination sélective du polymère qui joue le rôle d'agent porogène à partir de mélanges hétérogènes de polymères résultants.

Ces polymères sont incompatibles et forment, après avoir été dissous dans le même solvant, une émulsion dans laquelle une solution enrichie de porogène joue le rôle de la phase

dispersée. Le porogène est par la suite éliminé du système par dissolution sélective et dégradation simultanée du polymère par voie thermique.

Le groupe de Voit [23] a préparé des mélanges à base de poly(triazène ester)s hyperbranchés dispersés de manière homogène dans des matrices polyimide, poly(amide-imide) ou encore dans des prépolymères de divinylsiloxane-benzocyclobutane. Les fonctions triazène présentes dans le polymère hyperbranché peuvent être dégradées photochimiquement (irradiation UV) ou thermiquement ($T > 200\text{ °C}$) pour générer des matériaux poreux (Figure I-3).

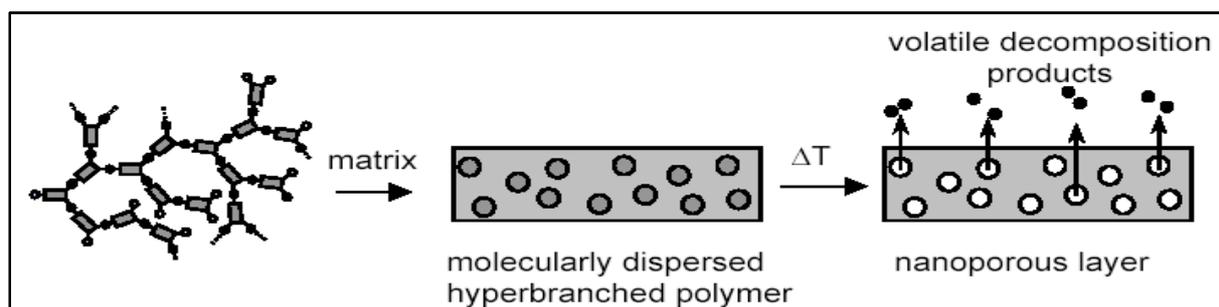


Figure I-3. Approche de « template » pour obtention de polymères nanoporeux à partir de mélanges de matrices thermiquement stables et de polymères hyperbranchés.

L'utilisation de mélanges de polymères présente néanmoins des difficultés. En particulier, la dissolution sélective du porogène est parfois accompagnée par un gonflement provoquant une destruction de la matrice [24].

A partir de 2007 [25,26], le groupe de Grande s'est intéressé à la synthèse de réseaux de polycyanurate (PCN) modifié par des oligo(ϵ -caprolactone) (PCL) par polycyclotrimérisation thermique du dicyanate de bisphénol E.

Des études ont montré que ce système peut être utilisé comme précurseur pour générer des matériaux poreux à base de cyanurate avec des diamètres de pores allant de 10 à 150 nm *via* l'hydrolyse sélective de segments d'oligo(ϵ -caprolactone).

Dans une contribution ultérieure [27], ce groupe a élaboré des structures nanoporeuses à partir de réseaux hybrides de PCN/PCL par extraction du PCL libre n'ayant pas réagi qui n'était pas incorporé dans les réseaux de PCN. De tels matériaux se caractérisent par des diamètres de pores plus petits allant de 10 à 90 nm, et présentent un intérêt en raison de la stabilité thermique très élevée des polycyanurates (T décomposition $> 400\text{ °C}$).

II Les copolymères à blocs comme précurseurs nanostructurés de polymères nanoporeux à porosité et fonctionnalité contrôlées

Les copolymères à blocs sont des macromolécules hybrides à base de plusieurs composants qui constituent une série fascinante de matériaux auto-organisés, et de ce fait ont attiré l'attention des scientifiques durant ces dernières décades.

Ces matériaux sont formés par un lien covalent de deux ou plusieurs polymères chimiquement distincts.

L'incompatibilité chimique des segments polymères, généralement observée, permet de développer une structure auto-organisée prévisionnelle dans laquelle les domaines des blocs se ségrègent à l'échelle microscopique. Les dimensions typiques des domaines sont intimement liées à la dimension macromoléculaire telle que le rayon de giration. L'auto-organisation des copolymères à blocs offre naturellement des matériaux nanostructurés [28].

Ils peuvent donc être un outil de préparation de matériaux nanoporeux générés par élimination sélective de l'un des blocs.

La préparation de tels matériaux nanoporeux doit donc répondre à deux conditions indispensables qui sont, tout d'abord, la nécessité de la compatibilité entre la phase dégradable et le processus de dégradation utilisé, et aussi, la capacité de la matrice à supporter la structure nanoporeuse générée.

La dégradation sélective de la phase minoritaire dans un copolymère à blocs ordonné donne accès à une matrice contenant des canaux nanoscopiques.

Dans la plupart des cas, ces structures auto-organisées donnent naissance à des diamètres de pores allant de 5 à 50 nm d'où une large utilisation de ces matériaux dans des applications nanotechnologiques [29].

II.1. Développement historique

La première démonstration de la génération de membrane poreuse à partir de copolymères à blocs a été établie par Lee et al. en 1988 [30] : ce groupe a synthétisé un tribloc

de [poly(4-vinylphenyl-diméthyl-2-propoxysilane)-*b*-polyisoprène-*b*-poly(4-vinylphenyl diméthyl-2-propoxysilane)] (PPS-PI-PPS) selon une morphologie lamellaire donnant un film mince non orienté. Ainsi, une structure continue mésoporeuse a été obtenue par ozonolyse du bloc central de PI.

En 1992, Smith et Meier [31] se sont intéressés à la dégradation du polydiène dans un dibloc de polystyrène-polybutadiène (PS-PB) ou de PS-PI ; ils ont démontré que l'ozonolyse élimine les domaines de PI ou PB sans affecter les domaines de PS non réticulés.

Les recherches de Mansky et al. en 1996 [32,33] ont contribué à des films minces de PS-PB qui, par dégradation par ozonolyse, donne des films poreux utilisés comme masques nanolithographiques. Ils ont synthétisés des films minces de copolymères à blocs avec des domaines cylindriques orientés perpendiculairement à la surface des films, auto-organisés par un recuit, suivi de l'élimination du PB donnant ainsi des films minces et nanoporeux.

Dans le même contexte, Hashimoto et al. [34] ont présenté des films nanoporeux à morphologie bicontinue de PS-*b*-PI où ils éliminent le PI par extraction à l'éthanol après ozonolyse du film.

En 1993, Hedrick et al. [35] ont démontré une approche de génération de matériaux poreux à base de polyimide à partir de copolymères à blocs contenant des blocs thermiquement labiles tel que le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ou le poly(propylène oxyde) (PPO). Le surchauffage de ces matériaux au-dessus de la température de décomposition du bloc dégradable, permet d'éliminer celui-ci.

En 1997, Liu et al. [36] ont développé la synthèse de copolymères à blocs de poly(*t*-butylacrylate-*b*-poly(2-cinnamoyléthyl méthacrylate) (PtBA-*b*-PCEMA) par polymérisation anionique. Les copolymères présentent une morphologie de cylindre de PtBA dans une matrice de PCEMA réticulés par UV. L'élimination du composé minoritaire (PtBA) par hydrolyse génère donc des matériaux poreux.

La décennie des années 1990 a donc connu un essor dans le développement d'une large variété de matériaux poreux générés à partir de copolymères à blocs obtenus entre autres par polymérisation anionique permettant de contrôler finement leurs compositions et leurs masses molaires [29].

II.2. Etats d'ordre dans les copolymères à blocs

II.2.1. Auto-organisation des domaines dans un dibloc

La liaison covalente entre deux polymères incompatibles donne accès à des matériaux auto-organisés. Différentes méthodes de synthèse peuvent générer des diblocs de type AB ou encore d'autres architectures plus complexes. La thermodynamique qui gère l'auto-organisation pour les diblocs AB est fondée sur des considérations expérimentales et théoriques.

En effet, 4 possibilités de morphologies d'équilibre classiques peuvent être envisagées à partir de copolymères diblocs constitués de blocs chimiquement distincts.

Ces 4 structures d'équilibre observées dans plusieurs systèmes de copolymères diblocs et soutenues par la théorie sont, comme le montre la Figure I-4, la morphologie lamellaire (L), la morphologie cylindrique -compacte hexagonale- (C), la morphologie bicontinue complexe gyroïdale (G) et celle sphérique -cubique à faces centrées- (S) [29].

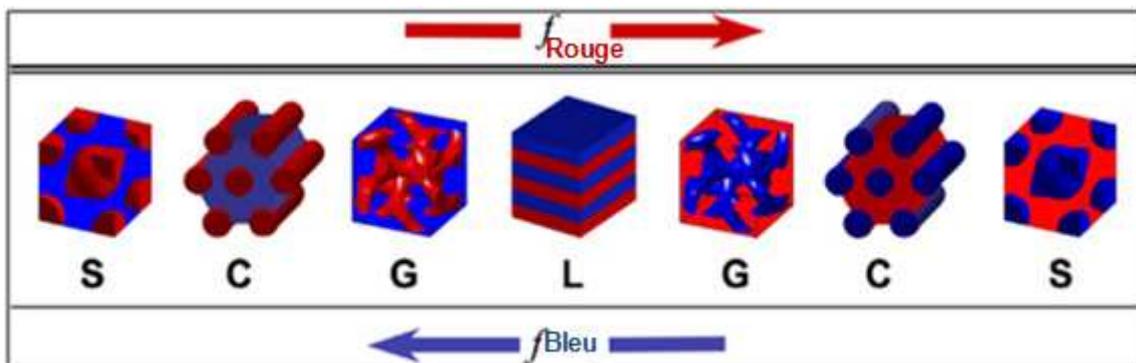


Figure I-4. Morphologies d'équilibre observées après auto-organisation des domaines dans un dibloc.

La détermination de la morphologie adoptée par un dibloc ordonné AB dépend essentiellement de la composition du copolymère, du paramètre d'interaction entre les composants A et B (χ) ainsi que le nombre moyen total des segments (N).

(χN) représente le degré de ségrégation du système qui relie l'accroissement de la surface de contact entre les segments au changement de l'énergie interne [37].

S'agissant de l'utilisation des copolymères diblocs comme précurseurs de matériaux nanoporeux, la morphologie cylindrique est généralement visée.

Un exemple classique est souvent donné qui décrit un copolymère dibloc AB dont les deux-tiers sont constitués par les unités monomères A et le tiers est constitué par les unités monomères B. Pour les copolymères de masse molaire élevée, de longs cylindres de B de diamètres nanoscopiques (5-50 nm) sont organisés selon une structure hexagonale dans une matrice continue A [28].

En alignant les cylindres perpendiculairement à la surface du matériau et en dégradant le composé minoritaire formant ces cylindres, des rangées de nanopores ordonnées peuvent être créées. Le groupe de Russell [38,39] a notamment étudié l'utilisation de copolymères diblocs asymétriques à partir de polystyrène (PS) et de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) pour générer des films polymères mésoporeux. Ainsi, le copolymère précurseur a été synthétisé par polymérisation anionique afin d'obtenir des masses molaires de chaque bloc correctement définies. Les domaines cylindriques de PMMA ont été orientés par contrôle des interactions interfaciales ou par application d'un champ électrique externe. Par la suite, sous irradiation UV, les microdomaines de PMMA sont dégradés et la matrice de PS réticule simultanément. L'augmentation de la masse molaire du copolymère précurseur permet d'augmenter de manière contrôlée la taille des pores et la distance entre les pores dans le matériau poreux résultant. Des analyses de microscopie à force atomique (AFM) ont montré que les films poreux sont constitués de rangées ordonnées de pores avec des diamètres de 14 à 50 nm, selon la masse molaire du copolymère précurseur.

Hillmyer [40,41] a récemment décrit la préparation de monolithes polymères mésoporeux ordonnés, suite à la synthèse de copolymères à blocs polystyrène-*b*-polylactide (PS-*b*-PLA) par combinaison de mécanismes de polymérisation différents. Tout d'abord, des chaînes de polystyrène sont synthétisées par polymérisation anionique « vivante » et fonctionnalisées à une extrémité par de l'oxyde d'éthylène. Celles-ci servent de macroamorceur pour la polymérisation par ouverture de cycles du D,L-lactide. Le contrôle de la taille de chaque bloc en terme de polymolécularité et degré de polymérisation est important afin d'obtenir des monolithes bien définis. Après alignement des cylindres de polylactide sous contrainte mécanique (cisaillement) et hydrolyse à une température inférieure à la température de transition vitreuse de la matrice de polystyrène, un matériau poreux est obtenu avec des diamètres de cylindres creux de l'ordre de 20 nm (Figure I-5).

Il s'est ensuite concentré sur deux aspects différents.

Le premier aspect concerne les copolymères triblocs ABC [42,43] qui permettent d'accéder à des morphologies complexes et une possibilité d'insertion de fonctionnalisation. De plus, l'existence de morphologie cubique adoptée par ce type de copolymère donne accès à des matériaux photoniques nanoporeux.

Le deuxième aspect s'intéresse à l'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques des matériaux nanoporeux générés à partir des copolymères à blocs ordonnés. Il est à noter que la stabilité des pores a une grande importance. Par exemple, les structures poreuses, obtenues à partir de PS-*b*-PLA et PCHE-*b*-PLA, sont relativement peu stables à l'approche de la T_g . Pour pallier ce problème, Lu et al. [44] ont développé des membranes polysulfoniques poreuses et robustes à partir de copolymères diblocs AB dans lesquels la matrice montre un degré élevé de stabilité.

Finalement, il a été prouvé que d'autres techniques de dégradation sont utiles pour la préparation de matériaux nanoporeux générés à partir de copolymères à blocs tels que la dégradation thermique du bloc éliminé qui donne accès à des matériaux ayant une faible constante diélectrique [45] : le précurseur requis est un copolymère AB dans lequel B peut être dégradé à faible température donnant des fragments à faibles masses molaires volatiles et insolubles dans la matrice.

Hillmyer affirme que la méthode de dégradation par hydrolyse doit être davantage explorée [29] : il suffit de couper la liaison covalente qui lie les deux blocs incompatibles et l'homopolymère sera éliminé par simple dissolution dans un solvant qui soit mauvais pour la matrice.

La synthèse, le développement et les applications des polymères nanoporeux générés à partir des copolymères à blocs ordonnés constituent donc un domaine de recherche fascinant.

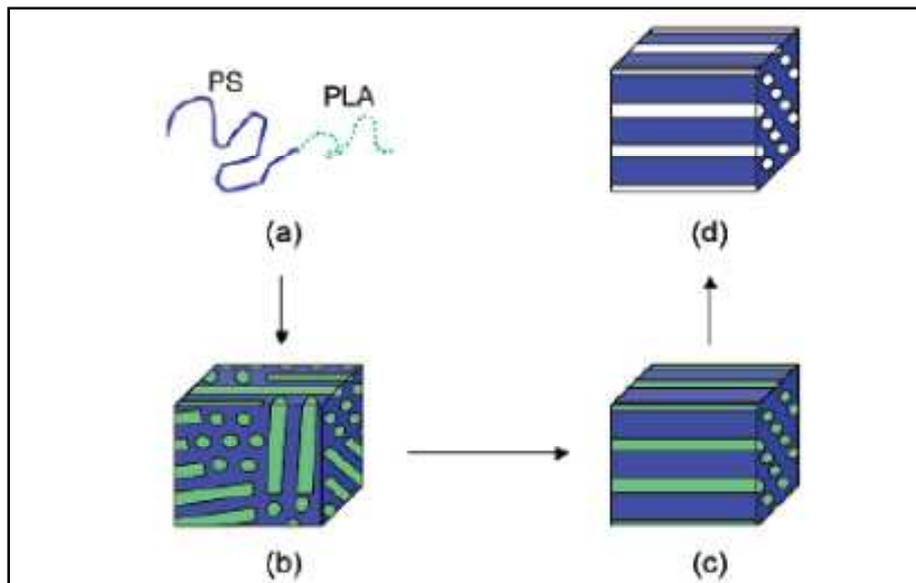


Figure I-5. Préparation d'une matrice polymère mésoporeuse à partir de copolymères à blocs : (a) copolymère PS-*b*-PLA, (b) auto-organisation en cylindres de PLA enfermés dans une matrice de PS, (c) alignement des nanodomains, (d) obtention des matériaux mésoporeux par hydrolyse sélective du PLA.

II.2.2. Influence des distributions des masses molaires sur l'auto-organisation des domaines dans un dibloc

La compréhension de l'influence de la dispersité des chaînes devient de plus en plus vitale pour le développement des méthodes radicalaires contrôlées de polymérisation. Ces méthodes peuvent parfois donner des distributions de masses molaires (MMDs) plus larges que celles obtenues par polymérisation anionique ou cationique [37].

Les valeurs qui décrivent la MMD sont la masse molaire moyenne en nombre (M_n) donnée en équation 1 et la masse molaire moyenne en masse (M_w) est donnée en équation 2.

$$M_n = \frac{\sum i n_i M_i}{\sum i n_i} \quad (\text{équation 1}) \quad M_w = \frac{\sum i n_i M_i^2}{\sum i n_i M_i} \quad (\text{équation 2})$$

Le paramètre principal qui caractérise la distribution des masses molaires est l'indice de polymolécularité I_p donné en équation 3.

$$I_p = \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{équation 3})$$

Des études théoriques récentes suggèrent qu'une déviation en masse molaire peut avoir une influence majeure sur l'auto-organisation des copolymères à blocs et d'autres

travaux expérimentaux ont examiné les effets de la variation des distributions des masses molaires sur la morphologie des copolymères à blocs.

Le premier papier a été attribué à Hashimoto et al. [46] en 1985 où la distribution des épaisseurs lamellaires a été comparée à la distribution en masses molaires dans un dibloc PS-PI.

En effet, la microstructure lamellaire présente une régularité de structure beaucoup plus monodisperse que le copolymère qui la forme.

Bendejaq et al. [47] ont synthétisé, en 2002, une série de copolymères à blocs de type polystyrène-*b*-poly(acide acrylique) (PS-PAA) avec des distributions de masses molaires larges et trouvent que ces systèmes produisent des structures auto-ordonnées.

L'indice de polymolécularité influence de près tous les aspects de l'auto-organisation des copolymères à blocs. Suite à l'augmentation de l' I_p dans l'un des deux blocs, des variations concernant l'équilibre de la mésostructure peuvent avoir lieu en plus d'une macro séparation de phases pour certaines compositions et certains degrés de ségrégation.

Le groupe d'Hillmyer a conçu un système expérimental pour étudier l'influence de l' I_p sur l'auto-organisation des copolymères à blocs : l'influence de la polymolécularité sur les transitions morphologiques a été observée par Lynd et Hillmyer en 2005 qui ont choisi des copolymères poly(éthylène-*alt*-propylène)-*b*-poly(D,L-lactide) (PEP-PLA), vu la facilité de synthèse de tels matériaux à I_p contrôlé [48-50].

En préparant plusieurs séries de ce type de copolymère avec différentes compositions du bloc à polymolécularité variable, ils ont été capables d'explorer l'effet de l'augmentation des indices de polymolécularité sur les domaines et sur les transitions morphologiques en utilisant des protocoles de SAXS adéquats établis par Forester et al afin de définir les détails microstructuraux [51]. Ils ont montré que l'auto-organisation des diblocs est dominée par une compétition entre les effets interfaciaux et entropiques illustrés par l'augmentation de la polymolécularité.

Si un dibloc est symétrique ($f = 0,5$), l'énergie libre réduisant l'arrangement place les jonctions sur l'interface qui sépare les domaines riches en A de ceux riches en B.

Pour les asymétriques ($f < 0,5$), le système permet au bloc le plus long de s'étirer plus que le bloc le plus court. Cette relaxation peut être assurée par le fait de courber l'interface vers le bloc le plus court. Par conséquent, l'ensemble des chaînes du bloc le plus court

encourent une pénalité entropique et s'étirent pour occuper le centre du domaine existant à l'intérieur de la courbure interfaciale. La variation de $l'I_p$ résulte théoriquement du changement de la pénalité entropique associé à l'étirement de l'ensemble des chaînes au sein des microphases et conduit donc à des transitions morphologiques éventuellement différentes de celles trouvées dans un copolymère monodisperse [52-53].

En effet, une augmentation de $l'I_p$ dans le bloc minoritaire ($f < 0,5$) peut provoquer des transitions vers des morphologies ayant des courbures interfaciales croissantes ($L \rightarrow G \rightarrow C$).

Cependant, une augmentation de $l'I_p$ dans le bloc majoritaire ($f > 0,5$) assure des transitions vers des morphologies à courbures interfaciales décroissantes ($C \rightarrow G \rightarrow L$).

Sides et Fredrickson ont également développé une méthode efficace afin d'examiner l'effet de l'augmentation de $l'I_p$ au sein l'un des deux blocs [54].

Des simulations bidimensionnelles de la morphologie cylindrique ont indiqué qu'une augmentation de $l'I_p$ fait élargir l'espacement entre les domaines ; les chaînes les plus longues se placent au centre des domaines tandis que les plus courtes vont se positionner à l'interface.

En utilisant des simulations tridimensionnelles, ils ont démontré un changement de morphologie de (C) à (S) à composition $f = 0,3$ et degré de ségrégation $\chi N = 18$ fixes dès que $l'I_p$ du bloc minoritaire augmente de 1 à 1,5.

Ces observations de changements de morphologies sont expliquées par la réduction de l'énergie d'étirement du composant ayant un accroissement de $l'I_p$. Cela se traduit par des transitions vers des structures ayant des courbures interfaciales élevées vis-à-vis du composant polydisperse de façon qu'elles s'étirent plus loin de l'interface pour maintenir la balance des énergies d'étirement entre les deux blocs [48,49].

En 2006, Ruzette et al. [55] ont étudiés des copolymères méthacryliques polydisperses. Bien que les I_p fussent relativement faibles, les M_n ont été relativement élevées et de faibles degrés d'orientation en résultaient.

En utilisant des calculs de perturbations efficaces, Cooke et Shi [53] ont démontré des changements qui interviennent dans les diagrammes de phases des copolymères diblocs suite à l'augmentation de $l'I_p$ dans l'un des deux blocs : les limites des phases sont alors déplacées vers les fractions volumiques élevées. Ces calculs confirment les expériences de Lynd et Hillmyer [49,50].

II.2.3. Influence de la polymolécularité sur la transition ordre-désordre dans un dibloc

L'effet de l'augmentation de la polymolécularité sur la transition ordre-désordre a été expérimentalement examiné sur des systèmes PEP-PLA ou PS-PI par le groupe de Hillmyer [50].

L'augmentation de l'indice de polymolécularité dans le bloc minoritaire fait diminuer (χN) tandis qu'une augmentation de l'indice de polymolécularité dans le bloc majoritaire fait augmenter (χN).

La compréhension des effets de la polymolécularité sur l'auto-organisation des copolymères à blocs est encore à son commencement. Les progrès expérimentaux qui ont eu lieu seront sûrement accompagnés par des progrès dans la théorie et dans les méthodes numériques afin de permettre des prédictions sur des copolymères à blocs à architectures plus complexes ou des systèmes à polymolécularité très élevées [48].

II.3. Applications des matériaux poreux obtenus à partir des copolymères à blocs

Hillmyer a démontré dans une publication récente que des membranes nanoporeuses générés à partir des copolymères polylactide-*b*-poly(norbornényléthylstyrène-*s*-styrène) (PLA-*b*-P(N-S)) constituent des matériaux séduisants pour des applications membranaires de point de vue de la stabilité thermique et des propriétés mécaniques. De tels monolithes nanoporeux ayant des pores cylindriques alignés sont robustes mécaniquement et thermiquement et montrent une exceptionnelle résistance aux solvants (Figure I-6). Cette méthode de préparation de polymères nanoporeux va significativement élargir leurs applications [56].

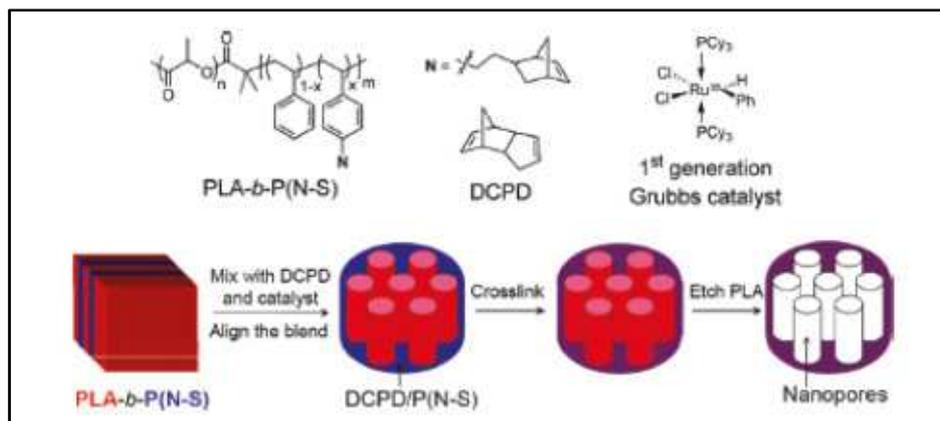


Figure I-6. Structures chimiques des composants réticulés et schéma illustrant l'élaboration de monolithes nanoporeux par réaction de métathèse.

Plusieurs exemples ont démontré le potentiel prometteur de telles membranes ayant deux caractéristiques désirables à savoir des pores filtrants et une résistance mécanique significative.

Ces membranes peuvent être utiles en tant que membranes sélectives selon la taille ou encore comme nanogabarits.

II.3.1. Utilisation de gabarits nanoporeux pour la lithographie

Les gabarits nanoporeux issus de copolymères à blocs typiquement utilisés dans des applications nanolithographiques ont été largement étudiés [28]. La capacité de contrôler la structure et la périodicité a rendu ces copolymères à blocs comme des candidats idéaux pour telles applications.

Park et al. [57] ont décrit les méthodes de préparation de pores dans un substrat de silicone nitrile en utilisant les copolymères à blocs. Le protocole consiste à déposer un copolymère de PS-PI ou PS-PB par « spin-coating » sur un substrat formé de nitrure de silicone (SIN) suivi d'un recuit formant ainsi des inclusions sphériques du polydiène. Une double dégradation est ensuite utilisée : une dégradation par O_3 permettant d'éliminer le polydiène, suivie par une dégradation par des ions réactifs de type CF_4 ou CF_4/O_2 (Figure I-7).

Les pores ainsi générés sont d'environ 20 nm et d'une périodicité de 40 nm.

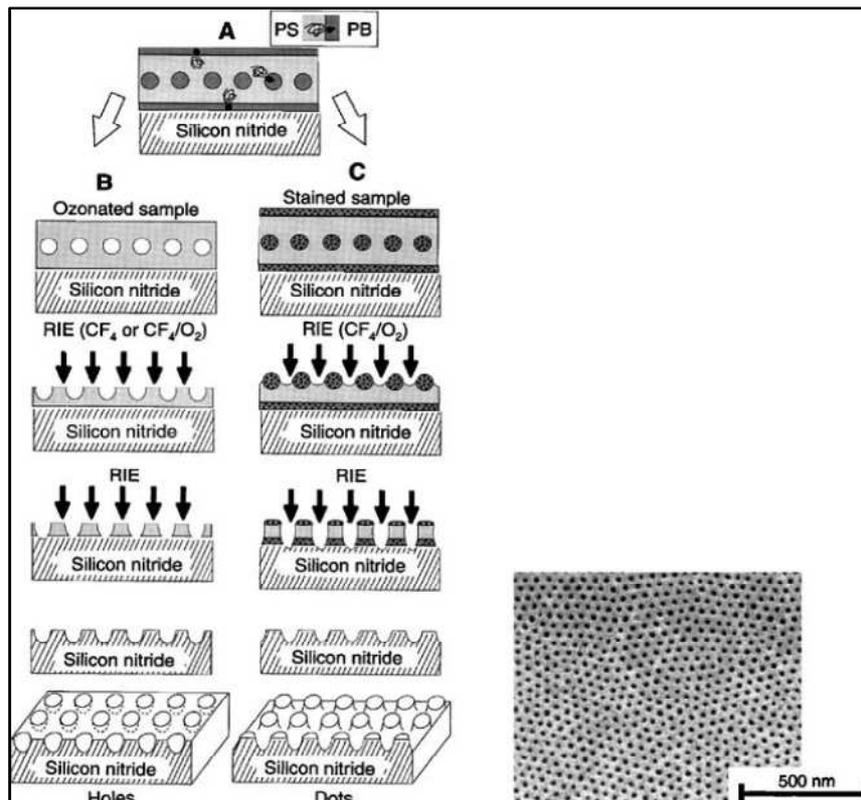


Figure I.7. Protocole de préparation de films minces nanoporeux pour des applications de nanolithographie (voie B) et cliché de MEB du film nanoporeux résultant (après élimination du PS)

Ensuite, Harisson et al. [58] ont démontré une structure poreuse à partir des mêmes types de films. Après ozonolyse, une couche de PS reste sur la surface des pores puis est dégradée par un faible flux d'ions réactifs donnant naissance à des pores cylindriques sur une surface peu rugueuse. Cependant, ces approches restent limitées par des problèmes de décollement du masque. Pour cela, Park et al. [59] ont développé une méthode utilisant 3 couches de polyimide, SIN et une couche de copolymères à blocs. Après ozonolyse du film de copolymère contenant des sphères de PI dans une matrice de PS, une dégradation par ions réactifs (CF_4) a été effectuée donnant une surface de SIN poreuse qui, à son tour, peut être traitée par dégradation par ions réactifs « RIE » donnant ainsi une surface de polyimide poreuse.

Cependant, un masque idéal doit contenir des canaux ouverts sur la surface et non pas enterrés. Ceci est réalisable avec des matériaux à morphologie cylindrique avec des cylindres orientés perpendiculairement à la surface du substrat. L'élimination du composant formant les cylindres génère les masques nanolithographiques.

En 2000, Thurn-Albrecht et al. [38] ont démontré ce concept grâce à un copolymère de PS-PMMA en réticulant le PS et dégradant simultanément le PMMA sous UV. En effet, le travail se résume en cinq étapes qui sont tout d'abord l'enrobage du substrat par un copolymère aléatoire, la déposition du copolymère à blocs, le recuit, l'exposition à l'UV et enfin, vient l'étape de lavage à l'acide acétique donnant ainsi les masques poreux de PS utilisés.

Ils ont décrit l'utilité de ces gabarits poreux pour la préparation de nanofils de cobalt à grande densité en exerçant un champ électrique pour aligner le copolymère à blocs de PS-PMMA suivi d'une exposition à l'UV. Les fils se développent ainsi d'une longueur de 500 nm dans la matrice de PS poreuse [60].

Kim et al. [61] se sont aussi intéressés aux gabarits poreux préparés à partir de PS-*b*-PMMA. L'exposition d'un film mince de ce copolymère à l'UV, sa déposition sur un substrat, son recuit fait générer des pores sur lesquels se développe une couche de SiO₂.

La dégradation par des ions réactifs CF₄ fait éliminer le polymère, il en résulte des tubes hexagonaux et compacts de SiO₂ de 6 nm de longueur et 20 nm de diamètre.

Guariani et al. [62] ont prouvé une meilleure orientation des films de PS-PMMA d'épaisseur allant de 33 à 42 nm, recuits à 160 °C pendant un jour et demi, et ils ont également démontré une meilleure robustesse de ces matériaux servant à leurs utilisations dans des domaines différents tels que le laser, les bio-puces et les nanoélectrodes.

II.3.2. Isolation de nanoparticules

D'autres applications de matériaux préparés par élimination sélective du composé minoritaire dans un copolymère à blocs ont été décrites. Par exemple, Misner et al. [63] ont utilisé un film nanoporeux de PS obtenu par élimination du PMMA d'un copolymère à blocs PS-*b*-PMMA pour isoler des nanoparticules de CdSe. En effet, ce film de PS contenant des pores de 17 nm de diamètres a été trempé dans une solution d'oxyde de tri-*n*-octylphosphine couvrant des nanoparticules de CdSe de 5 nm de diamètre. Par action capillaire, ces particules sont alors emprisonnées dans les pores tels que la moyenne du nombre de particules par pore est faible d'autant plus que leur concentration dans le milieu est faible.

II.3.3. Contrôle de polymorphisme

En 2004, Ha et al. [64] ont décrit l'utilisation des polycyclohexyléthylène (PCHE) nanoporeux générés à partir de PCH-*b*-PLA comme chambre de cristallisation nanoconfinée pour le développement sélectif des polymorphes cristallins afin de contrôler le polymorphisme à travers le contrôle des diamètres de pores, servant à des applications pharmaceutiques.

En effet, un précurseur pharmaceutique à 6 polymorphes connus est cristallisé en présence de pyridine dans les pores cylindriques de 30 nm de diamètre du PCHE. Par conséquent, on obtient une seule forme parmi les 6 avec une fraction amorphe. En chauffant le monolithe de PCHE à 120 °C, on obtient des prismes rouges dans les pores mais dans le cas de son absence, des aiguilles jaunes sont obtenues. Ainsi, le nano-confinement dans des pores générés à partir de copolymères à blocs ordonnés sert à contrôler le polymorphisme pour différentes applications (Figure I-8).

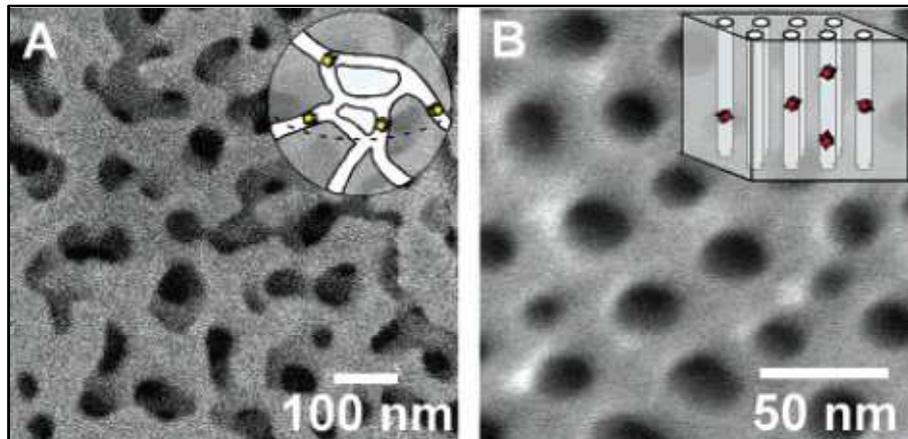


Figure I.8. (A) Cliché de MEB d'un cristal commercial poreux ayant un diamètre de pores ($d = 55$ nm) et (B) un monolithe de PCHE poreux ayant des pores cylindriques hexagonaux ($d = 30$ nm).

Kim et al. [61] se sont intéressés à la fabrication de matériaux nanostructurés en utilisant des films de PS nanoporeux de 20 nm de diamètre de pores générés à partir des copolymères PMMA-*b*-PS : ils ont essayé de reproduire le modèle du poly(diméthyl siloxane). Par simple revêtement du PDMS par le substrat de PS nanoporeux puis sa réticulation, on obtient une reproduction négative du motif nanoporeux en raison de

l'incapacité du PDMS de mouiller les pores. Pour cela, l'utilisation d'un co-solvant ou d'un champ électrique est indispensable pour générer une reproduction positive donnant du PDMS inséré dans les pores. Mais, aucune de ces méthodes ne donne une production parfaite ou un remplissage complet des pores.

John et al. [65] ont utilisé des monolithes de PS et PCHE comme gabarits pour générer respectivement des particules de Cds et des fils de polypyrroles nanoscopiques. Dans le cas du CdS, les monolithes de PS sont tout d'abord imprégnés dans l'acétate de cadmium (II) et par leur exposition à une source de soufre, les nanoparticules de CdS sont générées directement dans les pores. Par conséquent, leurs dimensions sont contrôlées par les dimensions des pores dans les monolithes. Le thiol benzène couvrant le CdS peut aussi être préparé à l'intérieur des matériaux poreux par la même procédure. Dans le cas du polypyrrole, les monolithes de PCHE sont remplis par une solution de FeCl_3 et après séchage, ils sont exposés aux vapeurs de pyrrole. Une polymérisation oxydative de ce dernier résulte donc au sein des gabarits nanoporeux et des nanofils de polypyrrole sont observés par élimination du PCHE tel que le diamètre des fils est contrôlé par les dimensions des pores dans les monolithes.

II.4. Génération de matériaux poreux fonctionnalisés

Après avoir conçu des matrices poreuses à partir de copolymères à blocs auto-organisés par dégradation sélective de l'un des deux blocs par plusieurs groupes de recherche, la fonctionnalisation de la surface des pores fait l'objet d'un intérêt croissant et de divers développements originaux [66-68]. Le groupe de Grande a généré des matrices mésoporeuses en polystyrène mais qui présentent une originalité résultant du fait d'introduire une fonction bien définie comme jonction entre les deux blocs dès l'étape de synthèse des copolymères précurseurs. Cette jonction fonctionnalisée ne doit pas être modifiée durant la dégradation de l'un des blocs de façon qu'elle soit récupérée par la suite à la surface des pores. Plusieurs types de fonctions ont été introduites à savoir la fonction acide carboxylique et la fonction amine [69,70].

Des copolymères diblocs PLA-*b*-PS ayant une jonction acide carboxylique (COOH) entre les deux blocs ont été synthétisés selon une stratégie combinant deux mécanismes de polymérisation distincts : la polymérisation par ouverture de cycles (ROP) du D,L-lactide et la

polymérisation par transfert d'atome (ATRP) du styrène soit en suivant une procédure de synthèse en une seule étape ou encore selon une procédure en deux étapes successives [71-73]. Une telle méthodologie nécessite l'utilisation d'un amorceur bifonctionnel asymétrique pour la création des deux blocs.

Il est à noter que ces copolymères diblocs ont été élaborés avec des fractions volumiques de PLA de 0,31 à 0,35 afin d'obtenir une morphologie de cylindres de PLA dans une matrice de PS. Pour ce faire, des indices de polymolécularité inférieurs à 1,3 sont également nécessaires. Une fois ces copolymères synthétisés, une orientation macroscopique des nanodomains de PLA sous contrainte mécanique, suivie de leur hydrolyse sélective, ont été par la suite réalisées. L'orientation des nanodomains de PLA dans les copolymères précurseurs PS-*b*-PLA ainsi que leur morphologie ont été mises en évidence par des analyses de SAXS tandis que les matériaux poreux résultants, après hydrolyse quantitative du bloc de PLA, ont été observés par microscopie électronique à balayage. La fonctionnalité introduite à la surface des pores a été mise en évidence par une réaction de post-fonctionnalisation [72, 73].

Majdoub et al. [74] ont également exploité la fonction acide sulfonique comme jonction entre les deux blocs, ce qui va être l'objet de cette thèse. Le chapitre II détaillera la stratégie de synthèse des copolymères à blocs ayant une telle jonction tandis que le chapitre IV abordera une étude comparative en termes d'applications en catalyse entre les matériaux poreux comportant la fonction acide carboxylique précédemment synthétisés au laboratoire et ceux comportant la fonction acide sulfonique préparés de cette thèse.

III Utilisation des réseaux (semi-)interpénétrés pour l'obtention de polymères (nano)poreux

Une approche alternative pour l'obtention de matériaux poreux fonctionnalisés a été également abordée dans cette thèse. Elle consiste à utiliser les réseaux (semi-) interpénétrés de polymères. Les concepts les plus importants ont été développés au cours du prochain paragraphe afin de mieux comprendre ces études.

III.1. Définitions

Les réseaux interpénétrés de polymères (RIPs) sont définis selon Sperling comme étant une combinaison de deux ou plusieurs réseaux de polymères synthétisés en juxtaposition, c'est-à-dire dont l'un au moins a été formé en présence de l'autre [75,76]. L'IUPAC définit un RIP comme « un polymère comprenant deux ou plusieurs réseaux qui sont partiellement enchevêtrés à l'échelle moléculaire mais qui ne sont pas liés de façon covalente l'un à l'autre et ne peuvent pas être séparés à moins que les liaisons chimiques soient détruites. Un mélange de deux ou plusieurs réseaux de polymères ne constitue pas forcément un RIP [75] ». Cette dernière phrase montre la différence entre le RIP et le mélange de polymères.

L'enchevêtrement de deux polymères réticulés au sein d'un RIP conduit à une miscibilité forcée en comparant avec les mélanges de polymères habituels, dans le sens où les matériaux résultants offrent une stabilité dimensionnelle. Le but de créer tels types d'associations est généralement de combiner les propriétés relatives à chacun dans un matériau homogène [77].

Les réseaux semi-interpénétrés de polymères (s-RIPs) diffèrent des RIPs par le fait qu'ils sont composés d'un polymère linéaire piégé dans un réseau d'autre polymère. Selon la définition de l'IUPAC, un s-RIP est « un polymère comprenant un ou plusieurs réseaux en plus d'un ou plusieurs polymères linéaires [75] ».

Les s-RIPs sont donc distingués des RIPs parce que le constituant linéaire peut être, en principe, séparé du réseau de polymère sans la destruction des liaisons chimiques. Il peut juste être extrait par un solvant adéquat [77].

III.2. Modes de synthèse

III.2.1 Synthèse des RIPs

Les RIPs peuvent être classés en deux groupes principaux selon leur méthode de préparation [78-80].

III.2.1.a Méthode séquencée

Les RIPs séquencés sont créés lorsque les réseaux constituants sont formés l'un après l'autre.

Dans cette méthode, un premier réseau de polymère est synthétisé puis gonflé par tous les précurseurs nécessaires pour la formation du second réseau en milieu confiné, à savoir le second monomère, l'agent réticulant correspondant et le catalyseur (Figure I-9-A).

Dans cette méthode, les deux réseaux sont généralement générés par la même voie de polymérisation.

Au cours de ce processus, le premier réseau détermine généralement la morphologie du matériau final.

III.2.1.b Méthode in situ

La méthode *in situ* est une stratégie alternative ; elle consiste à mélanger initialement les constituants des deux réseaux avant toute polymérisation ou réaction de réticulation (Figure I-9-B).

La synthèse des deux réseaux peut ne pas être amorcée en même temps ; les deux réseaux se forment alors l'un après l'autre d'où l'appellation « méthode *in situ* séquencée ». Pour ce faire, les deux voies de polymérisation doivent être indépendantes et ne pas interférer.

La synthèse des deux réseaux peut aussi être amorcée en même temps ; les deux réseaux se forment donc simultanément d'où l'appellation « méthode in situ simultanée ». Les polymérisations sont réalisées par deux voies de réactions différentes ayant des cinétiques de polymérisation rarement identiques et qui n'interfèrent pas.

Si toutefois les deux voies de polymérisations choisies interfèrent entre elles, un RIP greffé est obtenu.

III.2.2 Synthèse des s-RIPs

La formation d'un s-RIP est assurée par la formation d'un réseau de polymère en présence d'un autre polymère linéaire dans les mêmes conditions expérimentales que celle utilisées pour la synthèse du premier réseau simple.

Ce processus peut également être assuré par la méthode séquencée qui consiste à synthétiser le réseau d'un premier polymère dans un premier temps puis insérer le polymère linéaire à la fin par polymérisation d'un monomère seul en présence du réseau (Figure I-9-C).

Le même processus peut être aussi assuré par la méthode *in situ* qui consiste à mélanger initialement tous les constituants nécessaires pour la synthèse du réseau simple du premier polymère en présence du deuxième polymère sous sa forme linéaire (Figure I-9-D). Ce dernier sera enchevêtré dans le réseau formé et il en résultera donc un s-RIP.

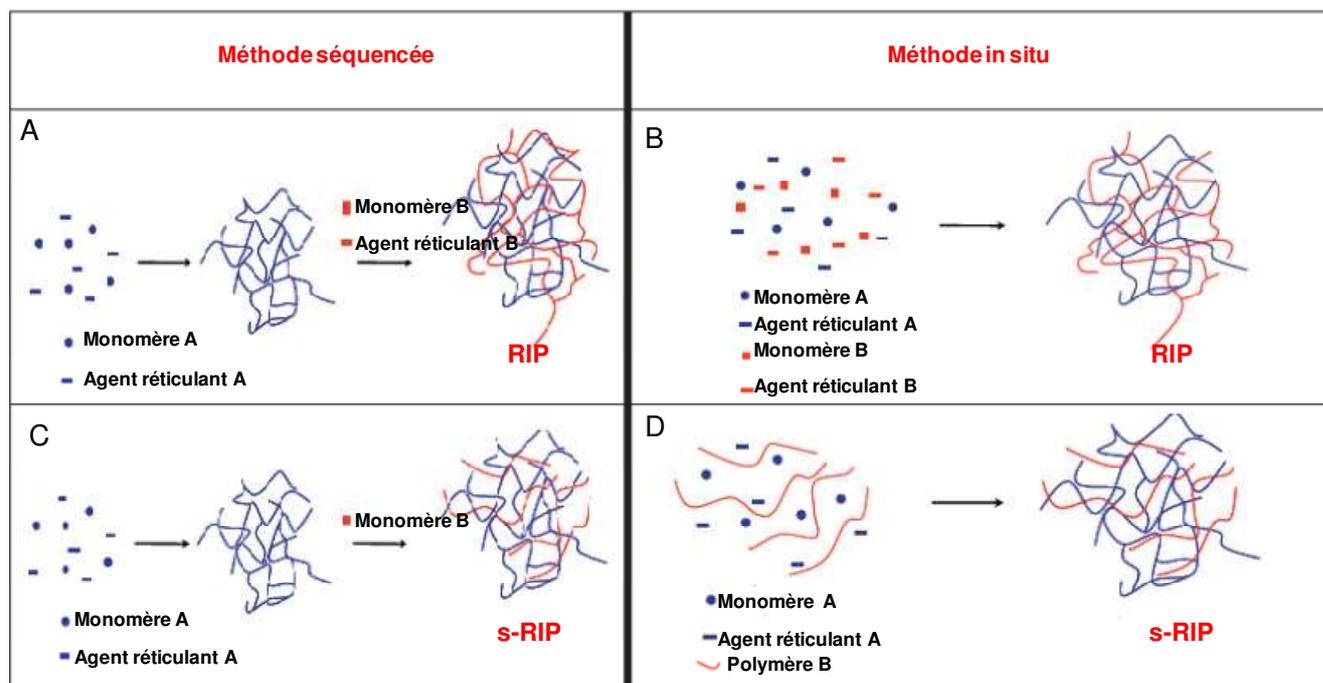


Figure I-9. Schéma des méthodes séquencées et in situ des RIPs et des s-RIPs.

III.3. Les (semi-)RIPs comme précurseurs de réseaux (méso)poreux

L'obtention de matériaux poreux à partir de (semi-)RIPs a été étudiée par peu de groupes. Ceci peut être assuré soit par l'extraction du polymère linéaire enfermé dans la matrice à l'aide d'un bon solvant dans le cas des s-RIPs, soit par dégradation sélective de l'un des partenaires dans le cas des RIPs possédant généralement une dégradabilité contrastée.

Au cours des processus de synthèse des réseaux, la morphologie des matériaux obtenus en terme de tailles des domaines peut être modulée en changeant la nature des partenaires, leurs proportions, et en jouant sur l'ordre et les cinétiques de formation des sous-réseaux [80].

En tenant compte de toutes ces considérations, des tailles de domaines nanoscopiques (1 à 10 nm) peuvent donc être obtenues vue la structure interpénétrés si particulière que possèdent tels matériaux.

III.3.1. Utilisation des RIPs

Widmaier et Sperling [81,82] ont obtenu des matériaux poreux à partir de RIPs séquencés à base de poly (acrylate de *n*-butyle) (PBA) et de poly(styrène) (PS) de différentes compositions. Un des sous-réseaux est réticulé par de l'anhydride d'acide acrylique (AAA) créant des nœuds de réticulation labiles, l'autre de manière permanente par du divinylbenzène (DVB). La dégradation du sous-réseau contenant la réticulation labile est réalisée par hydrolyse à la température ambiante dans une solution aqueuse à 10 % en NaOH. Lorsque le sous-réseau contenant la réticulation permanente est constitué de PS (dégradation du sous-réseau de PBA), la matrice montre après hydrolyse une structure poreuse avec des pores plus ou moins interconnectés, selon la composition initiale en PBA. En revanche, lorsque le sous-réseau contenant la réticulation permanente est constitué de PBA (dégradation du sous-réseau de PS), la matrice s'est révélée compacte sans aucun pore. Cela a été attribué à un effondrement de la structure résultante, compte tenu de la faible température de transition vitreuse du PBA (inférieure à la température d'hydrolyse).

Du Prez et Goethals [83] ont, quant à eux, rapporté l'obtention de matériaux poreux à partir de RIPs séquencés préparés par polymérisation d'un bismacromonomère de poly(1,3-dioxolane) α,ω -diacryloyle, suivie de la copolymérisation du (méth)acrylate de méthyle et du diacrylate de tétraéthylène glycol. Le sous-réseau de poly(1,3-dioxolane) a été dégradé par hydrolyse dans une solution acide de trifluorométhane sulfonique. Ainsi, le réseau de poly(méth)acrylate poreux possède une structure cellulaire avec des pores de l'ordre de 10 μm . En outre, la compatibilité des deux réseaux a été augmentée en copolymérisant le bismacromonomère avec du (méth)acrylate de méthyle. Cependant, le degré élevé d'interpénétration des deux sous-réseaux a conduit à la désintégration totale du RIP durant l'hydrolyse des segments de poly(1,3-dioxolane).

Le groupe de Pionteck [84-86] a rapporté la création de pores dans une matrice polymère par irradiation avec un faisceau d'électrons durant la synthèse de RIPs poly(méthacrylate de méthyle-*co*-méthacrylate de butyle)/polyéthylène. Dans cette étude, le réseau méthacrylique est formé en présence de polyéthylène. Ensuite, sous irradiation par un faisceau d'électrons, le polyéthylène réticule tandis que le réseau de polyméthacrylate se

décompose au moins partiellement. Après extraction, une matrice poreuse de polyéthylène est obtenue, pouvant être utilisée comme membrane pour la micro- et l'ultrafiltration. De plus, le groupe de Pionteck [85,86] a également préparé des matériaux poreux à partir de RIPs poly(méthacrylate de dodécyle-*co*-méthacrylate d'éthyle)/polyéthylène. Les pores générés après irradiation se sont avérés plus petits car les polyméthacrylates possédant des chaînes aliphatiques latérales longues se dégradent moins que leurs homologues possédant des chaînes latérales courtes.

III.3.2. Utilisation des *s*-RIPs

Kayaman-Apohan et Baysal [87] ont étudié des *s*-RIPs constitués d'un réseau de poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) et d'oligomères linéaires de poly[(D,L-lactide)-*co*-(ϵ -caprolactame)]. La présence de fonctions ester dans la chaîne principale du copolymère linéaire permet son hydrolyse sélective sous des conditions douces (pH = 7,4 – T = 37 °C) et conduit à la formation d'un réseau poreux de poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle).

Lu et Zhang [88] ont synthétisés des *s*-RIPs à base d'un réseau de polyuréthane et de polysaccharide linéaire de masse molaire 310 000 g.mol⁻¹. La composition massique en polysaccharide a été variée de 5 à 80 % en masse. Les chaînes de polysaccharide linéaires ont ensuite été extraites dans le diméthylformamide à 25 °C durant 30 h. Pour des compositions inférieures à 40 %, les valeurs expérimentales des taux d'extractibles sont légèrement inférieures aux valeurs attendues. Ce résultat prouve la présence d'enchevêtrements et d'interactions moléculaires qui empêchent une dissolution totale du polysaccharide en dehors de la matrice. Pour des compositions supérieures à 40 %, les taux d'extractibles sont supérieurs aux valeurs théoriques, ce qui indique qu'une faible quantité de polyuréthane non réticulé a été extraite. Cela a été expliqué par le fait qu'à composition élevée en polysaccharide, la formation du réseau de polyuréthane a été ralentie. Cependant, dans tous les cas, une architecture poreuse et homogène a été détectée par microscopie électronique à balayage après extraction. Pour 10 % en polysaccharide, la matrice poreuse de polyuréthane est constituée de pores dispersés non interconnectés de 30 à 300 nm. Lorsque la composition augmente, la taille et l'interconnexion des pores augmentent. Pour 40 % de polysaccharide, les pores mesurent 500 à 5 000 nm et sont fortement interconnectés.

Macintyre et Sherrington [89] ont synthétisé par polymérisation en suspension des billes poreuses de poly(divinylbenzène) en présence de toluène et d'oligomères, notamment de poly(propylène glycol) (PPO) et de poly(diméthylsiloxane) (PDMS), comme coprogènes. La distribution poreuse et la surface spécifique ont été déterminées par des mesures d'intrusion de mercure et d'adsorption d'azote. La matrice obtenue en présence de toluène seul possède des micro- et macropores allant jusqu'à 100 nm. Les pores les plus larges représentent 18 % et la surface spécifique est égale à $801 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Dans le cas du PDMS seul, la matrice possède 82 % de macropores de 100 à 1 500 nm ; la surface spécifique est alors de $84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Par conséquent, il n'est *a priori* pas possible de combiner surface spécifique élevée et pores grands. Il est intéressant de relever que lorsque la matrice est synthétisée en présence de 93 % de toluène et 7 % de PDMS, les mésopores sont présents en plus grande quantité et les pores les plus larges représentent 23 %. De plus, la surface spécifique est égale à $914 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Par conséquent, si l'addition d'oligomères ne permet pas de générer des pores plus petits, elle change la morphologie du matériau en augmentant l'interconnexion entre les petits pores par la création de canaux les reliant les uns aux autres, dus aux pores larges laissés par l'empreinte des oligomères. Pour 20 % de PDMS, les mésopores ont pratiquement disparu. La distribution poreuse est bimodale avec des micro- et macropores. Cependant, la surface spécifique est encore élevée avec une valeur de $670 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Pour 50 % de PDMS, la surface spécifique a chuté à $93 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, due à une forte présence de macropores et à la disparition des micropores. En outre, dans ce cas, si le PDMS est remplacé par du PPO de masse molaire $1\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, la surface spécifique est encore élevée ($778 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Cette étude est très intéressante car elle montre qu'en combinant un solvant porogène et un oligomère de faible masse molaire, il est possible d'obtenir des matériaux avec des pores grands ainsi qu'une surface spécifique élevée.

A partir de 2003, le groupe de Grande a rapporté la synthèse et la caractérisation de s-RIPs et de RIPs à base de (polyméthacrylate de méthyle) (PMMA) comme étant un polymère rigide ayant un squelette non hydrolysable et des groupements latéraux ester, et le PLA ou la poly(ϵ -caprolactone) (PCL) comme étant un polyester flexible et hydrolysable afin d'obtenir des précurseurs de matériaux poreux [90,91]. Des réseaux semi-interpénétrés de PCL/PMMA ou de PLA/PMMA dans lesquels des oligomères de PLA ou de PCL ont été insérés dans des réseaux de PMMA ainsi que des réseaux interpénétrés à base des mêmes polymères ont été préparés suivant la méthode *in situ* séquencée.

Cette méthode consiste à mélanger initialement et de façon homogène tous les constituants, puis à former les deux sous-réseaux selon deux processus de réticulation successifs et qui n'interfèrent pas. Typiquement, le sous réseau de polyester est tout d'abord généré à température ambiante par polycondensation entre des oligoesters α,ω -dihydroxy téléchéliques et le triisocyanate comme agent réticulant. Ensuite, le sous-réseau de PMMA est obtenu par chauffage à 65 °C par copolymérisation radicalaire du MMA et d'un diméthacrylate comme agent réticulant.

Dans le cas des s-RIPs, une simple extraction des oligoesters non réticulés à une température inférieure à la T_g du réseau de PMMA (40 °C) est nécessaire pour aboutir à un réseau poreux. Des structures hautement poreuses ont été donc obtenues ; elles présentent des tailles de pores allant d'une dizaine de nanomètres jusqu'à quelques micromètres [92].

Dans le cas des RIPs, l'obtention de réseaux poreux de PMMA a été assurée par une hydrolyse sélective du PLA ou de la PCL utilisant une solution tampon de méthylamine. Les structures poreuses ainsi obtenues présentent des tailles de pores beaucoup plus petites (10 à 100 nm), grâce à la bonne interpénétration des chaînes dans la configuration des RIPs précurseurs [93].

Ce groupe a également étudié l'influence de la nature des oligoesters, la nature de l'agent réticulant ainsi que la densité de réticulation sur la morphologie des réseaux poreux résiduels de PMMA [94]. En effet, des s-RIPs à base de PLA/PMMA ont été préparés en variant deux paramètres structuraux, qui sont notamment la densité de réticulation du réseau en jouant sur la composition initiale en MMA/diméthacrylate ainsi que la nature de l'agent réticulant en passant du diméthacrylate de bisphénol A au diméthacrylate de diuréthane.

L'influence de la densité de réticulation et de la nature de l'agent réticulant sur la taille de pores et la distribution des tailles de pores peut être expliquée en termes de miscibilité polymère-polymère à travers une évaluation des paramètres d'interactions de PLA/PMMA.

Dans des contributions plus récentes, ce groupe a élaboré une voie originale de génération de matériaux poreux fonctionnalisés à partir de (semi-)RIPs en introduisant un comonomère fonctionnalisé. En effet, des s-RIPs à base de PCL/poly(méthyle méthacrylate-co-acide méthacrylique) ont abouti à des réseaux nanoporeux fonctionnalisés avec le groupement COOH. De tels matériaux ont servi pour des applications en chromatographie d'échange d'ions comme supports échangeurs de cations.

De plus, ils ont élaboré des (semi-)RIPs à base de PLA et d'un polymère vinylique styrénique ou méthacrylique fonctionnalisé qui ont abouti à des structures poreuses fonctionnalisées avec des groupements pendants COOH, SO₃H ou pyridyle.

Conclusion

Cette étude bibliographique montre l'existence d'une grande variété de méthodes qui aboutissent à des matériaux polymères poreux. Nous ne nous sommes intéressés qu'à celles qui se fondent sur l'utilisation d'un gabarit porogène et qui mènent à des tailles de domaines contrôlées.

L'obtention de matériaux polymères mésoporeux fonctionnalisés est l'objectif principal de cette thèse. Afin de l'atteindre, on a suivi tout d'abord la stratégie des copolymères à blocs semi-dégradables en s'appuyant sur des copolymères à blocs (PLA-*b*-PS) originaux qui présentent une jonction fonctionnalisée par un groupement acide sulfonique. Ces copolymères ont aboutit à des membranes styréniques mésoporeuses par hydrolyse sélective du bloc de PLA. L'étude détaillée de cette stratégie présentée dans le chapitre II montre que même si ce type de matériaux est bien défini, il présente néanmoins quelques inconvénients ; à savoir un coût de production élevé et une stabilité mécanique faible.

Il convient donc de souligner qu'une étude alternative a été abordée dans le chapitre III et qui repose sur les réseaux (semi-)interpénétrés de polymères conçus avec les mêmes polymères précédemment utilisés : le PLA comme partenaire hydrolysable et le PS comme matrice rigide, tout en insistant sur le fait que ces structures sont dotées également de la fonction acide sulfonique. Ces matériaux ont l'avantage d'avoir une bonne interpénétration de manière à conduire à la formation de matrices mésoporeuses après dégradation sélective.

Les propriétés thermiques des réseaux précurseurs ainsi que leurs morphologies soient étudiées en termes de co-continuité et de séparation de phases et ont été également comparées à des réseaux simples de références.

Les matériaux poreux obtenus à travers les deux approches, celles des copolymères à blocs et celle des réseaux (semi-)interpénétrés, ont été comparés entre eux en termes d'applications comme catalyseurs de réactions de chimie organique. En effet, des cinétiques utilisant les matériaux issus des deux approches ont été étudiées dans le dernier chapitre.

- (1) Balaji, R.; Boileau, S.; Guérin, P.; Grande, D. *Polym . News* **2004**, 29, 205.
- (2) Lee, B.; Oh, W.; Yoon, J.; Hwang, Y.; Kim, J.; Landes, B.G.; Quintana, J.P.; Ree, M. *Macromolecules* **2005**, 38, 8991.
- (3) Yim, J.H.; Seon, J.B.; Jeong, H.D.; Pu, Y.S.; Baklanov, M.R.; Gidley, D.W. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 277.
- (4) Kim, J.S.; Kim, H.C.; Lee, B.; Ree, M. *Polymer* **2005**, 46, 7394.
- (5) Yim, J.H., Lyu, Y.Y.; Jeong, H.D.; Song, S.A.; Hwang, I.S.; Hyeon-Lee, J.; Mah, S.K.; Chang, S.; Park, J.G.; Hu, Y.F.; Sun, J.N.; Gidley, D.W. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 382.
- (6) Alexander, C.; Andersson, H.S.; Andersson, L.I.; Ansell, R.J.; Kirsch, N.; Nichollas, I.A.; O'Mahony, J.; Whitcombe, J.; *J. Mol. Recogn.* **2006**, 19, 106.
- (7) Sellergren, B. *J. Chromatogr. A* **2001**, 906, 227.
- (8) Mosbach, K.; Haupt, K.; *J. Mol. Recogn.* **1998**, 11, 62.
- (9) Wulff, G.; *Pure. Appl. Chem.* **1982**, 54, 2093.
- (10) Wulff, G.; Biffis, A.; *Tech. Inst. Analyt. Chem.* **2001**, 23, 71.
- (11) Yoshizawa, M.; Klosterman, J. K.; Fujita, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3418.
- (12) Mal, P.; Breiner, B.; Rissanen, K.; Nitschke, J. R. *Science* **2009**, 324, 1697.
- (13) Ma, S.; Sun, D.; Simmons, J. M.; Collier, C. D.; Yuan, D.; Zhou, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1012.
- (14) Kepert, C. J. *Chem. Commun.* **2006**, 695.
- (15) Houbenov, N.; Haataja, J.S.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Ruokolainen, J.; Faul, C.F.J.; Ikkala, O. *Angew. Chem. Int.* **2011**, 50, 2516.
- (16) Ruotsalainen, B.T.; Turku, J.; Heikkila, P.; Ruokolainen, J.; Nykanen, A.; Laitinen, T.; Torkelli, M.; Serimaa, R.; Brinke, G.T.; Harlin, A.; Ikkala, O. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1048.
- (17) Salerno, A.; Oliviero, M.; Di Maio, E.; Iannace, S.; Netti, P. A., *J. Mater. Sci: Mater. Med.* **2009**, 20, 2043.
- (18) Cai, Q.; Yang, J. *Biomaterials* **2002**, 23, 4483.
- (19) Koyama, N.; Doi, Y. *Macromolecules* **1996**, 29, 5843.
- (20) Wang, Y. Ch.; Lin, M. Ck.; Wang, D. M.; Hsieh, Hs. J. *Biomaterials* **2003**, 24, 1047.
- (21) Sarazin, P.; Roy, X.; Favis, B. D. *Biomaterials*, **2004**, 25, 5965.
- (22) Yuan, Zh.; Favis, B. D. *Biomaterials* **2004**, 25, 2161.
- (23) Eigner, M.; Voit, B.; Estel, K.; Bartha, J. W. *e-Polymer* **2002**, 028.
- (24) Zorin, I. M.; Zorina, N. A.; Bilibin, A. Yu. *Polymer Science* **2010**, 52, 150.

- (25) Fainleib, A.; Grigoryeva, O.; Garda, M.R.; Saiter, J.M.; Lauprêtre, F.; Lorthioir, C.; Grande, D. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 3929.
- (26) Grande, D.; Grigoryeva, O.; Fainleib, A.; Guskova, K.; Lorthioir, C. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 3588.
- (27) Grigoryeva, O.; Guskova, K.; Fainleib, A.; Grande, D. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 1736.
- (28) Olson, D. A.; Chen, L.; Hillmeyer, M. A. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 869.
- (29) Hillmeyer, M. A. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *190*, 137.
- (30) Lee, J. S.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1988**, *21*, 274.
- (31) Smith, D. R.; Meier, D. J. *Polymer* **1992**, *33*, 3777.
- (32) Mansky, P.; Harrison, Ch.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Yao, N.; *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 2586.
- (33) Mansky, P.; Chaikin P. M, Thomas, E. L. *J. Mater. Sci.* **1995**, *30*, 1987.
- (34) Hashimoto, T.; Tsutsumi, K.; Funaki, Y. *Langmuir* **1997**, *13*, 6869.
- (35) Hedrick, J. L.; Labadie, J.; Russel, T.; Hofer, D.; Wakharker, V. *Polymer* **1993**, *34*, 4717.
- (36) Liu, G.; Ding, J.; Guo, A.; Herfort, M.; Bazzett-Jones, D. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1851.
- (37) Lynd, N. A.; Meuler, A. J.; Hillmyer, M. A. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 875.
- (38) Thurn-Albrecht, T.; Steiner, R.; DeRouchey, J.; Stafford, C. M.; Huang, E.; Bal, M.; Tuominen, M.; Hawker, C. J.; Russell, T. P. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 787.
- (39) Goldbach, J. T.; Russell, T. P.; Penelle, J. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2002**, *43*(2), 470.
- (40) Zalusky, A. S.; Olayo-Valles, R.; Taylor, C. J.; Hillmyer, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1519.
- (41) Zalusky, A. S.; Olayo, R.; Wolf, J. H.; Hillmyer, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12761.
- (42) Arai, K. ; Kotaka, T.; Kitano, Y.; Yoshimura, K. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1670.
- (43) Auschra, C.; Stadler, R. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2171.
- (44) Lu, Z.; Liu, G.; Duncan, S. *Macromolecules* **2004**, *37*, 174.
- (45) Hedrick, J. L.; Labadie, J.; Volksen, W.; Hilborn, J. G. *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *147*, 61.
- (46) Hashimoto, T.; Tanaka, H.; Hasegawa, H. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1864.
- (47) Bendejacq, D.; Ponsinet, V.; Joanicot, M.; Loo, Y. L. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6645.
- (48) Lynd, N. A.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2008**, *33*, 875.

- (49) Lynd, N. A.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8803.
- (50) Lynd, N. A.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8050.
- (51) Forster, S.; Timmann, A.; Konrad, M.; Schelback, C.; Meyer, A.; Funari, S.S.; Mulvaney, P.; Knott, R. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1347.
- (52) Matsen, M. W. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 148304.
- (53) Cooke, D. M.; Shi, A. C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6661.
- (54) Sides, S. W.; Frederickson, G. H. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 4974.
- (55) Ruzette, A. V.; Tencé-Girault, S.; Leibler, L.; Chauvin, F.; Bertin, D.; Guerret, O.; Gérard, P. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5804.
- (56) Chen, L.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4237.
- (57) Park, M.; Harrison, Ch.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. *Science* **1997**, *276*, 1401.
- (58) Harrison, Ch.; Park, M.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1988**, *16*, 544.
- (59) Park M, Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 257.
- (60) Thurn-Albrecht, T.; Schotter, J.; Kastle, G. A.; Emley, N.; Shibauchi, T.; Krusin-Elbaum, L.; Guarini, K.; Black, C. T.; Tuominen, M. T.; Russel, T. P. *Science* **2000**, *290*, 2126.
- (61) Kim, D. H.; Lin, Z.; Kim, H. C.; Jeong, U.; Russel, T. P. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 811.
- (62) Guariani, K. W.; Black, C. T.; Zhang, Y.; Kim, H.; Sikorski, E. M.; Babich, I. V. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2002**, *20*, 2788.
- (63) Misner M, J.; Skaff, H.; Emrick, T.; Russel, T. P. *Adv. Mater* **2003**, *15*, 221.
- (64) Ha, J. M.; Wolf, J. H.; Hillmyer, M. A.; Ward, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3382.
- (65) Johnson, B. J. S.; Wolf, J. H.; Zalusky, A.S.; Hillmyer, M. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2909.
- (66) Rzayev, J.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3.
- (67) Rzayev, J.; Hillmyer, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13373.
- (68) Bailey, T. S.; Rzayev, J.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules*, **2006**, *39*, 8772.
- (69) Gorzolnik, B.; Penelle, J.; Grande, D. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2007**, *97*, 223.
- (70) Grande, D.; Gorzolnik, B.; Antoun, T. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2009**, *101*, 1108.
- (71) Antoun, T.; Gorzolnik, B.; Davidson, P.; Beurroies, I.; Denoyel, R. Grande, D. *J.N.P.N* **2009**, *5*, 44.

- (72) Gorzolnik, B.; Davidson, P.; Beurroies, I.; Denoyel, R.; Grande, D. *Macromol. Symp.* **2010**, 287, 127.
- (73) Grande, D.; Penelle, J.; Davidson, P.; Beurroies, I.; Denoyel, R. *Microporous. Mesoporous. Mater.* **2011**, 140, 34.
- (74) Majdoub, R.; Benzina, M.; Grande, D. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2011**, 105, 1065.
- (75) Jenkins, A. D.; Kratochvil, P.; Stepto, R. F. T.; Suter, U. W. *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 2287.
- (76) Sperling, L. H.; Klemmner, D.; Utracki, L. A. *Advances in Chemistry Series* **1994**, 239, 3.
- (77) Chikh, L.; Delhorbe, V.; Fichet, O. *J. Membr. Sci.* **2011**, 368, 1.
- (78) Sperling, L. H. *Interpenetrating Polymer Networks and related Materials*; Plenum Press: New York, **1981**.
- (79) Sperling, L. H. *Comprehensive Polymer Science*; Pergamon Press: New York, **1988**; 6, 423.
- (80) Sperling, L. H.; Mishra, V. *Polym. Adv. Technol.* **1996**, 7, 197.
- (81) Widmaier, J. M.; Sperling, L. H. *Macromolecules* **1982**, 15, 625.
- (82) Widmaier, J. M.; Sperling, L. H. *Br. Polym. J.* **1984**, 16, 46.
- (83) Du Prez, F.; Goethals, E. J. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 903.
- (84) Hu, J. J.; Pompe, G.; Schulze, U.; Pionteck, J. *Polym. Adv. Tech.* **1998**, 9, 746.
- (85) Pionteck, J.; Hu, J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 89, 1976.
- (86) Hu, J.; Schulze, U.; Pionteck, J. *Polymer* **1999**, 40, 5279.
- (87) Kayaman-Apohan, N.; Baysal, B. M. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 1182.
- (88) Lu, Y.; Zhang, L. *Polymer* **2002**, 43, 3979.
- (89) Macintyre, F. S.; Sherrington, D. C. *Macromolecules* **2004**, 37, 7628.
- (90) Grande, D.; Pastol, J. L.; Guérin, P.; Boileau, S. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem)* **2003**, 44, 44.
- (91) Grande, D.; Lacoudre, N.; Guérin, P.; Boileau, S. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem)* **2003**, 44, 148.
- (92) Rohman, G.; Grande, D.; Lauprêtre, F.; Boileau, S.; Boileau, S. *Macromolecules* **2005**, 38, 7274.
- (93) Rohman, G.; Lauprêtre, F.; Boileau, S.; Guérin, P.; Grande, D. *Polymer* **2007**, 48, 7017.
- (94) Rohman, G.; Grande, D. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2007**, 97, 125.

Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons une méthodologie originale pour l'obtention de matériaux poreux fonctionnalisés à partir de précurseurs nanostructurés à savoir, des copolymères diblocs PLA-*b*-PS. Cette méthodologie repose sur une première étape de synthèse de copolymères diblocs portant une fonction acide sulfonique $-\text{SO}_3(\text{H})$ à la jonction entre les deux blocs. L'un des blocs est constitué d'un polyester aliphatique, le polylactide (PLA), et l'autre bloc doit être formé d'un polymère présentant de bonnes propriétés mécaniques et chimiques, le polystyrène (PS), afin de servir comme matrice stable et rigide. Cette étape de synthèse est suivie par une seconde étape qui consiste à aligner les nanodomains cylindriques de PLA dans la matrice de PS. Une telle morphologie est gouvernée par une composition initiale bien définie en PLA et en PS durant l'étape de synthèse, l'incompatibilité des segments chimiques distincts conduisent à leur auto-organisation.

En tirant profit de la dégradabilité hydrolytique connue des polyesters aliphatiques, il est possible de générer des matériaux nanoporeux orientés et fonctionnalisés, car le bloc de PLA joue le rôle d'agent porogène sous certaines conditions d'hydrolyse. Plusieurs groupes ont démontré que l'élimination du composant minoritaire à partir des copolymères à blocs auto-organisés adoptant une structure cylindrique hexagonale donne naissance à des nanopores ordonnés dans la matrice finale [1-11] comme le montre la Figure II-1.

Les matériaux poreux résultants ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques complémentaires, telles que la chromatographie d'exclusion stérique (SEC), la microscopie électronique à balayage (MEB), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffusion des rayons X aux petits angles (2-D SAXS) et la technique de l'absorption-désorption d'azote (BET).

Par rapport aux travaux antérieurs du groupe d'Hillmyer [12-14], l'originalité de notre approche réside dans l'introduction d'une fonctionnalité bien définie à la jonction entre les deux blocs lors de la synthèse des copolymères diblocs précurseurs *via* l'utilisation d'un amorceur bifonctionnel asymétrique.

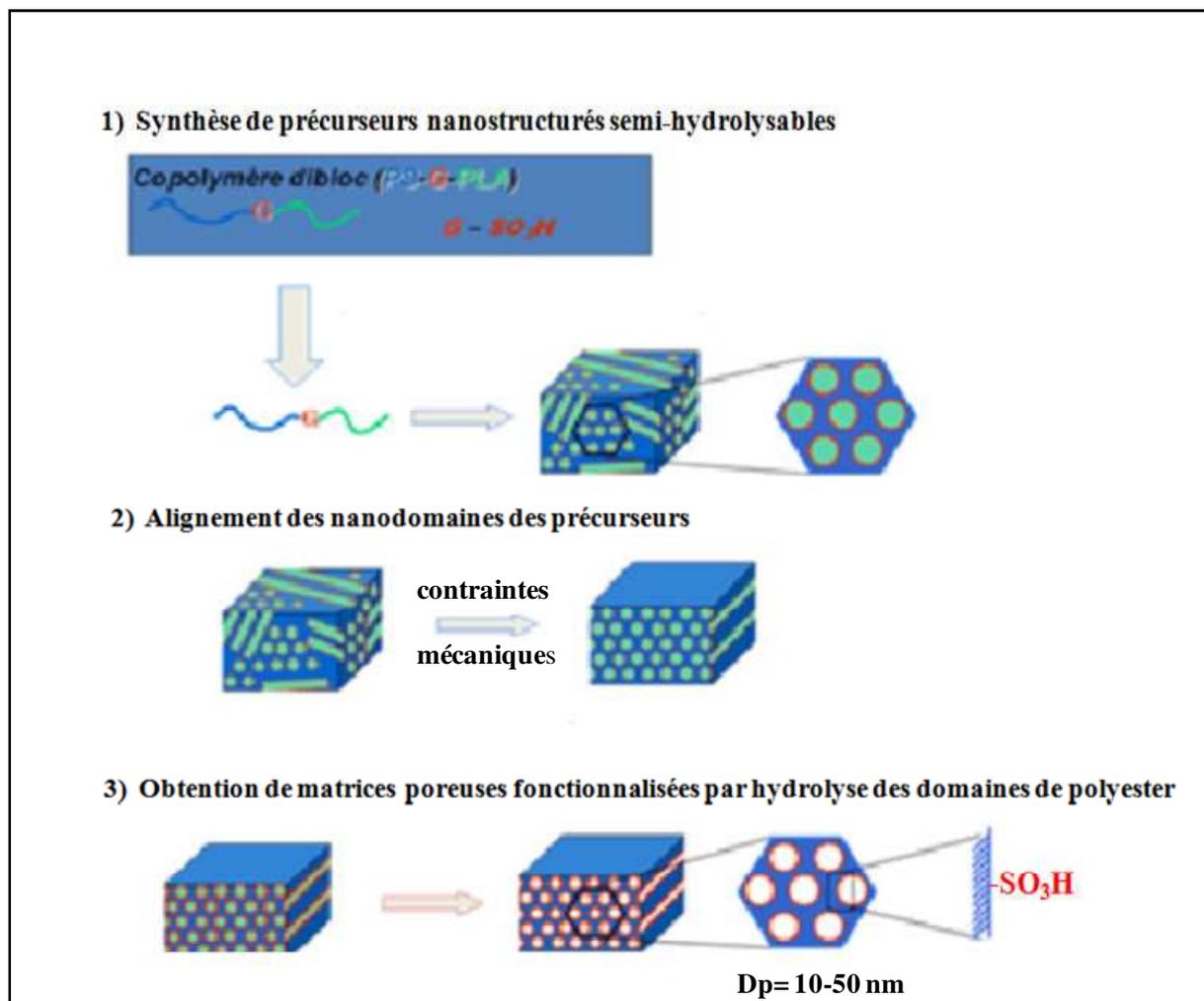


Figure II-1. Méthodologie d'obtention des matériaux poreux.

I Les copolymères à blocs Polylactide-*b*-Polystyrène (PLA-*b*-PS)

I.1. Synthèse des copolymères à blocs PLA-*b*-PS

Pour la synthèse de copolymères diblocs semi-hydrolysables à base de polystyrène PS et de polylactide PLA possédant une fonction SO₃(H) à la jonction entre les deux blocs, nous avons adopté une stratégie en trois étapes.

Cette stratégie repose tout d'abord sur la préparation d'un composé bifonctionnel porteur d'une fonction terminale chlorurosulfonyle et d'un brome tertiaire, suivie d'une

réaction de couplage du segment de ω -hydroxyle PLA préalablement préparé, puis d'une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) du styrène déclenchée par le macroamorceur bromé de PLA résultant.

Pour la deuxième étape, il est préférable de commencer par la synthèse d'un macroamorceur de PLA plutôt que de PS pour éviter un amorçage potentiel de l'ATRP du styrène par la fonction chlorosulfonyle. En outre, il est plus facile de coupler un bloc de PLA de masse molaire moyenne à une petite molécule fonctionnalisée que de le coupler à un bloc de PS fonctionnalisé de masse molaire relativement élevée. Ces étapes de synthèse sont présentées dans la Figure II-2 ci-dessous.

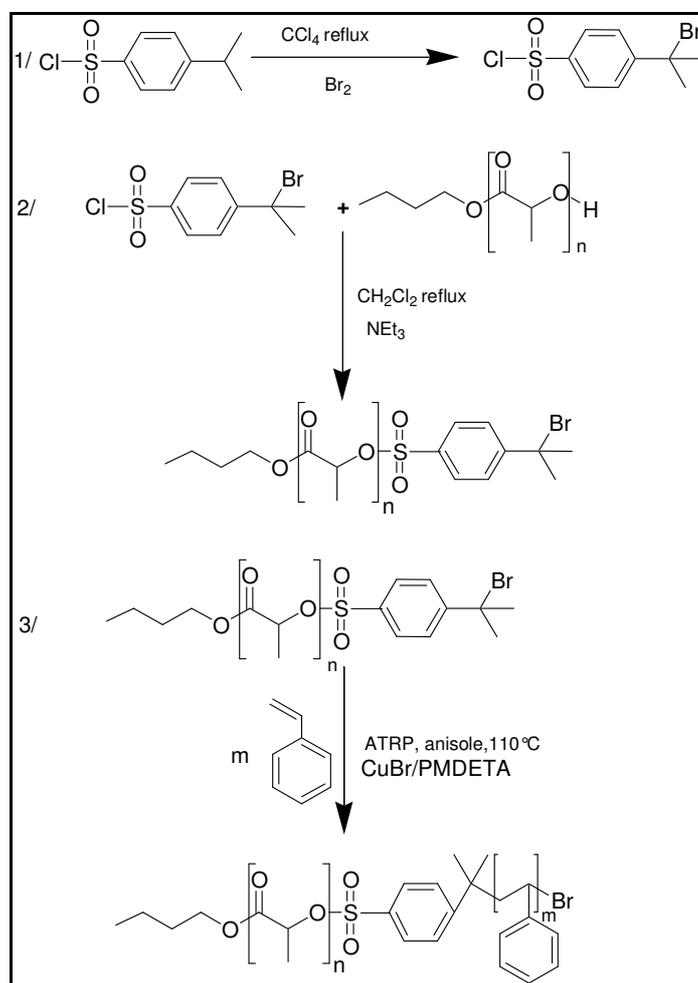


Figure II-2. Stratégie de synthèse pour la génération des copolymères diblocs PLA-*b*-PS fonctionnalisés par le groupement $-\text{SO}_3(\text{H})$ à la jonction entre les deux blocs.

I.1.1. L'amorceur bifonctionnel asymétrique

Comme déjà décrit précédemment, la première étape de synthèse des copolymères diblocs PLA-*b*-PS consiste en l'élaboration d'un amorceur comportant à la fois la fonction chlorosulfonyle et un brome tertiaire terminal. Ce composé est le résultat de la bromation du chlorure du 1-chlorosulfonyl isopropylbenzène [15] (Equation 1 Figure II-2).

La réaction a été menée dans des conditions particulières : le dibrome est ajouté goutte à goutte pour éviter la formation de produits secondaires (produits perbromés).

L'amorceur a été analysé par RMN ^1H et RMN ^{13}C . Le spectre de RMN ^1H (Figure II-3) montre la présence d'un singulet à 2,23 ppm relatif aux protons des deux groupements méthyliques et de deux doublets entre 7 et 8 ppm relatifs aux protons du noyau aromatique.

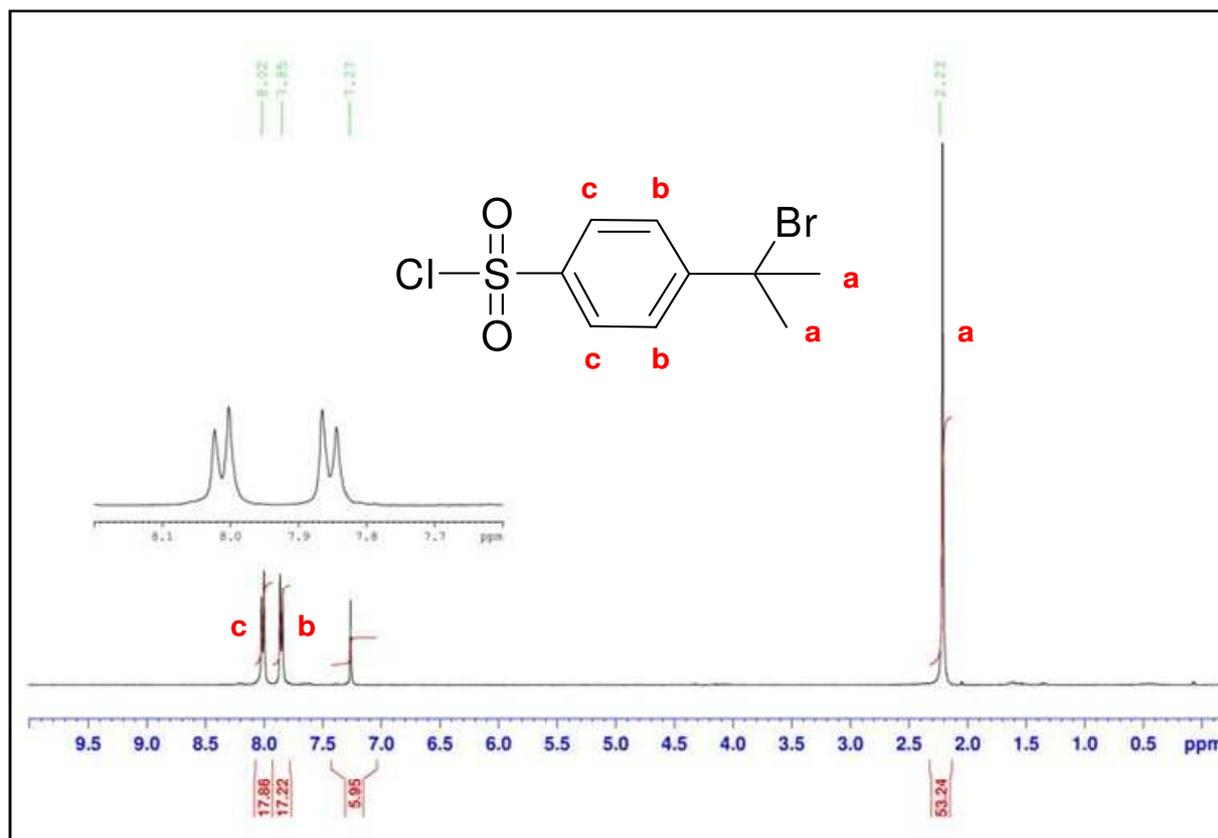


Figure II-3. Spectre de RMN ^1H dans CDCl_3 de l'amorceur bifonctionnel asymétrique.

Le spectre de RMN ^{13}C , donné en Figure II-4, montre la présence des raies relatives aux carbones aromatiques vers 120 à 150 ppm, une bande du carbone porteur du Br tertiaire vers 60 ppm et une bande vers 143 ppm relative au carbone porteur de la fonction SO_2Cl .

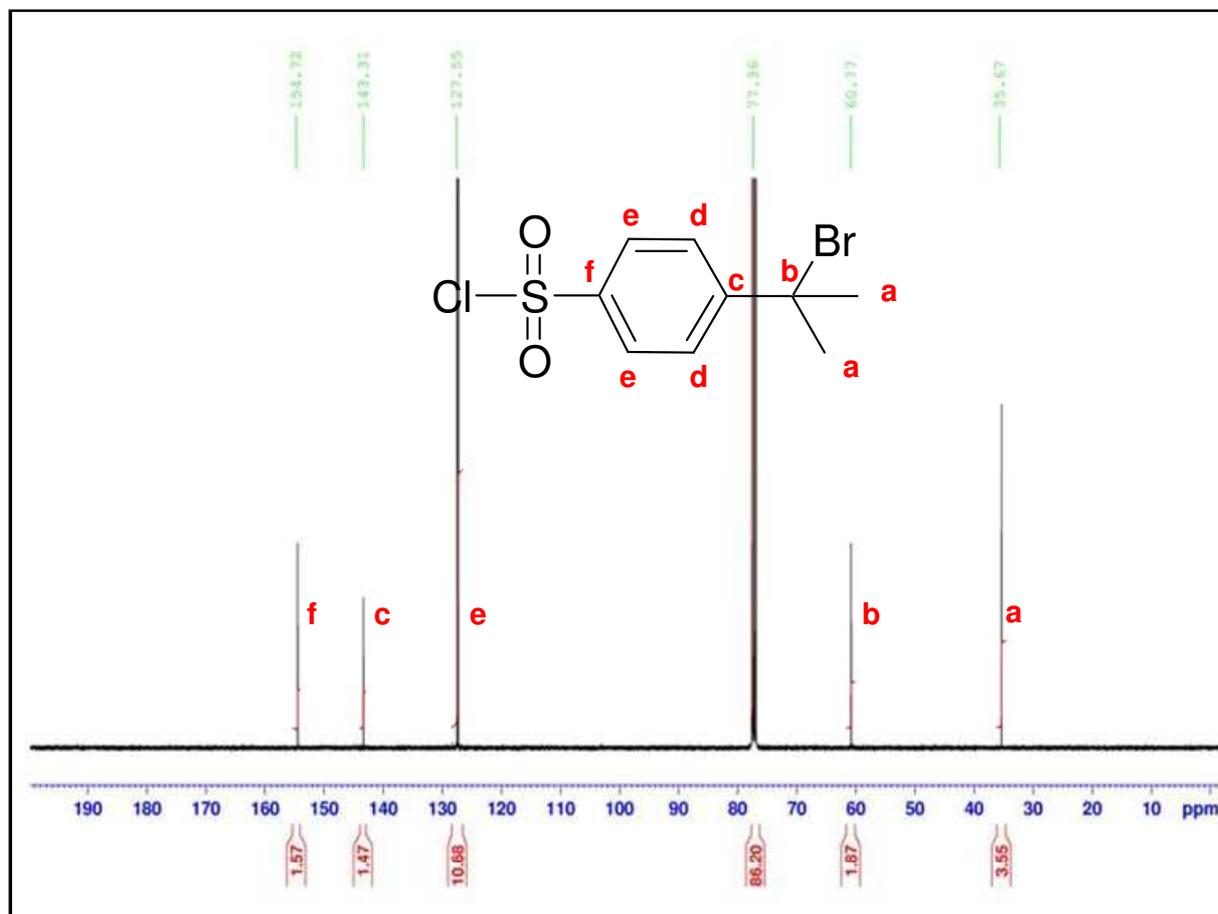


Figure II-4. Spectre de RMN ^{13}C dans CDCl_3 de l'amorceur bifonctionnel asymétrique.

Le produit a été également caractérisé par spectroscopie infrarouge. Le spectre correspondant est donné en Annexe II.1-1. Il montre la présence de la bande de vibration de valence de la liaison C-Br à 577 cm^{-1} . Nous notons également l'existence de la bande de vibration de valence du groupement sulfonyle à 1370 cm^{-1} et 1174 cm^{-1} .

L'analyse élémentaire du même amorceur a montré un pourcentage de 36,09% en C ; 3,01% en H ; 11,96% en Cl ; 10,32% en S ; 10,48% en O et 28,14% en Br. Ces résultats sont en excellent accord avec les valeurs théoriques calculées pour les pourcentages massiques des éléments de ce composé qui sont de 36,3% en C ; 3,4% en H ; 11,9% en Cl ; 10,7% en S ; 10,8% en O et 26,9% en Br.

1.1.2. Les oligomères de Poly (D,L-lactide) (PLA)

Comme déjà décrit dans l'introduction, l'un des partenaires participant à la synthèse des copolymères à blocs est un polyester aliphatique hydrolysable. Des oligomères de poly(D,L-lactide) de différentes masses molaires ont alors été synthétisés au laboratoire.

1.1.2.a. Synthèse des oligomères de PLA

Le polylactide (PLA) est un polymère biodégradable qui peut être produit à partir de ressources renouvelables comme le maïs et la canne à sucre et il a trouvé de nombreuses applications dans le domaine biomédical et pharmaceutique [16-17].

En raison de la nature chirale de l'acide lactique, le lactide existe sous 3 formes stéréoisomères distinctes, qui sont le L-lactide, le D-lactide, et le D,L-lactide, comme illustré sur la Figure II-5.

Les L- et D-lactides conduisent à des polymères isotactiques semi-cristallins, tandis que le D,L-lactide donne un polymère atactique amorphe.

Dans notre cas, nous avons utilisé le D,L-lactide.

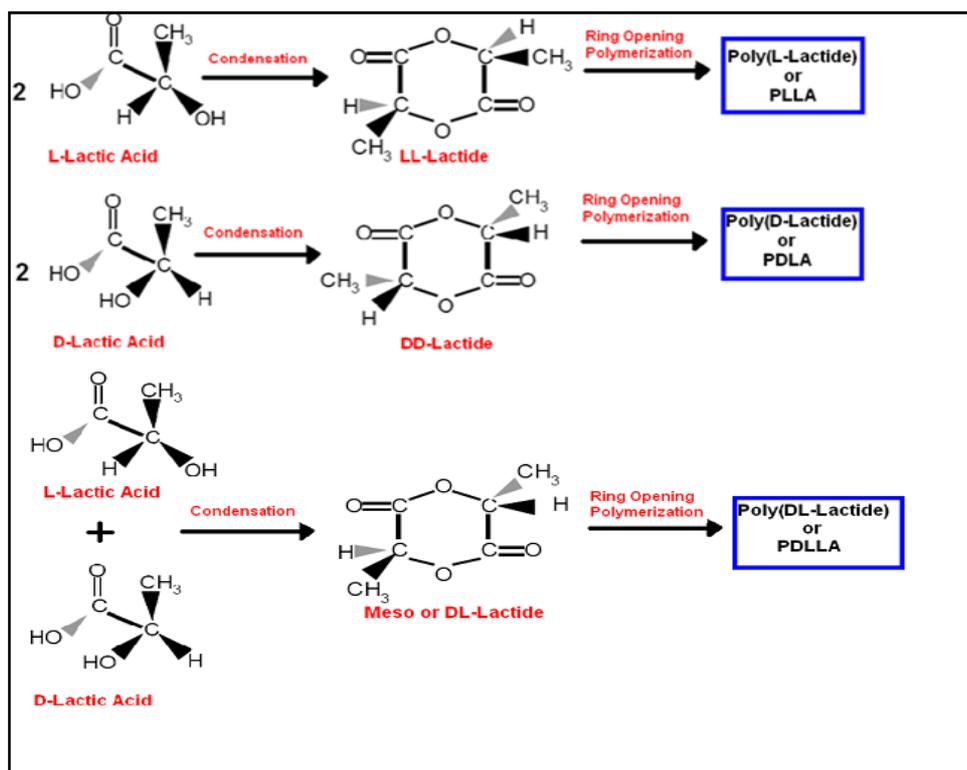


Figure II-5. Stéréoisomères du lactide et polymères correspondants.

Les oligomères de PLA ω -hydroxy-fonctionnalisés ont été obtenus, selon une méthode décrite dans la littérature [18,19], par polymérisation par ouverture de cycles (ROP) du D,L-lactide en solution dans le xylène en présence du butanol et d'un catalyseur, l'octanoate d'étain ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), en milieu anhydre. Le butanol joue le rôle d'amorceur et sa concentration permet de contrôler les masses molaires des oligomères formés. L'amorçage par un alcool permet d'avoir des oligomères ayant un groupement terminal hydroxyle. La Figure II-6 illustre la réaction bilan de formation du PLA.

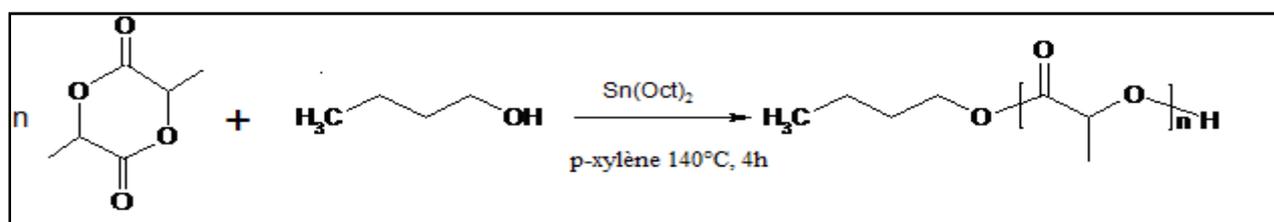


Figure II-6. Synthèse des oligomères de PLA ω -hydroxy-fonctionnalisés.

La polymérisation doit être réalisée en milieu anhydre pour éviter la présence de toute trace d'eau susceptible d'amorcer une polymérisation parasite.

La masse molaire moyenne en nombre des oligomères est contrôlée par le rapport molaire initial $[\text{lactide}]_0/[\text{butanol}]_0$ selon l'équation suivante :

$$M_n = (M_0 \cdot DP_n \cdot p + M_{\text{ext}}) \quad \text{où} \quad DP_n = 2 [\text{lactide}]_0/[\text{butanol}]_0$$

avec M_0 la masse molaire d'une unité monomère ($72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), M_{ext} la masse molaire des extrémités ($74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), p la conversion en monomère et DP_n le degré de polymérisation du polymère.

Le mécanisme de polymérisation de ces systèmes a été largement discuté par Kricheldorf et al [20]. Ils ont décrit la polymérisation par ouverture de cycles du L-lactide en présence d'alcool et d'octanoate d'étain. Le « mécanisme d'insertion du second ordre » proposé est schématisé par la Figure II-7. La première étape consiste en la coordination du catalyseur avec les fonctions alcool, puis s'ensuit la formation d'un complexe à 4 centres avec le lactide. L'insertion du monomère dans la liaison Sn-O entre l'amorceur et l'alcool provoque la rupture de la liaison O-acyle du lactide [21].

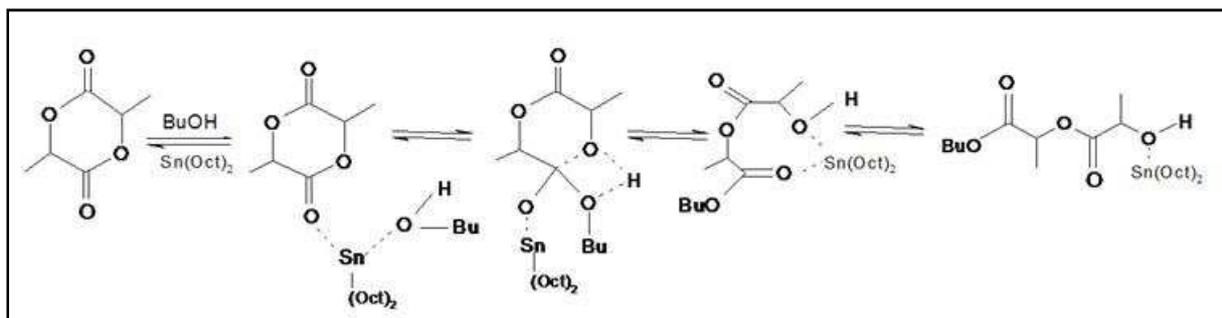


Figure II-7. Mécanisme de coordination-insertion pour la polymérisation du lactide amorcée par BuOH/SnOct₂.

1.1.2.b. Caractérisation des oligomères de PLA

Les oligomères de PLA ω -hydroxy-fonctionnalisés ont été caractérisés à l'aide de différents techniques physico-chimiques. Les masses molaires moyennes en nombre M_n des oligomères de PLA ont été évaluées par RMN ¹H et SEC : elles sont en bon accord avec les valeurs théoriques. De plus, les indices de polymolécularité I_p ont été également déterminés par SEC.

Les caractéristiques moléculaires des principaux oligomères utilisés sont consignées dans le Tableau II-1 ci-dessous.

Tableau II-1. Caractéristiques moléculaires des oligomères de PLA.

PLA _n ^a	Rendement ^b (%)	M _n théorique ^c (g.mol ⁻¹)	M _n RMN ¹ H ^d (g.mol ⁻¹)	M _n SEC ^e (g.mol ⁻¹)	I _p ^e (SEC)
PLA ₄₆	80	3030	3380	4600	1,23
PLA ₉₆	94	6840	6980	8800	1,40
PLA ₁₅₄ ^f	74	8060	11180	10000	1,40
PLA ₁₉₂	80	11600	13900	31600	1,76

^a n: degré de polymérisation moyen en nombre du PLA calculé à partir du spectre de RMN ¹H par le rapport entre l'intégrale relative au CH du PLA (5,1-5,2 ppm) et celle du CH₂-O du groupement terminal (4,1-4,2 ppm)

^b conversion en monomère déterminée par gravimétrie

^c M_{n, Théorique} = [conversion x (2[LA]₀/[amorceur]₀) x 72] + M_n extrémités

^d Masse molaire calculée à partir du spectre de RMN ¹H du PLA

^e obtenue à partir de l'analyse par SEC équipée avec une détection RI (étalons de PS, éluant : THF)

^f échantillon préparé à partir de l'alcool benzylique anhydre

Selon leurs masses molaires, les oligomères de PLA ont été précipités dans des solvants adéquats : le PLA de faible masse molaire (M_n inférieur à 5000 g.mol⁻¹), est précipité dans l'éther de pétrole, par contre, le PLA qui présente une masse molaire plus élevée est précipité dans le diéthyl éther assurant ainsi la bonne pureté des polymères. Ils ont été obtenus avec de bons rendements.

Nous notons que l'indice de polymolécularité augmente d'autant plus que la masse molaire augmente (Tableau II-1). Ceci est une preuve que la polymérisation par ouverture de cycles est moins contrôlée quand le rapport entre la concentration initiale du lactide et celle et du butanol augmente.

Les polymères obtenus présentent des spectres de RMN ¹H typiques de poly lactide avec une bande à 5,17 ppm correspondant au CH- de l'unité de répétition et d'autres raies à 0,9 et 4,1 ppm qui correspondent aux protons aliphatiques du butanol qui a servi pour amorcer la ROP. L'extrémité hydroxyle du PLA a été démontrée par la présence d'une bande à 2,71 ppm. Elle représente une grande importance pour l'accrochage de l'amorceur au PLA.

Les spectres de RMN ¹H des oligomères de PLA relatifs aux différentes masses molaires sont donnés en Annexes II.2-1, II.2-2, II.2-3 et II.2-4.

Le spectre infrarouge du PLA₉₆ (Annexe II.1-2) montre la présence des bandes de vibration de valence du groupement hydroxyle vers 3500 cm⁻¹ et carbonyle à 1746 cm⁻¹. Nous notons également la présence des bandes de vibration de valence des liaisons C-O à 1184 cm⁻¹.

L'analyse par DSC du PLA₉₆ a permis de montrer un comportement typique d'un polymère amorphe avec une T_g unique vers 48 °C.

1.1.3. Le macroamorceur issu du couplage entre le PLA et l'amorceur

La fonction alcool du PLA synthétisé et susceptible de réagir par une réaction de condensation avec le groupement chlorosulfonyle de l'amorceur bifonctionnel asymétrique afin d'obtenir un macroamorceur bromé de PLA [22] (Equation 2 Figure II-2).

La réaction a été menée dans le dichlorométhane et en présence de triéthylamine afin de capter le sel susceptible d'être formé. La quantité d'amorceur a été utilisée avec un large excès (3 fois) par rapport à celle du PLA et la réaction a duré 4 h sous agitation à reflux de CH₂Cl₂ puis 48 h à température ambiante pour maximiser le taux de fonctionnalisation du PLA afin de former le macroamorceur avec de rendements élevés.

Pour les macroamorceurs préparés à partir des oligomères de PLA de fortes masses molaires (PLA₉₆, PLA₁₅₄ et PLA₁₉₂), des précipitations dans le diéther sont suffisantes pour les purifier et éliminer la quantité d'amorceur moléculaire n'ayant pas réagi puisque l'amorceur libre est soluble dans l'éther. Par contre, pour le macroamorceur obtenu à partir du PLA₄₆, des précipitations dans l'éther de pétrole à chaud sont indispensables pour précipiter le PLA de faible masse et éliminer l'amorceur non réagi car il n'est soluble dans l'éther de pétrole qu'à chaud.

Cependant, une partie du PLA libre est toujours présente avec le macroamorceur résultant et ne peut être éliminée lors de cette étape. Ces oligomères libres de PLA n'ont été éliminés qu'après la synthèse du bloc de PS et formation du copolymère à blocs PLA-*b*-PS.

Après l'avoir séché, le macroamorceur a été analysé par RMN ¹H. Les spectres relatifs aux différents macroamorceurs obtenus à partir de blocs de PLA ayant des masses molaires différentes sont donnés en Annexes II.2-5, II.2-6 et II.2-7 pour PLA₄₆-Br, PLA₁₅₄-Br et

PLA₁₉₂-Br respectivement. Le spectre relatif au macroamorceur PLA₉₆-Br est donné en Figure II-8.

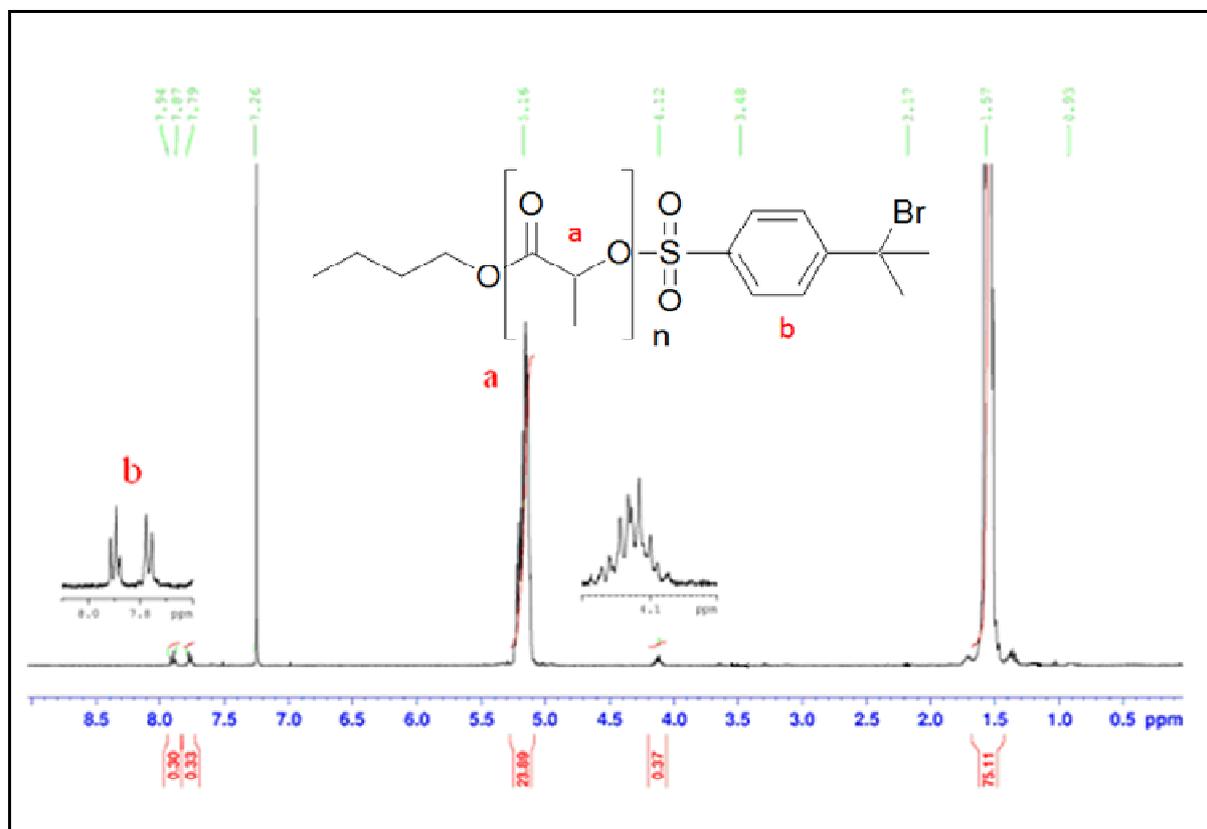


Figure II-8. Spectre de RMN ¹H dans CDCl₃ du macroamorceur PLA₉₆-Br

L'analyse par RMN ¹H a permis de calculer le taux de fonctionnalisation du PLA à partir du rapport des intégrales relatives aux doublets des protons aromatiques de l'amorceur (7,75 - 7,9 ppm) et aux bandes caractéristiques associées au PLA qui sont soit celle relative au -CH de l'unité de répétition à 5,1-5,2 ppm, soit le multiplet de -CH₂O- du groupement terminal à 4,1-4,2 ppm.

Le Tableau II-2 regroupe les différents macroamorces synthétisés à partir des segments de PLA de masses molaires différentes. Il résume pour chacun la masse molaire moyenne, le rendement et le taux de fonctionnalisation.

Tableau II-2. Caractéristiques des différents macroamorceurs PLA_n-Br.

Macroamorceur PLA _n -Br	M_n^a	Rendement ^b (%)	Taux de fonctionnalisation (%)
PLA ₄₆ -Br	3640	68	54
PLA ₉₆ -Br	7240	60	89
PLA ₉₆ -Br	11440	78	66
PLA ₁₉₂ -Br	14160	70	50

^a Masse molaire moyenne en nombre déterminée par ¹H NMR

^b: Rendement déterminé par gravimétrie

Le produit PLA₄₆-Br a été également analysé par SEC. Le chromatogramme correspondant (Annexe II.3-1) montre une distribution monomodale sans déplacement significatif par rapport à celle du PLA initial, ce qui atteste d'une réaction de fonctionnalisation sans réactions secondaires.

Le produit de condensation entre le PLA et l'amorceur moléculaire servira comme macroamorceur pour la polymérisation du styrène de manière à générer les copolymères diblocs PLA-*b*-PS.

*1.1.4. Les copolymères diblocs PLA-*b*-PS*

Une série de copolymères diblocs a été obtenue suite à une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) du styrène amorcée par les macroamorceurs synthétisés (Equation 3 Figure II-2).

La réaction a été réalisée sous vide dans l'anisole, à température égale à 110 °C et sous agitation pendant 72 heures. Le produit de la réaction a été purifié par précipitation dans le cyclohexane afin d'éliminer éventuellement l'homopolymère de PS susceptible de se former, ainsi que par précipitation dans le méthanol afin d'éliminer la partie du PLA non fonctionnalisée qui était présente avec le macroamorceur.

Le contrôle de la réaction de polymérisation résulte de l'emploi d'un catalyseur à base d'un métal de transition CuBr et d'un ligand aminé, le PMDETA. Ce système fournit un équilibre dynamique réversible entre la forme active du polymère et l'espèce dormante

(Figure II-9). Les chaînes dormantes étant l'état du polymère favorisé lors de cet équilibre [23].

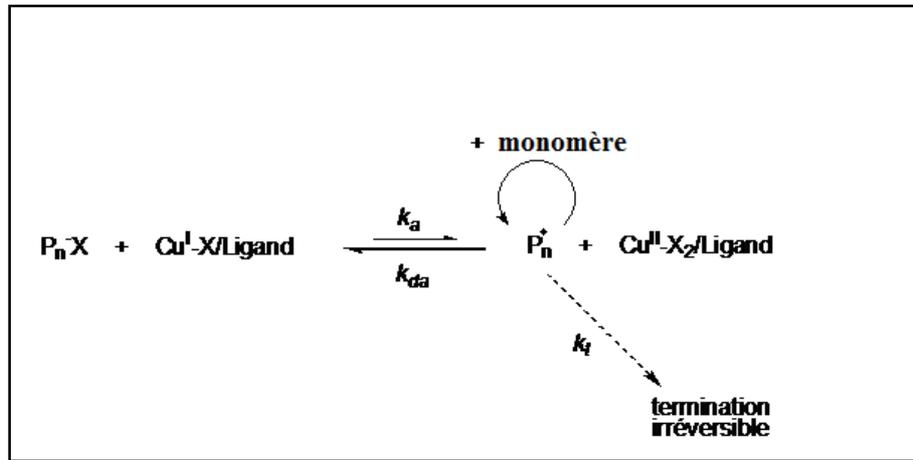


Figure II-9. Mécanisme réactionnel de l'ATRP.

Le copolymère dibloc PLA-*b*-PS doit être synthétisé de façon à obtenir une morphologie de cylindres de PLA dans une matrice de PS (Figure II-10). Cela dépend fortement de la composition du copolymère. D'après une étude préalable du diagramme de phases des copolymères diblocs de type PLA-*b*-PS, la fraction volumique du PLA doit être comprise entre 0,21 et 0,43 [24].

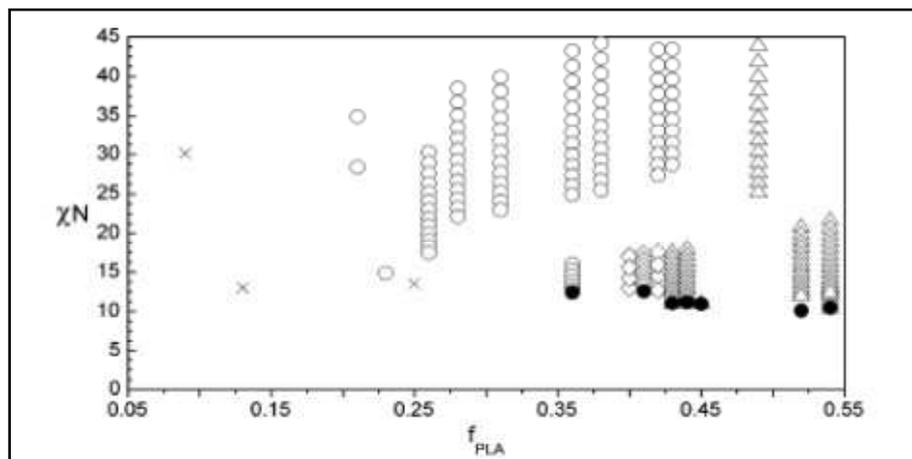


Figure II-10. Diagramme expérimental de morphologies PLA-PS. Les morphologies ont été déterminées par SAXS à différentes températures (cercles = cylindres, losanges = gyroides, triangles = lamelles, croix = désordre et cercles noirs = transitions ordre-désordre déterminées à partir d'essais rhéologiques).

I.2. Caractérisation des copolymères à blocs PLA-*b*-PS

I.2.1. Analyses physico-chimiques

I.2.1.a. RMN ¹H

Les spectres de RMN ¹H des copolymères permettent en premier lieu de calculer le degré de polymérisation du PS en comparant les intégrales relatives au PLA de DP_n connu, d'une part, à 5,17 ppm correspondant au –CH de l'unité de répétition du polymère et à celle du PS, d'autre part, à 6-7 ppm correspondant au groupement aromatique. En second lieu, l'analyse par RMN ¹H permet également de calculer la fraction volumique du PLA par rapport au PS en passant par le calcul des masses molaires des deux blocs et en tenant compte de la densité des deux composants.

Les spectres de RMN ¹H des copolymères synthétisés PLA₄₆-*b*-PS₃₆, PLA₄₆-*b*-PS₄₆, PLA₁₅₄-*b*-PS₂₄₀ et PLA₁₉₂-*b*-PS₂₈₉ sont donnés en Annexes II.2-8, II.2-9, II.2-10, II.2-11 respectivement. Le spectre relatif au copolymère PLA₉₆-*b*-PS₉₁ est donné en Figure II-11.

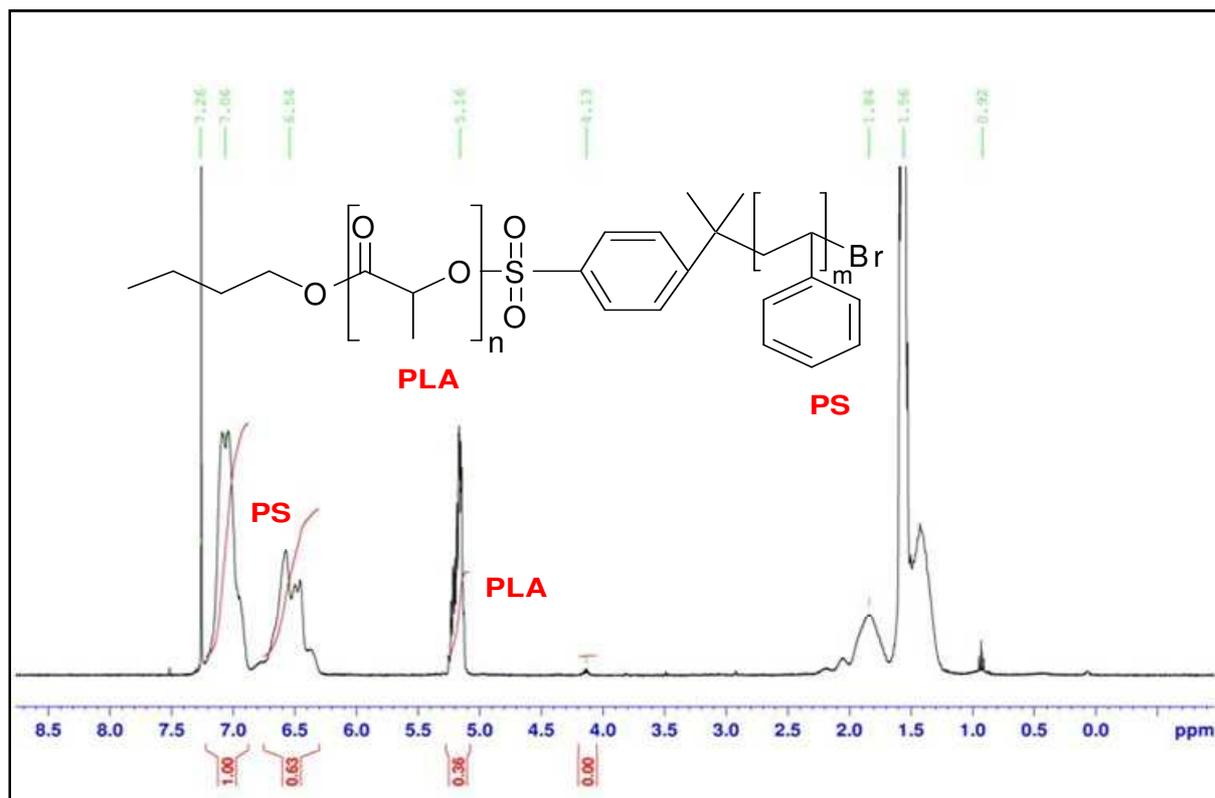


Figure II-11. Spectre de RMN ^1H dans CDCl_3 du $\text{PLA}_{96}\text{-}b\text{-PS}_{91}$.

La formation du copolymère $\text{PLA-}b\text{-PS}$ a été vérifiée par la combinaison de la SEC et la spectroscopie de RMN ^1H .

1.2.1.b. Chromatographie d'exclusion stérique SEC

La superposition du chromatogramme de SEC du copolymère ($\text{PLA}_{96}\text{-}b\text{-PS}_{91}$) avec celui du macroamorceur correspondant ($\text{PLA}_{96}\text{-Br}$) donnée en Figure II-12, montre la présence d'une seule population relative au copolymère dibloc avec un déplacement vers les plus fortes masses molaires par rapport au pic du macroamorceur, comme attendu. Cela indique ainsi que la fonction bromure tertiaire de l'amorceur $\text{PLA}_{96}\text{-Br}$ amorce effectivement la polymérisation du styrène. Les chromatogrammes de SEC des différents copolymères synthétisés sont donnés en Annexe II.3-2, II.3-3, II.3-4 et II.3-5 relatifs aux copolymères $\text{PLA}_{46}\text{-}b\text{-PS}_{36}$, $\text{PLA}_{46}\text{-}b\text{-PS}_{46}$, $\text{PLA}_{154}\text{-}b\text{-PS}_{240}$ et $\text{PLA}_{192}\text{-}b\text{-PS}_{289}$ respectivement.

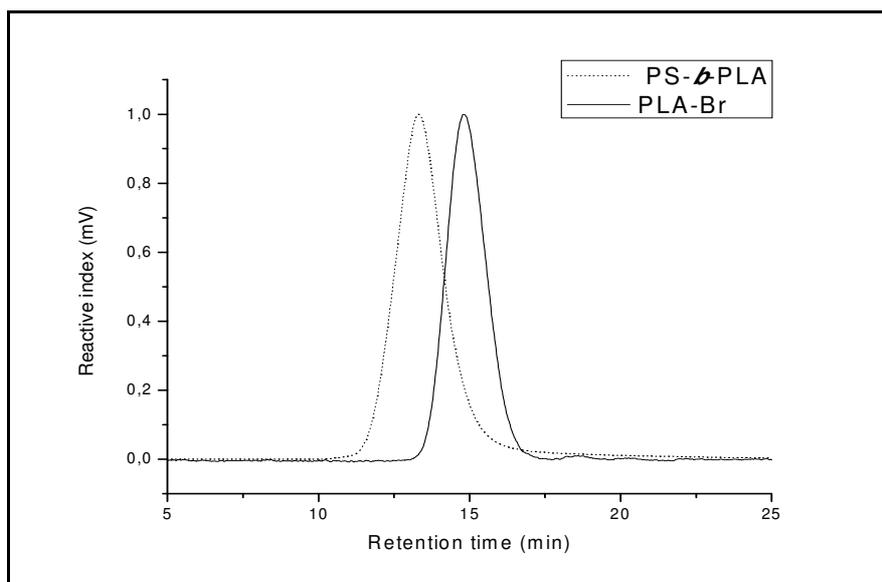


Figure II-12. Chromatogrammes de SEC du macroamorceur PLA₉₆-Br et du copolymère PLA₉₆-*b*-PS₉₁ correspondant.

La SEC permet aussi de déterminer la masse molaire des copolymères et leur indice de polymolécularité I_p . Les caractéristiques moléculaires des différents copolymères synthétisés sont résumées dans le Tableau II-3.

Les copolymères synthétisés présentent plutôt des distributions larges de masses molaires. Ceci peut être expliqué par le fait que les indices de polymolécularité des précurseurs de PLA sont déjà élevés (1,2-1,7) et/ou la difficulté du contrôle de l'ATRP amorcée par les macroamorceurs de PLA.

Tableau II-3. Caractéristiques moléculaires des copolymères PLA-*b*-PS.

PLA _n -PS _m ^a	Rendement ^b (%)	M_n théorique ^c (g.mol ⁻¹)	M_n RMN ¹ H ^d (g.mol ⁻¹)	M_n SEC ^e (g.mol ⁻¹)	I_p ^e (SEC)	f_{PLA} ^f
PLA ₄₆ -PS ₃₆	80	7800	7380	13100	1,44	0,43
PLA ₄₆ -PS ₄₆	88	8220	8430	21300	1,44	0,37
PLA ₉₆ -PS ₉₁	95	17100	16700	23300	1,62	0,38
PLA ₁₅₄ -PS ₂₄₀	92	30500	36400	37000	1,58	0,27
PLA ₁₉₂ -PS ₂₈₉	88	37040	44200	41200	1,55	0,27

^a n,m: degrés de polymérisation du PLA et du PS déterminés par RMN ¹H.

^b conversion déterminée par gravimétrie pour l'ATRP du styrène amorcée par le macroamorceur PLA_n-Br

^c M_n , théorique = conversion x ($[S]_0/[amorceur]_0$) x 104 + M_n (PLA_n-Br)

^d Masse molaire calculée à partir de la RMN ¹H du macroamorceur (bloc de PLA) et de l'analyse du copolymère (bloc du PS).

^e obtenue à partir de l'analyse par SEC équipée avec une détection RI (étalons de PS, éluant : THF)

f fraction volumique du PLA calculée par RMN ^1H en considérant que les densités du PS et du PLA sont de 1,02 et 1,25 respectivement, à la température ambiante.

$$f_{\text{PLA}} = \frac{\frac{Mn_{\text{PLA}}}{\rho_{\text{PLA}}}}{\frac{Mn_{\text{PLA}}}{\rho_{\text{PLA}}} + \frac{Mn_{\text{PS}}}{\rho_{\text{PS}}}}$$

1.2.2. Analyses thermiques

Une analyse par DSC du copolymère PLA₄₆-*b*-PS₄₆ (Annexe II.4-1) et celle du copolymère PLA₉₆-*b*-PS₉₁ (Annexe II.4-2) montrent que ces matériaux présentent bien une microséparation de phases. Deux valeurs de T_g distinctes sont déterminées dans chaque cas : une première valeur vers à 50 °C relative au bloc de PLA et une valeur vers 100 °C relative au bloc de PS.

1.2.3. Homopolymérisation du styrène par ATRP

Une étude cinétique de la réaction d'homopolymérisation du styrène a été réalisée afin d'étudier le déroulement de l'ATRP et justifier les indices de polymolécularité relativement élevés qui ont été trouvés pour les copolymères à blocs amorcée par le macroamorceur PLA-Br.

Cette réaction d'homopolymérisation a été réalisée, par l'intermédiaire d'une réaction d'ATRP amorcée par l'amorceur bifonctionnel asymétrique tout simplement et dans les mêmes conditions que l'ATRP réalisée pour obtenir les copolymères à blocs, c'est-à-dire, sous vide dans l'anisole, à température égale à 110 °C et sous agitation pendant 72 heures (DP_n visé égal à 300).

Des prélèvements au bout de 14 h, 24 h et 72 h ont été effectués afin de suivre l'avancement de ce type de réaction. En effet, l'expérience a montré que la réaction s'achève

au bout d'une période de 72 h pour laquelle une conversion optimale a été obtenue. Des indices de polymolécularité élevés ont été également décelés.

Le Tableau II-4 regroupe les résultats trouvés à différents temps t.

Tableau II-4. Caractéristiques moléculaires des homopolymères de PS_t obtenus à différents temps.

t^a (h)	PS_t	Rendement^b (%)	M_n théorique^c (g.mol⁻¹)	M_n SEC^e (g.mol⁻¹)	I_p^e (SEC)
14	PS ₁₄	29	8960	27740	1,87
24	PS ₂₄	43	13280	36790	1,75
72	PS ₇₂	100	30890	39820	1,74

^a durée de polymérisation

^b conversion déterminée par gravimétrie pour l'ATRP du styrène amorcée par l'amorceur bifonctionnel asymétrique

^c $M_{n, \text{théorique}} = \text{conversion} \times ([S]_0 / [\text{amorceur}]_0) \times 104$

^d Masse molaire calculée à partir de l'analyse par RMN ¹H (nd : non déterminée)

^e obtenue à partir de l'analyse par SEC équipée avec une détection RI (étalons de PS, éluant : THF)

Un exemple de spectre de RMN ¹H du lot de PS relatif au prélèvement réalisé après 14 h est donné en Annexe II.2-12.

Les résultats trouvés prouvent que la réaction de l'homopolymérisation du PS amorcée par l'amorceur synthétisé nécessite une durée relativement longue de 72 h environ pour atteindre une conversion totale. De plus, les indices de polymolécularité ont été calculés à partir des chromatogrammes de SEC montrés en Annexes II.3-6, II.3-7 et II.3-8. Ces indices diminuent au cours du temps comme attendu mais ils restent relativement élevés en comparant avec les résultats typiquement rapportés dans la littérature pour une réaction d'ATRP qui donne généralement des I_p faibles (1,1-1,5) vu qu'il s'agit d'un processus de polymérisation contrôlée [25].

Les indices élevés obtenus dans le cas des copolymères à blocs PLA-*b*-PS peuvent donc être expliqués en partie par le déroulement de la réaction d'ATRP qui semble procéder par équilibre dynamique lent entre les espèces actives et les chaînes dormantes.

I.3. Alignement des nanodomains de PLA

Suite à la synthèse des copolymères diblocs PLA-*b*-PS, une étape d'alignement des domaines de PLA au sein de la matrice de PS est indispensable afin de créer une certaine nano-structuration entre les deux types de domaines, et ainsi rendre les matériaux anisotropes.

Une cellule spécifique de cisaillement, dite « channel die », préparée au laboratoire (3 mm de largeur et 60 mm de longueur) a été utilisée pour orienter les nanodomains dans les copolymères à blocs précurseurs (Figure II-13). Le copolymère PLA-*b*-PS, préalablement pressé, a été placé dans le centre de la cellule, chauffée jusqu'à 120 °C à l'aide d'une presse chauffante.

Durant ce procédé d'orientation macroscopique, les échantillons ont été soumis à une compression constante (taux de compression~10) pendant quelques minutes à 120 °C, créant ainsi une contrainte dans les matériaux. Cette contrainte mécanique peut être libérée par un réarrangement des copolymères de telle façon que les nanodomains sont orientés selon la direction du cisaillement. Les échantillons ont été par la suite refroidis jusqu'à la température ambiante pendant 1 heure afin d'aboutir à des épaisseurs de 0,5 à 1 mm et soumis par la suite à un recuit à 160 °C durant une nuit [26].

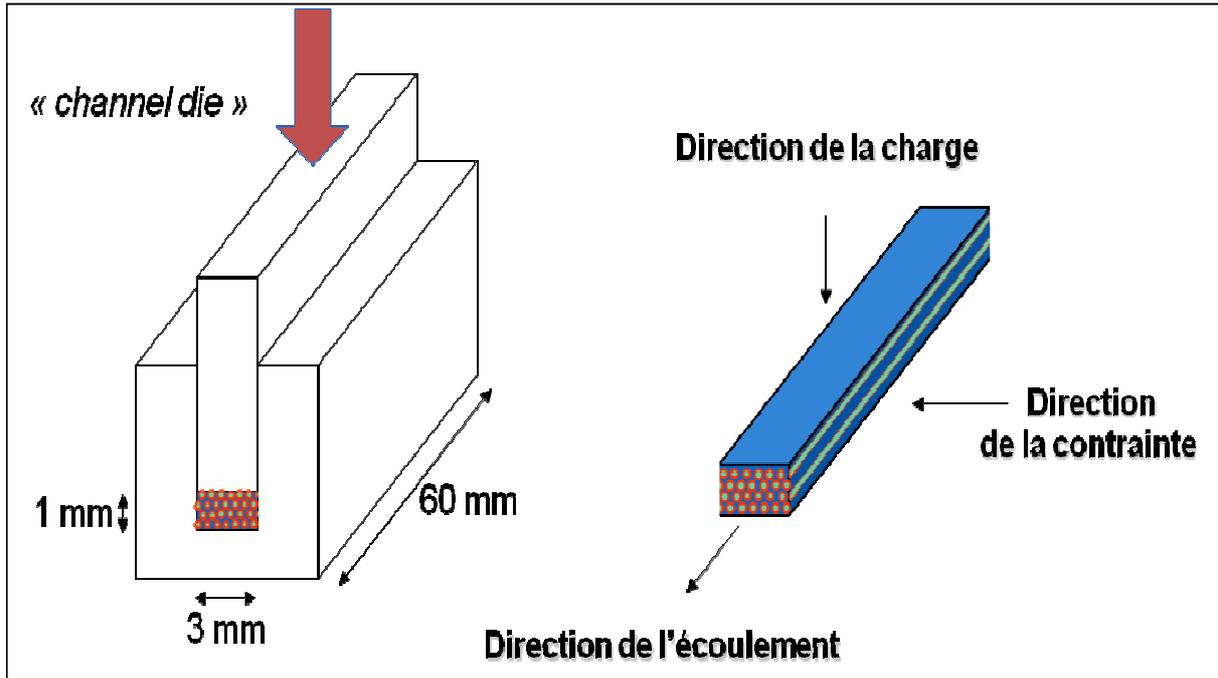


Figure II-13. Schéma de la cellule de cisaillement « channel die » servant à aligner les nanodomains dans les copolymères diblocs.

Les degrés d'orientation obtenus suite à l'alignement des nanodomains de PLA dans la matrice de PS ont été évalués par des analyses de SAXS.

Les clichés correspondants des différents copolymères sont montrés dans la Figure II-14.

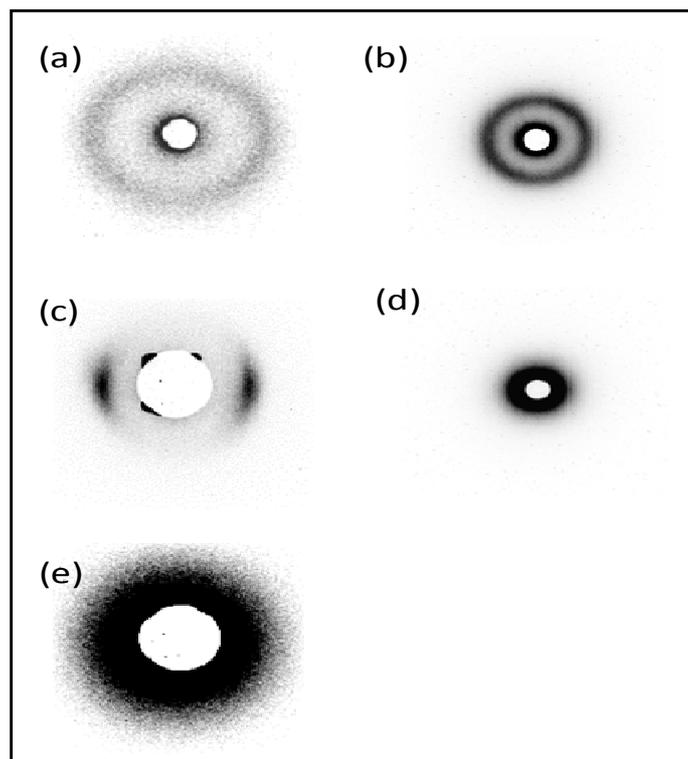


Figure II-14. Clichés de SAXS représentatifs des différents copolymères à blocs après orientation par « channel die » : (a) PLA₄₆-*b*-PS₃₆ (b) PLA₄₆-*b*-PS₄₆ (c) PLA₉₆-*b*-PS₉₁ (d) PLA₁₅₄-*b*-PS₂₄₀ (e) PLA₁₉₂-*b*-PS₂₈₉.

Les copolymères à blocs de masses molaires les plus élevées, tels que les échantillons du PLA₁₅₄-*b*-PS₂₄₀ et PLA₁₉₂-*b*-PS₂₈₉ présentant des I_p respectifs de 1,58 et 1,55, se caractérisent par un halo diffus isotrope sans aucun anneau, ce qui atteste de l'absence d'orientation à grande échelle.

Quant aux copolymères à blocs de plus faibles masses molaires, tels que PLA₄₆-*b*-PS₄₆ et PLA₉₆-*b*-PS₉₁ ayant des I_p de 1,44 et 1,62 respectivement, ils présentent un anneau intense anisotrope dans le premier cas et deux taches de diffusion au premier ordre dans le second cas. Des distances interdomaines de 19 nm pour PLA₄₆-*b*-PS₄₆ et de 37 nm pour PLA₉₆-*b*-PS₉₁ ont été déterminées.

Toutefois, ces clichés ne permettent pas d'identifier la morphologie cylindrique attendue pour ces structures. Néanmoins, le cliché du copolymère PLA₉₆-*b*-PS₉₁ est compatible avec une structure colonnaire avec des domaines orientés le long de la direction de l'écoulement, avec une mosaïque de l'ordre de 36 ° FWHM, ce qui est assez honorable.

Le copolymère à blocs PLA₄₆-*b*-PS₃₆ présente un anneau isotrope attestant d'un certain degré d'orientation, avec une distance interdomaine de 16 nm.

Il convient également de signaler que les indices de polymolécularité élevés ($I_p > 1,5$) peuvent modifier de manière significative le diagramme de phases des copolymères diblocs. Cela a récemment fait l'objet de plusieurs travaux critiques et détaillés [27-31].

Les profils radicaux de l'intensité en fonction du vecteur de diffusion (q) sont donnés dans la Figure II-15. Seuls les copolymères qui ont montré une certaine orientation à grande distance sont présentés.

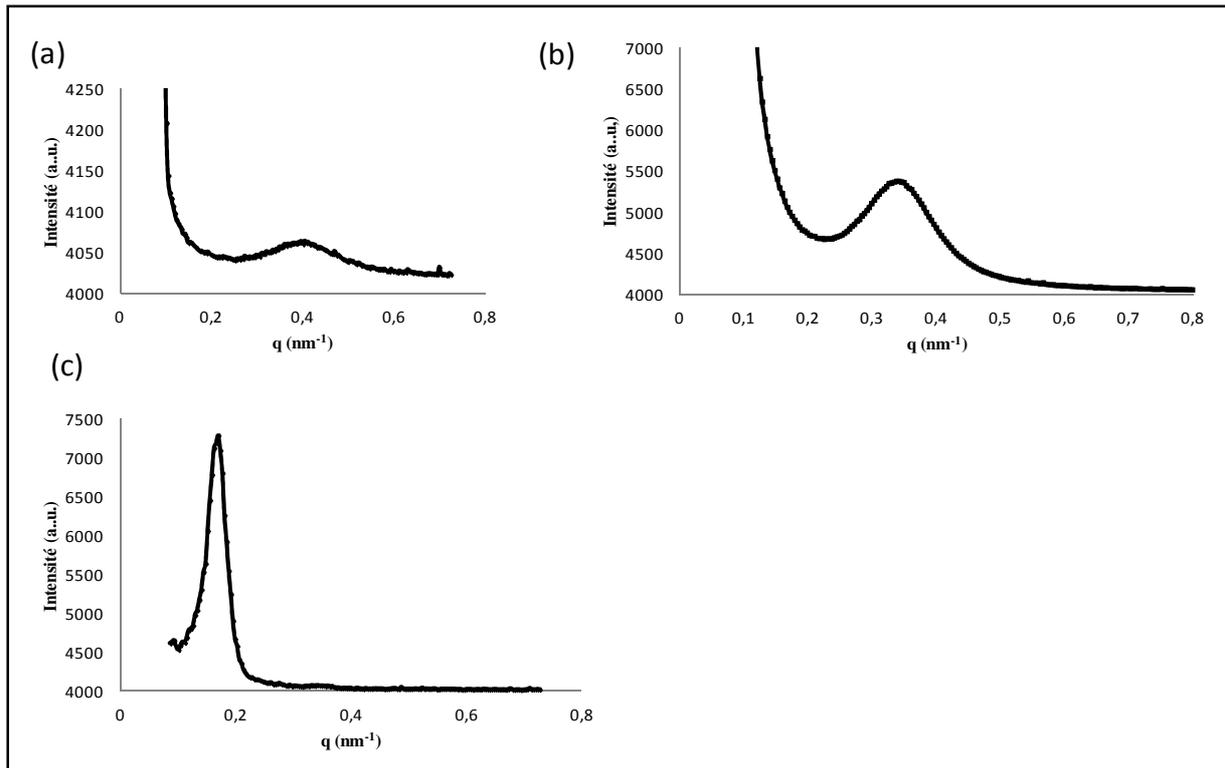


Figure II-15. Profils radicaux $I=f(q)$ des copolymères à blocs PLA- b -PS présentant un certain degré d'orientation : (a) $\text{PLA}_{46}\text{-}b\text{-PS}_{36}$, (b) $\text{PLA}_{46}\text{-}b\text{-PS}_{46}$ et (c) $\text{PLA}_{96}\text{-}b\text{-PS}_{91}$.

A titre d'exemple, le copolymère $\text{PLA}_{46}\text{-}b\text{-PS}_{46}$ possède une longueur d'onde maximale q_{max} égale à $0,335 \text{ nm}^{-1}$ et une longueur de corrélation ζ égale à 60 nm environ avec une distance intermédiaire égale à 19 nm.

En résumé, dans le cas des copolymères diblocs synthétisés dans notre travail, l'étude par SAXS n'a pas permis de caractériser leur morphologie. Elle simplement mis en évidence leur orientation macroscopique.

I.4. Hydrolyse des nanodomains de PLA

Comme déjà expliqué dans le début de ce chapitre, la structure poreuse de la matrice styrénique dont le précurseur est le copolymère dibloc PLA-*b*-PS est le résultat de la dégradation hydrolytique du bloc de PLA. En s'hydrolysant sélectivement, celui-ci joue le rôle d'agent porogène et permet de générer des pores de tailles nanoscopiques. Il se forme ainsi une sorte de membrane en polystyrène, poreuse et fonctionnalisée par la fonction SO₃H à la surface de pores.

Afin de dégrader le bloc de PLA, les échantillons de PLA-*b*-PS ont été immergés dans un mélange de méthanol et de solution aqueuse de NaOH (0,5 M) tel que MeOH/H₂O= 40/60 % vol à 65 °C (Figure II-16). La température choisie est intermédiaire entre la T_g du PLA (aux alentours de 50 °C) et celle du PS (aux alentours de 100 °C), de manière à favoriser l'hydrolyse du PLA tout en évitant l'effondrement potentiel de la matrice poreuse de PS résultante.

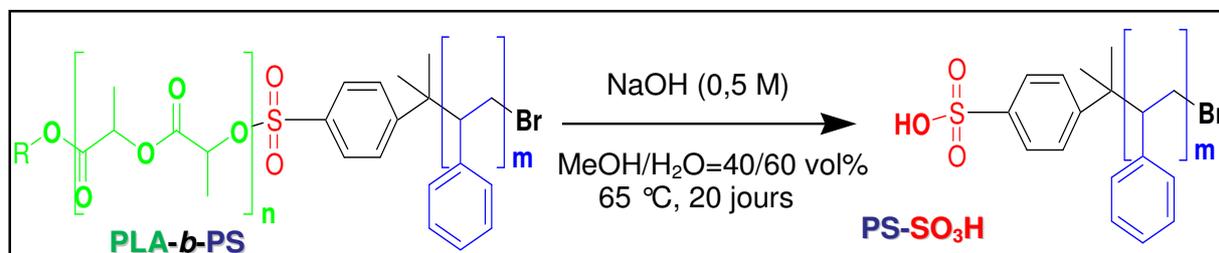


Figure II-16. Formation de matériaux poreux à base de PS-SO₃H par hydrolyse des copolymères PLA-*b*-PS.

Une analyse par IRTF a permis de suivre l'hydrolyse du PLA et de montrer qu'elle est quantitative en comparant le spectre IR du copolymère dibloc PLA-*b*-PS à celui du matériau hydrolysé issu du même copolymère seulement après 20 jours dans les conditions douces sélectionnées (Annexe II.1-3).

Au bout de 10 jours d'hydrolyse, l'analyse par RMN ¹H du copolymère PLA₄₆-*b*-PS₄₆ montre encore l'existence d'une petite quantité de PLA (présentant un pourcentage massique égal à 6 %) ce qui est aussi confirmé par IRTF par la présence d'une bande résiduelle de vibration de valence des carbonyles du PLA vers 1750 cm⁻¹.

Les échantillons poreux résultants ont été, par la suite, abondamment lavés avec de l'eau et du méthanol, puis séchés sous vide à la température ambiante.

La Figure II-17 ci-dessous met en évidence la disparition totale du bloc de PLA après hydrolyse basique du copolymère PLA-*b*-PS. Elle représente une superposition entre le spectre de RMN ^1H du copolymère PLA₉₆-*b*-PS₉₁ avant hydrolyse et celui du même copolymère hydrolysé pendant 20 jours.

On note donc que la bande à 5,17 ppm caractéristique du -CH de l'unité de répétition du PLA disparaît complètement ce qui atteste que l'hydrolyse du PLA dans telles conditions est quantitative afin d'obtenir les structures poreuses de PS.

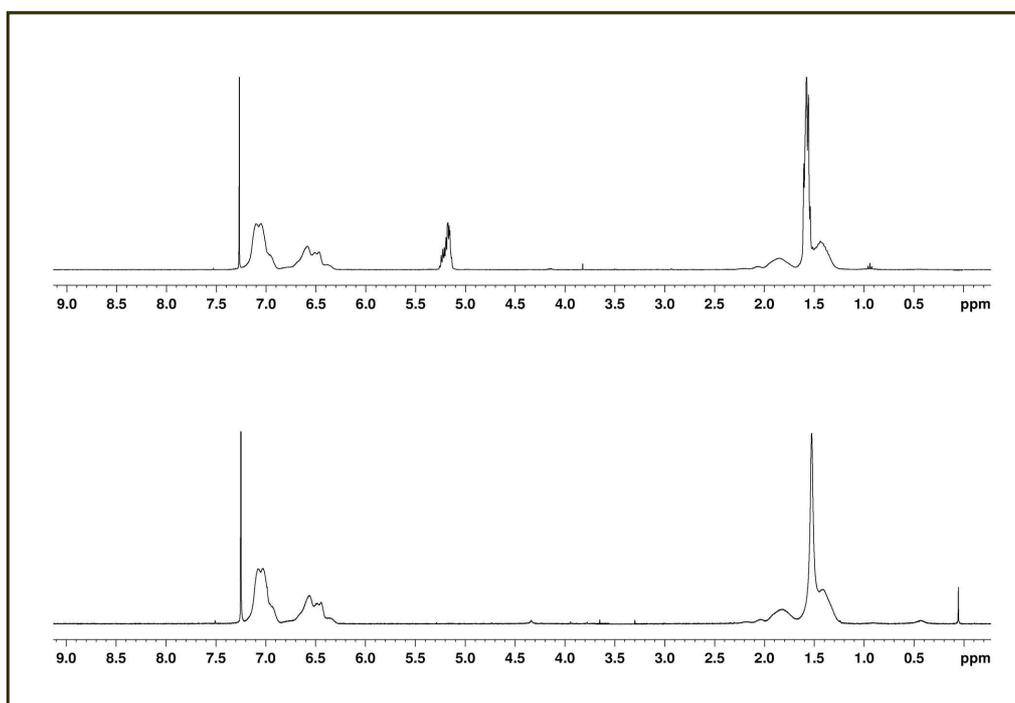


Figure II-17. Mise en évidence par RMN ^1H de la disparition totale du bloc de PLA après hydrolyse basique du copolymère PLA₉₆-*b*-PS₉₁ pendant 20 jours.

II Matériaux poreux obtenus à partir des copolymères à blocs PLA-*b*-PS

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux matériaux mésoporeux obtenus à partir des précurseurs auto-organisés et nanostructurés synthétisés au laboratoire à savoir les copolymères à blocs PLA-*b*-PS.

Des structures poreuses ont été obtenues par hydrolyse sélective et quantitative du bloc de polyester et ont été analysées par différentes techniques.

II.1. Post-fonctionnalisation des matériaux poreux

Après hydrolyse du bloc de PLA, des fonctions acide sulfonique $\text{SO}_3(\text{H})$ sont positionnées théoriquement à la surface des pores des matériaux poreux résultants en tant que groupements terminaux du bloc de PS.

Cela a été mis en évidence indirectement par le biais d'une réaction de post-modification. En effet, on a fait réagir les groupements $\text{SO}_3(\text{H})$ dans une première étape avec le chlorure de thionyle en ajoutant celui-ci sur le bloc de PS à 0 °C et goutte à goutte en présence de dichlorométhane et de triéthylamine. Cette réaction a duré 48 h à température ambiante et a permis d'activer la fonction acide et la transformer en fonction SO_2Cl [32]. Cette dernière a réagit au cours d'une deuxième étape avec la 2-méthoxyéthylamine qui a été ajoutée à 0 °C et goutte à goutte en présence de triéthylamine (Figure II-18). Cette réaction a duré une nuit et a assuré la formation de la fonction sulfonamide [33].

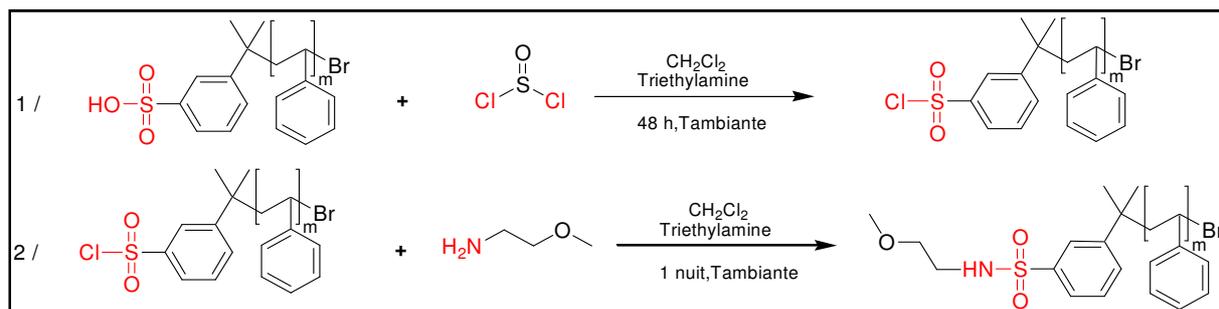


Figure II-18. Mécanisme de formation en deux étapes de la fonction sulfonamide à partir d'une fonction acide sulfonique par réaction avec une amine.

A partir de la RMN ¹H montré en Figure II-19, on note que la fonctionnalisation de ces groupements terminaux était quantitative.

La même figure montre aussi la superposition du spectre du copolymère hydrolysé PS-SO₃H avec le spectre de la 2-méthoxyéthylamine ainsi que celui du produit de la réaction PS-SOONH-C₂H₄-O-CH₃.

Le spectre (a) montre uniquement la présence des bandes caractéristiques du PS issu de l'hydrolyse totale du bloc de PLA du copolymère PLA₉₆-*b*-PS₉₁.

Le spectre (b) présente les signaux caractéristiques de la 2-méthoxyéthylamine. Il montre la présence d'un singulet à 3,1 ppm relatif aux protons du groupement méthoxy, en plus de deux triplets à 2,6 ppm et à 3,2 ppm relatifs aux protons -CH₂-N et -O-CH₂ respectivement.

Le spectre (c) correspond au copolymère hydrolysé et fonctionnalisé par réaction avec l'amine, mettant ainsi en évidence la fonction sulfonamide. Outre celles du PS, 3 bandes caractéristiques sont présentées : deux bandes relatives aux groupements -O-CH₂- et -O-CH₃ à 3,2 ppm ainsi qu'une bande à 5,4 ppm relative au groupement -NH- de la fonction sulfonamide formée.

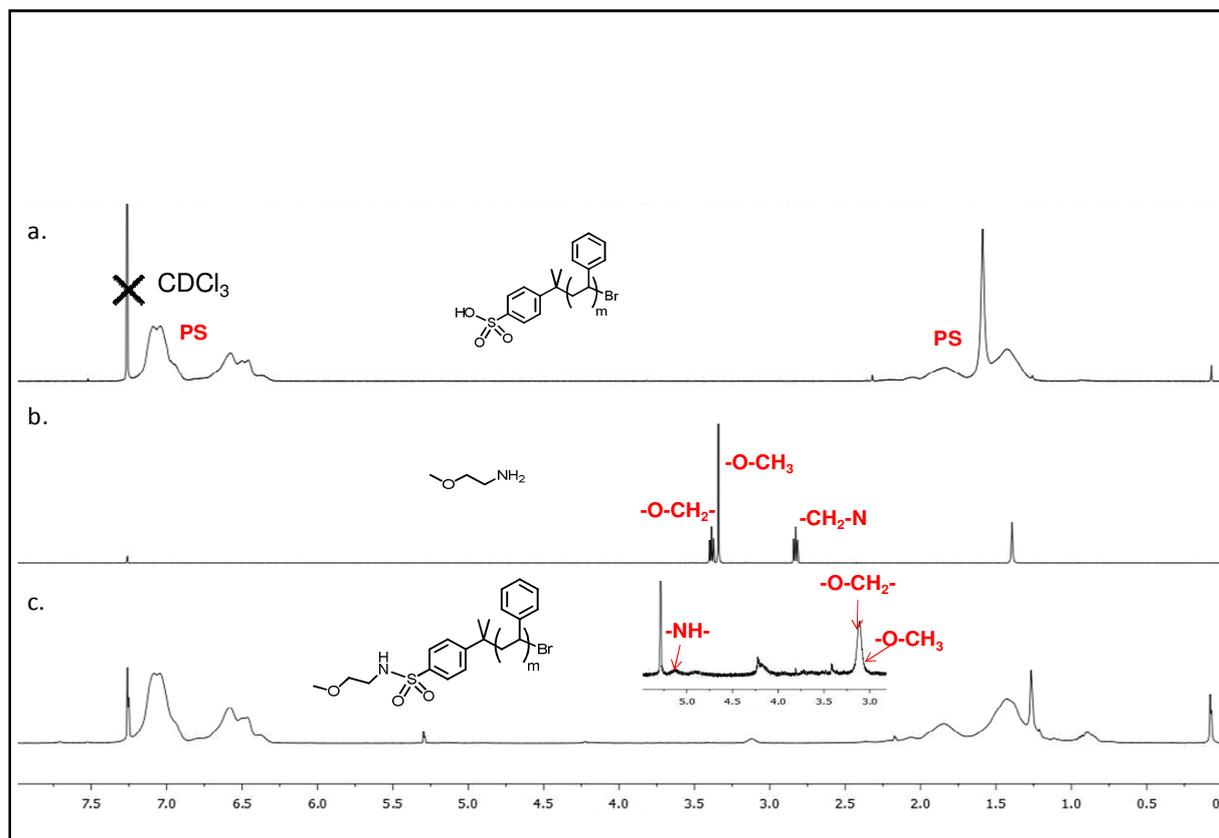


Figure II-19. Mise en évidence par RMN ^1H de la présence de fonction sulfonamide par la superposition des spectres de RMN ^1H de : (a) PS₉₁-SO₃H, (b) la 2-méthoxyéthylamine et (c) PS₉₁-SO₂NH-C₂H₄-O-CH₃ obtenu après post-fonctionnalisation.

En conclusion, cette étude suggère fortement que la fonctionnalité acide sulfonique décore la surface des pores des matériaux poreux et qu'elle est accessible et modifiable. Cette accessibilité et la possibilité de modification chimique est importante dans l'optique des applications des matrices poreuses comme nanoréacteurs dans le domaine de la catalyse par exemple.

II.2. Microscopie électronique à balayage MEB

Après orientation sous cisaillement (« channel die ») des copolymères PLA-*b*-PS et hydrolyse du bloc de PLA, des matériaux nanoporeux fonctionnalisés à base de PS ont été générés.

Les morphologies nanoporeuses ont été mises en évidence par MEB (Figure II-20). Nous nous sommes assurés que la surface observée soit une surface de fracture de manière à examiner le cœur des matériaux.

Des structures poreuses avec un arrangement anisotrope de canaux orientés ont été observées pour tous les échantillons préparés à partir des précurseurs PLA-*b*-PS de différentes masses molaires. Elles présentent des diamètres de pores allant de 20 à 200 nm.

Il est remarquable qu'une augmentation de la masse molaire du bloc de PLA favorise l'augmentation des tailles de pores comme l'indique les résultats résumés dans le tableau II-5.

Selon la Figure II-20 (a), le matériau obtenu à partir du précurseur PLA₄₆-*b*-PS₃₆ présente de grosses cavités qui contiennent à leurs tours de petits pores cylindriques. Cet aspect peut être dû au fait que la fraction volumique en PLA (0,43) est assez élevée. On note une distribution large des diamètres de pores avec un faible degré d'orientation, confirmant ainsi l'analyse par SAXS du précurseur correspondant (Figure II-14 (a)).

Le matériau obtenu à partir du précurseur PLA₄₆-*b*-PS₄₆ présente le même ordre de grandeur de tailles de pores que le matériau précédent (Tableau II-5) comme attendu, étant donné que les deux matériaux sont issus de copolymères ayant des blocs de PS et PLA de longueurs similaires. Selon la Figure II-20 (b), ce matériau présente moins de cavités que le premier, ce qui s'explique par le fait que la fraction volumique en PLA est plus faible (0,37). En outre, ce matériau se caractérise par un degré d'orientation plus important, ce qui confirme les analyses de SAXS du précurseur correspondant (Figure II-14 (b)).

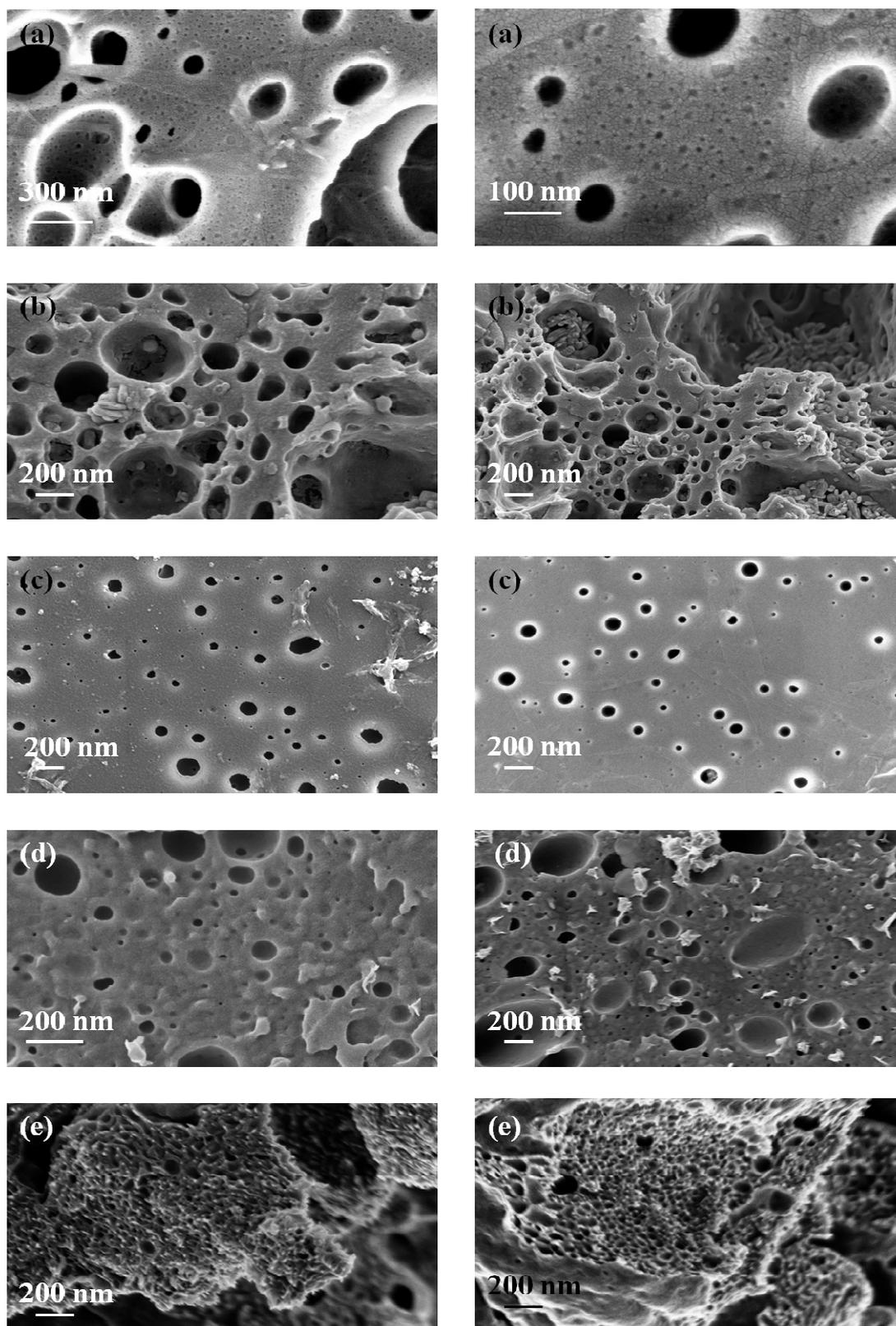


Figure II-20. Clichés de MEB des matériaux nanoporeux obtenus à partir des copolymères diblocs précurseurs après orientation par « channel die » : (a) $PLA_{46}\text{-}b\text{-}PS_{36}$, (b) $PLA_{46}\text{-}b\text{-}PS_{46}$, (c) $PLA_{96}\text{-}b\text{-}PS_{91}$, (d) $PLA_{154}\text{-}b\text{-}PS_{240}$, (e) $PLA_{192}\text{-}b\text{-}PS_{289}$.

Quant au matériau obtenu à partir du précurseur PLA₉₆-*b*-PS₉₁, les clichés de MEB (Figure II-20 (c)) montrent une structure nanoporeuse avec des pores cylindriques observés sur une large gamme de tailles. Cet échantillon présente une distribution relativement homogène des pores avec un intervalle de tailles plus large que les deux premiers échantillons issus de copolymère formé par un PLA de masse molaire moins élevée.

Les matériaux obtenus à partir des précurseurs PLA₁₅₄-*b*-PS₂₄₀ et PLA₁₉₂-*b*-PS₂₈₉ (Figure II-20 (d et e) respectivement), ayant des diamètres de pores plus élevés, ne présentent pas, quant à eux, des distributions homogènes des tailles de pores ni des degrés d'orientation notables. Cela est expliqué d'une part, par les indices de polymolécularité élevés que possèdent ces échantillons, et d'autre part, par leur masse molaire élevée.

Tableau II-5. Diamètres de pores déterminés par MEB pour les matériaux poreux issus des copolymères PLA-*b*-PS de différentes masses molaires.

PLA _n - <i>b</i> -PS _m ^a	D_p ^b (nm)
PLA ₄₆ - <i>b</i> -PS ₃₆	55
PLA ₄₆ - <i>b</i> -PS ₄₆	65
PLA ₉₆ - <i>b</i> -PS ₉₁	85
PLA ₁₅₄ - <i>b</i> -PS ₂₄₀	115
PLA ₁₉₂ - <i>b</i> -PS ₂₈₉	160

^a n,m: degrés de polymérisation du bloc de PLA et de PS déterminés par RMN ¹H.

^b valeurs moyennes déterminées par l'intermédiaire du logiciel Image J.

II.3. Adsorption-désorption d'azote

La surface spécifique d'un solide est la surface totale de solide offerte aux molécules extérieures, rapportée à l'unité de masse. Ce paramètre est prépondérant dans toutes les études de phénomènes d'interface [34]. Par combinaison avec la taille des pores, la détermination de la surface spécifique d'un matériau poreux permet donc de caractériser finement sa porosité.

La méthode d'adsorption de gaz est parmi les méthodes les plus utilisées pour mesurer la surface spécifique. Plus particulièrement, la méthode Brunauer-Emmet-Teller (BET) [35] repose sur l'adsorption de l'azote à 77 K et permet de calculer la surface spécifique (S_p) d'un

solide poreux à partir des courbes d'équilibre isotherme qui représentent la quantité de gaz absorbé sur le solide en fonction de la pression relative (P/P^0) du gaz utilisé.

Les valeurs de S_p des matériaux poreux issus des copolymères PLA-*b*-PS de différentes masses molaires sont résumées dans le Tableau II-6.

On remarque que ces valeurs ne sont pas négligeables et des aires supérieures à 100 m²/g sont même obtenues dans le cas des matériaux présentant les plus petits pores.

De telles valeurs sont intéressantes dans le cadre de matériaux poreux organiques et sont comparables à celle trouvées dans le cas des homologues fonctionnalisés par des groupements COOH [26].

Bien entendu ces valeurs sont très inférieures à celles rencontrées dans le cas de solides mésoporeux inorganiques ou elles sont typiquement égales à plusieurs centaines de m²/g et peuvent même atteindre 1000 m²/g.

Tableau II-6. Surfaces spécifiques déterminées par BET pur les matériaux poreux issus des copolymères PLA-*b*-PS de différentes masses molaires.

PLA _n - <i>b</i> -PS _m ^a	S_p ^b (m ² /g)
PLA ₄₆ - <i>b</i> -PS ₃₆	143
PLA ₄₆ - <i>b</i> -PS ₄₆	77
PLA ₉₆ - <i>b</i> -PS ₉₁	198
PLA ₁₅₄ - <i>b</i> -PS ₂₄₀	31
PLA ₁₉₂ - <i>b</i> -PS ₂₈₉	75

^a n,m: degrés de polymérisation du bloc de PS et de PLA déterminés par RMN ¹H.

Conclusion

Cette étude a permis d'explorer une voie permettant l'accès à des copolymères diblocs PLA-*b*-PS possédant un groupement sulfonyle SO₂(O) à la jonction entre les deux blocs.

Cette voie repose sur une stratégie de synthèse fondée sur la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP) du styrène amorcée par un macroamorceur bromé, généré suite à la réaction de condensation du PLA avec un amorceur bifonctionnel asymétrique.

Ces copolymères ont joué le rôle de précurseurs nanostructurés semi-dégradables pour l'obtention de matériaux nanoporeux et fonctionnalisés. Ceux-ci ont été obtenus par hydrolyse sélective et quantitative du bloc de PLA.

Les copolymères précurseurs ainsi que les matériaux poreux résultant ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse physico-chimiques ; des analyses par SEC ont été réalisées pour confirmer la formation de copolymères diblocs purs. La RMN ^1H montre la présence de deux blocs PS et PLA avec une fraction volumique en PLA convenable pour l'obtention de cylindres de PLA dans une matrice de PS. Des analyses complémentaires par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) sont compatibles avec la morphologie cylindrique dans certains cas.

Les matériaux poreux à porosité et fonctionnalité contrôlées obtenus vont servir pour des applications de catalyse supportée.

- (1) Lee, J. S.; Hirao, A.; Nakahama, S. *Macromolecules* **1988**, *21*, 274.
- (2) Smith, D. R.; Meier, D. J. *Polymer* **1992**, *33*, 3777.
- (3) Mansky, P.; Harrison, P. K.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Yao, N. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 2586.
- (4) Liu, G.; Ding, J.; Guo, A.; Herfort, M.; Bazzett-Jones, D. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1851.
- (5) Hashimoto, T.; Tsutsumi, K.; Funaki, Y. *Langmuir* **1997**, *13*, 6869.
- (6) Hedrick, J. L.; Carter, K. R.; Richter, R.; Miller, R. D.; Russell, T. P.; Flores, V.; Mecerreyes, D.; Dubois, P.; Jérôme, R. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 39.
- (7) Liu, G. J.; Ding, J. F.; Hashimoto, T.; Kimishima, K.; Winnik, F. M.; Nigam, S. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2233.
- (8) Chan, V. Z. H.; Hoffman, J.; Lee, V. Y.; Iatrou, H.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; Miller, R. D.; Thomas, E. L. *Science* **1999**, *286*, 1716.
- (9) Thurn-Albrecht, T.; Schotter, J.; Kastle, G. A.; Emley, N.; Shibauchi, T.; Krusin-Elbaum, L.; Guarini, K.; Black, C. T.; Tuominen, M. T.; Russell, T. P. *Science* **2000**, *290*, 2126.
- (10) Thurn-Albrecht, T.; Steiner, R.; DeRouchey, J.; Stafford, C. M.; Huang, E.; Bal, M.; Tuominen, M.; Hawker, C. J.; Russell, T. P. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 787.
- (11) Zalusky, A. S.; Olayo-Valles, R.; Wolf, J. H.; Hillmyer, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12761.
- (12) Rzayev, J.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3.
- (13) Rzayev, J.; Hillmyer, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13373.
- (14) Bailey, T. S.; Rzayev, J.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8772.
- (15) Linter, M. A.; Long, L., *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1969**, *46*, 601.
- (16) Vert, M. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 538.
- (17) Garnett, M. C.; Stolnik, S.; Dunn, S. E.; Vert, M. *Mrs. Bulletin* **1999**, *24*, 49.
- (18) Bachari, A.; Bélorgey, G.; Hélaré, G.; Sauvet, G. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 411.
- (19) Vasselle, B. *Thèse de Doctorat*, Université Paris-Sud, **1996**.
- (20) Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Boettcher, C. *Polymer* **1995**, *36*, 1253.
- (21) Du, Y. J.; Lemstra, P. J.; Nijenhuis, A. J.; Vanaert, H. A. M.; Bastiaansen, C.; *Macromolecules* **1995**, *28*, 2124.
- (22) Adam, G. C.; Cravatt, B. F.; Sorensen, E. J., *Chem. Biol.* **2001**, *8*, 81.

- (23) Antoun, T.; Gorzolnik, B.; Davidson, P.; Beurroies, I.; Denoyel, R. Grande, D. *J. N. P. N* **2009**, *5*, 44.
- (24) Zalusky, A. S.; Olayo, R.; Wolf, J. H.; Hillmyer, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12761.
- (25) Matyjaszewski, K.; Xia, J. H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
- (26) Grande, D.; Penelle, J.; Davidson, P.; Beurroies, I.; Denoyel, R. *Microporous. Mesoporous Mater.* **2011**, *140*, 34.
- (27) Sides, S. W.; Frederickson, G. H. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 4974.
- (28) Cooke, D. M.; Shi, A. C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6661.
- (29) Lynd, N. A.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8803.
- (30) Lynd, N. A.; Meuler, A. J.; Hillmyer, M. A. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 875.
- (31) Lynd, N. A.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8050.
- (32) Grzegorz, B., *Tetrahed.Lett.* **2003**, *44*, 1499.
- (33) Coeffard, V.; Thobbie-Gautier, Ch.; Beaudet, I.; Le Grogneq, E.; Quintard, J.P., *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2*, 383.
- (34) Fathima, N.; Dhathathreyan, A.; Ramasami, T. *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 899.
- (35) Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.

Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons une voie alternative d'accès à des matériaux poreux réticulés et fonctionnalisés à partir de précurseurs nanostructurés à savoir, des réseaux (semi-) interpénétrés de polymères ((semi-) RIPs).

Les RIPs constituent une voie originale d'association de deux polymères réticulés, intimement liés par imbrication de l'un dans l'autre. Ces structures polymères complexes développent des morphologies co-continues caractérisées par des microdomaines de tailles nanoscopiques [1-3]. En effet, leur structure interpénétrée empêche la séparation de phases à l'échelle macroscopique et la taille des domaines est réduite à moins d'une centaine, voire une dizaine, de nanomètres. Cette méthode qui force la compatibilisation de deux polymères, représente une réponse élégante au problème de l'immiscibilité généralement observé dans les mélanges binaires de polymères incompatibles et permet, en outre, d'obtenir une synergie des propriétés propres à chacun des partenaires.

Il est intéressant de noter que si l'un des sous-réseaux est dégradable dans des conditions particulières, et l'autre est stable dans ces mêmes conditions, des réseaux mésoporeux peuvent être conçus à partir des RIPs en faisant appel à des méthodes de dégradation sélective [4-9].

La morphologie des RIPs est gouvernée par deux types de facteurs liés l'un à l'autre : la formation des sous-réseaux et la séparation de phases (facteurs cinétiques) ainsi que les interactions moléculaires entre les deux partenaires (facteurs thermodynamiques). Afin de pouvoir obtenir des RIPs précurseurs de matériaux mésoporeux possédant une distribution étroite des tailles de pores, il est important de contrôler ces deux paramètres. Ce contrôle peut se faire en augmentant la compatibilité des polymères, c'est à dire en jouant sur la densité de réticulation des deux sous-réseaux ou encore en variant la composition des réseaux [1-3].

Le choix du système pour l'obtention de (semi-)RIPs a été fondé sur la sélection d'un premier partenaire rigide et stable qui est le polystyrène et d'un second partenaire facilement éliminable, le PLA qui est un polyester aliphatique hydrolysable.

Par rapport aux travaux antérieurs développés au laboratoire [10-16], l'originalité de notre approche réside dans l'emploi d'un co-monomère vinylique fonctionnalisé qui participe dans la formation du sous-réseau styrénique stable, future matrice poreuse. L'extraction d'oligomères de PLA à partir de s-RIP ou l'hydrolyse quantitative du sous-réseau de PLA à partir des RIPs correspondants a permis l'obtention de structures styréniques poreuses avec

des tailles de pores allant jusqu'à une centaine de nanomètres et possédant une fonction bien définie à la surface des pores.

Les matériaux poreux résultants ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques complémentaires, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la technique de l'absorption-désorption d'azote et la thermoporométrie par des DSC.

I Les précurseurs des réseaux et les réseaux simples de référence

Des oligomères de PLA, un réseau simple à base de ceux-ci ainsi que des réseaux simples de PS fonctionnalisés ont d'abord été préparés comme systèmes de référence.

I.1. Les oligomères de PLA dihydroxy-téléchéliques

Des oligomères de PLA de faibles masses molaires ont été synthétisés au laboratoire en vue de leur utilisation comme précurseurs des (semi-)RIPs.

I.1.1. Synthèse

Les oligomères de PLA dihydroxy-téléchéliques sont synthétisés par polymérisation par ouverture de cycles [17,18] du D,L-lactide en solution en présence d'éthylène glycol et d'un catalyseur, l'octanoate d'étain. L'éthylène glycol joue le rôle d'amorceur et permet de contrôler la masse molaire des oligomères formés. L'amorçage par un diol permet l'obtention d'oligomères porteurs de groupements terminaux hydroxyle (Figure III-1).

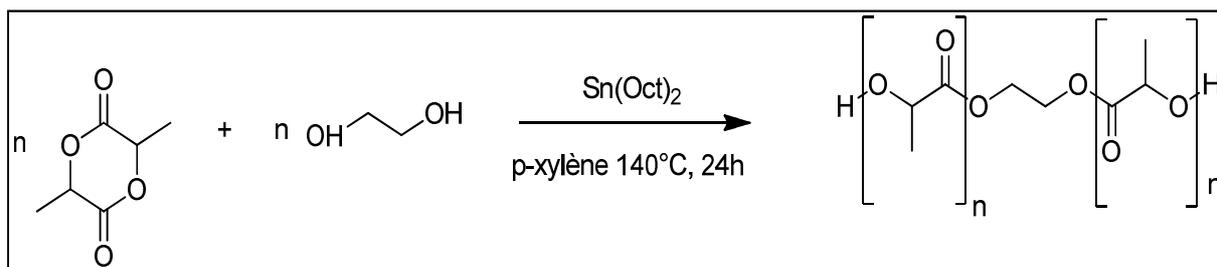


Figure III-1. Synthèse des oligomères de PLA dihydroxy-téléchéliques.

La masse molaire moyenne en nombre théorique des oligomères est contrôlée par le rapport molaire initial [lactide]₀/[éthylène glycol]₀ selon l'équation :

$$M_n = (M_0 \cdot DP_n \cdot p + M_{\text{ext}}) \quad \text{où} \quad DP_n = 2 \frac{[\text{lactide}]_0}{[\text{éthylène glycol}]_0}$$

avec M_0 la masse molaire d'une unité monomère (72 g.mol^{-1}), M_{ext} la masse molaire des extrémités (62 g.mol^{-1}), p la conversion en monomère et DP_n le degré de polymérisation du polymère.

1.1.2. Caractérisation

1.1.2.a. Caractéristiques moléculaires

La masse molaire moyenne en nombre M_n a été évaluée par des analyses de RMN ^1H et de SEC. L'indice de polymolécularité I_p a été aussi déterminé par SEC. Le Tableau III-1 récapitule les caractéristiques moléculaires des oligomères de PLA synthétisés et utilisés a posteriori.

Tableau III-1. Caractéristiques moléculaires du PLA₆.

PLA _{2n} ^a	Rendement ^b (%)	M_n théorique ^c (g.mol^{-1})	M_n RMN ^1H ^d (g.mol^{-1})	M_n SEC ^e (g.mol^{-1})	I_p ^e (SEC)
PLA ₆	93	460	480	350	1,46

^a 2n: degré de polymérisation moyen en nombre calculé à partir du spectre de RMN ^1H par le rapport entre l'intégrale relative au CH du PLA (5,1-5,2 ppm) et celle du CH₂-O du groupement terminal (CH₂)₂-O relatif à l'amorceur (4,39 ppm)

^b conversion en monomère déterminée par gravimétrie

^c $M_{n, \text{Théorique}} = [\text{conversion} \times (2[\text{LA}]_0 / [\text{amorceur}]_0) \times 72] + M_{n, \text{extrémités}}$

^d Masse molaire calculée à partir du spectre de RMN ¹H du PLA

^e valeur obtenue à partir de l'analyse par SEC équipée avec une détection RI (étalons de PS, éluant : THF)

Les oligomères de PLA ont été obtenus avec d'excellents rendements. Les masses molaires déterminées à partir du spectre de RMN ¹H (Annexe III.1-1) et des analyses par SEC (Annexe III.2-1) sont en bon accord avec les valeurs théoriques. Nous avons également montré par RMN ¹H qu'il ne restait plus de monomère résiduel indiquant ainsi la bonne pureté des polymères isolés par précipitation dans l'éther de pétrole.

1.1.2.b. Analyses par spectroscopie IRTF

Le spectre infrarouge des oligomères du PLA₆ est donné en Annexe III.3-1. Nous notons la présence des bandes de vibration de valence du groupement hydroxyle vers 3500 cm⁻¹ et carbonyle à 1741 cm⁻¹. Nous notons également la présence des bandes de vibration de valence des liaisons C-O à 1185 cm⁻¹.

1.1.2.c. Analyse thermique par DSC

La température de transition vitreuse T_g a été déterminée par DSC (-100 à 100 °C, 10 °C/min). Le thermogramme de DSC (Annexe III.4-1) a montré un comportement typique d'un polymère amorphe avec une T_g unique. Le Tableau III-2 récapitule les résultats des analyses thermiques trouvés pour les oligomères PLA₆.

Tableau III-2. Analyse thermique par DSC des oligomères PLA₆.

PLA _{2n}	T _{g, début} (°C)	ΔT _g (°C) ^a	ΔC _p (J.g ⁻¹ .°C ⁻¹) ^b
PLA ₆	-22	9	0,66

^a ΔT_g = T_{g, fin} - T_{g, début} : étalement de la T_g; les limites inférieures (T_{g,début}) et supérieures (T_{g,fin}) sont identifiées comme les intersections entre la tangente au point d'inflexion de l'accroissement de la chaleur spécifique avec les lignes de base à l'état vitreux et caoutchouteux, respectivement.

^b ΔC_p = C_{p,l} - C_{p,g} : saut de capacité calorifique à la T_g tels que C_{p,l} et C_{p,g} sont les capacités calorifiques de l'état « caoutchouteux » et « vitreux », respectivement.

I.2. Le réseau simple de polyuréthane à base de PLA

I.2.1. Synthèse

Un réseau simple de polyuréthane à base de PLA (PUR) est obtenu par polyaddition entre les fonctions alcool des oligomères de PLA dihydroxy-téléchéliques et les fonctions isocyanate d'un agent réticulant multifonctionnel, le Desmodur N 3300A (Figure III-2).

Ainsi, des nœuds de réticulation rigides de type uréthane [NH(C=O)O] ont été créés. La réaction a été effectuée sous atmosphère inerte pendant 20 h et à la température ambiante en présence d'un catalyseur à base d'étain IV (dilaurate de dibutyl étain, DBTDL). Le milieu réactionnel a ensuite été porté à une température égale à 65 °C pendant 2 h, suivi d'un recuit à 110 °C durant 2 h.

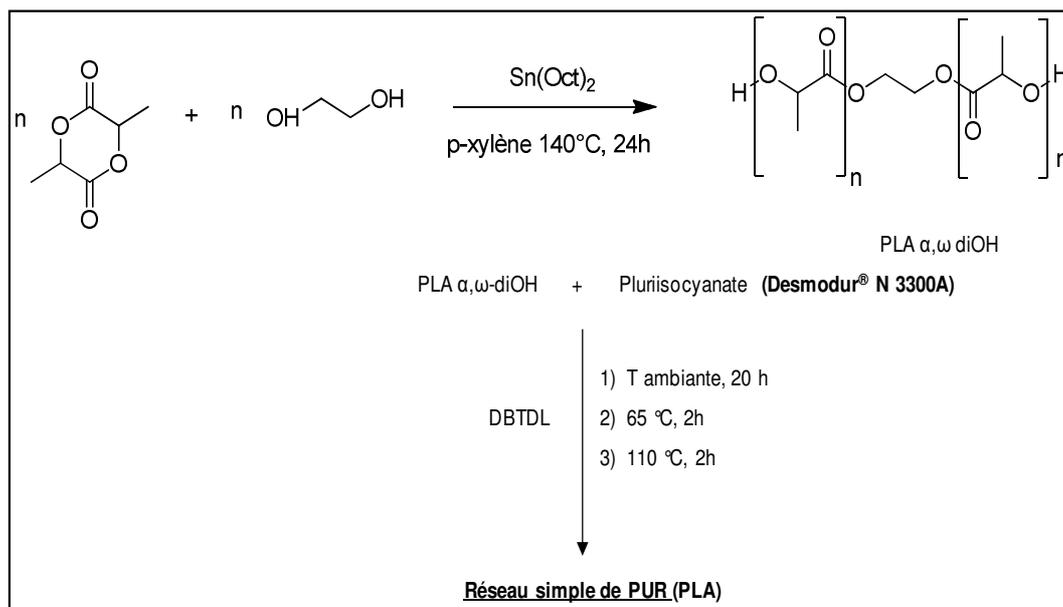


Figure III-2. Préparation du réseau simple de PUR.

1.2.2. Caractérisation du réseau de PUR

Le réseau de polyuréthane a été extrait au Soxhlet après la synthèse. Le taux d'extractible est faible ; il a été évalué à 9 % et il suggère une bonne réticulation du réseau qui était transparent. Les fractions solubles ont été analysées par analyses de RMN ^1H et de SEC.

On constate que le spectre de RMN ^1H montre une fraction des oligomères de PLA qui n'a pas réagi, outre le DBTDL qui est présent dans les extractibles (Annexe III.1-2).

L'étude par SEC (Annexe III.2-2) confirme les résultats trouvés par RMN ^1H : elle montre une distribution polymodale ; une population qui n'absorbe pas en UV relative au PLA et une autre qui absorbe en UV relative au DBTDL avec un pourcentage de PLA par rapport au DBTDL égal à (54/46) %.

Par contre, le réseau insoluble a été caractérisé par IRTF, DSC et DMA.

1.2.2.a. Analyse structurale par spectroscopie IRTF

Le spectre IR du réseau simple de PUR non extrait donné en Annexe III.3-2 montre l'absence totale de la bande de vibration de valence des groupements hydroxyle des oligomères de PLA vers 3500 cm^{-1} , et la non existence de la bande de vibration de valence des groupements isocyanate à 2275 cm^{-1} pour le réseau non extrait, ce qui confirme la bonne réticulation du réseau.

Quant au réseau extrait (Annexe III.3-3), nous constatons l'existence des bandes de vibration de valence et de déformation des liaisons NH des fonctions uréthane à 3369 cm^{-1} et 1526 cm^{-1} respectivement, et les bandes de vibration de valence des liaisons C=O et C-O des motifs de répétition à 1750 et 1188 cm^{-1} .

1.2.2.b. Analyses thermiques

-Analyse enthalpique différentielle

Les analyses par DSC (-50 à 100 °C , 10 °C/min) ont été réalisées de manière classique avec la méthode du flux de chaleur. Elle détecte des températures relativement élevée par rapport à celle des oligomères précurseurs, le PLA₆.

Le Tableau III-3 récapitule la valeur initiale de T_g , son étalement en température (ΔT_g) ainsi que le saut de capacité calorifique à la T_g (ΔC_p). La valeur de $T_{g, \text{début}}$ du réseau obtenu a augmenté significativement par rapport à celle des oligomères de PLA, de -22 °C jusqu'à 5 °C (Annexe III.4-2). Cela est dû à la présence des nœuds de réticulation qui provoquent une rigidification de la structure.

Tableau III-3. Analyse thermique par DSC du réseau simple de PUR extrait.

Réseau	$T_{g, \text{début}} (\text{°C})$	$\Delta T_g (\text{°C})^a$	$\Delta C_p (\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1})$
PUR (PLA ₆)	5	7	0,26

^a $\Delta T_g = T_{g, \text{fin}} - T_{g, \text{début}}$: étalement de la T_g .

- Analyse mécanique dynamique

Des mesures de DMA ont été réalisées sur le réseau simple de PUR non extrait afin de confirmer les résultats de DSC.

Les variations de E' , E'' et $\tan \delta$ en fonction de la température sont données en Annexe III.5-1, Annexe III.5-2 et Annexe III.5-3 respectivement.

Les valeurs de la température de relaxation α , $T_{\alpha}^{E''}$ et $T_{\alpha}^{\tan\delta}$ sont de 8 et 17 °C, respectivement. On note que $T_{\alpha}^{E''}$ est en bon accord avec la valeur de T_g déterminée par DSC.

I.3. Les réseaux simples à base de polystyrène fonctionnalisé

I.3.1. Le para-styrène sulfonate de tétrabutylammonium : le co-monomère fonctionnalisé (SST)

I.3.1.a. Synthèse

Le but de la synthèse est d'obtenir à un comonomère totalement soluble dans le styrène car le para-styrène sulfonate de sodium, le monomère fonctionnalisé commercial est insoluble en phase organique. Pour ce faire, il a été effectué une modification chimique de ce dernier *via* échange de cations. L'emploi de monomères organosolubles permettra de diminuer la séparation de phases lors de la préparation des réseaux (semi-)interpénétrés, ce qui aura une influence sur la taille des pores des matériaux poreux correspondants.

La réaction de synthèse du monomère organosoluble fonctionnalisé est donnée en Figure III-3. Elle a été réalisée à température ambiante durant 30 minutes en milieu basique.

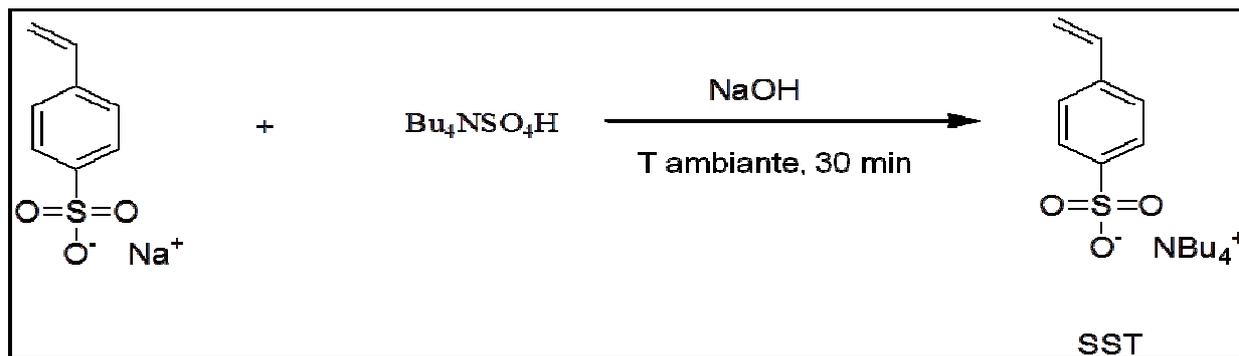


Figure III-3. Réaction de synthèse du para-styrène sulfonate de tétrabutylammonium (SST).

1.3.1.b. Caractérisation du para-styrène sulfonate de tétrabutylammonium

- Spectroscopie IRTF

Le spectre IR du SST donné en Annexe III.3-4 montre la présence des bandes de vibration de déformation des liaisons C=C (vinyle) à 885 cm⁻¹ et 919 cm⁻¹ ainsi que de valence à 1626 cm⁻¹ et celles d'élongation de C=C (aromatique) à 1465 cm⁻¹, 1489 cm⁻¹ et 1561 cm⁻¹. De plus, on constate la présence des bandes de vibration valence de la fonction sulfonate (SO₃⁻) vers 1009 cm⁻¹, 1198 cm⁻¹ et 1216 cm⁻¹ et celles de la liaison C-N du cation à 1102 cm⁻¹ et 1118 cm⁻¹.

- RMN ¹H

Toutes les bandes de résonance des protons constituant le SST ont été attribuées. D'après le spectre de RMN ¹H montré en Figure III-4, le produit est pur.

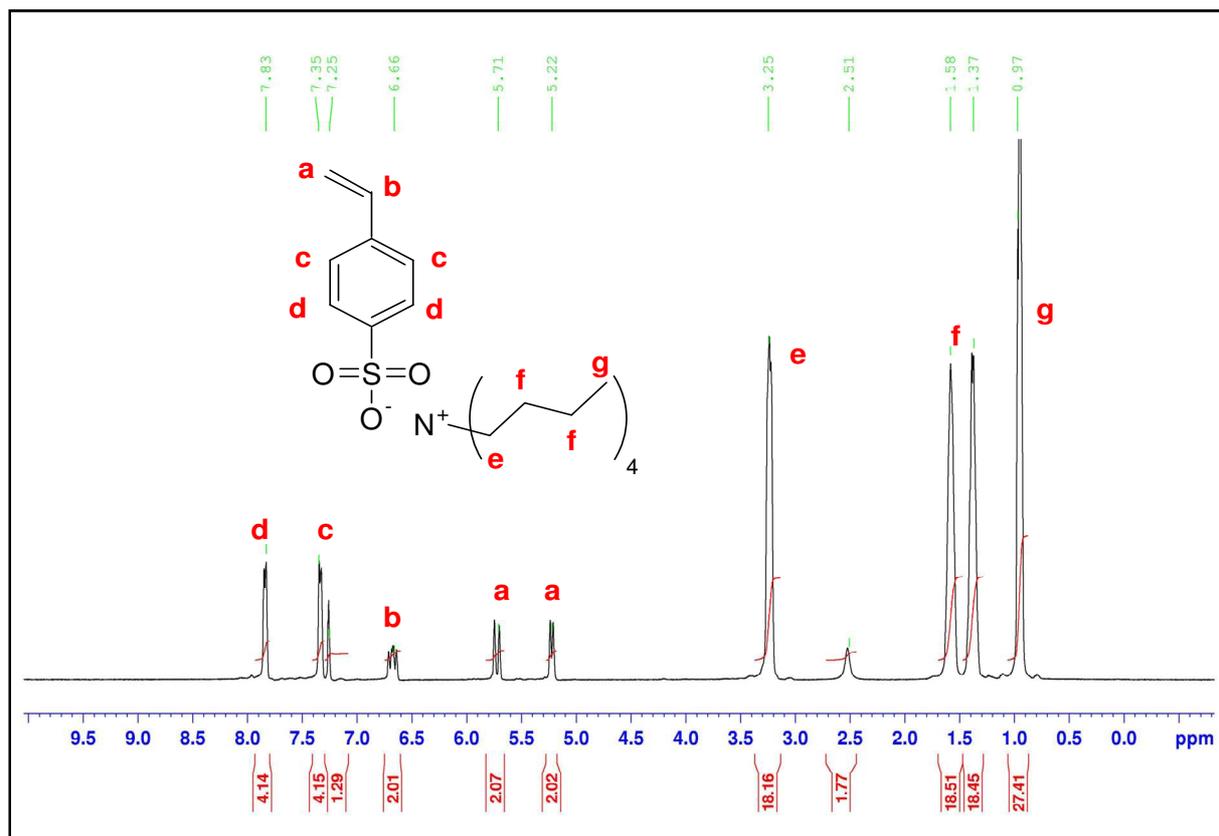


Figure III-4. Spectre de RMN ¹H du SST dans CDCl₃.

Les bandes de résonance caractéristiques des protons méthyliques des groupements n-butyle (t) sont à 0,97 ppm. Quant aux protons des -CH₂-CH₂-CH₂- des groupements n-butyle (2 m), ils ont des déplacements chimiques de 1,37 ppm, 1,58 ppm et 3,25 ppm.

A 5,22 ppm (d) et 5,71 ppm (d) se situent les bandes de résonance des protons du -CH₂- du groupement vinyle.

Le proton du CH vinylique est caractérisé par une bande de résonance (dd) à 6,5 ppm et les H aromatiques sont caractérisées par des bandes de résonance (2d) à 7,2 et 7,6 ppm.

- RMN ¹³C :

Le produit a été également analysé par RMN ¹³C (Figure III-5). Toutes les bandes de résonance des carbones constituant le SST ont été attribuées.

Les bandes de résonance caractéristiques des CH₃ des groupements n-butyle (t) sont à 13,74 ppm. Quant aux -CH₂-CH₂-CH₂- des groupements n-butyle, ils ont des déplacements chimiques de 19,78 ppm, 24 ppm et 58,80 ppm.

A 114,48 ppm et 136,28 ppm se situent les bandes de résonance des carbones vinyliques.

Les carbones aromatiques sont caractérisés par des bandes de résonance qui se situent entre 120 et 150 ppm.

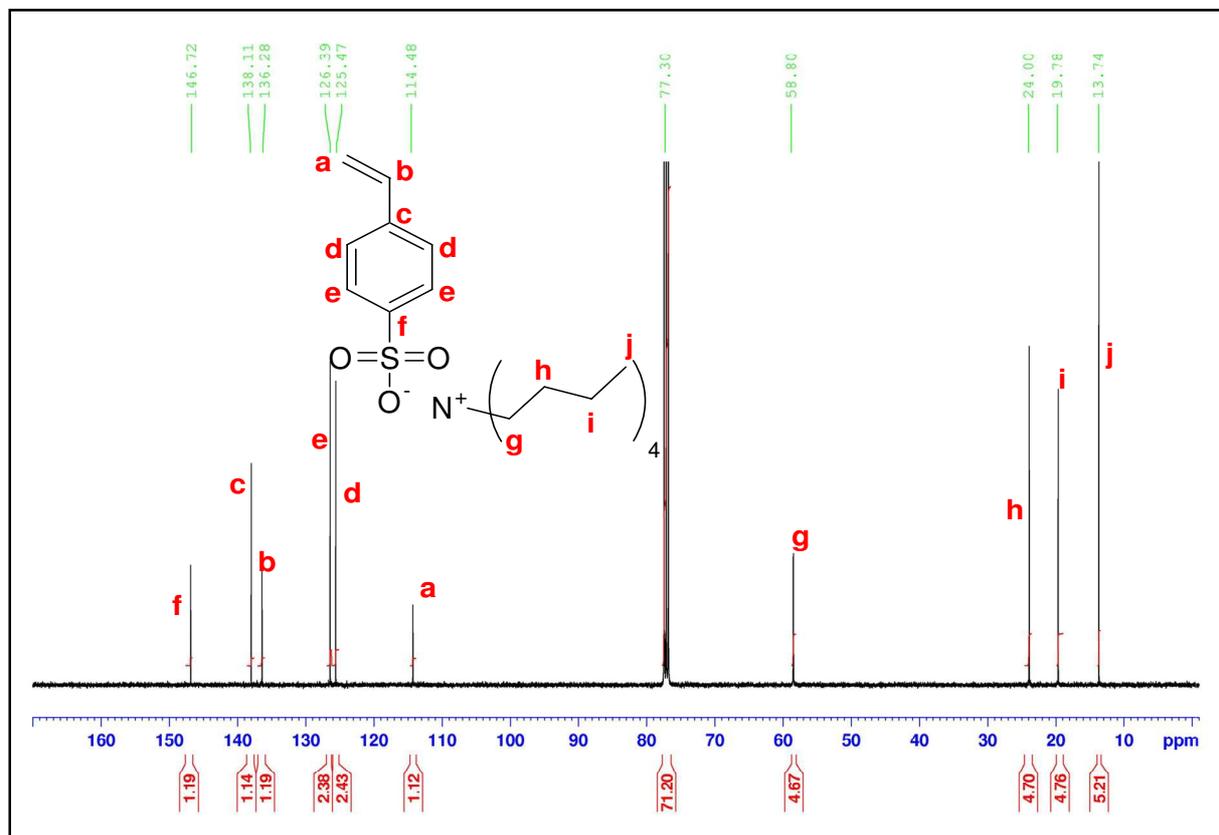


Figure III-5. Spectre de RMN ^{13}C du SST dans CDCl_3 .

1.3.2. Les réseaux simples de PS fonctionnalisés

1.3.2.a. Synthèse

Un réseau simple de PS a été obtenu par copolymérisation radicalaire en masse, entre le monomère (styrène S), le comonomère fonctionnalisé (para-styrène sulfonate de

tétrabutylammonium SST) et l'agent réticulant (divinyl benzène DVB) en présence d'azobis(isobutyro)nitrile (AIBN) comme amorceur (Figure III-6).

Trois réseaux simples de PS ont été préparés comme modèles pour montrer l'influence de la variation du pourcentage de l'agent réticulant (DVB) et/ou le pourcentage du comonomère fonctionnalisé (SST) sur les propriétés des réseaux résultants.

Un réseau à base de 1 % mol en SST et 1 % mol en DVB a été préparé de façon que $[AIBN]_0/([S]_0+[SST]_0+2[DVB]_0) = 0,02$. L'ensemble est placé dans une étuve à 65 °C pendant 2 h, puis à 110 °C pendant 2 h afin d'obtenir une conversion quasi-totale.

D'autres réseaux à base de 1 % mol en SST et 5 % mol en DVB, ou 5 % mol en SST et 5 % molaire en DVB ont été également préparés.

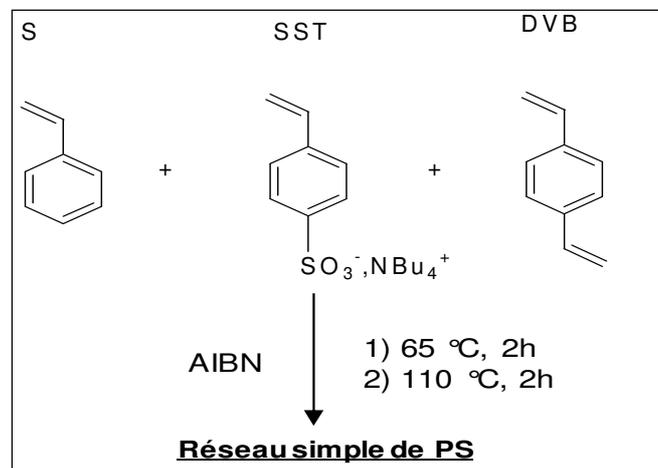


Figure III-6. Préparation du réseau simple de PS.

1.3.2.b. Caractérisation des réseaux simples de références de PS

Tous les réseaux ont été extraits au Soxhlet. Ils sont transparents avant et après extraction et ils présentent des taux d'extractibles relativement élevés résumés dans le Tableau III-4.

Tableau III-4. Taux d'extractibles (% m/m) et aspects visuels des réseaux simples de référence de PS.

Composition (mol %) S/SST/DVB	Turbidité	Taux d'extractibles (% m/m)
98/1/1	transparent	20
94/1/5	transparent	16
90/5/5	transparent	10

Les fractions solubles ont été analysées par RMN ^1H et SEC.

Les analyses par RMN ^1H des extractibles des réseaux simples de PS montrées en Annexe III.1-3 relatives à la composition molaire (SST/DVB) égale à (1/1) % par exemple, prouvent la présence d'une fraction d'oligomères styréniques non réticulés.

Ce résultat est confirmé par des analyses de SEC qui montrent une distribution large des masses molaires comme dans le chromatogramme de la fraction soluble du même échantillon montré en Annexe III.2-3.

Par contre, les réseaux insolubles ont été caractérisés par IRTF, DSC et DMA.

- Spectroscopie IRTF

Les spectres IR des réseaux styréniques non extraits montrent la disparition totale de la bande de valence des liaisons C=C vers $1630\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux doubles liaisons vinyliques des comonomères, ce qui suggère une bonne réticulation des réseaux. Un exemple de spectre IR relatif au réseau non extrait de PS ayant une composition molaire en (SST/DVB) égale à (1/1 %) est donné en Annexe III.3-5.

En outre, les spectres IR des réseaux styréniques extraits montrent la présence des bandes de vibration de valence de la fonction SO_3^- vers 1010 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} et 1196 cm^{-1} . Les bandes de vibration de valence qui existent vers 1600 cm^{-1} , 1492 cm^{-1} et 1451 cm^{-1} témoignent de la présence de la liaison C=C des noyaux aromatiques. Un exemple de spectre IR relatif au réseau extrait de PS ayant une composition molaire en (SST/DVB) égale à (1/1 %) est donné en Annexe III.3-6.

- Analyse enthalpique différentielle

Des analyses par DSC (20 à 150 °C, 10 °C/min) ont été réalisées sur les différents réseaux de PS de références. Le thermogramme du réseau simple de PS ayant une

composition molaire en (SST/DVB) égale à (1/1 %) est donné en Annexe III.4-3 ; il montre une T_g large aux alentours de 100 °C.

D'après les valeurs indiquées dans le Tableau III-5, comme attendu, la T_g augmente avec l'augmentation du taux de réticulation pour tous les réseaux, quelle que soit la composition.

Tableau III-5. Analyse thermique par DSC des réseaux simples de PS extraits.

Composition (mol%) S/SST/DVB	$T_{g, \text{début}}$ (°C)	ΔT_g (°C)	ΔC_p (J.g ⁻¹ .°C ⁻¹)
98/1/1	90	22	0,61
94/1/5	103	25	0,76
90/5/5	102	23	0,54

- Analyse mécanique dynamique

Des mesures complémentaires de DMA ont été réalisées sur les 3 réseaux simples de références de PS afin de confirmer les résultats de DSC.

Les courbes $E''=f(T)$, données en Figure III-7, montrent la présence de deux phénomènes de relaxation. On ne s'intéresse qu'à la relaxation α qui se situe aux plus hautes températures. Cette relaxation peut être presque assimilée à la transition vitreuse. On remarque donc que les résultats trouvés pour les 3 réseaux simples de PS sont presque du même ordre que ceux trouvés par DSC.

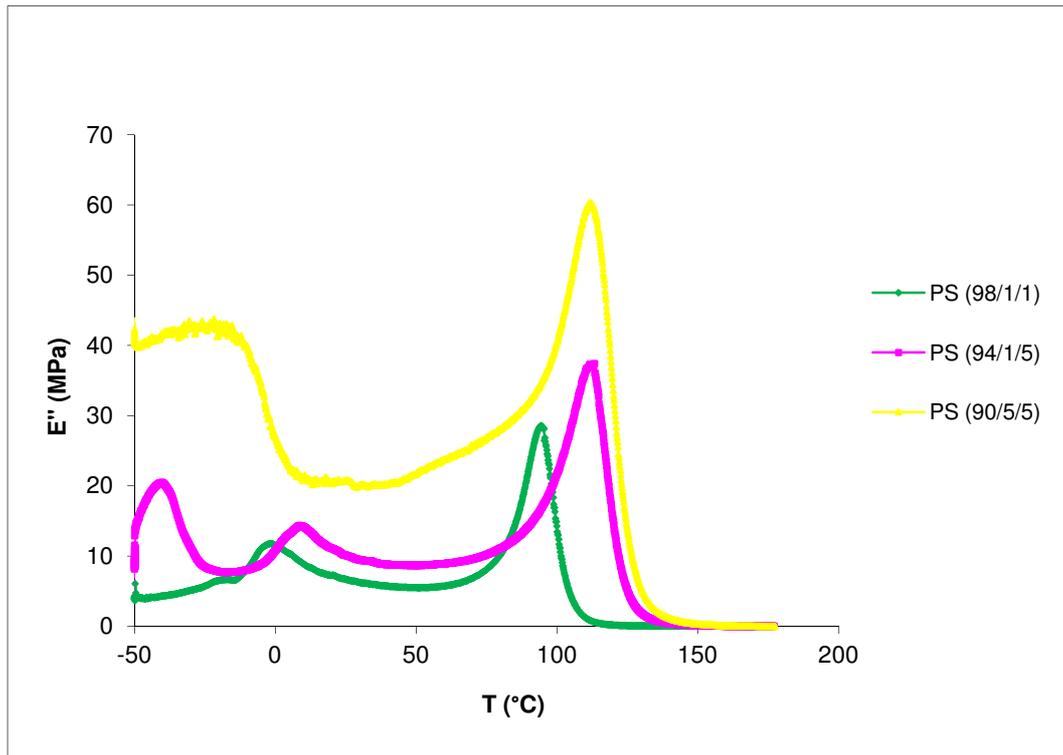


Figure III-7. Variations du module de perte E'' en fonction de la température des réseaux simples de polystyrène de diverses compositions molaires, obtenues par DMA à une fréquence de 1 Hz.

Les courbes $\tan \delta = f(T)$ données en Figure III-8 montrent correctement les relaxations α . Nous remarquons donc que lorsque la densité de réticulation augmente, T_α se décale vers les hautes températures et l'intensité du pic diminue, comme attendu [19].

Les valeurs de $T_\alpha^{E''}$ et $T_\alpha^{\tan \delta}$ sont énumérées dans le Tableau III-6.

Tableau III-6. Températures de transition de la relaxation α déterminées par DMA des réseaux simples de PS non extraits.

Composition (mol%) S/SST/DVB	$T_\alpha^{E''}$ (°C)	$T_\alpha^{\tan \delta}$ (°C)
98/1/1	97	107
94/1/5	115	122
90/5/5	118	127

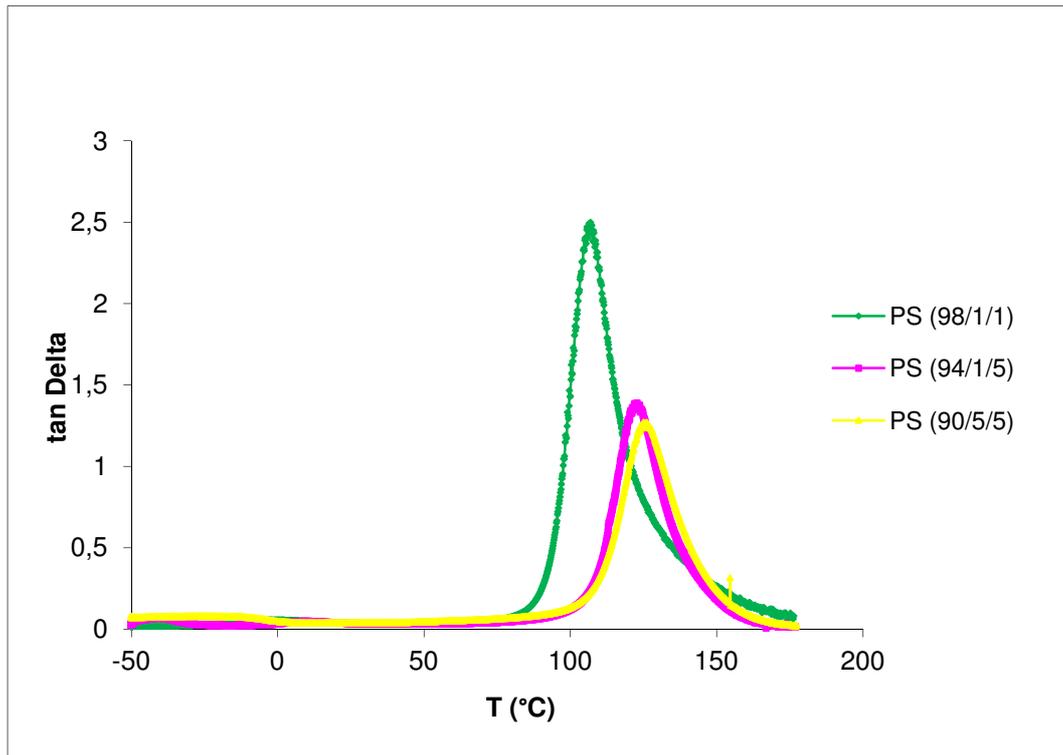


Figure III-8. Variations du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température des réseaux simples de polystyrène de diverses compositions molaires, obtenues par DMA à une fréquence de 1 Hz.

Concernant les courbes $E'=f(T)$ (Annexe III.5-4), on note que le phénomène de relaxation α est accompagné par une chute de E' qui est moins importante pour les densités de réticulation les plus fortes. Cela s'explique par la rigidité du réseau à forte densité de réticulation.

II Les réseaux semi-interpénétrés de polymères

Dans cette partie, nous nous intéressons à étudier de manière approfondie la synthèse des s-RIPs à base de PS et d'oligoesters (PLA). L'étude des réseaux simples de PS et des oligomères de référence précédemment décrite servira à comparer ceux-ci aux s-RIPs obtenus.

Nous discutons notamment l'influence de la densité de réticulation et de la composition des différents réseaux sur leurs propriétés.

II.1. Synthèse

Les réseaux semi-interpénétrés de PLA/PS ont été obtenus par copolymérisation radicalaire en masse entre le styrène, le SST et le DVB en présence des oligomères de PLA (Figure III-9).

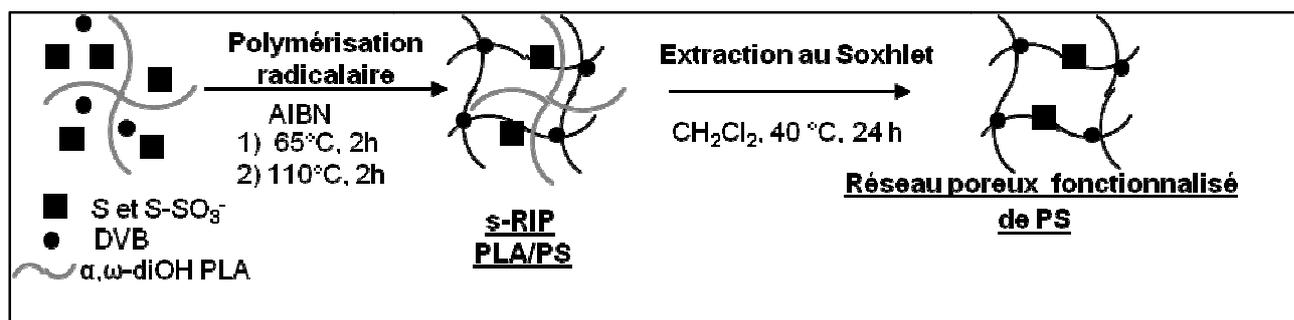


Figure III-9. Synthèse des s-RIPs PLA/PS et architecture du réseau poreux de PS résultant.

Quatre réseaux semi-interpénétrés ont été préparés pour montrer l'influence de la variation du pourcentage molaire de l'agent réticulant (DVB) et/ou le pourcentage du comonomère fonctionnalisé (SST) d'une part, et de la variation du pourcentage massique en PLA et en PS d'autre part, sur les propriétés des réseaux.

Un réseau de composition massique PLA/Poly(S-co-SST) 35/65 à base de 1 % mol en SST et 1 % mol en DVB a été préparé de façon que $[AIBN]_0 / ([S]_0 + [SST]_0 + 2[DVB]_0) = 0,02$. L'ensemble est placé dans une étuve à 65 °C pendant 2 h, puis à 110 °C pendant 2 h afin d'obtenir une conversion quasi-totale. D'autres réseaux à base de 1 % mol en SST et 5 % mol en DVB, ou 5 % mol en SST et 5 % molaire en DVB ont été également préparés.

Un dernier s-RIP a été synthétisé selon la même méthode avec une composition massique en PLA/PS de 50/50 et des concentrations molaires en SST et DVB de 1 et 5 % respectivement.

II.2. Caractérisations physico-chimiques

Les réseaux ont été caractérisés par IRTF, DSC et DMA.

II.2.1. Analyses structurales par spectroscopie IRTF

Les spectres infrarouges des s-RIPs non extraits témoignent de la présence des oligomères de PLA à travers la présence des bandes de vibration de valence du groupement hydroxyle vers 3500 cm^{-1} et carbonyle à 1741 cm^{-1} .

De plus, on remarque l'absence de la bande de valence des liaisons C=C des monomères styréniques vers 1640 cm^{-1} , ce qui suggère une bonne réticulation des réseaux.

Un exemple de spectre IR relatif au réseau non extrait ayant une composition molaire en (SST/DVB) égal à (1/1 %) est donné en Annexe III.3-7.

Ces interprétations sont valables quelles que soient les proportions molaires des monomères et quelles que soient les compositions massiques en PLA et en PS.

II.2.2. Analyses thermiques

II.2.2.a. Analyse enthalpique différentielle

Les thermogrammes des réseaux semi-interpénétrés non extraits (-50 à 180 °C, 40 °C/min) montrent l'existence de deux types de domaines : des domaines riches en PLA présentant une T_g très faible et des domaines riches en PS présentant une T_g plus élevée pour le s-RIP non extrait ayant une composition molaire en (SST/DVB) de (1/1 %) et une composition massique en (PLA/PS) égale à (35/65 %), montré comme exemple en Annexe III.4-4. Les valeurs de T_g , leurs étalements en températures (ΔT_g), ainsi que les sauts de

capacité calorifiques à la T_g (ΔC_p) du même s-RIP non extrait sont données dans le Tableau III-7.

Les T_g s des domaines riches en PS (T_g^2) ainsi que leurs étalements en températures (ΔT_g^2) et les sauts de capacité calorifiques à la T_g (ΔC_p^2) n'ont pas été détectées pour tous les autres réseaux non extraits de différentes compositions, en raison de la densité de réticulation plus élevée (5 % mol en DVB).

Tableau III-7. Analyse thermique par DSC des s-RIPs non extraits de PLA/PS de différentes compositions molaires en SST/DVB et différentes compositions massiques en PLA/PS.

Composition (mol %) S/SST/DVB (Composition massique PLA/PS %)	T_g^1 , début (°C)	ΔT_g^1 (°C)	ΔC_p^1 (J.g ⁻¹ .°C ⁻¹)	T_g^2 , début (°C)	ΔT_g^2 (°C)	ΔT_g^2 (J.g ⁻¹ .°C ⁻¹)
98/1/1 (35/65)	-33	17	0,18	71	4	0,14
94/1/5 (35/65)	-33	11	0,28	*	*	*
94/1/5 (35/65)	-24	13	0,30	*	*	*
94/1/5 (50/50)	-27	10	0,30	*	*	*

* T_g non détectée.

T_g^1 : T_g des domaines riches en PLA ; ΔT_g^1 : étalement de la T_g ; T_g^2 : T_g des domaines riches en PS.
 ΔT_g^2 : étalement de la T_g .

II.2.2.b. Analyse mécanique dynamique

Des analyses de DMA permettent de confirmer les résultats trouvés par DSC. Nous nous sommes intéressés à l'étude des s-RIPs PLA/PS de composition massique (35/65%) ayant différentes concentrations en SST/DVB et au s-RIP PLA/PS de composition massique (50/50) ayant une concentration en SST/DVB bien déterminée.

Les données de DMA vont être utilisées pour étudier la morphologie des s-RIPs c'est-à-dire la miscibilité du mélange entre le réseau de PS et les oligomères de PLA et la continuité des phases dans le mélange binaire.

Il est à noter que la variation du module de conservation permet de prédire la continuité des phases d'un mélange. Pour les courbes de variations du facteur de perte en fonction de la température, la présence d'un pic unique et étroit indique un degré élevé de

miscibilité tandis que deux pics clairement séparés avec une inter-transition de faible intensité prouvent une forte séparation de phases. Le cas intermédiaire, celui d'un pic large, indique une semi-miscibilité du mélange. De plus, la hauteur des pics du facteur de perte informe aussi sur la continuité des phases. En effet, deux phases sont co-continues quand les deux pics ont la même intensité [20].

Les variations du module de conservation (E') en fonction de la température des s-RIPs non extraits sont rassemblées dans l'Annexe III.5-5. On note que la chute de E' intervient à une même température et en une seule étape pour tous les s-RIPs.

Concernant le module de perte (E''), les variations en fonction de la température sont données en Figure III-10.

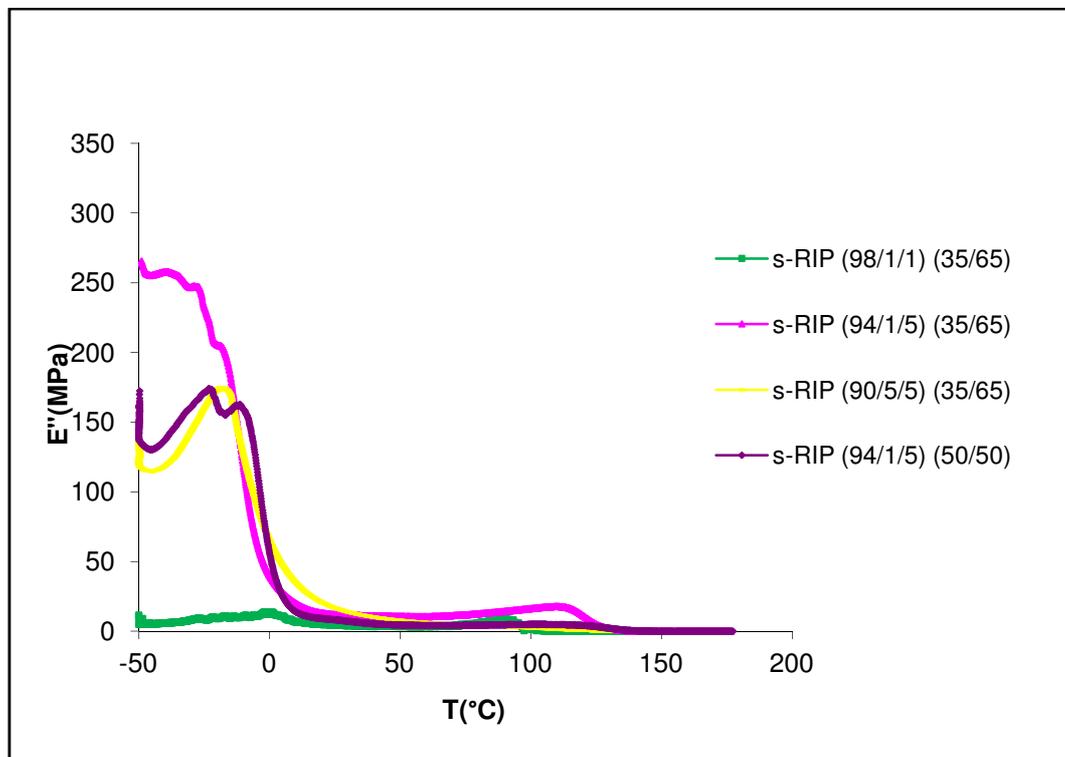


Figure III-10. Variations du module de perte E'' en fonction de la température des réseaux semi-interpénétrés de différentes concentrations massiques en PS/PLA et diverses concentrations molaires en SST/ DVB, obtenues par DMA à une fréquence de 1 Hz.

Les s-RIPs présentent généralement deux transitions bien séparées dont les valeurs $T_{\alpha}^{E''}$ sont rapportées dans le Tableau III-8. Ces valeurs sont proches des T_g s des oligomères de PLA et des réseaux simples de PS de référence. Cela révèle donc une séparation de phases élevée.

Tableau III-8. Températures de transition de la relaxation α déterminées par DMA des s-RIPs non extraits.

Composition (mol %) S/SST/DVB (Composition massique PLA/PS %)	T_{α}^{E''} (°C)		T_{$\alphatan\delta$} (°C)	
98/1/1 (35/65)	32	92	-3	102
94/1/5 (35/65)	-17	110	-16	123
90/5/5 (35/65)	-17	nd*	-11	120
94/1/5 (50/50)	-12	nd*	-7	133

* nd : non détecté

Concernant les variations du facteur de perte $\tan\delta$, le Tableau III-8 résume aussi les valeurs de T_{α} . Les courbes données sur la Figure III-11 montrent la présence de deux pics : aux plus faibles valeurs de T, nous distinguons la transition relative aux domaines riches en PLA, et aux températures plus élevées, celle des domaines riches en PS a été détectée. On peut donc conclure que la séparation de phases dans les s-RIPs a eu lieu avec un degré élevé puisque l'inter-transition entre les deux phases présente une faible intensité. De plus, on remarque pour le s-RIP ayant une composition molaire en (SST/DVB) de (5/5 %) et une composition massique en (PLA/PS) égale à (35/65 %) que les deux pics ont presque la même intensité, ce qui suggère que les deux phases sont co-continues.

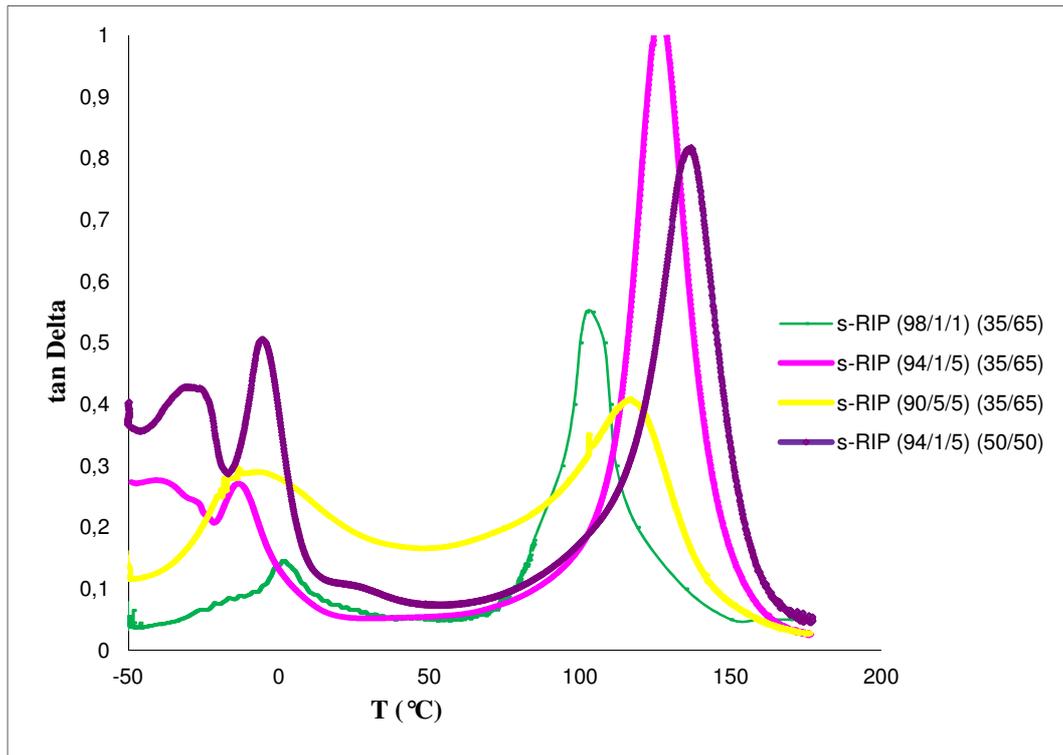


Figure III-11. Variations du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température des semi-RIPs non extraits de différentes concentrations massiques en PS/ PLA et diverses concentrations molaires en SST/ DVB, obtenues par DMA à une fréquence de 1 Hz.

III Les réseaux interpénétrés de polymères

Dans cette partie, nous nous intéressons à étudier de manière approfondie la synthèse des RIPs à base de PLA et de PS. L'étude des réseaux simples de PS et du réseau simple de polyuréthane (PS et PLA de références) précédemment décrite ainsi que celle des réseaux s-interpénétrés serviront à comparer ceux-ci aux RIPs obtenus.

Nous discutons notamment l'influence de la densité de réticulation et de la composition des différents réseaux sur leurs propriétés.

III.1. Synthèse

Les RIPs sont obtenus par la méthode dite « séquencée in situ » qui consiste à mélanger tous les constituants des deux sous-réseaux et à les synthétiser par deux voies de réticulations qui n'interfèrent pas (Figure III-12). Le premier sous-réseau formé est celui de PUR : il est obtenu par polyaddition entre les fonctions alcool des oligomères de PLA dihydroxy-téléchéliques et les fonctions isocyanate d'un agent réticulant multifonctionnel, le Desmodur N 3300A ($[\text{NCO}]_0/[\text{OH}]_0=1,2$). Le deuxième sous-réseau est celui de PS : il est formé par copolymérisation radicalaire classique du S, du SST, et d'un agent réticulant, le divinylbenzène (DVB), et ceci en présence d'un gel de polyuréthane (sous-réseau de PLA).

La formation des deux sous-réseaux se fait dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour la synthèse des réseaux simples correspondants, c'est à dire pendant 20 h à la température ambiante, puis 2 h à 65 °C et 2 h à 110 °C afin d'obtenir une conversion quasi-totale.

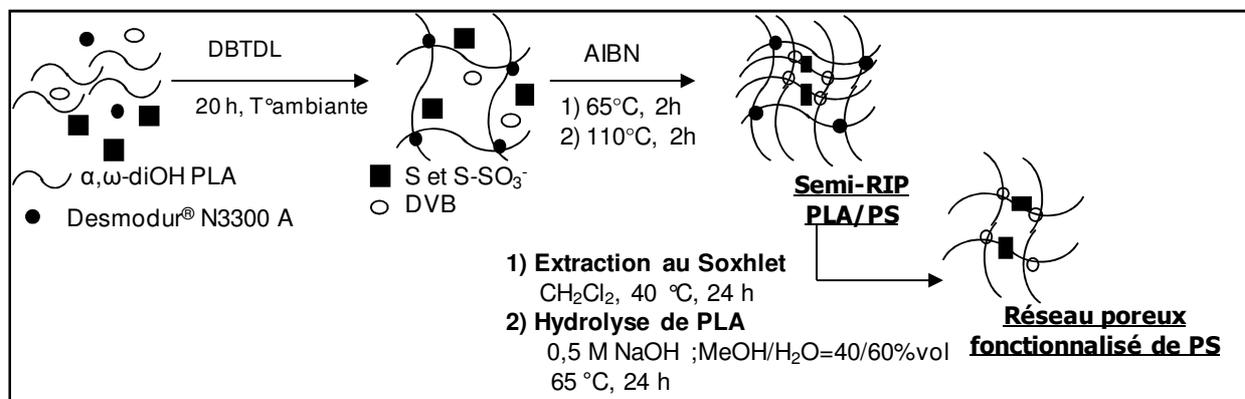


Figure III-12. Synthèse des RIPs PLA/PS et architecture du réseau poreux de PS résultant.

Quatre réseaux interpénétrés ont été préparés pour montrer l'influence de la variation du pourcentage molaire de l'agent réticulant (DVB) et/ou le pourcentage du comonomère fonctionnalisé (SST) d'une part, et de la variation du pourcentage massique en PLA et PS d'autre part, sur les propriétés des réseaux.

Un réseau de composition massique PLA/Poly(S-co-SST) 35/65 à base de 1 % mol en SST et 1 % mol en DVB a été préparé de façon que $[\text{AIBN}]_0/([\text{S}]_0+[\text{SST}]_0+2[\text{DVB}]_0) = 0,02$.

D'autres réseaux à base de 1 % mol en SST et 5 % mol en DVB, ou 5 % mol en SST et 5 % molaire en DVB ont été également préparés.

Un dernier RIP a été synthétisé selon la même méthode avec une composition massique en PLA/PS de 50/50 et des concentrations molaires en SST et DVB de 1 et 5 % respectivement.

III.2. Caractérisation des RIPs

III.2.1. Etude des extractibles

Les réseaux ont été extraits afin de se débarrasser des réactifs n'ayant pas réagi. La quantité de fractions solubles a été déterminée après une extraction quantitative des oligomères et après avoir être sûr que les réseaux styréniques n'ont pas été détruits après extraction.

Tous les réseaux sont translucides avant et après extraction et ils présentent des taux d'extractibles relativement faibles résumés dans le Tableau III-9.

Tableau III-9. Taux d'extractibles (% m/m) et aspects visuels des RIPs de PLA/PS de différentes compositions molaires en SST/DVB et différentes compositions massiques en PLA/PS.

Composition (mol %) S/SST/DVB (Composition massique PLA/PS %)	Turbidité	Taux d'extractibles (%m/m)
98/1/1 (35/65)	translucide	10
94/1/5 (35/65)	translucide	15
90/5/5 (35/65)	translucide	12
94/1/5 (50/50)	translucide	14

Les fractions solubles ont été analysées par RMN ¹H et SEC.

Les spectres de RMN ¹H montrent la présence d'une fraction des oligomères de PLA et peu de PS non réticulés pour les 4 RIPs avec une fraction de DBTDL n'ayant pas réagi. Le spectre de la fraction soluble du RIP PLA/PS (35/65 %) 1 % mol SST 1 % mol DVB est donné comme exemple en Annexe III.1-4.

Les analyses de SEC confirment les résultats trouvés par RMN ^1H . Les chromatogrammes des 4 RIPs montrent pour chacun 3 populations relatives au PS, au PLA et au DBTDL. Le chromatogramme du RIP PLA/PS (35/65 %) 1 % mol SST 1 % mol DVB, donné comme exemple en Annexe III.2-4, montre l'existence de ces 3 populations citées avec des pourcentages égaux à 4 %, 15 % et 81 % respectivement.

Les réseaux ont été caractérisés par IRTF, DSC et DMA.

III.2.2. Analyses structurales par spectroscopie IRTF

Les spectres des RIPs non extraits montrent l'absence de la bande de vibration de valence des groupements hydroxyle des oligomères de PLA vers 3500 cm^{-1} et la non apparition de la bande de vibration de valence des groupements isocyanate à 2275 cm^{-1} . On note aussi la disparition totale de la bande de valence des liaisons C=C vers 1640 cm^{-1} correspondant aux doubles liaisons vinyliques des comonomères styréniques. Toutes ces données confirment la bonne réticulation des sous-réseaux de PUR et de PS. Un exemple de spectre IR relatif au réseau non extrait de PS ayant une composition molaire en (SST/DVB) égale à (1/1 %) est donné en Annexe III.3-8.

Par ailleurs, les RIPs extraits montrent les bandes de vibration de valence et de déformation des liaisons NH des fonctions uréthane respectivement à 3369 et 1526 cm^{-1} et les bandes de vibration de valence des liaisons C=O et C-O à 1750 et 1188 cm^{-1} respectivement.

De plus, une bande de déformation intense est détectée pour les 4 RIPs extraits vers 700 cm^{-1} et qui témoigne de la présence de la liaison CH des noyaux aromatiques.

Un exemple de spectre IR relatif au RIP extrait ayant une composition molaire en (SST/DVB) égale à (1/1 %) est donné en Annexe III.3-9.

Ces interprétations sont valables quelles que soient les proportions molaires des monomères et les compositions massiques en PLA et en PS.

III.2.3. Analyses thermiques

III.2.3.a Analyse enthalpique différentielle

Les réseaux interpénétrés de polymères ont été analysés par la méthode classique du flux de chaleur. Le Tableau III-10 récapitule les T_g s, leurs étalements en température (ΔT_g), ainsi que les sauts de capacité calorifique à la T_g (ΔC_p) pour les RIPs PLA/PS de différentes compositions massiques.

Tableau III-10. Analyse thermique par DSC des RIPs extraits non hydrolysés de PLA/PS de différentes compositions molaires en SST/DVB et différentes compositions massiques en PLA/PS.

Composition (mol %) S/SST/DVB (Composition massique PLA/PS %)	$T_{g, \text{début}}$ (°C)	ΔT_g^* (°C)	ΔC_p (J.g ⁻¹ .°C ⁻¹)
98/1/1 (35/65)	44	8	0,35
94/1/5 (35/65)	33	18	0,30
90/5/5 (35/65)	37	14	0,30
94/1/5 (50/50)	32	16	0,36

* $\Delta T_g = T_{g, \text{fin}} - T_{g, \text{début}}$: étalement de la T_g .

Les thermogrammes des réseaux extraits non hydrolysés (-50 à 180 °C, 40 °C/min), montrent une seule T_g assez faiblement étalée pour chaque type de réseau. Cette T_g est comprise entre la T_g du réseau simple de PLA et celle du réseau simple de PS correspondant. Un exemple de thermogramme relatif au réseau extrait non hydrolysé de PS ayant une composition molaire en (SST/DVB) égale à (1/1 %) est donné en Annexe III.4-5. Ces résultats montrent clairement un bon degré de miscibilité des phases associées aux deux sous-réseaux. Il est évident que la réticulation des deux partenaires dans les architectures de type RIPs augmentent considérablement le degré d'interpénétration des chaînes polymères.

Il est à noter que $T_{g, \text{début}}$ diminue et l'étalement en température ΔT_g augmente d'autant plus que la concentration en agent réticulant augmente. Pour les RIPs constitués d'un même pourcentage en DVB, les valeurs de T_g correspondantes sont presque du même ordre.

Ces résultats peuvent être expliqués par une diminution de la miscibilité entre les deux partenaires suite à une augmentation de la concentration en agent réticulant.

III.2.3.b. Analyse mécanique dynamique

Des analyses de DMA permettent de confirmer les résultats obtenus par DSC. Nous nous sommes intéressés à l'étude des RIPs PLA/PS de composition massique (35/65) ayant différentes concentrations en SST/DVB et le RIP PLA/PS de composition massique (50/50) ayant une concentration en SST/DVB bien définie.

Les variations du module de conservation (E') avec la température des RIPs non extraits sont rassemblées dans l'Annexe III.5-6. On note que la chute de E' intervient presque à une même température et se déroule en une seule étape. Cela suggère que la morphologie des RIPs est contrôlée par la formation du réseau de PLA (sous-réseau initial). Cette chute possède donc un comportement similaire à celui des réseaux simples de PS dans un premier temps (décroissance lente), puis similaire à celui du réseau simple de PLA dans un second temps (décroissance rapide), ce qui indique une co-continuité des phases [21].

Concernant E'' , Les variations avec la température sont données en Figure III-13.

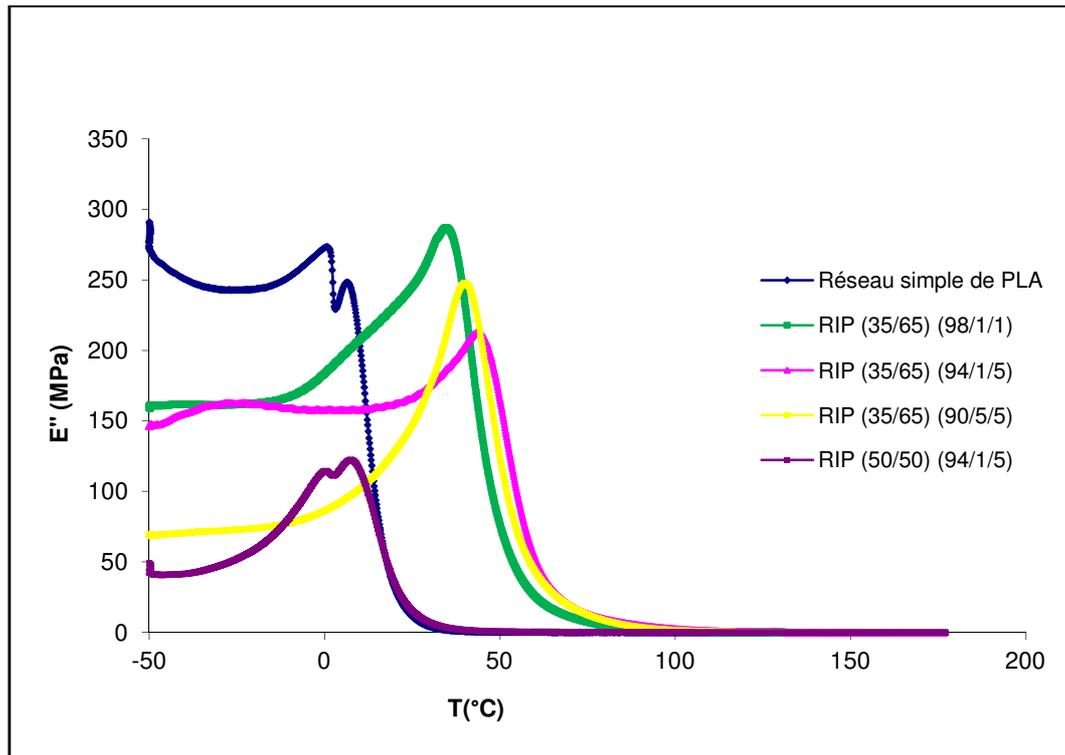


Figure III-13. Variations du module de perte E'' en fonction de la température des réseaux interpénétrés de différentes concentrations massiques en PS/PLA et diverses concentrations molaires en SST/ DVB, obtenues par DMA à une fréquence de 1 Hz.

On distingue deux transitions faiblement séparées avec une inter-transition relativement étroite pour les RIPs, d'où une faible séparation de phases. Les valeurs de $T_{\alpha}^{E''}$ sont rapportées dans le Tableau III-11.

Tableau III-11. Températures de transition de la relaxation α déterminées par DMA des RIPs non extraits.

Composition (mol %) S/SST/DVB (Composition massique PLA/PS %)	$T_{\alpha}^{E''}$ (°C)		$T_{\alpha}^{\tan\delta}$ (°C)
98/1/1 (35/65)	10	37	43→80
94/1/5 (35/65)	-34	47	55→98
90/5/5 (35/65)	-3		50→85
94/1/5 (50/50)	10		20

Concernant les variations du facteur de perte $\tan\delta$, le Tableau ci-dessus résume aussi les valeurs de T_{α} . Les courbes données sur la Figure III-14 montrent la présence d'un pic large pour les RIPs composés de 35/65 % en PLA/PS avec une population aux températures élevées

correspondant aux domaines riches en PS, et une deuxième distributions aux plus faibles températures correspondant aux domaines riches en PLA. Cela corrobore le degré faible de ségrégation de phases pour ces 3 RIPs.

Tandis que pour le RIP composé de 50/50 % en PLA/PS, on observe un pic large et unique ce qui indique une meilleure miscibilité des phases de PS et de PLA à compositions identiques.

On note aussi une diminution nette de l'intensité du pic à forte concentration en agent réticulant. Ce phénomène a été déjà expliqué dans le cas des réseaux simples de références de PS et attribué à l'accroissement de la densité de réticulation (diminution des phénomènes de relaxation).

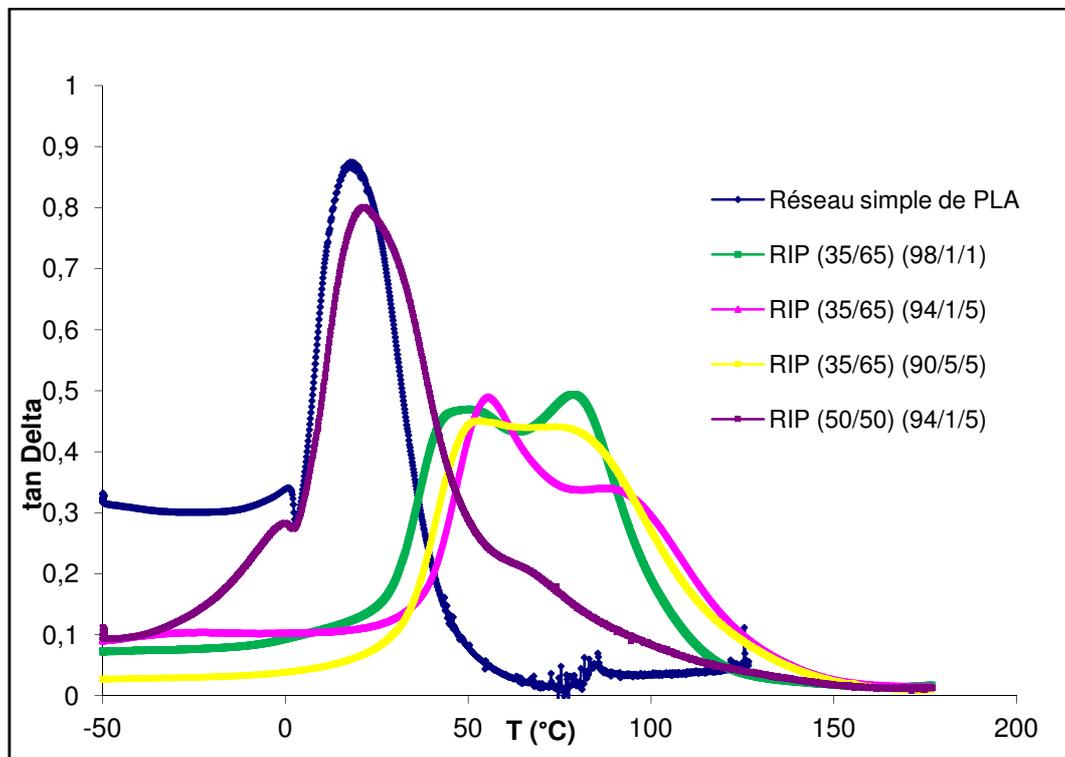


Figure III-14. Variations du facteur de perte $\tan\delta$ en fonction de la température des RIPs non hydrolysés de différentes concentrations massiques en PS /PLA et diverses concentrations molaires en SST/DVB, obtenues par DMA à une fréquence de 1 Hz.

IV Matériaux (méso)poreux fonctionnalisés obtenus à partir des (semi-)RIPs PLA/PS

Dans cette dernière partie du chapitre, nous nous intéressons à l'obtention de matériaux (méso)poreux fonctionnalisés à partir des (semi-)RIPs comme précurseurs nanostructurés. Des réseaux poreux sont obtenus soit par extraction des oligomères de PLA dans le cas des s-RIPs (Figure III-9), soit par hydrolyse sélective et quantitative du sous-réseau de polyester dans le cas des RIPs (Figure III-12).

Nous étudierons la porosité obtenue dans les réseaux résiduels par MEB, thermoporosimétrie et par la technique d'adsorption-désorption d'azote notamment.

De plus, nous suivrons la perte de masse (Δm) suite à l'hydrolyse des RIPs et nous étudierons la cinétique d'hydrolyse des réseaux simples de références et des réseaux interpénétrés correspondants.

IV.1. Matériaux poreux obtenus à partir des s-RIPs

IV.1.1. Extraction des oligomères de PLA

Les réseaux poreux sont obtenus par extraction des oligomères de PLA au Soxhlet à partir des s-RIPs (Figure III-9). L'extraction se fait dans le dichlorométhane qui représente un bon solvant des oligomères afin de les éliminer de façon efficace.

La quantité de fractions solubles a été déterminée après une extraction quantitative des oligomères et après s'être assuré que les réseaux styréniques résultants n'ont pas été détruits en fin d'extraction.

Tous les réseaux considérés sont opaques avant et après extraction et ils présentent des taux d'extractibles relativement élevés résumés dans le Tableau III-12.

Tableau III-12. Taux d'extractibles (m/m %) et aspects visuels des s-RIPs de PLA/PS de différentes compositions molaires en SST/DVB et différentes compositions massiques en PLA/PS.

Composition (mol %) S/SST/DVB (Composition massique PLA/PS %)	Turbidité	Taux d'extractibles (%m/m)
98/1/1 (35/65)	opaque	56
94/1/5 (35/65)	opaque	50
90/5/5 (35/65)	opaque	41
94/1/5 (50/50)	Opaque	60

Les fractions solubles ont été analysées par RMN ^1H et SEC.

L'analyse par RMN ^1H des extractibles des s-RIPs montrent la présence des oligomères de PLA pour les 4 types de réseaux. Ceci est attendu suite à l'extraction du réseau formé afin d'enlever les oligomères de PLA non réticulés et toutes traces de réactifs n'ayant pas réagi. Le spectre du s-RIP 35/65 (% m/m) 1 % mol SST 1 % mol DVB, donné comme exemple en Annexe III.1-5, atteste de la présence d'une grande fraction d'oligomères styréniques non réticulés, ce qui explique le taux d'extractibles élevé pour cet échantillon. On rappelle que cet échantillon est composé par une faible proportion en agent réticulant.

Par contre, l'analyse par RMN ^1H des extractibles des autres s-RIPs montrent la présence d'une faible fraction d'oligomères styréniques, ce qui confirme la bonne réticulation du réseau styrénique. Le spectre du s-RIP 35/65 (% m/m) 1 % mol SST 5 % mol DVB est donné en Annexe III.1-6.

Ces résultats ont été confirmés par SEC. Elle montre la présence de deux populations dans les fractions solubles des 4 échantillons de s-RIPs, attribuées au PLA linéaire et au PS non réticulé. Le chromatogramme de SEC du s-RIP 35/65 (% m/m) 1 % mol SST 1 % mol DVB, donné en Annexe III.2-5, présente un pourcentage de PLA par rapport au PS égal à (50/50) %. Pour le pic correspondant au PLA, une masse molaire égale à 500 g/mol et un indice de polymolécularité égal à 1,5 ont été déterminés, ce qui est en bon accord avec les données des oligomères précurseurs. Quant au pic de PS, il présente une masse molaire M_n égale à 6900 g/mol et un indice de polymolécularité égal à 2,2.

IV.1.2. Caractérisation des réseaux résiduels de PS

IV.1.2.a. Spectroscopie IRTF

Pour les s-RIPs extraits, les spectres infrarouges montrent la présence des bandes de vibration de valence vers 1600 cm^{-1} , 1492 cm^{-1} et 1451 cm^{-1} relatives aux liaisons C=C du noyau aromatique du PS. On note surtout l'absence des oligomères de PLA à travers la disparition de la bande caractéristique du groupement carbonyle à 1741 cm^{-1} , ce qui confirme que l'extraction a été quantitative. Le spectre IR du s-RIP 35/65 (% m/m) 1 % mol SST 1 % mol DVB est donné en Annexe III.3-10 à titre d'exemple.

IV.1.2.b. Spectroscopie de RMN ^{13}C du solide

L'analyse par RMN ^{13}C du solide confirme l'élimination totale des oligomères de PLA. En superposant les spectres d'un s-RIP non extrait avec le spectre du s-RIP extrait correspondant et un spectre de PS de référence, on remarque que ces deux derniers types de spectres se corrèlent parfaitement. En comparant ces deux spectres à celui du s-RIP non extrait, on peut attribuer les bandes caractéristiques du PLA relatives au CH_3 qui se trouvent entre 10 et 20 ppm, celle du CH qui se situe entre 60 et 70 ppm et celle relative à C=O vers 170 ppm (Figure III-15).

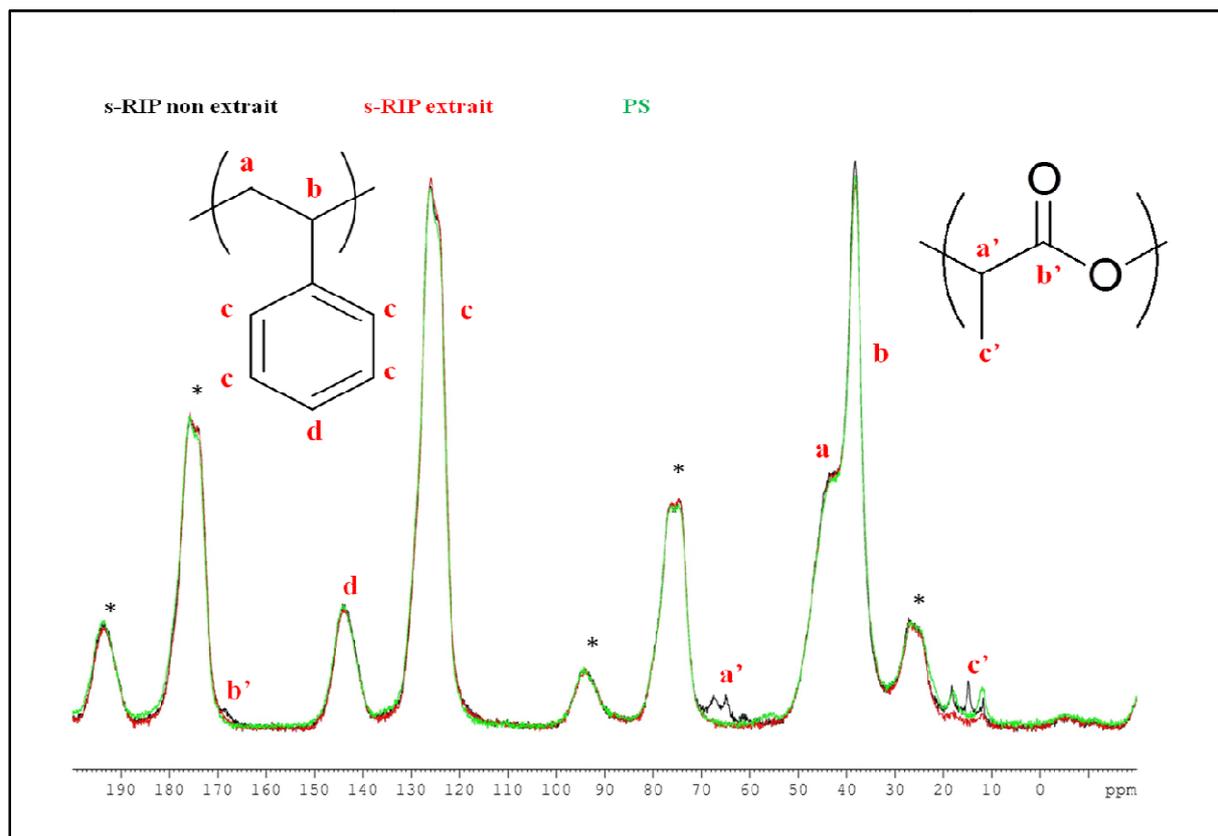


Figure III-15. Superposition des spectres de RMN ^{13}C du solide du s-RIP non extrait PLA/PS (35/65 m%) 1% mol SST 5 % DVB, du s-RIP extrait et du réseau de référence de PS correspondants.

* bandes de rotation

IV.1.2.c. *Analyse enthalpique différentielle*

Les thermogrammes des réseaux extraits montrent une seule T_g relativement élevée. Comme nous l'avons constaté pour les réseaux simples de PS, on remarque qu'une augmentation en agent réticulant fait augmenter la T_g suite à l'effet rigidifiant des groupements aromatiques du DVB.

Ces températures sont plus élevées que celles trouvées pour les réseaux simples de PS, ce qui suggère que les sous-réseaux de PS dans les s-RIPs sont mieux réticulés. En effet, la présence des oligomères linéaires dans les s-RIPs permet d'atteindre une réticulation totale [12].

Un exemple de thermogramme du s-RIP ayant une composition molaire en (SST/DVB) de (1/1 %) et une composition massique en (PLA/PS) égale à (35/65 %) est donné en Annexe III-4.6. Le Tableau III-13 regroupe les différentes valeurs de T_g pour les s-RIPs extraits.

Tableau III-13. Analyse thermique par DSC des s-RIPs extraits PLA/PS de différentes compositions molaires en SST/DVB et différentes compositions massiques en PLA/PS.

Composition (mol %) S/SST/DVB (Composition massique PLA/PS %)	$T_{g, \text{début}}$ (°C)	ΔT_g^* (°C)	ΔC_p (J.g ⁻¹ .°C ⁻¹)
98/1/1 (35/65)	110	7	0,28
94/1/5 (35/65)	129	6	0,27
90/5/5 (35/65)	120	13	0,17
94/1/5 (50/50)	117	17	0,24

* $\Delta T_g = T_{g, \text{fin}} - T_{g, \text{début}}$: étalement de la T_g .

IV.1.3. Détermination des tailles de pores des réseaux extraits

Après avoir réalisé une extraction quantitative des oligomères de PLA dans les s-RIPs, des réseaux poreux à base de PS ont été obtenus. Sachant que l'extraction se fait à 40 °C c'est-à-dire une température nettement en-dessous de la T_g du PS, aucun effondrement des pores ne risque de se produire. Les tailles des pores obtenus ainsi que leurs distributions ont été déterminées par microscopie électronique à balayage, thermoporométrie par DSC et adsorption-désorption d'azote.

IV.1.3.a. Microscopie électronique à balayage

La structure poreuse des s-RIPs a été étudiée par MEB avant et après extraction. Nous nous sommes assurés que la surface observée soit une surface de fracture de manière à examiner le cœur des matériaux.

Quelles que soit la composition massique initiale des réseaux de PLA et de PS et les proportions molaires en SST et DVB, les échantillons non extraits montrent une structure compacte sans pores (Figure III-16).

En raison de la présence de PLA, ces structures non poreuses présentent un certain relief qui n'existe pas dans le cas des réseaux simples de PS.

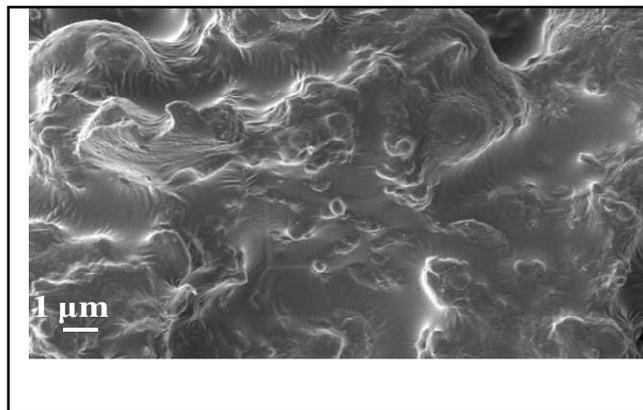


Figure III-16. Clichés de MEB du semi-RIP 50/50 (% m/m) 1 % mol SST 5 % mol DVB non extrait.

Par contre, les s-RIPs extraits présentent des morphologies différentes de celles des s-RIPs non extraits ou encore des réseaux de polystyrène simples. Des structures nanoporeuses ont été détectées (Figure III-17), montrant ainsi le rôle majeur que jouent les oligoesters de PLA comme agents porogènes aboutissant après leur extraction à des pores dont les diamètres varient d'une vingtaine de nanomètres jusqu'à 160 nm selon la composition en PLA et PS et celle en agent réticulant dans le s-RIP précurseur.

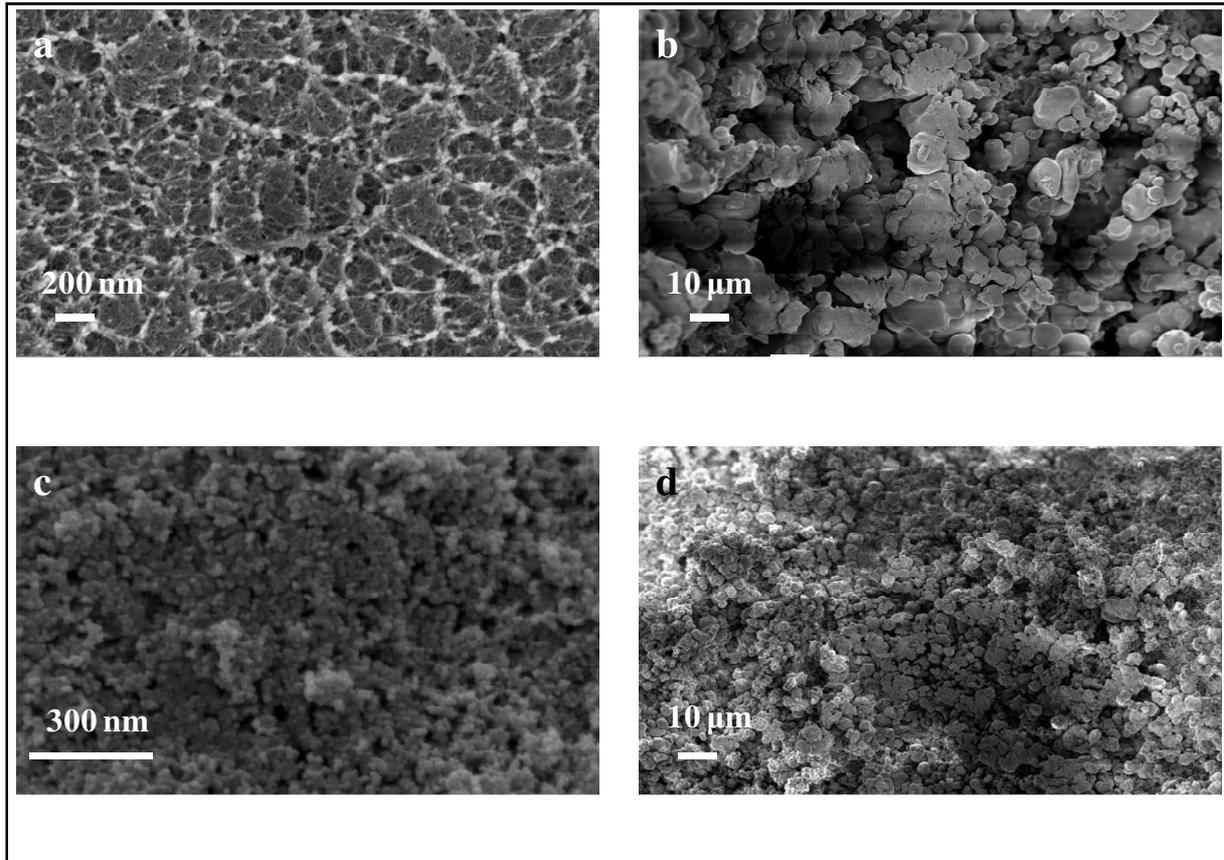


Figure III-17. Clichés de MEB des s-RIPs extraits : (a) PLA/PS (35/65 %m) 1 % mol SST 1 % mol DVB, (b) PLA/PS (35/65 %m) 1 % mol SST 5 % mol DVB, (c) PLA/PS (35/65 %m) 5 % mol SST 5 % mol DVB, (d) PLA/PS (50/50 %m) 1 % mol SST 5 % mol DVB.

Le Tableau III-14 regroupe les tailles de pores des s-RIPs extraits.

Tableau III-14. Diamètres de pores déterminés par MEB des s-RIPs extraits de différentes compositions massiques en PS/PLA et de différentes compositions molaires en SST/DVB.

Composition (mol %) S/SST/DVB (Composition massique PLA/PS %)	D_p (nm)
98/1/1 (35/65)	30-160
94/1/5 (35/65)	40-100
90/5/5 (35/65)	40-80
94/1/5 (50/50)	50-110

On remarque que globalement la taille des pores diminue avec la concentration en agent réticulant. L'augmentation de la concentration en DVB fait augmenter le nombre de nœuds de réticulation dans le réseau, ce qui fait diminuer l'espace réservé au oligomères de PLA d'où une diminution des diamètres des pores.

L'influence du pourcentage massique des oligomères de PLA sur la taille des pores résultants a été aussi examinée. A compositions initiales égales en DVB et des pourcentages massiques différents en PLA, nous remarquons que les tailles des pores et leur distribution augmentent avec la composition massique en PLA.

Ainsi, les tailles de pores les plus faibles sont attribuées au s-RIP présentant un pourcentage massique faible en PLA et une concentration forte en agent réticulant (cas du s-RIP PLA/PS (35/65 %) 5 % mol SST 5 % mol DVB).

IV.1.3.b. Thermoporométrie par DSC

La thermoporosimétrie est une méthode efficace pour déterminer les distributions des tailles de pores des matériaux (méso)poreux. Néanmoins, il convient de souligner qu'elle ne peut s'appliquer pour des matériaux possédant des pores de plus de 200-300 nm de diamètre.

C'est une technique quantitative fondée sur la diminution de la température de fusion T_m d'un solvant confiné dans un matériau poreux en fonction des diamètres de pores (effet Gibbs-Thompson [22,23]). L'un des problèmes majeurs de cette technique est de faire pénétrer au sein des pores un solvant qui n'entraîne pas le gonflement de la matrice afin d'éviter une surévaluation de la taille des pores. Ainsi, il faut trouver un compromis entre l'aptitude du solvant à pénétrer dans le matériau (remplissage des pores) et son pouvoir à solvater les chaînes polymères [24].

Dans notre cas, afin de permettre une bonne pénétration de l'eau au sein des réseaux styréniques, les échantillons ont été préalablement plongés dans de l'éthanol de manière à réduire leur hydrophobie.

Nous avons évalué les distributions des tailles de pores des réseaux styréniques par déconvolution des thermogrammes de fusion de l'eau renfermée dans les réseaux poreux. Les différentes constantes nécessaires aux calculs et concernant l'eau comme solvant pénétrant ont été rapportées dans la littérature pour des mesures de DSC en chauffage et des pores considérés comme cylindriques [25]. Ainsi, les diamètres de pores D_p ont été déterminés selon l'équation (1) :

$$D_p (nm) = 2. \left(0,68 - \frac{32,33}{T_m - T_{m0}} \right) \quad (1)$$

tels que T_m et T_{m0} représentent les températures de fusion de l'eau confinée et de l'eau libre, respectivement.

Pour tracer les courbes de distributions des tailles de pores, il a fallu calculer le volume différentiel des pores dV/dR_p selon l'équation (2) :

$$dV/dR_p \text{ (cm}^3 \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}) = [(dq/dt) \cdot (T_m - T_{m0})^2] / [32,33 \cdot \rho \cdot v \cdot \Delta H_a(T)] \quad (2)$$

tels que dq/dt , ρ , v , m et $\Delta H_a(T)$ sont le flux de chaleur déterminé par DSC, la densité de l'eau, la vitesse de chauffage, la masse de l'échantillon et l'enthalpie apparente de fusion de l'eau, respectivement. $\Delta H_a(T)$ dépend de la température et est donnée par l'équation (3) :

$$\Delta H_a(T) \text{ (J} \cdot \text{g}^{-1}) = 332 + 1,39 \cdot (T_m - T_{m0}) + (T_m - T_{m0})^2 \quad (3)$$

Le thermogramme de fusion de l'eau contenue dans le s-RIP extrait PLA/PS (35/65 %) 1 % mol SST 1 % mol DVB extrait est donné comme exemple en Annexe III.6-1. Le deuxième pic de fusion apparaissant sur le thermogramme est associé à la fusion de l'eau libre, c'est-à-dire l'eau qui est en dehors de la structure du réseau. Le pic présent à une température de fusion plus faible que celle de l'eau libre dans les s-RIPs extraits et mouillés est attribué à l'eau confinée dans les pores.

Les distributions des tailles de pores ainsi déterminées pour les s-RIPs extraits sont tracées sur la Figure III-18.

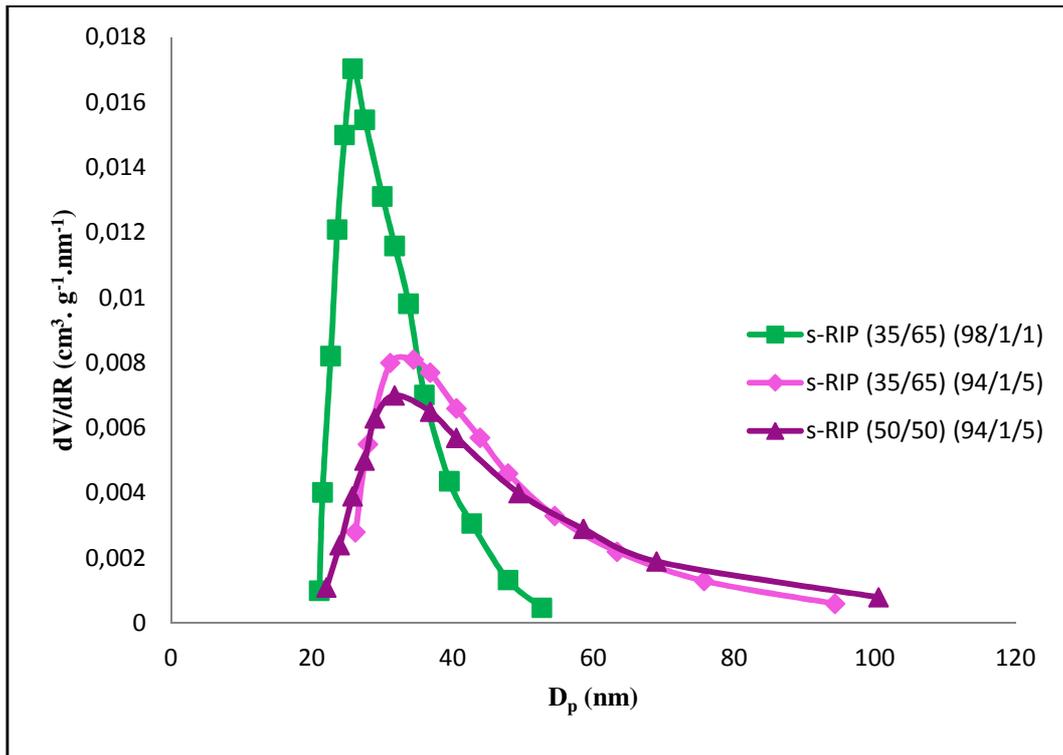


Figure III-18. Distributions des tailles de pores des s-RIPs extraits de différentes compositions molaires en SST/DVB et différentes compositions massiques en PLA/PS.

Des diamètres de pores variant d'une vingtaine de nanomètres jusqu'à 100 nm selon la composition en PLA et PS et celle en agent réticulant dans les s-RIPs ont été déterminés et ont été regroupés dans le Tableau III-15.

Tableau III-15. Diamètres de pores déterminés par thermoporosimétrie des s-RIPs extraits de différentes compositions massiques en PS/PLA et de différentes compositions molaires en SST/DVB.

Composition (mol %) S/SST/DVB (Composition massique PLA/PS %)	D _p (nm)
98/1/1 (35/65)	20-50
94/1/5 (35/65)	25-100
90/5/5 (35/65)	Nd
94/1/5 (50/50)	20-100

IV.1.3.c. *Adsorption-désorption d'azote*

Les valeurs des aires spécifiques (S_p) des matériaux poreux issus des réseaux semi-interpénétrés de différentes compositions sont résumées dans le Tableau III-16. Des valeurs assez élevées d'une centaine de m^2/g ont été déterminées par une densité de réticulation élevée.

Tableau III-16. Surfaces spécifiques déterminées par BET pour les matériaux poreux issus de s-RIPs de différentes compositions massiques en PS/PLA et de différentes compositions molaires en SST/DVB.

Composition (mol %) S/SST/DVB (Composition massique PLA/PS %)	S_p (m^2/g)
98/1/1 (35/65)	12
94/1/5 (35/65)	178
90/5/5 (35/65)	125
94/1/5 (50/50)	93

IV.2. Matériaux mésoporeux obtenus à partir des RIPs

IV.2.1. *Cinétique de la dégradation hydrolytique du réseau de PUR seul et dans un RIP*

Les réseaux poreux sont obtenus par hydrolyse du sous-réseau de PUR à partir des RIPs. Les conditions d'hydrolyse ont été choisies de façon à permettre une dégradation rapide du PLA sans affecter la structure de la matrice styrénique. En effet, la dégradation du réseau de polyester résulte de l'hydrolyse des groupements ester produisant des fonctions alcool et acide carboxylique. La température, le pH et la nature de la solution d'hydrolyse sont des paramètres qui ont une influence sur le processus de dégradation du réseau de PUR.

Les conditions adéquates ont été choisies telles que le pH soit basique au sein d'une solution de soude (0,5 M) dans un mélange de H₂O/MeOH de composition volumique égale à 60/40 %. La température a été maintenue à 65 °C de manière à favoriser et accélérer la dégradation du PLA ($T > T_g$), tout en évitant un effondrement potentiel des structures poreuses résultantes.

Nous avons suivi la perte de masse au cours de l'hydrolyse du réseau simple PUR (PLA), celle d'un réseau simple fonctionnalisé de PS et du RIP correspondant (cas du RIP PLA/PS 35/65 % m 1 % mol SST 5 % mol DVB).

Les courbes présentées en Figure III-19 montrent que le réseau simple de PS reste inchangé au cours de l'hydrolyse. Par contre, on note une perte de masse brusque pour le réseau simple de PLA dans un premier temps, puis, cette chute continue progressivement jusqu'à atteindre 100 % au bout de 24 h.

Concernant le réseau interpénétré, la perte de masse est progressive ; elle est moins importante que celle du PLA seul, ce qui montre que le réseau de PS joue le rôle de la matrice protectrice qui retarde la dégradation du PLA au début mais il finit par atteindre la perte de masse théorique (35 %) au bout de 24 h.

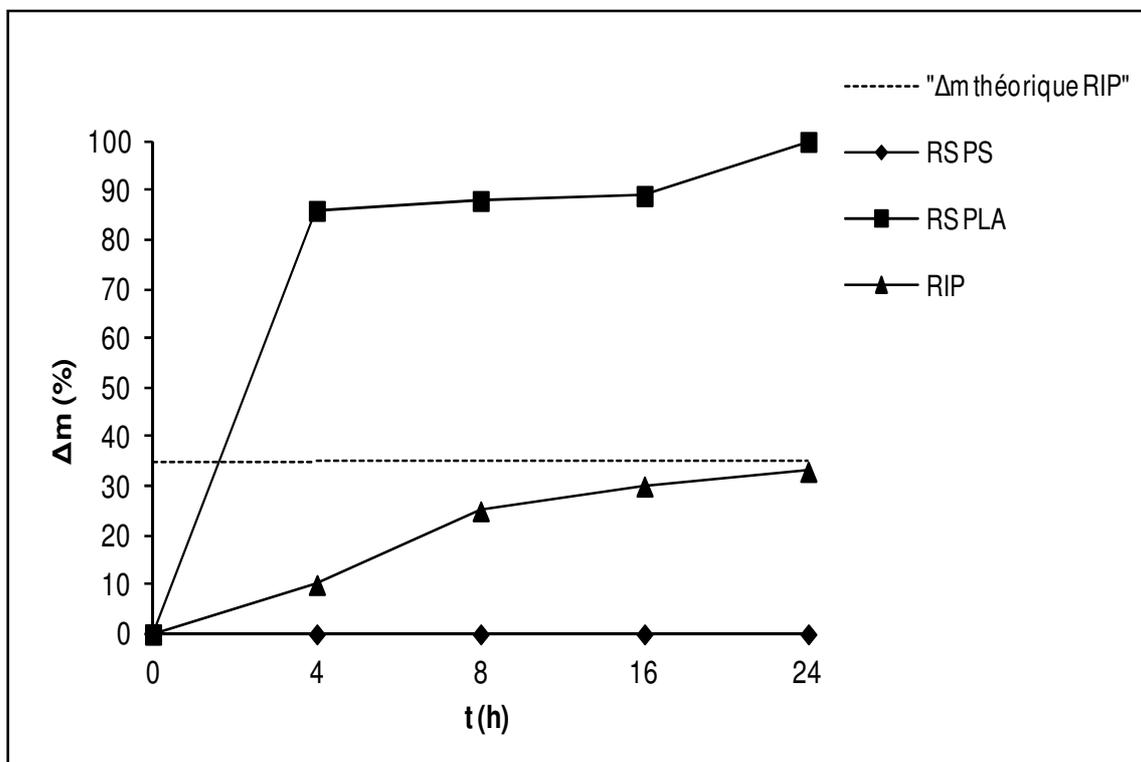


Figure III-19. Etude cinétique de la dégradation hydrolytique de réseau simple de PLA, du réseau simple de PS de référence et du réseau interpénétré correspondant.

IV.2.2. Caractérisation des réseaux résiduels de PS

IV.2.2.a. Spectroscopie IRTF

La superposition des deux spectres infrarouges relatifs au RIP extrait non hydrolysé PLA/PS (35/65 %) 1 % mol SST 5 % mol DVB et au RIP hydrolysé correspondant montre la disparition des bandes de vibration de valence relatives au sous-réseau du PLA, ce qui montre que l'hydrolyse est quantitative au bout de 24 h. Le spectre montre également la présence des bandes de vibration de valence de la fonction SO_3^- vers 1010 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} et 1196 cm^{-1} (Annexe III.3-11).

IV.2.2.b. Spectroscopie de RMN ^{13}C du solide

L'analyse par RMN ^{13}C du solide confirme l'élimination totale du sous-réseau de PLA. En superposant les spectres d'un RIP non hydrolysé, du RIP hydrolysé correspondant et un spectre de PS de référence ainsi que celui du réseau de PLA, on remarque que le spectre du RIP hydrolysé correspond parfaitement au spectre du réseau de PS. En comparant ces deux spectres à celui du RIP hydrolysé, on peut attribuer les bandes caractéristiques du PLA relatives au CH_3 qui se trouvent entre 10 et 20 ppm, celle du CH qui se situe entre 60 et 70 ppm, ainsi que celle relative à $\text{C}=\text{O}$ vers 170 ppm (Figure III-20).

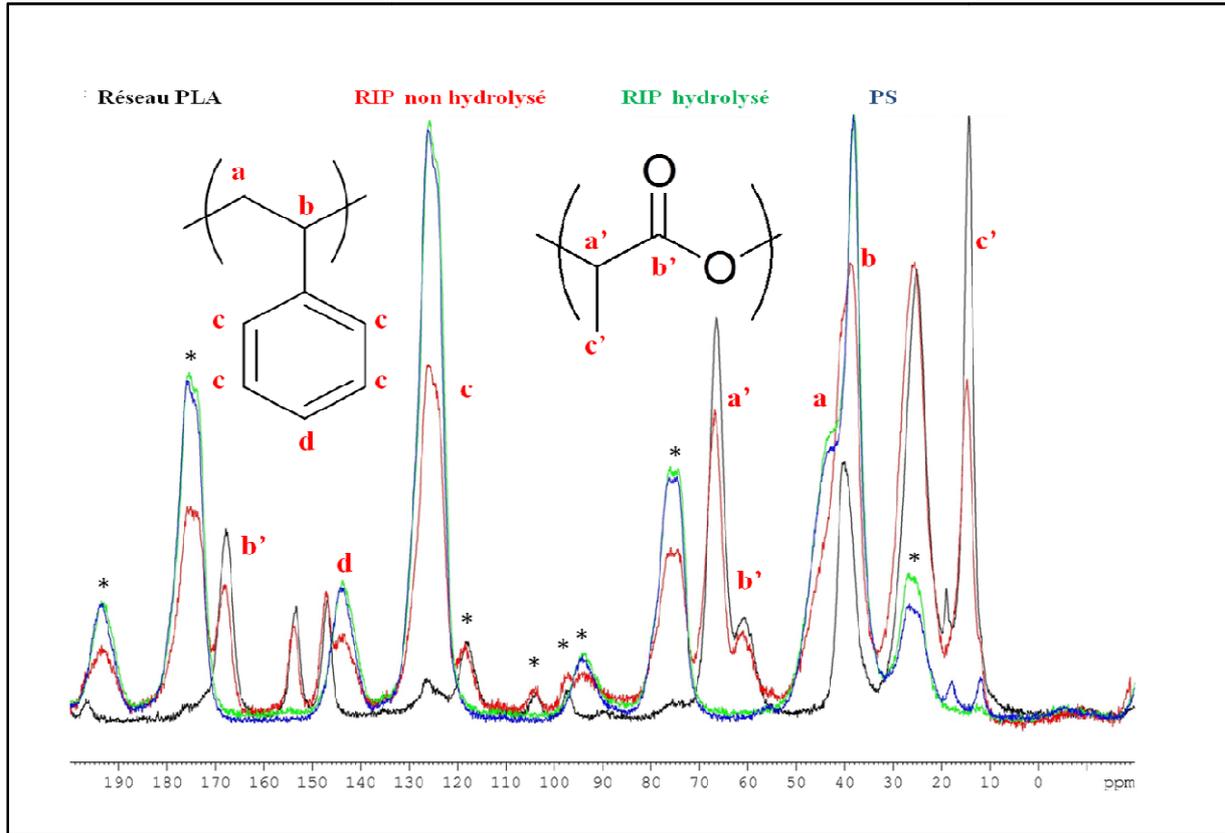


Figure III-20. Superposition des spectres de RMN ^{13}C du solide du RIP non hydrolysé PLA/PS (35/65 %) 1% mol SST 5 % mol DVB, du RIP hydrolysé et du réseau de référence de PS correspondants.

IV.2.2.c. *Analyse enthalpique différentielle*

Les thermogrammes des réseaux hydrolysés montrent une seule T_g relativement élevée. Comme nous l'avons constaté pour les réseaux simples de PS, on remarque qu'une augmentation en agent réticulant fait augmenter la T_g suite à l'effet rigidifiant des groupements aromatiques du DVB.

Les valeurs de T_g sont plus élevées que celles trouvées pour les réseaux simples de PS, ce qui suggère que les RIPs sont mieux réticulés. En effet, la formation du réseau styrénique en présence du sous-réseau de PLA dans les RIPs permet d'atteindre une réticulation totale [13].

Un exemple de thermogramme relatif au RIP hydrolysé PLA/PS (35/65 %) 1 % mol SST 1 % mol DVB est donné en Annexe III-4.7. Le Tableau III-17 regroupe les différentes valeurs de T_g pour les RIPs hydrolysés, c'est-à-dire les réseaux styréniques résiduels.

Tableau III-17. Analyse thermique par DSC des RIPs hydrolysés PLA/PS de différentes compositions molaires en SST/DVB et différentes compositions massique en PLA/PS.

Composition (mol %) S/SST/DVB (Composition massique PLA/PS %)	$T_{g, \text{début}}$ (°C)	ΔT_g^* (°C)	ΔC_p (J.g ⁻¹ .°C ⁻¹)
98/1/1 (35/65)	107	9	0,31
94/1/5 (35/65)	112	13	0,23
90/5/5 (35/65)	135	14	0,17
94/1/5 (50/50)	118	17	0,17

* $\Delta T_g = T_{g, \text{fin}} - T_{g, \text{début}}$: étalement de la T_g .

IV.2.3. Détermination des tailles de pores des réseaux hydrolysés

Après avoir réalisé une hydrolyse quantitative du sous-réseau de PLA présent dans les RIPs, des réseaux poreux fonctionnalisés à base de PS sont obtenus. Sachant que l'hydrolyse se fait à 65 °C c'est-à-dire une température nettement en-dessous de la T_g du PS, aucun effondrement des pores ne risque de se produire. Les tailles de pores obtenues ainsi que leurs distributions ont été déterminées par microscopie électronique à balayage, thermoporométrie par DSC et adsorption-désorption d'azote.

IV.2.3.a. Microscopie électronique à balayage

La structure des RIPs a été étudiée par MEB avant et après hydrolyse. Une coupe transversale a été réalisée de façon à observer le cœur des réseaux et non pas seulement la surface.

Quelles que soit la composition massique initiale en PLA et PS et les proportions molaires en SST et DVB, les échantillons non hydrolysés montrent une structure compacte sans pores (Figure III-21).

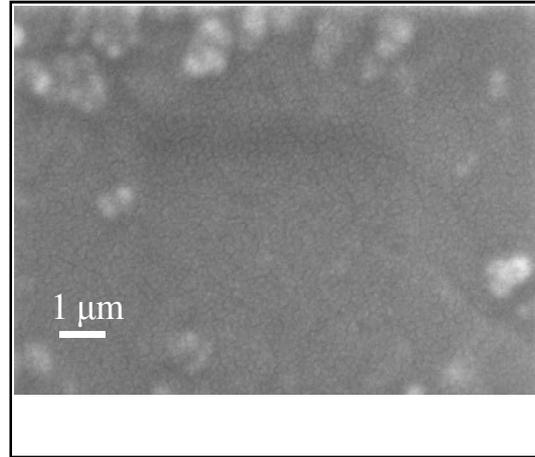


Figure III-21. Clichés de MEB du semi-RIP PLA/PS (50/50 %) 1 % mol SST 5 % mol DVB non hydrolysé.

Par contre, les RIPs hydrolysés présentent des morphologies différentes de celles des RIPs non hydrolysés ou encore des réseaux de polystyrène simples. Des structures mésoporeuses ont été détectées (Figure III-22) montrant ainsi le rôle majeur que joue le sous-réseau de PLA comme agent porogène aboutissant après sa dégradation à des pores dont les diamètres varient d'une vingtaine de nanomètres jusqu'à 100 nm selon la composition en PLA et PS et celle en agent réticulant dans le RIP précurseur.

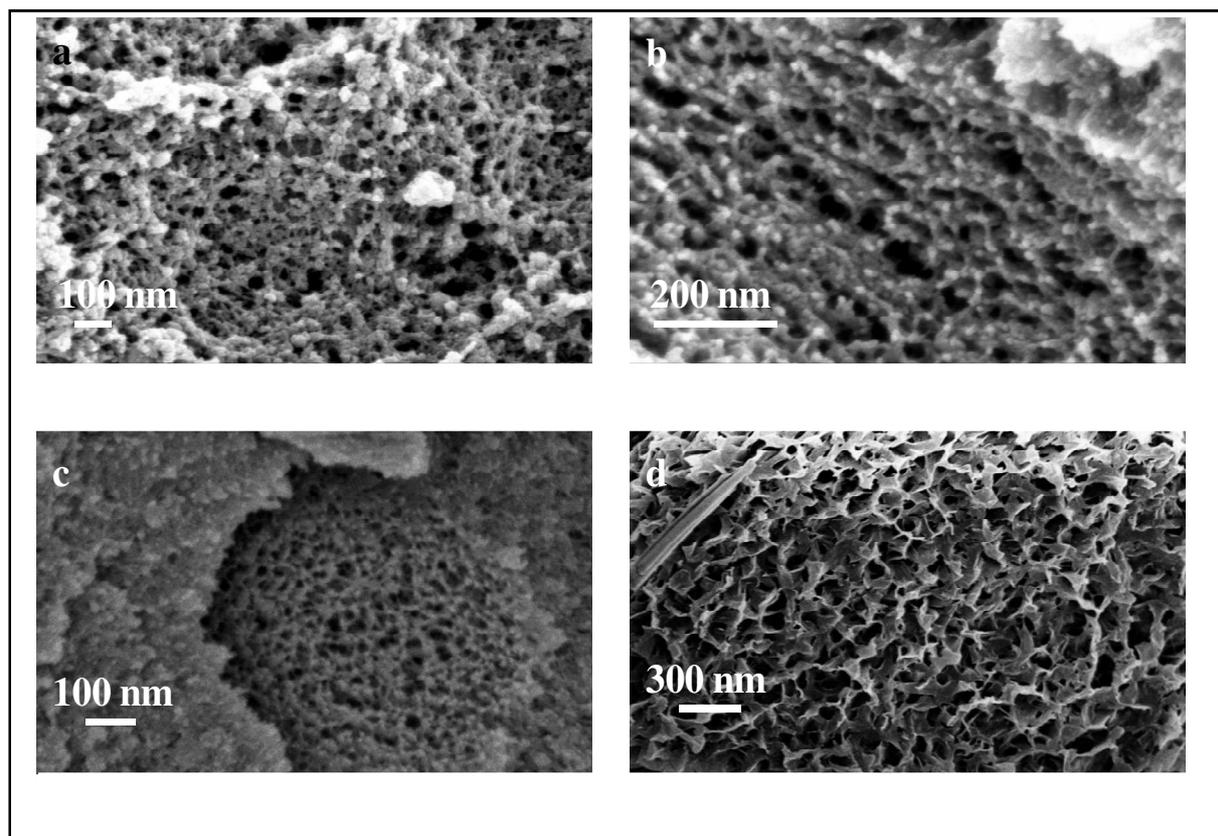


Figure III-22. Clichés de MEB des RIPs après hydrolyse, à 65 °C pendant 24 h dans une solution de soude 0,5 M dans un mélange de MeOH/H₂O= 40/60 % en vol ; (a) PLA/PS (35/65 % m) 1 % mol SST 1 % mol DVB, (b) PLA/PS (35/65 % m) 1 % mol SST 5 % mol DVB, (c) PLA/PS (35/65 % m) 5 % mol SST 5 % mol DVB, (d) PLA/PS (50/50 % m) 1 % mol SST 5 % mol DVB.

Le Tableau III-18 regroupe les tailles de pores des RIPs hydrolysés.

Tableau III-18. Diamètres de pores déterminés par MEB des RIPs hydrolysés de différentes compositions molaires en SST/DVB et différentes compositions massiques en PLA/PS.

Composition (mol %) S/SST/DVB (Composition massique PLA/PS % m)	D _p (nm)
98/1/1 (35/65)	15-60
94/1/5 (35/65)	10-55
90/5/5 (35/65)	10-70
94/1/5 (50/50)	60-110

Dans le cas des RIPs à 35% en masse de PLA par rapport au PS, la taille des pores ne dépasse pas 70 nm, quelle que soit la concentration en DVB.

L'influence du pourcentage massique des oligomères de PLA sur la taille des pores résultants a été aussi examinée. A compositions initiales égales en DVB et des pourcentages massiques différents en PLA, nous remarquons que les tailles des pores augmentent avec la composition massique en PLA comme attendu.

Ainsi, les tailles de pores les plus petites sont attribuées au RIP PLA/PS (35/65 %) 1 % mol SST 5 % mol DVB présentant un pourcentage massique faible en PLA et une concentration élevée en agent réticulant.

IV.2.3.b. Thermoporométrie par DSC

Les distributions des tailles de pores des réseaux styréniques résiduels ont été examinées par déconvolution des thermogrammes de fusion de l'eau confinée dans les pores présents dans les réseaux poreux. Les conditions suivies ainsi que les équations utilisées sont mentionnées dans la partie IV.1.3.b.

Le thermogramme de fusion de l'eau contenue dans le RIP hydrolysé PLA/PS (35/65 %) 1 % mol SST 5 % mol DVB est donné comme exemple en Annexe III.6-2.

Les distributions des tailles de pores des RIPs hydrolysés sont tracées sur la Figure III-23.

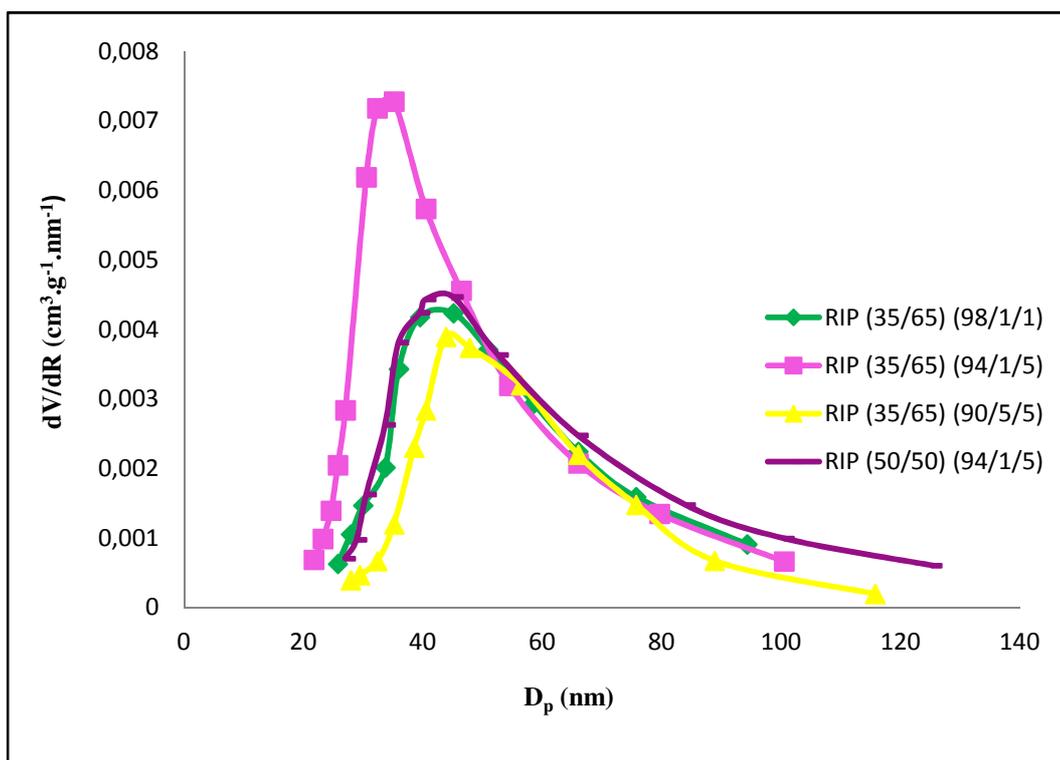


Figure III-23. Distribution des tailles de pores des RIPs PLA/PS hydrolysés de différentes compositions massiques en PLA et PS et divers rapports molaires en SST/DVB.

On remarque que les tailles de pores pour les RIPs composés de 35 % en PLA sont tous du même ordre contrairement au RIP composé de 50 % en masse de PLA qui possède une distribution plus large. Ceci est en relatif bon accord avec les résultats trouvés par MEB, ce qui est logique puisque l'augmentation du pourcentage massique en PLA permet d'augmenter les diamètres des pores résultants. Le Tableau III-19 récapitule les valeurs de tailles de pores obtenues.

On note également que les courbes relatives à tous les réseaux présentent des maxima qui se situent quasiment à la même valeur de D_p (30-40 nm). Cela signifie que tous ces réseaux présentent une majorité de pores aux alentours d'une trentaine de nanomètres. Le RIP hydrolysé PLA/PS (35/65 %) 1 % mol SST 5 % mol DVB est le réseau qui possède le plus de pores de cet ordre de grandeur.

Tableau III-19. Diamètres de pores déterminés par thermoporométrie des RIPs hydrolysés de différentes compositions molaires en SST/DVB et différentes compositions massiques en PLA/PS.

Composition (mol %) S/SST/DVB (Composition massique PLA/PS % m)	D_p (nm)
98/1/1 (35/65)	25-90
94/1/5 (35/65)	20-100
90/5/5 (35/65)	25-115
94/1/5 (50/50)	25-125

IV.2.3.c. Adsorption-désorption d'azote

Les valeurs de S_p des matériaux poreux issus des réseaux interpénétrés de différentes compositions sont résumées dans le Tableau III-20. Globalement, des valeurs supérieures à celles déterminées pour les matériaux issus des s-RIPs correspondants ont été obtenues. Cela atteste de la présence d'une plus grande quantité de nanopores.

Tableau III-20. Surfaces spécifiques déterminées par BET pour les matériaux poreux issus de RIPs de différentes compositions molaires en SST/DVB et différentes compositions massiques en PLA/PS.

Composition (mol %) S/SST/DVB (Composition massique PLA/PS % m)	S_p (m ² /g)
98/1/1 (35/65)	128
94/1/5 (35/65)	83
90/5/5 (35/65)	114
94/1/5 (50/50)	137

Conclusion

Cette étude a permis d'explorer deux voies permettant l'accès à des réseaux mésoporeux fonctionnalisés portant une fonction SO_3^- . Pour générer des fonctions SO_3H , il faudrait acidifier ces réseaux.

La première approche repose sur l'utilisation de s-RIPs à base de PLA et de copolymères réticulés S/SST/DVB. Les matériaux poreux ont été générés par extraction quantitative des oligomères non réticulés de PLA. La deuxième voie implique l'hydrolyse du sous-réseau de PLA à partir des RIPs correspondants à base de PLA et de PS.

Ces réseaux ont donc joué le rôle de précurseurs nanostructurés pour l'obtention de matériaux nanoporeux et fonctionnalisés.

Les réseaux précurseurs ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse physico-chimiques à savoir l'IRTF, la DSC et la DMA. Des analyses par SEC ont été réalisées sur leurs extractibles pour confirmer l'élimination des oligomères de PLA dans le cas des s-RIPs et pour identifier les réactifs n'ayant pas réagi d'une manière générale. La RMN ^1H des fractions solubles a confirmé à chaque fois les analyses de SEC.

Des analyses par MEB ont été utilisées afin de caractériser les matériaux poreux résultants. Elles ont montré que les deux voies permettent l'obtention de matériaux globalement nanoporeux. Des analyses complémentaires sur la porosité ont été conduites par thermoporométrie par DSC. Celles-ci confirment en général les résultats obtenus par MEB.

Les matériaux poreux obtenus à porosité et fonctionnalité contrôlées vont servir pour des applications de purification de l'acide phosphorique et peuvent éventuellement être utilisés comme nanoréacteurs en chimie en milieu confiné.

- (1) Sperling, L. H., *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*; Plenum Press : New York, **1981**.
- (2) Sperling, L. H., *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press : New York, **1988**; Vol 6, p.423.
- (3) Sperling L. H.; Mishra, V. *Polymer. Adv. Technol.***1996**, 7, 197.
- (4) Widmaier, J. M.; Sperling, L. H. *Macromolecules* **1982**, 15, 625.
- (5) Widmaier, J. M.; Sperling, L. H. *Br. Polym. J.* **1984**, 16, 46.
- (6) Du Prez, F.; Goethals, E. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 903.
- (7) Hu, J.; Pompe, G.; Shulze, U.; Pionteck, J. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, 9, 746
- (8) Kayaman-Apohan, N.; Baysal, B. M. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 1182.
- (9) Pionteck, J.; Hu, J.; Shulze, U.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 89, 1976.
- (10) Grande, D.; Pastol, J. L.; Guérin. Ph.; Boileau, S. *Polym. Prepr (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2003**, (44), 1, 44.
- (11) Grande, D.; Lacoudre, N.; Guérin, Ph.; Boileau, S. *Polym. Prepr (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2003**, (44), 1, 148.
- (12) Rohman, G.; Grande, D. ; Lauprêtre, F.; Boileau, S.; Guérin, Ph. *Macromolecules* **2005**, 38, 7274.
- (13) Grande, D.; Rohman, G. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2007**, 97, 124.
- (14) Rohman, G.; Lauprêtre, F.; Boileau, S.; Guérin, P.; Grande, D. *Polymer* **2007**, 48, 7017.
- (15) Grande, D.; Rohman, G.; Millot, M. C. *Polym. Bull.* **2008**, 61, 129.
- (16) Grande, D.; Beurroies, I.; Denoyel, R. *Macromol. Symp.* **2010**, 291, 168.
- (17) Bachari, A.; Bêlorgey, G.; Héлары, G.; Sauvet, G. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 411.
- (18) Vasselle, B. *Thèse de Doctorat*, Université Paris-Sud, **1996**.
- (19) De Deus, J. F.; Souza, G. P.; Corradini, W. A.; Atvars, T. D. Z.; Akcelrud, L. *Macromolecules* **2004**, 37, 3735.
- (20) Hourston, D. J.; Schafer, F. U. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 62, 2025.
- (21) Hourston, D. J.; Schafer, F. U. *J. Polymer.* **1996**, 37, 3521.
- (22) Brun, M.; Lallemand, A.; Quinson, J.F.; Eyraud, C. *Thermochim. Acta.* **1977**, 21, 59.
- (23) Quinson, J.F.; Mameri, N.; Guihard, L.; Bariou, B. *J. Membr. Sci.* **1991**, 58, 191.
- (24) Okay, O. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 711.
- (25) Hay, J.N.; Laity, P.R. *Polymer* **2000**, 41, 6171.

Introduction

Depuis une dizaine d'années, l'intérêt croissant pour les polymères poreux est dû à leurs nombreuses applications dans des domaines aussi divers que les techniques chromatographiques, la (nano-) filtration, le transport de gaz ou d'espèces chargées ou encore la catalyse supportée (chimie en milieu confiné).

Par conséquent, nous avons voulu tester d'une part les potentialités des polymères nanoporeux fonctionnalisés avec des groupements SO_3H obtenus à partir des copolymères à blocs vis-à-vis de la catalyse d'une réaction modèle de chimie organique (hydrolyse d'un ester).

D'autre part, nous examinerons l'efficacité des matériaux issus des réseaux (semi-) interpénétrés dans la purification de l'acide phosphorique tunisien à travers la capture de quelques cations qui y sont présents par le biais des fonctions SO_3H qui se trouvent à la surface des pores.

I Application des matériaux nanoporeux obtenus à partir des copolymères diblocs à la catalyse supportée

Les matériaux nanoporeux issus de la dégradation sélective des copolymères à blocs PLA-*b*-PS, et comportant une fonction acide sulfonique à la surface des pores, ont servi pour des applications catalytiques.

Cette application choisie a mis en valeur le rôle majeur que jouent non seulement cette fonction mais également la morphologie nanoporeuse dans la catalyse acide de réaction de chimie organique de type estérification ou hydrolyse.

En effet, la fonction acide sulfonique a servi d'un catalyseur dans le cadre d'une réaction modèle d'hydrolyse d'un ester, à savoir l'acétate de p-nitrophényle en milieu alcool et à 60 °C (Figure IV-1). Le choix de ce type de réaction a été basé sur la possibilité de suivre par UV les groupements phényle présents.

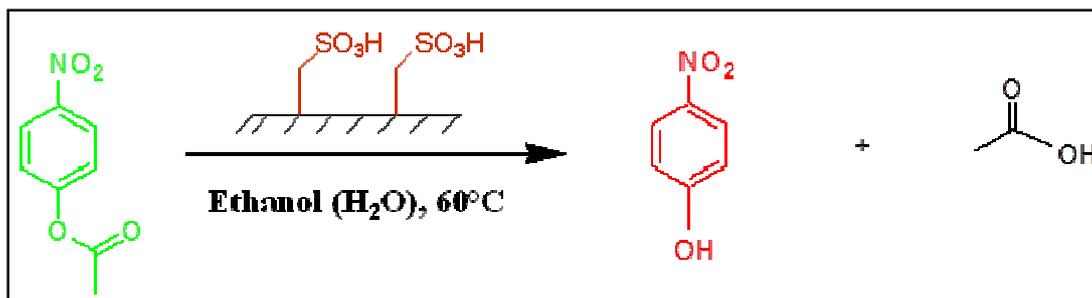


Figure IV-1. Hydrolyse de l'acétate de p-nitrophényle en p-nitrophénol en présence de la matrice poreuse fonctionnalisée par SO₃H.

I.1. Etudes préliminaires

Tout d'abord, des études préliminaires ont été réalisées à l'aide des produits commerciaux de référence ; l'ester (réactif) et l'alcool (produit d'hydrolyse) en enregistrant par UV leurs spectres à une même concentration fixée à une valeur de $3,3 \cdot 10^{-7}$ mol.L⁻¹.

Le maximum d'absorbance pour l'ester est 270 nm alors que le spectre de l'alcool final présente un maximum à 316 nm.

Des mélanges respectant les proportions volumiques (80/20), (50/50) et (20/80) en acétate de p-nitrophényle et en p-nitrophénol respectivement ont été aussi analysés par UV.

Ces spectres UV, donnés en Figure IV-2, ont permis d'avoir une idée sur l'avancement de ce type de réactions au cours du temps. Une comparaison a donc pu être établie entre les spectres des différents mélanges en réactifs commerciaux réalisés et ceux résultant de l'hydrolyse de l'ester au cours du temps.

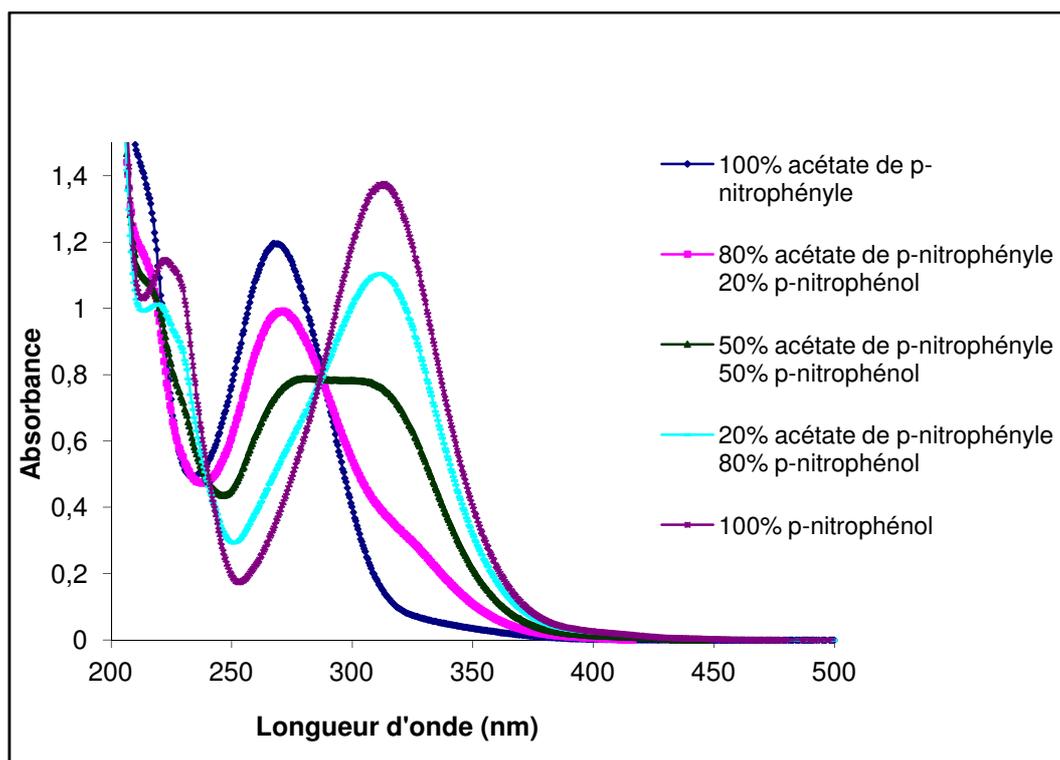


Figure IV-2. Spectres UV des produits de références et de leurs différents mélanges.

Selon la loi de Beer-Lambert, $A = \epsilon.l.C$, tels que :

A : l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).

ϵ : le coefficient d'extinction molaire, exprimé en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$. Il dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température.

l : la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).

C : est la concentration molaire de la solution (en $mol.L^{-1}$).

$$\text{Plus précisément, à chaque instant } t ; \quad A_{\text{totale}} = \epsilon_{\text{ester}}.l.C_{\text{ester}} + \epsilon_{\text{alcool}}.l.C_{\text{alcool}} \quad (1)$$

En effet, toutes les mesures ont été déterminées à une longueur d'onde fixée à λ égale à 310 nm, longueur d'onde pour laquelle l'absorbance de l'ester est largement inférieure à celle de l'alcool.

$$A_{\text{ester}} \ll A_{\text{alcool}} \quad (2)$$

$$\text{Or, pour une même concentration de l'ester et de l'alcool} \quad C_{\text{ester}} = C_{\text{alcool}} \quad (3)$$

$$\text{On obtient,} \quad \epsilon_{\text{ester}} \ll \epsilon_{\text{alcool}} \quad (4)$$

$$\text{Finalement,} \quad A_{\text{totale}} = \epsilon_{\text{alcool}}.l.C_{\text{alcool}} \quad \text{à} \quad \lambda = 310 \text{ nm} \quad (5)$$

Les valeurs de ϵ ont donc été calculées pour une longueur d'onde égale à 310 nm à partir des spectres UV des produits de référence et évaluées à $1627 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $12363 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour l'ester et pour l'alcool respectivement.

I.2. Comparaison entre le rôle de deux systèmes différents comportant chacun la fonction acide sulfonique à la surface des pores dans la cinétique de la réaction d'hydrolyse

I.2.1. Cas de la matrice poreuse orientée

Comme déjà expliqué précédemment, les matériaux nanoporeux portant une fonction SO_3H à la surface des pores ont été utilisés comme catalyseur d'une réaction d'hydrolyse. Cette étude catalytique a été mise en évidence en suivant par UV l'avancement de la réaction d'hydrolyse de l'acétate de p-nitrophényle en p-nitrophénol au cours du temps en présence des matériaux issus de l'orientation par « channel die », puis de la dégradation du PLA des copolymères diblocs PLA-*b*-PS.

La même étude a été effectuée pour le cas des copolymères hydrolysés, sans orientation préalable, afin de comparer les deux systèmes. Un test blanc, c'est-à-dire étudiant la même réaction en l'absence de toute source de fonctions SO_3H , a été aussi mis en place afin de servir comme référence.

Ce type de réaction s'est déroulé en milieu alcool (contenant des traces de H_2O), à une température de 60°C , inférieure à la T_g du PS afin d'éviter l'effondrement potentiel des pores. La concentration en fonction SO_3H a été fixée à une valeur de $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en utilisant les matériaux poreux issus du copolymère PLA₉₆-*b*-PS₉₁ orientés ainsi que la poudre hydrolysée correspondante.

Des spectres UV relatifs aux analyses de différents prélèvements effectués à des temps t évolutifs sont présentés sur la Figure IV-3.

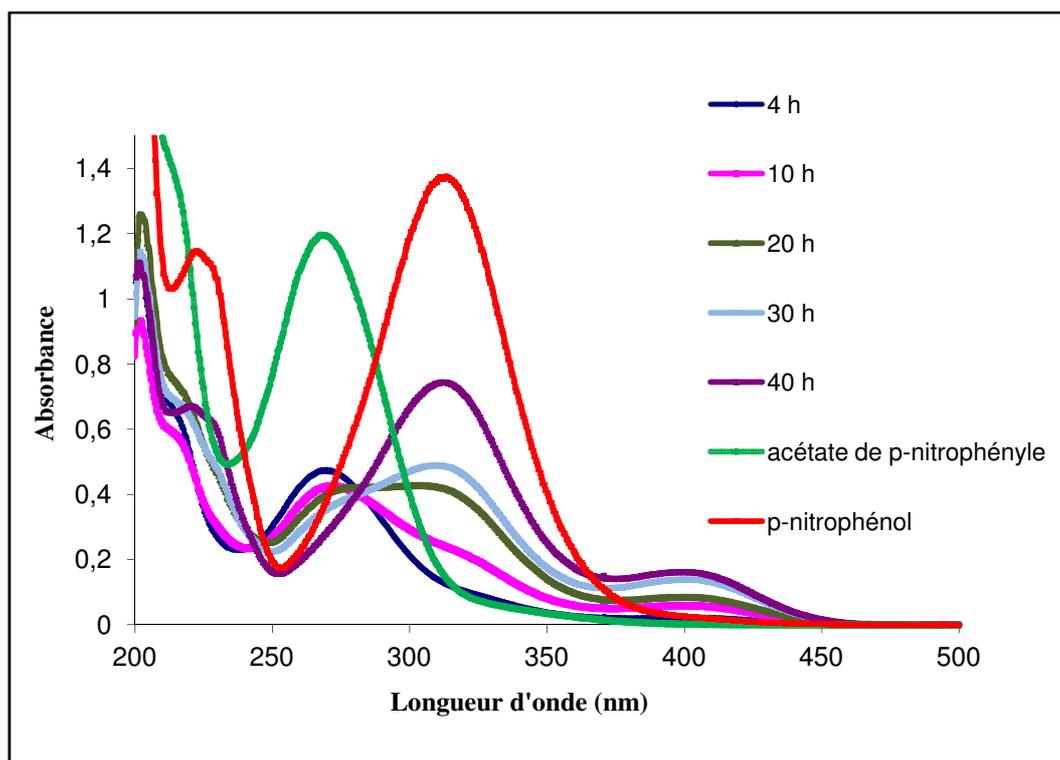


Figure IV-3. Spectres UV montrant l'évolution au cours du temps de la réaction d'hydrolyse catalysée par le matériau poreux issu du copolymère PLA₉₆-*b*-PS₉₁ orienté.

Il a été donc démontré que la réaction d'hydrolyse a été achevée au bout de 40 h uniquement et ceci en présence des nanocanaux orientés issus du copolymère PLA₉₆-*b*-PS₉₁.

En comparant ces résultats avec le test blanc (Figure IV-4) qui traite la même réaction en absence de polymère nanoporeux, il est clair que les fonctions SO₃H porté par celui-ci jouent le rôle de catalyseur dans la réaction d'hydrolyse. En effet, cette réaction s'achève au bout de 270 h en absence de source de fonctions SO₃H.

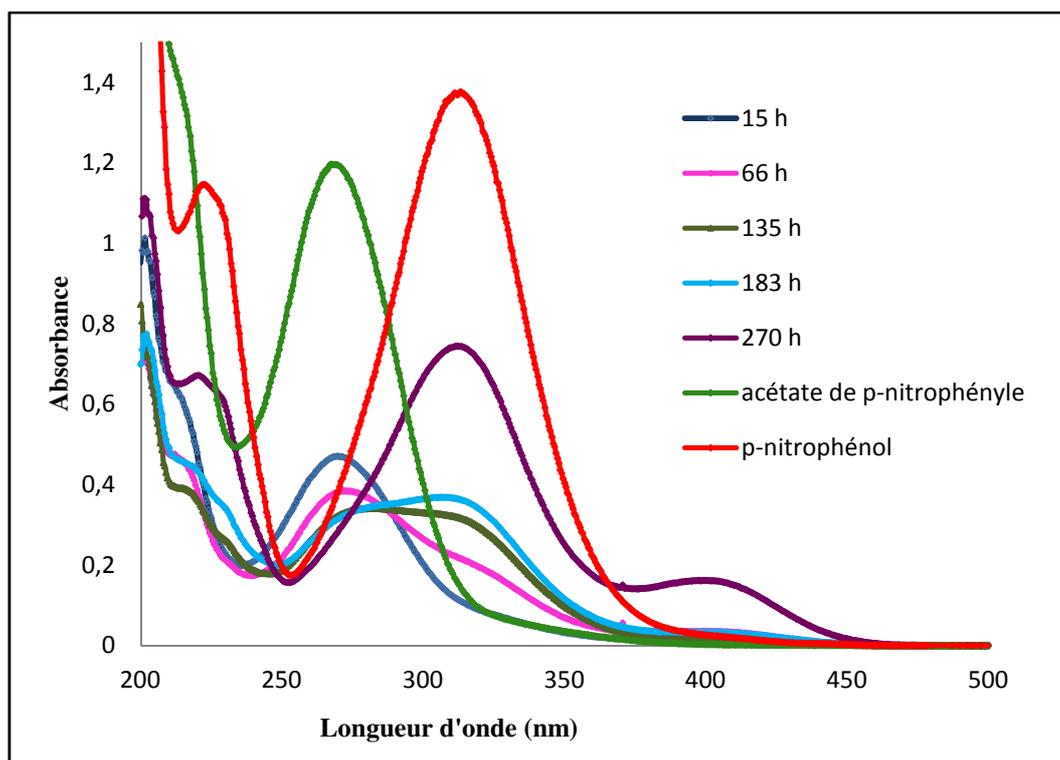


Figure IV-4. Spectres UV montrant l'évolution au cours du temps de la réaction d'hydrolyse non catalysée.

Cela met donc en évidence l'efficacité des matériaux nanoporeux portant une fonction acide sulfonique (SO_3H) à la surface des pores pour accélérer une réaction typique de chimie organique.

1.2.2. Cas de la poudre hydrolysée

Le déroulement de la réaction d'hydrolyse de l'ester a également été étudié en remplaçant les matrices poreuses orientées par la poudre du même copolymère hydrolysé. Cette poudre est poreuse (Figure IV-5) puisque le PLA a été dégradé quantitativement dans les mêmes conditions d'hydrolyse que les échantillons correspondants orientés par « channel die ». Elle est donc composée uniquement de polystyrène et elle est fonctionnalisée à la surface des pores avec la fonction acide sulfonique. La seule différence avec le système précédent est le fait que les pores sont présents de manière aléatoire c'est-à-dire qu'ils ne présentent aucun ordre comme le cas des nanocanaux.

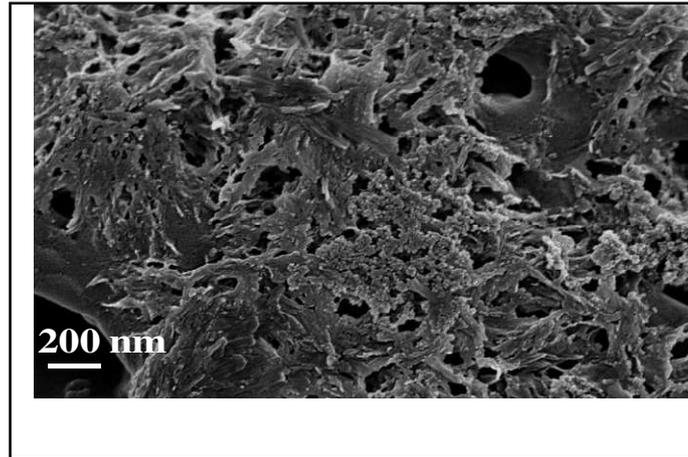


Figure IV-5. Clichés de MEB de la poudre nanoporeuse obtenue à partir du copolymère dibloc précurseur PLA₉₆-*b*-PS₉₁ hydrolysé sans orientation préalable.

Cette poudre a abouti à des résultats intéressants. Selon les spectres UV illustrant l'avancement de la réaction dans la Figure IV-6, la réaction s'est terminée au bout de 55 h, c'est-à-dire plus rapidement que le système de référence (non catalysé). Comme attendu, la présence de la fonction acide a accéléré la cinétique de la réaction.

En outre, en comparant ces résultats avec ceux obtenus à partir des systèmes orientés, on remarque que la vitesse de la réaction est plus élevée dans le cas des nanocanaux orientés que dans le cas de la poudre hydrolysée.

Il semble donc que la présence de pores sous forme de canaux orientés confère à la réaction un certain effet de confinement, responsable d'une accélération de la catalyse.

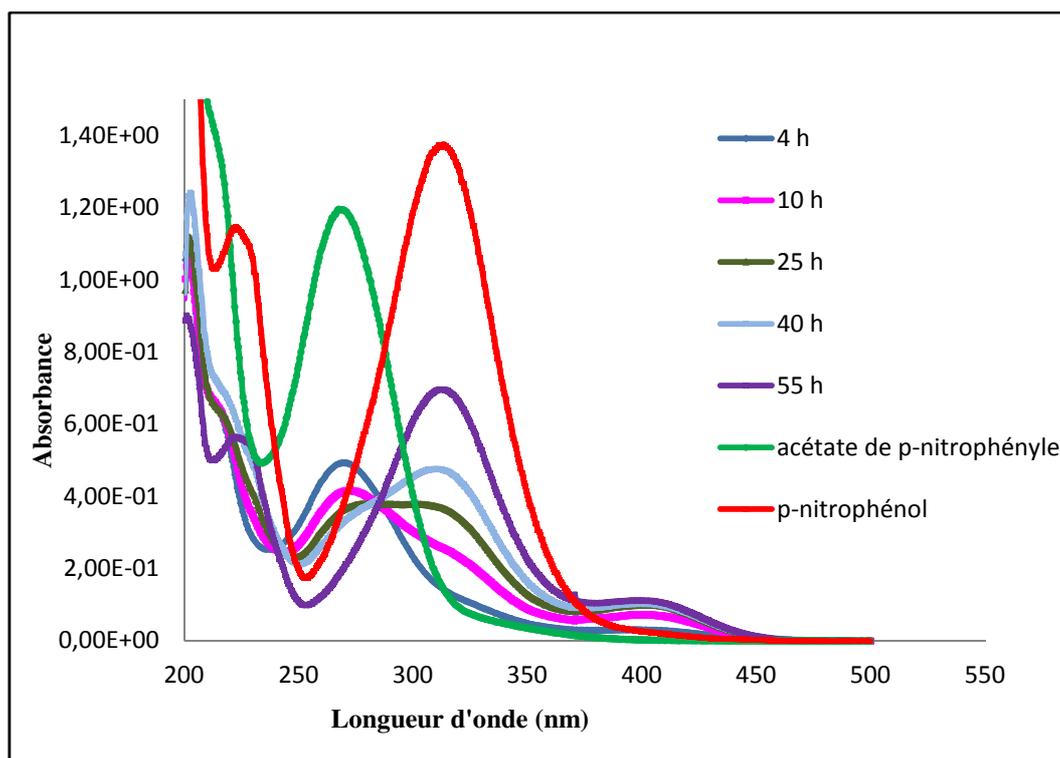


Figure IV-6. Spectres UV montrant l'évolution au cours du temps de la réaction d'hydrolyse catalysée par la poudre hydrolysée issu du copolymère PLA₉₆-b-PS₉₁.

I.2.3. Vitesses et ordre de la réaction d'hydrolyse

Les réactions d'hydrolyse effectuées à l'aide de la matrice poreuse orientée et de la poudre hydrolysée ont été aussi étudiées de point de vue de leur vitesse afin de déterminer l'ordre de la réaction.

Ayant calculé $\epsilon_{\text{ester}} = 1627 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{\text{alcool}} = 12363 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à $\lambda=310 \text{ nm}$, il a été possible de suivre la réaction de l'apparition de l'alcool en calculant la valeur de la concentration de ce dernier à des temps évolutifs (t).

En se fondant sur l'équation (1) : $A_{\text{totale}}(t) = \epsilon_{\text{ester}} \cdot l \cdot C_{\text{ester}} + \epsilon_{\text{alcool}} \cdot l \cdot C_{\text{alcool}}$

avec $C_{\text{ester}} = C_0 - C_{\text{alcool}}$, C_0 représente la concentration initiale en ester et elle est égale à $0,0193 \text{ mol.L}^{-1}$.

On obtient donc une concentration en alcool égale à $C_{\text{alcool}}(t) = \frac{A(t) - \epsilon_{\text{ester}} \cdot C_0}{\epsilon_{\text{alcool}} - \epsilon_{\text{ester}}}$ (2)

Soit $C_{\text{alcool}}(t) = \frac{A(t) - 31}{10736}$ (3) à $\lambda=310 \text{ nm}$ tout en tenant compte du facteur de dilution qui était de 333,33 fois.

Finalement, il est possible de tracer la courbe $\frac{1}{C_{\text{ester } t}} - \frac{1}{C_{\text{ester } 0}} = f(t)$ à $\lambda=310$ nm pour les deux systèmes précédemment décrits.

Ces courbes sont illustrées sur la Figure IV-7 pour la matrice poreuse orientée et la poudre hydrolysée considérées.

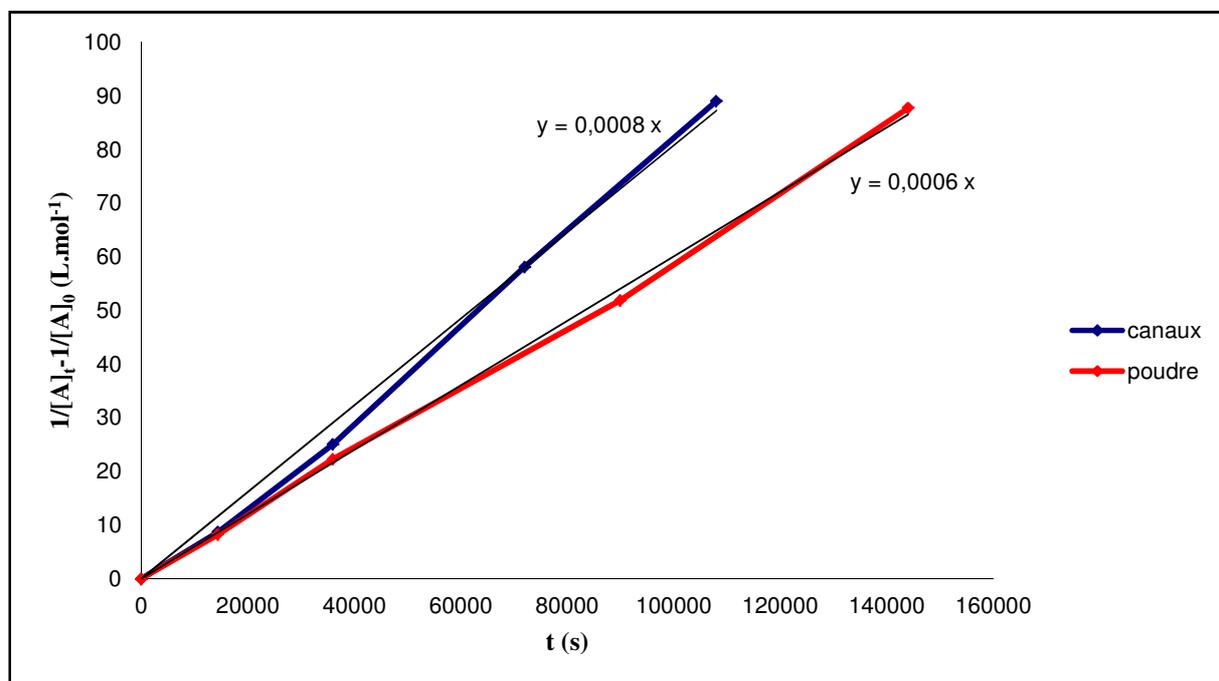


Figure IV-7. Etude cinétique de la réaction d'hydrolyse catalysée par la matrice poreuse issue du copolymère PLA₉₆-b-PS₉₁ orienté et la poudre hydrolysée correspondante.

La cinétique de la réaction d'hydrolyse étudiée avec la matrice orientée montre que cette réaction obéit à une cinétique d'ordre 1 ayant une constante de vitesse égale à 8.10^{-4} L.mol⁻¹.s⁻¹.

Quant à la courbe $1/[C_{\text{ester}}]_t - 1/[C_{\text{ester}}]_0 = f(t)$ relative à la cinétique de la réaction d'hydrolyse réalisée à l'aide de la poudre, elle montre que cette réaction obéit aussi à une cinétique d'ordre 2, mais avec une constante de vitesse égale à 6.10^{-4} L.mol⁻¹.s⁻¹.

Les valeurs des constantes de vitesse trouvées confirment que la vitesse de la réaction d'hydrolyse dans le cas des nanocanaux orientés est plus rapide que celle catalysée par la poudre hydrolysée.

I.3. Comparaison avec des systèmes comportant la fonction acide carboxylique à la surface des pores dans la cinétique de la réaction d'hydrolyse

Des matériaux nanoporeux fonctionnalisés ayant une fonction acide carboxylique -COOH à la surface des pores ont été préalablement synthétisés au laboratoire selon une méthodologie similaire à celle suivie pour l'obtention des matériaux poreux ayant une fonction -SO₃H. Ces matériaux ont été obtenus à partir de copolymères à blocs ayant une jonction fonctionnalisée carboxyle selon la procédure de synthèse décrite sur la Figure IV-8 [1-5].

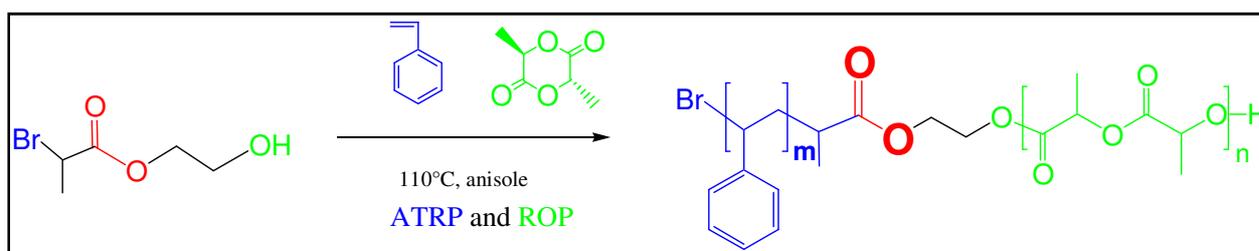


Figure IV-8. Stratégie de synthèse pour la génération des copolymères diblocs PLA-b-PS fonctionnalisés par le groupement -COO à la jonction entre les deux blocs.

Comme dans le cas des matériaux poreux portant une fonction acide sulfonique, les matériaux poreux portant une fonction -COOH à la surface des pores ont été utilisés comme catalyseurs d'une réaction modèle. Cette étude catalytique a été mise en évidence en suivant par UV l'avancement de la réaction d'hydrolyse de l'acétate de p-nitrophényle en p-nitrophénol au cours du temps en présence des nanocanaux orientés.

La même étude a été effectuée pour le cas de la poudre hydrolysée issue du copolymère précurseur PLA-*b*-PS ayant une jonction -COO(H) afin de comparer les deux systèmes. Un test blanc, c'est-à-dire en étudiant la même réaction en l'absence de toute source de fonction -COOH, a été aussi mis en place afin de servir comme référence.

1.3.1. Cas de la matrice poreuse orientée

Ce type de réaction s'est déroulé en milieu alcool (contenant des traces de H₂O) à une température de 60 °C. La concentration en fonction COOH a été fixée à une valeur de 2.10⁻³ mol.L⁻¹ en utilisant les matériaux poreux issus du copolymère PLA₈₅-b-PS₁₁₅ orienté ainsi que la poudre hydrolysée correspondante.

L'échantillon de PS fonctionnalisé par le groupement -COOH, obtenu après hydrolyse du bloc de PLA a été choisi de façon que sa masse molaire soit égale à celle de l'homologue fonctionnalisé par-SO₃H afin de pouvoir comparer les deux systèmes.

Des spectres UV relatifs aux analyses des différents prélèvements effectués à des temps t évolutifs sont présentés sur la Figure IV-9.

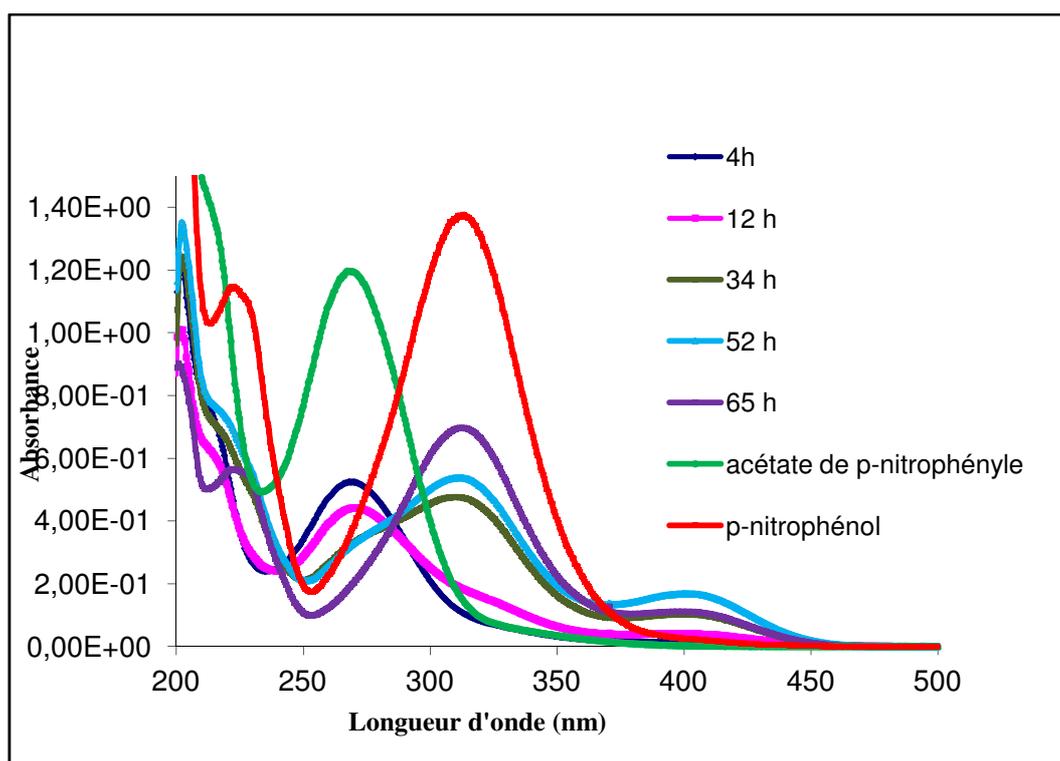


Figure IV-9. Spectres UV montrant l'évolution au cours du temps de la réaction d'hydrolyse catalysée par la matrice poreuse issue du copolymère PLA₈₅-PS₁₁₅ orienté.

Il a donc été démontré que la réaction d'hydrolyse a été achevée au bout de 65 h uniquement et ceci en présence des nanocanaux orientés issus du copolymère PLA₈₅-b-PS₁₁₅.

En comparant ces résultats avec le test blanc (Figure IV-4) qui traite la même réaction en absence des nanocanaux orientés, il est clair que les fonctions COOH portées par ceux-ci jouent le rôle de catalyseur dans la réaction d'hydrolyse. En effet, cette réaction s'achève au bout de 270 h en présence de catalyse acide.

De nouveau, Cela illustre donc l'efficacité des polymères nanoporeux portant une fonction acide carboxylique (COOH) à la surface des pores pour catalyser une réaction typique de chimie organique.

1.3.2. Cas de la poudre hydrolysée

Le déroulement de la réaction d'hydrolyse de l'ester a été étudié en remplaçant les matrices poreuses orientées par la poudre du même copolymère hydrolysé. Cette poudre est poreuse, mais les pores sont répartis de manière aléatoire c'est-à-dire qu'ils ne présentent aucun ordre comme le cas des nanocanaux.

Comme dans le cas des fonctions SO₃H, cette poudre a abouti à des résultats intéressants. Selon les spectres UV illustrant l'avancement de la réaction dans la Figure IV-10, la réaction s'achève au bout de 80 h, c'est-à-dire plus rapidement que le système de référence (non catalysé).

En comparant ces résultats avec ceux obtenus à partir des systèmes orientés, on remarque que la vitesse de la réaction est plus rapide dans le cas des nanocanaux orientés que dans le cas de la poudre hydrolysée, ainsi que cela a été observé ainsi que cela a été observé dans le cas des systèmes fonctionnalisés par SO₃H.

Cet effet pourrait éventuellement être attribué à un certain confinement, qui permet une accélération de la catalyse.

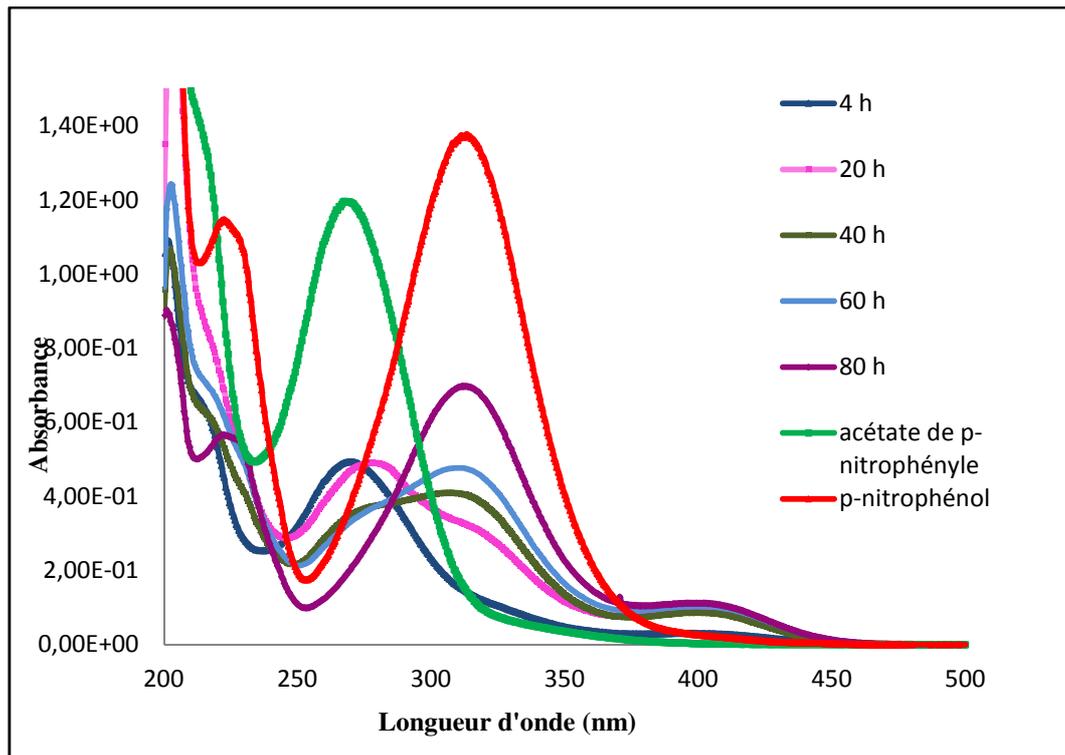


Figure IV-10. Spectres UV montrant l'évolution au cours du temps de la réaction d'hydrolyse catalysée par la poudre hydrolysée issu du copolymère PLA₈₅-PS₁₁₅.

I.3.3. Vitesses et ordre de la réaction d'hydrolyse

Les réactions d'hydrolyse effectuées à l'aide de la matrice poreuse orientée et de la poudre hydrolysée ont aussi été étudiées de point de vue de leur vitesse afin de quantifier l'ordre de la réaction.

En se fondant sur les calculs précédemment détaillés, on peut tracer la courbe $\frac{1}{C_{\text{ester } t}} - \frac{1}{C_{\text{ester } 0}} = f(t)$ à $\lambda=310$ nm pour les deux systèmes précédemment décrits.

Ces courbes sont illustrées sur la Figure IV-11 pour la matrice poreuse orientée et la poudre hydrolysée considérées.

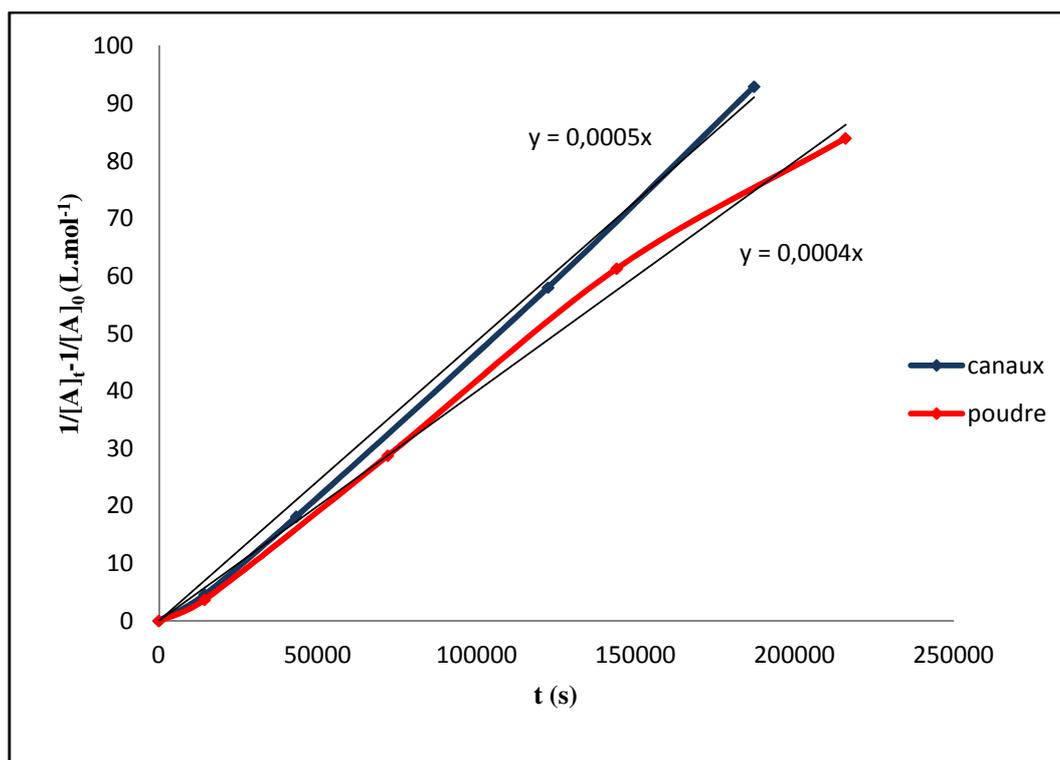


Figure IV-11. Etude cinétique de la réaction d'hydrolyse catalysée par le matériau issu du copolymère PLA₈₅-PS₁₁₅ orienté et la poudre hydrolysée correspondante.

La cinétique de la réaction d'hydrolyse étudiée montre que cette réaction obéit à une cinétique d'ordre 1 avec une constante de vitesse égale à 5.10^{-4} L.mol⁻¹.s⁻¹.

Quant à la courbe $1/[C_{ester}]_t - 1/[C_{ester}]_0 = f(t)$ relative à la cinétique de la réaction d'hydrolyse réalisée à l'aide de la poudre, elle montre que cette réaction obéit aussi à une cinétique d'ordre 1, mais avec une constante de vitesse inférieure et égale à 4.10^{-4} L.mol⁻¹.s⁻¹.

Les valeurs des constantes de vitesse calculées corroborent que la vitesse de la réaction d'hydrolyse dans le cas des nanocanaux orientés est plus rapide que celle catalysée par la poudre citée.

Une comparaison entre les cinétiques obtenues à partir des matériaux nanoporeux comportant des fonctions acide sulfonique et carboxylique à la surface des pores permet de confirmer que la vitesse de la réaction d'hydrolyse d'un ester catalysée par un acide fort est plus rapide que celle catalysée par un acide faible. En effet, la constante de vitesse du premier système est supérieure à celle obtenue par le deuxième système.

En outre, il est intéressant de conclure que les deux études cinétiques obtenues à partir des poudres issues des précurseurs des matériaux comportant les fonctions acide sulfonique et carboxylique ont montré que la présence de nanopores sous forme de canaux orientés confère

à la réaction d'hydrolyse un certain effet de nanoconfinement qui entraîne une accélération de la catalyse.

Ce dernier aspect est encore mal compris et mériterait d'être approfondi.

Quoi qu'il en soit, l'avantage indéniable de ces catalyseurs supportés nanoporeux est leur régénéralité par simple lavage. Il reste à déterminer le nombre maximal de cycles d'utilisation avec une efficacité constante.

II Application des matériaux poreux obtenus à partir des réseaux (semi-) interpénétrés à la purification de l'acide phosphorique tunisien

Nous avons été contactés par le groupe chimique tunisien pour trouver une solution à la purification de l'acide phosphorique qu'il produit industriellement. Il est en effet contaminé par des concentrations élevées de cations métalliques. Les matériaux poreux issus des réseaux (semi)-interpénétrés fonctionnalisés possèdent des fonctions $-\text{SO}_3^-$ susceptibles de piéger de tels cations. C'est la raison pour laquelle nous avons testé ces matériaux dans la purification de l'acide phosphorique tunisien.

II.1. Détermination de la masse volumique de l'acide phosphorique

La détermination de la masse volumique de l'acide phosphorique est indispensable pour pouvoir calculer les volumes d'acide utilisés postérieurement dans les études de purification. Deux types d'acide avec deux concentrations très différentes (25 % m/m et 57 % m/m) ont été utilisés au cours de ce travail.

En suivant la méthode du pycnomètre décrite dans la partie expérimentale du chapitre IV, les masses volumiques de l'acide le moins concentré de couleur vert clair a été évaluée à $1,26 \text{ g.cm}^{-3}$. Quant à l'acide le plus concentré de couleur vert foncé, La valeur de sa masse volumique est de $1,56 \text{ g.cm}^{-3}$.

II.2. Détermination de la concentration en P_2O_5 dans l'acide phosphorique

Quelle que soit la nature de l'acide, il contient une quantité de P_2O_5 qui varie selon la concentration de l'acide et qui a une influence sur sa densité.

La composition de l'acide est donnée selon l'équation suivante :



L'acide ayant une masse volumique de $1,56 \text{ g.cm}^{-3}$ a été dilué 100 fois puis dosé par une solution de soude (0,1 M). La courbe de dosage acido-basique est donnée en Figure IV-12. Elle montre 3 sauts, ce qui est attendu pour un triacide tel que H_3PO_4 .

Dans notre cas, on s'intéresse au saut dû à la première acidité ; on obtient un volume de soude à l'équivalence égal à 12,5 mL ($V_{B1 \text{ éq}}$).

D'où une concentration de l'acide égale à $0,125 \text{ mol.L}^{-1}$ tel que $C_A = (C_B \times V_{B1 \text{ éq}}) / V_A$

En tenant compte des dilutions, on obtient $C_{H_3PO_4} = 12,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

On en conclut donc que dans 1 kg d'acide, il existe 572,3 g de P_2O_5 . Cet acide est donc concentré à 57,23% (voir calcul détaillé dans la partie expérimentale du chapitre IV).

De même, il a été démontré que l'acide ayant une densité de $1,26 \text{ g.cm}^{-3}$ est concentré à 25 % ($C_{H_3PO_4} = 4,41 \text{ mol.L}^{-1}$).

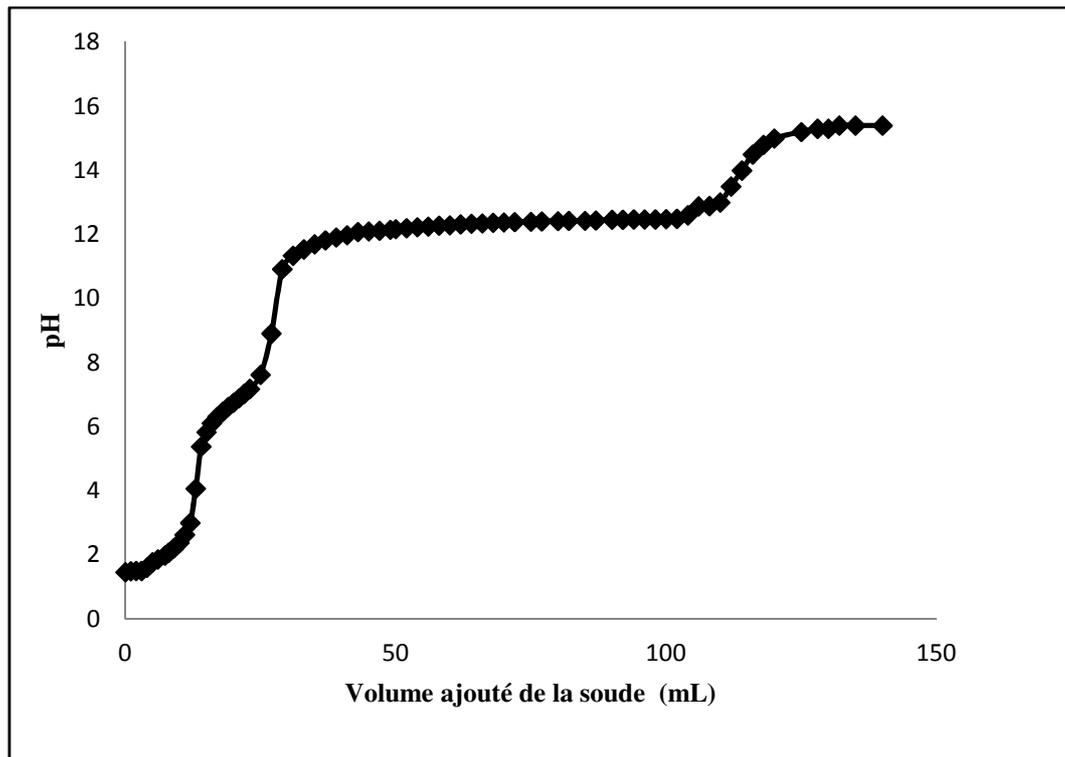


Figure IV-12. Courbe représentative $\text{pH}=\text{f}(\text{V})$ du dosage acido-basique de l'acide phosphorique ayant une masse volumique de $1,56 \text{ g.cm}^{-3}$ par la soude $0,1 \text{ M}$.

II.3. Détermination de la capacité d'échange des réseaux poreux fonctionnalisés

Les matrices styréniques poreuses obtenues à partir des réseaux semi-interpénétrés et interpénétrés synthétisés portent des fonctions $-\text{SO}_3^-$ à la surface des pores. Une des principales caractéristiques de telles membranes est leur capacité d'échange.

II.3.1. Définition de la capacité d'échange

La capacité d'échange, notée C_E , représente le nombre de sites fonctionnels par gramme de matériau sec. Cette capacité d'échange est égale au nombre maximum d'équivalents ioniques échangés. Sa détermination nécessite deux mesures qui sont effectuées

sur le même échantillon. D'abord, la mesure du nombre d'ions monovalents susceptibles d'être échangés. Le contre-ion utilisé pour cette détermination sera de petite taille car il doit équilibrer tous les sites fonctionnels accessibles. La technique utilisée est un dosage en retour, consistant à équilibrer un échantillon dans une solution acide, puis à extraire les protons H^+ de l'échantillon en le plongeant dans une solution de soude qui est ensuite titrée. Ensuite, cette mesure est associée à la mesure de la masse de l'échantillon équilibré sous forme acide et complètement desséché. La mesure de la masse à sec peut entraîner une altération irréversible de la membrane.

$$C_E = (V_2 - V_1) \times C_0 / m_E \quad (\text{Eq 1})$$

avec C_E la capacité d'échange en $\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q} \cdot \text{g}^{-1}$ de membrane sous forme acide, V_2 le volume acide en mL correspondant à l'équivalence sans membrane, V_1 le volume acide en mL correspondant à l'équivalence avec membrane, m_E la masse de l'échantillon sous forme acide et déshydratée, et C_0 la concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) de NaOH dans la solution témoin contenant l'électrolyte.

La capacité d'échange mesurable diminue lorsque le taux de réticulation augmente car les contre-ions de taille importante ne peuvent plus accéder aussi facilement à tous les sites fixes.

II.3.2. Dosage des fonctions $-\text{SO}_3^-$ présentes dans les (semi-)RIPs

Les réseaux ont subi un traitement à l'acide, dans un premier temps, afin de transformer les fonctions $-\text{SO}_3^-$ en fonctions $-\text{SO}_3\text{H}$ pour pouvoir les doser. Ensuite, ces réseaux ont été placés dans une solution de soude (10^{-2} M) sous agitation pendant 3 jours afin d'assurer l'extraction des ions H^+ par des ions OH^- .

Le dosage des fonctions SO_3^- consiste donc à doser l'excès de la solution de soude, qui a servi comme solution de relargage des ions H^+ , par une solution d'acide chlorhydrique.

Ce travail a été effectué pour le semi-RIP extrait PLA/PS (35/65 % m) 5 % mol SST et 5 % mol DVB ainsi que pour le RIP hydrolysé PLA/PS (35/65 % m) 5 % mol SST et 5 % mol DVB. Ces deux types de réseaux ont été choisis car ils présentent les tailles de pores les plus petites ($D_p = 10\text{-}70$ nm pour les RIPs et $D_p = 40\text{-}80$ nm pour les s-RIPs) obtenues pour de tels matériaux.

Pour le cas du semi-RIP, le volume de HCl ajouté à l'équivalence est déterminé à partir de la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{HCl}})$ donné en Figure IV-13. Il a été évalué à 2 mL et a servi pour calculer la concentration de la solution de soude d'échange qui a été à son tour évaluée à 0,0025 M (voir explication détaillée dans la partie expérimentale du chapitre IV).

Sachant que cette solution de soude avait une concentration initiale égale à 0,01 M, on remarque une différence notable entre les deux concentrations, preuve qu'il y a eu une extraction importante des cations H^+ des fonctions $-\text{SO}_3(\text{H})$ présentes dans la membrane par les anions OH^- de la solution de soude. Cette différence de concentration a été donc évaluée à 0,0075 M.

Le nombre de moles de sites fonctionnels résulte alors du produit de la différence de concentration et du volume de la solution de soude de relargage. Il a été évalué à $7,5 \times 10^{-5}$ mol.

La capacité d'échange d'une telle membrane a donc été déterminée en divisant le nombre de moles de sites fonctionnels par la masse de l'échantillon sec. Dans ce cas particulier, la capacité d'échange du semi-RIP a été évaluée à 0,64 méq/g.

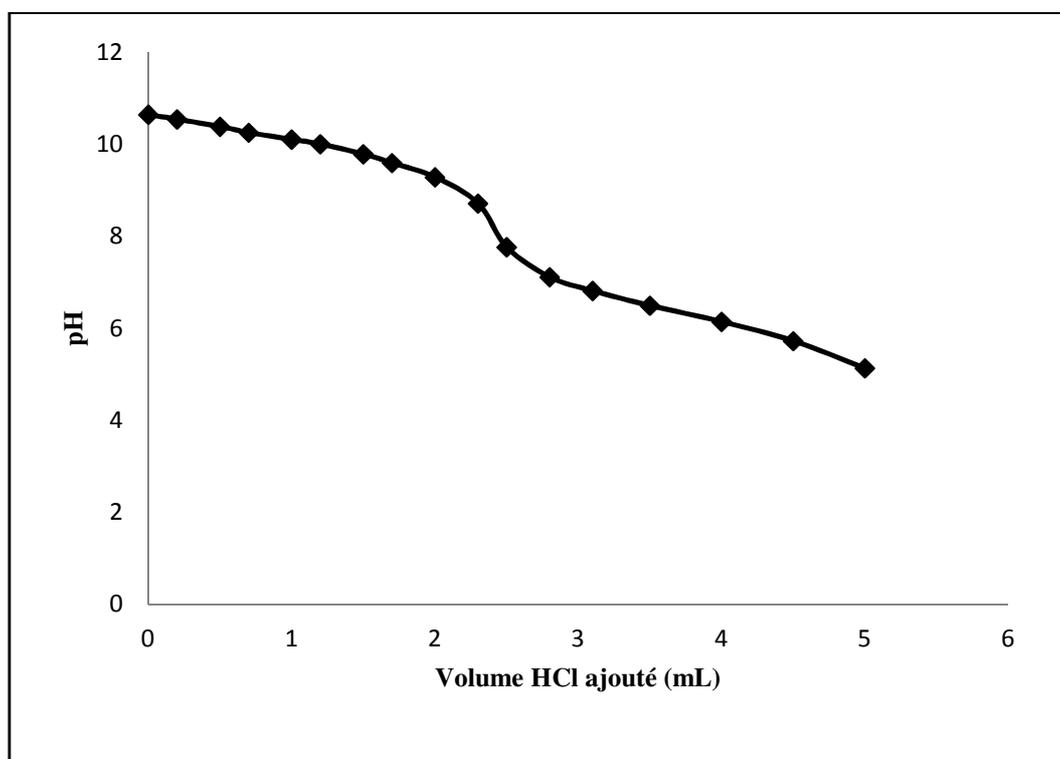


Figure IV-13. Courbe représentative $\text{pH} = f(V)$ du dosage acido-basique de la solution de soude utilisée comme solution de relargage par HCl 0,01 M dans le cas du s-RIP PLA/PS (35/65 % m) 5 % mol SST % mol DVB.

Dans le cas du RIP, le travail a été fait de la même façon. Le volume de HCl à l'équivalence est égal à 1 mL, la concentration de la solution de soude de relargage a été évaluée à 0,00125 M, d'où une différence de concentration égale à 0,00875 M et un nombre de moles de sites fonctionnels égal à $8,75 \times 10^{-5}$ mol.

La capacité d'échange obtenue est donc égale à 0,81 méq /g.

Les valeurs des capacités d'échange, obtenues dans les deux cas, sont considérées comme relativement importantes surtout que les membranes styréniques commerciales échangeuses d'ions, utilisées dans la littérature, présentent des valeurs de C_E aux alentours de 1,5 méq/g [6-11].

II.4. Utilisation des réseaux pour la purification de l'acide phosphorique tunisien

Nous avons étudié la cinétique d'absorption de plusieurs cations par le RIP hydrolysé PLA/PS (35/65 % m) 5% mol SST 5% mol DVB pour purifier l'acide concentré à 57 %. A ce stade, seul ce système a été examiné : il a été choisi car le réseau poreux présente la capacité d'échange la plus élevée et l'acide est le plus concentré.

Nous avons considéré 6 flacons où nous avons placé une masse de l'ordre de 80 mg de réseau dans un volume d'acide calculé de telle sorte que la concentration massique en polymère soit constante et égale à 1 % m/m. Au bout d'un certain temps (2, 3, 5 et 6 semaines), nous avons prélevé le polymère pour lequel nous avons examiné sa stabilité chimique, et avons dosé les différents ions de la solution par ICP/OES. Ces résultats sont ensuite comparés à ceux d'une solution de référence qui n'a subi aucun traitement.

II.4.1. Stabilité de réseaux en présence d'acide phosphorique concentré

Après six semaines d'immersion dans l'acide phosphorique concentré à 57 % et à la température ambiante (voisine de 22 °C), nous avons effectué des analyses par IRTF et des observations au MEB afin de comparer la structure des réseaux à celle préalable au traitement acide. La Figure IV-14 montre la superposition du spectre IR du RIP hydrolysé PLA/PS

(35/65 % m) 5 % mol SST 5 % mol DVB avant et après immersion dans l'acide pendant 6 semaines. Aucune apparition ni disparition de bandes d'absorption sur les spectres n'est décelée.

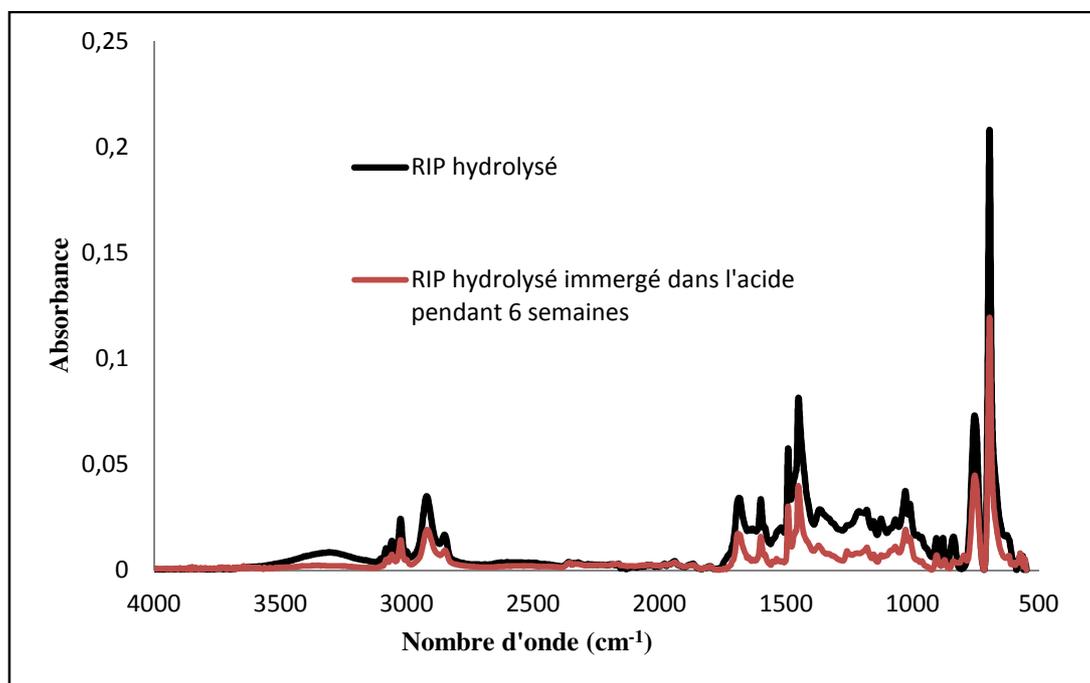


Figure IV-14. Superposition des spectres IRTF du RIP hydrolysé PLA/PS (35/65 % m) 5 % mol SST 5 % mol DVB avant et après immersion dans H_3PO_4 à 57 % pendant 6 semaines.

Afin de mieux examiner les propriétés de la surface du réseau utilisé dans le traitement de l'acide, des analyses par MEB ont été effectuées. La Figure IV-15 montre le cliché de MEB du RIP PLA/PS (35/65 % m) 5 % mol SST 5 % mol DVB avant et après immersion dans l'acide pendant 6 semaines.

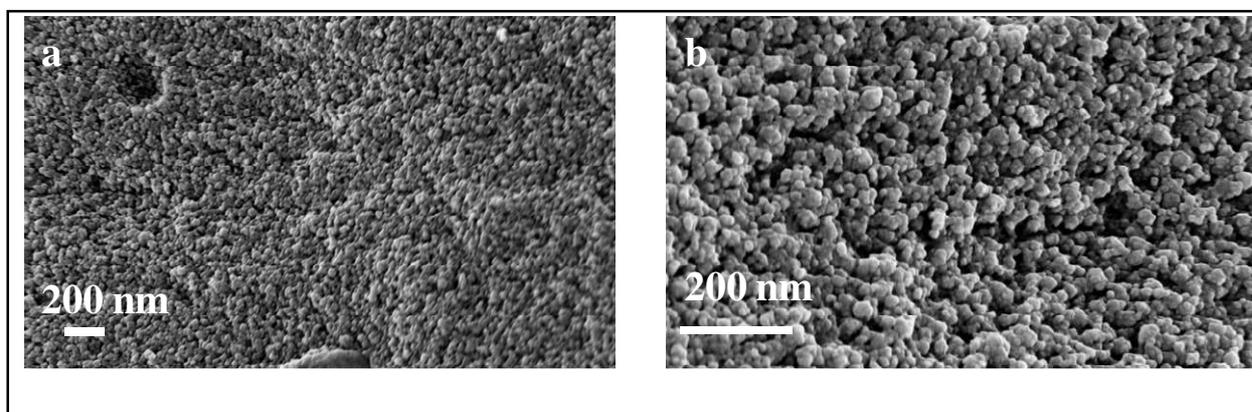


Figure IV-15. Clichés de MEB du RIP hydrolysé PLA/PS (35/65 % m) 5 % mol SST 5 % mol DVB (a) avant et (b) après immersion dans l'acide pendant 6 semaines.

On remarque que l'aspect du matériau reste identique avant et après immersion dans H_3PO_4 , ce qui confirme les résultats obtenus par IRTF et renforce l'idée d'une très bonne résistance chimique de la membrane styrénique, contrairement à l'exemple de quelques membranes styréniques chargées commerciales [12,13]. La bonne stabilité chimique de nos réseaux en présence de l'acide phosphorique nous encourage à évaluer leur capacité à purifier ces acides en les débarrassant des différents ions, et si possible des cations métalliques lourds.

II.4.2. Purification de l'acide phosphorique par le RIP hydrolysé

La solution d'acide phosphorique concentré initiale montre la présence en très forte concentration d'ions Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} et en moindre importance d'ions, Ca^{2+} , Cd^{2+} , V^{3+} .

Les diagrammes en barres de la Figure IV-16 illustrent les variations dans le temps des teneurs mesurées en ions les plus concentrés (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+}). D'après la Figure, nous remarquons que l'absorption des cations n'est pas homogène et dépend fortement de la nature de l'élément dosé. L'ion Na^+ se distingue par une absorption très rapide et importante puisque sa teneur passe de 3240 mg/L à environ 2000 mg/L au bout de 2 semaines. Cette valeur atteint son minimum au bout de 5 semaines et reste ensuite inchangée.

Pour l'ion K^+ , les teneurs varient très peu ; elle passe progressivement de 1399 mg/L à 1272 mg/L au bout de 6 semaines. Ces observations sont également valables pour les ions Fe^{3+} . Toutefois, pour les ions Mg^{2+} , leurs concentrations restent presque constantes quel que soit le temps d'immersion.

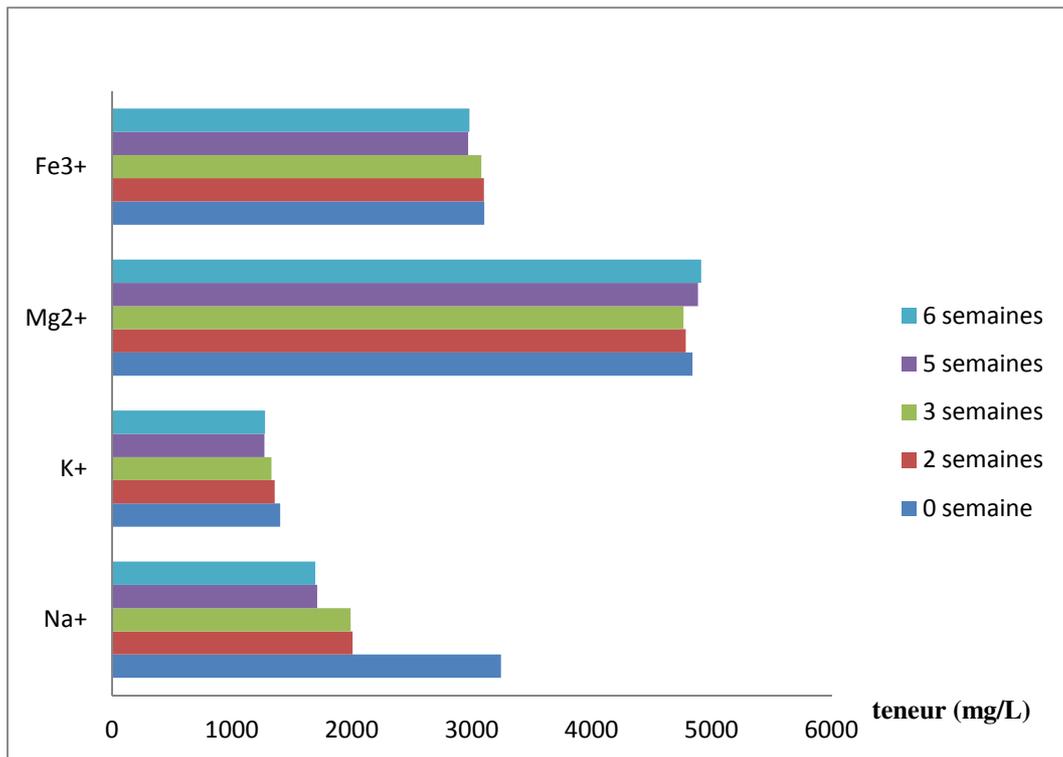


Figure IV-16. Variations dans le temps des concentrations mesurées en ions les plus concentrés (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+}) dans la solution de H_3PO_4 en présence du RIP hydrolysé PLA/PS (35/65 % m) 5 % mol SST 5 % mol DVB.

Les diagrammes en barres de la Figure IV-17 illustrent les variations dans le temps des teneurs mesurées en ions moins concentrés (Ca^{2+} , Cd^{2+} , V^{3+}). D'après la Figure, nous constatons une très forte absorption des ions Ca^{2+} par le réseau nanoporeux, semblable à celle de Na^+ , mais aucune absorption n'est notable pour les autres cations.

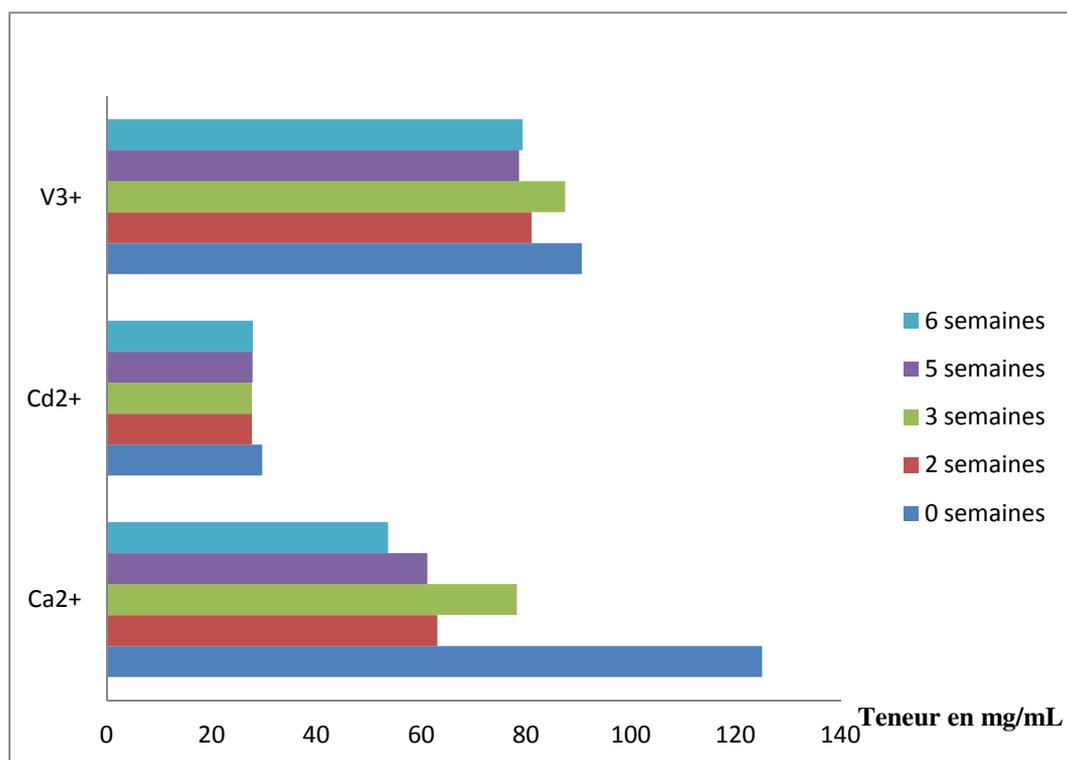


Figure IV-17. Variations dans le temps des teneurs mesurées en ions les moins concentrés (Ca^{2+} , Cd^{2+} , V^{3+}) dans la solution de H_3PO_4 en présence du RIP hydrolysé PLA/PS (35/65 % m) 5 % mol SST 5 % mol DVB.

Les rayons des cations hydratés diffèrent d'une source à l'autre (Kielland (1937) [14], Volkov (1997) [15]). Nous avons retenu les valeurs de Volkov car elles sont plus récentes et sont déterminées suite à des essais de perméabilité à travers des membranes. Ainsi, nous avons l'ordre suivant :

$$\text{RH}(\text{K}^+) < \text{RH}(\text{Na}^+) < \text{RH}(\text{Ca}^{2+}) < \text{RH}(\text{Cd}^{2+}) \sim \text{RH}(\text{Mg}^{2+}) < \text{RH}(\text{Fe}^{2+})$$

Tableau IV-1. Valeurs des rayons des différents ions hydratés.

Ions hydratés	Kielland RH (Å°)	Volkov RH (Å°)
Na^+	4,5	3,58
K^+	3	3,31
Mg^{2+}	8	4,28
Fe^{3+}	9	-
Ca^{2+}	6	4,12
Cd^{2+}	5	4,26
V^{3+}	-	-

Si on compare les cations monovalents, ce classement laisse envisager une absorption légèrement plus importante pour les ions K^+ que Na^+ . Toutefois, nous observons une très forte absorption des ions Na^+ et une absorption moindre des ions K^+ . Cela nous conduit à conclure que les sites fonctionnalisés ($-SO_3^-$) de notre membrane ont une plus grande affinité chimique aux ions Na^+ .

Vu la charge multiple des cations polyvalents (ce qui engendre des forces électrostatiques attractives plus importantes que celles obtenues dans le cas des ions monovalents), nous nous attendons par exemple à une absorption des ions Ca^{2+} plus grande que celle des ions Na^+ . Ceci est parfaitement cohérent avec les résultats obtenus puisque le taux d'élimination du Ca^{2+} est de 57 % alors qu'il n'est que de 48 % pour Na^+ . Cet écart aurait pu être plus important si le matériau avait une porosité plus élevée. En effet, le Ca^{2+} présente un rayon hydraté plus important que celui de Na^+ limitant ainsi son accessibilité aux sites fonctionnels.

Entre ions bivalents, il est tout à fait logique de trouver une affinité plus prononcée de la membrane aux ions Ca^{2+} qu'aux ions Cd^{2+} ou Mg^{2+} qui ont un rayon plus important.

Il est à noter que les sites fonctionnels sont très rapidement saturés des ions Na^+ et Ca^{2+} , vu la grande affinité de la membrane à ces ions d'une part, et leur présence en grandes quantités dans l'acide phosphorique industriel d'autre part. Cela constitue donc la raison pour laquelle les autres cations ne peuvent pas s'y fixer. Un nouveau traitement avec un nouvel échantillon devrait donc être opéré pour espérer éliminer ces cations.

En outre, nous avons remarqué une diminution très importante de la turbidité de l'acide phosphorique dès les premières heures de l'immersion de la membrane. Cette différence visuelle est illustrée par des images de la Figure IV-18 qui montre un flacon rempli d'acide phosphorique avant et après l'immersion de la membrane pendant 6 semaines. Nous observons une nette clarification de la solution.

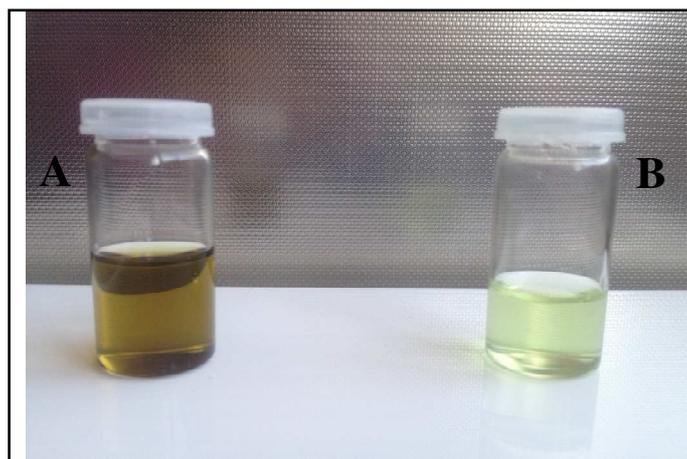


Figure IV-18. Aspects visuels de la solution de H_3PO_4 concentrée à 57 % (A) avant et (B) après immersion du RIP hydrolysé PLA/PS (35/65 % m) 5 % mol SST 5 % mol DVB pendant 6 semaines.

Pour confirmer ce constat, nous avons effectué la centrifugation de 3 mL de chaque acide et pesé le précipité obtenue. La masse du précipité passe de 85 mg à 57 mg ce qui constitue une élimination de 33 %. Cette diminution de la masse est une preuve que la membrane arrive à éliminer de la matière organique, autre la capture des ions métalliques. Ceci se confirme par des analyses de MEB illustrées en Figure IV-19 et qui montrent qu'il y a eu un dépôt d'une couche sur la surface du réseau poreux.

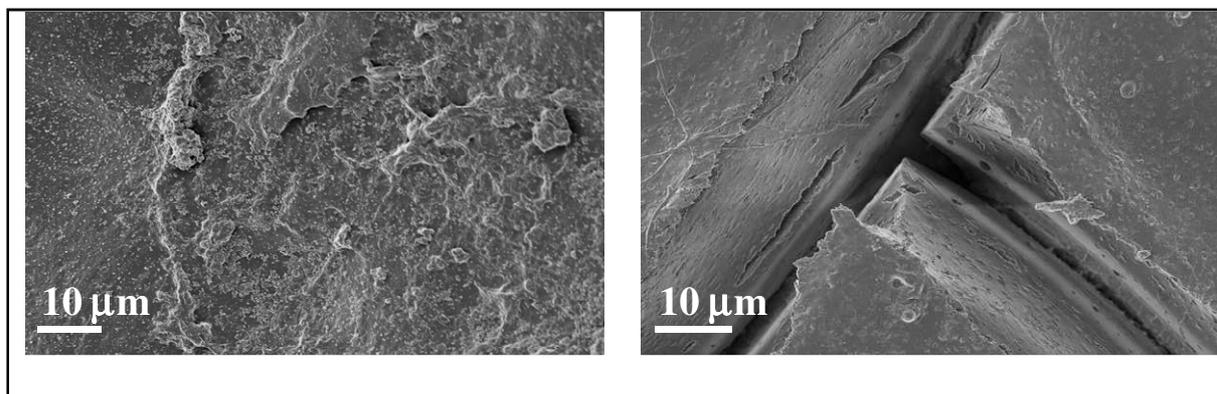


Figure IV-19 : Clichés de MEB de la surface du RIP hydrolysé PLA/PS (35/65 % m) 5 % mol SST 5 % mol DVB après immersion dans H_3PO_4 concentré à 57 % pendant 6 semaines.

Conclusion :

Les matériaux poreux fonctionnalisés issus des réseaux interpénétrés comme précurseurs nanostructurés semi-dégradables ont été utilisés dans la purification de l'acide phosphorique concentré tunisien. Il a été démontré que ces membranes possèdent une excellente stabilité chimique en sa présence. Cela leur confère la capacité de traiter l'acide et éliminer quelques cations tels que Na^+ et Ca^{2+} . De manière à améliorer le procédé de purification, en particulier pour éliminer les cations métalliques plus lourds (Fe^{3+} , Cd^{2+} , V^{3+}), il convient d'approfondir l'étude entreprise en examinant l'influence des différents paramètres sur la capture des ions : la concentration massique en réseau, le taux de fonctionnalité du réseau, la morphologie poreuse (s-RIP versus RIP), ou encore le taux de porosité peuvent en effet être modulés pour optimiser la purification partielle de H_3PO_4 .

- (1) Gorzolnik, B.; Penelle, J.; Grande, D. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2007**, *97*, 223.
- (2) Grande, D.; Gorzolnik, B.; Antoun, T. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2009**, *101*, 1108.
- (3) Antoun, T.; Gorzolnik, B.; Davidson, P.; Beurroies, I.; Denoyel, R. Grande, D. *J.N.P.N* **2009**, *5*, 44.
- (4) Gorzolnik, B.; Davidson, P.; Beurroies, I.; Denoyel, R.; Grande, D. *Macromol. Symp.* **2010**, *287*, 127.
- (5) Grande, D.; Penelle, J.; Davidson, P.; Beurroies, I.; Denoyel, R. *Microporous. Mesoporous. Mater.* **2011**, *140*, 34.
- (6) Dammak, L.; Lteif, R.; Bulvestre, G.; Pourcelly, G.; Auclair, B. *Electrochim. Acta* **2001**, *47*, 451.
- (7) Gnusin, N. P.; Berezina, N. P.; Kononenko, N. A.; Dyomina, N. A. *J. Membr. Sci.* **2004**, *243*, 301.
- (8) Nagarale, R.K.; Gohil, G. S.; Shahi, V. K. *Adv. Colloid. Interf. Sci.* **2006**, *119*, 97.
- (9) Belaid, N. N.; Ngom, B.; Dammak, L.; Larchet, C.; Auclair, B. *Eur. Polym. J.* **1999**, *35*, 879.
- (10) Tongwen, X.; Zha, F. F. *J. Membr. Sci.* **2002**, *199*, 103.
- (11) Moukheiber, E.; Moor, G. D.; Flandin, L.; Bas, C. J. *J. Membr. Sci.* **2012**, *389*, 194.
- (12) Ghalloussi, R.; Garcia-Vasquez, W.; Bellakhal, N.; Larchet, C.; Dammak, L.; Huguet, P.; Grande, D. *Sep. Purif. Technol.* **2011**, *80*, 270.
- (13) Dammak, L.; Larchet, C.; Grande, D. *Sep. Purif. Technol.* **2009**, *69*, 43
- (14) Kielland, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1675.
- (15) Volkov, A. G.; Paula, S.; Deamer, D. W. *Bioelectrochem. Bioenergetics* **1997**, *42*, 153.

La préparation de matériaux polymères poreux peut être assurée par plusieurs méthodes complémentaires. Vu l'importance de la distribution des tailles de pores sur les applications visées, il a été démontré que les méthodes par introduction de gabarits spécifiques (« templates ») comme agents porogènes favorisent des distributions étroites des tailles de pores dans les matrices poreuses résultantes.

Notre étude a permis de développer deux approches différentes de ces méthodes, à savoir l'utilisation de copolymères à blocs semi-dégradables et de réseaux (semi-)interpénétrés de polymères comme précurseurs nanostructurés, aboutissant à des matériaux nanoporeux et fonctionnalisés.

La première approche a permis d'explorer une voie originale d'accès à des copolymères diblocs PLA-*b*-PS possédant un groupement sulfonyle SO₂(O) à la jonction entre les deux blocs. La nanoporosité a été obtenue par hydrolyse sélective et quantitative du bloc de PLA, après orientation macroscopique sous cisaillement des nanodomains.

Les copolymères précurseurs ainsi que les matériaux poreux résultants ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques. Des analyses complémentaires par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) sont compatibles avec une morphologie cylindrique dans certains cas.

La deuxième approche a permis d'étudier deux voies complémentaires et efficaces d'obtention de réseaux fonctionnalisés à base de PLA et de PS portant une fonction SO₃⁻ : l'extraction quantitative des oligomères linéaires non réticulés de PLA dans les semi-RIPs ou l'hydrolyse sélective du sous-réseau de PLA à partir des RIPs conduit à la génération de réseaux (méso-)poreux fonctionnalisés.

Les réseaux précurseurs ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse physico-chimiques, à savoir l'IRTF, la DSC et la DMA. Des analyses par SEC ont été réalisées sur leurs extractibles pour confirmer l'élimination des oligomères de PLA dans le cas des s-RIPs et pour identifier les réactifs n'ayant pas réagi d'une manière générale. La RMN ¹H des fractions solubles a confirmé à chaque fois les analyses de SEC.

Les matériaux poreux résultants ont été caractérisés par des analyses de MEB. Elles ont montré que les deux voies permettent l'obtention de matériaux globalement nanoporeux. Des analyses complémentaires sur la porosité ont été conduites par thermoporométrie par DSC. Celles-ci confirment en général les résultats obtenus par MEB.

Dans l'optique de valoriser au plan des applications potentielles les matériaux poreux élaborés, ceux qui ont été issus des copolymères à blocs semi-hydrolysables ont été utilisés dans des applications catalytiques d'une réaction modèle d'hydrolyse d'un ester.

Une étude comparative a été menée entre deux systèmes comportant deux fonctions différentes à la surface des pores (acide sulfonique et acide carboxylique) sous formes de canaux orientés d'une part, et sous forme de poudres hydrolysées non orientées d'autre part.

Grâce à un suivi cinétique par UV, il a été démontré que de tels systèmes catalysent la réaction d'hydrolyse avec des vitesses différentes : les polymères nanoporeux fonctionnalisés par des groupements $-SO_3H$ constituent les catalyseurs supportés les plus efficaces.

Quant aux matériaux poreux à porosité et fonctionnalité contrôlées issus des réseaux interpénétrés comme précurseurs nanostructurés semi-dégradables, ils ont servi pour des applications de purification de l'acide phosphorique industriel tunisien. Il a été démontré que ces membranes nanoporeuses présentent une excellente stabilité chimique en sa présence, ce qui leur confère la capacité de traiter l'acide et éliminer quelques cations tels que Na^+ et Ca^{2+} .

Concernant les matériaux nanoporeux issus des copolymères diblocs utilisés dans la catalyse, il serait intéressant d'étudier leur régénérabilité en terme de nombre maximal de cycles d'utilisation avec une efficacité constante. En outre, il convient de tester d'autres fonctions de surface, autres que les fonctions acide carboxylique et sulfonique, afin d'évaluer d'une manière plus générale leur efficacité dans le domaine de la catalyse supportée et étendre ainsi leurs applications à d'autres réactions de chimie fine.

Pour les matériaux poreux issus des réseaux interpénétrés de polymères utilisés dans la purification de l'acide phosphorique, il semble intéressant d'approfondir cette étude afin d'améliorer et optimiser le procédé de purification.

En effet, il faudrait augmenter le rapport massique entre le polymère immergé et la solution traitée afin d'éviter le problème de la saturation de la membrane ou bien essayer d'éliminer les ions monovalents en premier pour que les membranes puissent capter les cations métalliques avec une meilleure efficacité.

D'autres possibilités pourraient éventuellement être envisagées, à savoir le traitement de l'acide phosphorique concentré à 57 % par les réseaux semi-interpénétrés de polymères extraits de fonctionnalité et porosité différentes, ou encore l'étude d'un acide moins concentré (25 %) par les deux types de réseaux poreux synthétisés (s-RIPs versus RIPs).

I. Réactifs utilisés

Synthèse des oligomères de PLA

Le D,L-lactide et l'octanoate d'étain proviennent de la société Aldrich et ont été utilisés sans aucune purification préalable.

L'amorceur de la polymérisation, le butanol, a été purifié par distillation sous vide alors que le solvant de la polymérisation (p-xylène) a été distillé sous vide en présence d'hydrure de calcium CaH_2 .

Le toluène, utilisé pour la lyophilisation du lactide, est distillé sous azote en présence de sodium et de benzophénone.

Synthèse de l'amorceur

Le chlorure de 4-isopropylbenzène sulfonyle et le dibrome proviennent de la société Aldrich. Ils ont été utilisés sans purification. Le tétrachlorométhane (Aldrich) est utilisé comme solvant sans le distiller.

Synthèse du macroamorceur

Le dichlorométhane et la triéthylamine ont été purifiés par distillation en présence d'hydrure de calcium (CaH_2).

Synthèse du copolymère dibloc (PLA-*b*-PS)

- Le monomère : le **styrène (S)**, provient de la société Aldrich. Il a été distillé sous vide et en présence d'hydrure de calcium après être passé au travers d'une colonne de silice pour enlever les impuretés.
- Le **CuBr** (Aldrich) a été lavé à l'acide acétique glacial, puis filtré sur un Büchner et lavé par l'acétone. Il a été séché sous vide avant utilisation.
- Le Ligand : le N,N,N',N',N'' pentaméthyl-diéthylène triamine (**PMDETA**) provient de la société Aldrich et a été utilisé sans purification préalable.
- Le solvant : l'**anisole** a été distillé sous vide en présence de sodium et de benzophénone.

Post-modification des matériaux poreux

Le chlorure de thionyle et la 2-méthoxyéthylamine proviennent de la société Aldrich. Ils ont été utilisés sans aucune purification.

Le dichlorométhane et la triéthylamine ont été purifiés par distillation en présence d'hydrure de calcium (CaH_2).

II. Synthèse des oligomères de PLA

PLA₄₆

On souhaite synthétiser des oligomères de PLA ω -hydroxy-fonctionnalisés ayant un DP_n théorique de 50. Le rapport $[\text{LA}]_0/[\text{Bu}]_0$ est donc égal à 25 ; le catalyseur sera incorporé avec un rapport $[\text{LA}]_0/[\text{SnOct}_2]_0$ de 1030.

Pour travailler en milieu anhydre, le lactide (10 g; $6,94 \times 10^{-2}$ mol) a été lyophilisé dans le ballon de la réaction en présence de toluène distillé. Dans ce ballon, sous flux d'azote, ont été introduits :

- 25 mL de xylène
- 0,25 mL de butanol ($2,77 \times 10^{-3}$ mol), et
- 21,6 μL d'octanoate d'étain ($6,73 \times 10^{-5}$ mol).

Le milieu réactionnel est mis sous vide et porté à 140 °C, puis maintenu toute une nuit à cette température sous agitation. Après refroidissement, le produit est dissous dans le minimum de dichlorométhane, puis précipité dans l'éther de pétrole deux fois. Un polymère visqueux, légèrement jaunâtre est obtenu. Ce polymère est ensuite séché sous vide pendant toute la nuit.

Le rendement global de la synthèse a été évalué à 80 %. Le polymère a été caractérisé par RMN H^1 , SEC, DSC et IRTF.

PLA₉₆

On souhaite synthétiser des oligomères de PLA ω -hydroxy-fonctionnalisés ayant un DP_n théorique de 100. Le rapport $[\text{LA}]_0/[\text{Bu}]_0$ est donc égal à 50 ; le catalyseur sera incorporé avec un rapport $[\text{LA}]_0/[\text{SnOct}_2]_0$ de 1030.

On a travaillé avec 10 g de LA et on a suivi les mêmes étapes de synthèse que celles du PLA₄₆ tout en introduisant dans le ballon :

- 25 mL de xylène
- 0,126 mL de butanol ($1,38 \times 10^{-3}$ mol), et
- 21,6 μ L d'octanoate d'étain ($6,73 \times 10^{-5}$ mol).

Le mélange réactionnel a été mis sous vide puis porté à 140°C, pendant toute la nuit sous agitation. Après refroidissement, le produit est dissous dans le minimum de dichlorométhane, puis précipité dans le diéthyl éther. Un polymère visqueux, légèrement jaunâtre est obtenu.

Le rendement global de la synthèse a été évalué à 94 %. Le polymère a été caractérisé par RMN ^1H , SEC, DSC et IRTF.

III. Synthèse de l'amorceur bifonctionnel asymétrique

Dans le ballon de la réaction, 1 g (1 équivalent) de chlorure de 4-isopropylbenzène sulfonyle a été dissous dans 4 mL de CCl_4 .

Ensuite, 0,234 mL de Br_2 (1 équivalent), dissous dans 4 mL de CCl_4 , a été ajouté au produit goutte à goutte sous reflux de CCl_4 ($T=76,5$ °C) pendant 10 min.

Le produit obtenu est séché sous vide puis lavé à l'eau et reséché à nouveau. Le rendement global de la réaction a été évalué à 96 %.

L'amorceur a été caractérisé par RMN ^1H , RMN ^{13}C , IRTF ainsi que par analyse élémentaire (analyses effectuées au service de microanalyse de Gif sur Yvette, France.).

IV. Synthèse des macroamorces de PLA

Dans un ballon, sous atmosphère inerte d'argon, ont été introduits 5 g ($6,87 \times 10^{-4}$ mol) de PLA₉₆ lyophilisé et dissous dans le minimum de dichlorométhane distillé et 0,2 mL de triéthylamine.

Ensuite, 0,61 g ($2,06 \times 10^{-3}$ mol) de l'amorceur bifonctionnel asymétrique dissous dans le dichlorométhane distillé est ajouté sur le mélange de PLA et de la triéthylamine goutte à goutte sous agitation magnétique à température ambiante. La réaction a duré 4 h sous agitation à reflux de CH_2Cl_2 puis 48 h à température ambiante pour maximiser le taux de fonctionnalisation du PLA afin de former le macroamorceur avec des rendements élevés. On obtient à la fin un produit visqueux jaunâtre.

Une première purification consiste à laver le produit à l'eau pour éliminer toutes traces de sel de triéthylamine pouvant être formées et le produit de l'hydrolyse de l'amorceur (sous forme de $-\text{SO}_3\text{H}$) formé à cause du chauffage.

Ensuite, pour les macroamorceurs préparés à partir des oligomères de PLA de fortes masses molaires (PLA_{96} , PLA_{154} et PLA_{192}), des précipitations dans le diéthyl éther sont suffisantes pour les purifier et éliminer la quantité d'amorceur moléculaire n'ayant pas réagi puisque celui-ci est soluble dans l'éther. Par contre, pour le macroamorceur obtenu à partir du PLA_{46} , des précipitations dans l'éther de pétrole à chaud sont indispensables pour précipiter le PLA de faible masse et éliminer l'amorceur non réagi car il n'est soluble dans l'éther de pétrole qu'à chaud.

Cependant, une partie du PLA libre est toujours présente avec le macroamorceur résultant et ne peut être éliminée lors de cette étape. Ces oligomères libres de PLA n'ont été éliminés qu'après la synthèse du bloc de PS et formation du copolymère à blocs PLA-*b*-PS.

Le rendement de la réaction a été évalué à 60 % avec un taux de fonctionnalisation de 89 %.

Le produit est caractérisé par RMN ^1H et SEC.

V. Synthèse des copolymères diblocs PLA-*b*-PS

Dans le ballon de la réaction, sous atmosphère inerte d'argon, 1,74 g ($2,3 \times 10^{-4}$ mol) de macroamorceur $\text{PLA}_{96}\text{-Br}$, 57 μL ($2,77 \times 10^{-4}$ mol) de PMEDTA, 33 mg ($2,3 \times 10^{-4}$ mol) de CuBr et 4 mL ($3,46 \times 10^{-2}$ mol) de styrène distillé en présence de 5 mL d'anisole distillé ont été introduits.

Il est à noter que le volume de styrène a été calculé en se fixant sur un DP_n de PS de façon à obtenir une fraction volumique de PLA égale à 0,3 par rapport à celle de PS.

Une opération de trois cycles congélation–vide–décongélation est tout d'abord indispensable pour éliminer l'oxygène qui est un inhibiteur de polymérisation radicalaire.

Sous agitation magnétique pendant 72 heures, la réaction a été réalisée sous vide dans l'anisole, à température égale à 110 °C.

Le produit de la réaction a été purifié par précipitation dans le cyclohexane afin d'éliminer éventuellement l'homopolymère de PS susceptible de se former, ainsi que par précipitation dans le méthanol afin d'éliminer la partie du PLA non fonctionnalisée qui était présente avec le macroamorceur.

Le produit précipité est séché sous vide et est analysé par RMN ^1H et SEC.

VI. Homopolymérisation du polystyrène

Dans le ballon de la réaction, 20 mg ($6,72 \times 10^{-5}$ mol) de l'amorceur bifonctionnel asymétrique, 16,8 μL ($8,06 \times 10^{-5}$ mol) de PMEDTA, 9,6 mg ($6,72 \times 10^{-5}$ mol) de CuBr et 2,3 mL ($2,2 \times 10^{-5}$ mol) de styrène distillé ont été introduits sous atmosphère inerte d'argon en présence 5 mL d'anisole distillé.

Une opération de trois cycles congélation–vide–décongélation est tout d'abord effectuée.

Sous agitation magnétique pendant 72 heures, la réaction a été réalisée sous vide dans l'anisole, à température égale à 110 °C.

Le produit a été analysé par RMN ^1H et SEC.

VII. Post-fonctionnalisation des matériaux poreux

Dans une première étape, on fait réagir un large excès (3 équivalents) de chlorure de thionyle (4,48 μL , $6,18 \times 10^{-5}$ mol) dissous dans 1 mL de dichlorométhane sur 90 mg ($2,06 \times 10^{-5}$ mol) de PS (1 équivalent) dissous dans 4 mL de dichlorométhane, goutte à goutte à 0 °C, en présence de 12,5 μL ($9,27 \times 10^{-5}$ mol) de triéthylamine (4,5 équivalents). Cette réaction a duré 48 h à la température ambiante et a permis d'activer la fonction acide et la transformer en fonction chlorosulfonyle (SO_2Cl).

Le produit de la réaction n'a pas été traité et a été directement utilisé dans la deuxième étape de cette post-modification.

Le produit obtenu précédemment a été introduit dans un ballon en présence de 4,3 μL ($3,09 \times 10^{-5}$ mol) de triéthylamine. La 2-méthoxyéthylamine (2,14 μL , $2,47 \times 10^{-5}$ mol) a été diluée dans 1 mL de dichlorométhane et a été ajoutée goutte à goutte à 0 °C.

Cette réaction a duré une nuit et a assuré la formation de la fonction sulfonamide.

Le produit a été purifié par précipitation dans le méthanol et le rendement a été évalué à 75 % avec un taux de fonctionnalisation proche de 100 %.

I. Réactifs utilisés

Synthèse des oligomères de PLA

Le D,L-lactide, l'éthylène glycol et l'octanoate d'étain proviennent de la société Aldrich. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Le solvant de polymérisation (*p*-xylène) a été distillé sous vide en présence d'hydrure de calcium (CaH₂).

Synthèse des réseaux de PUR

Les oligomères de PLA ont été synthétisés au laboratoire. Le Desmodur N 3300 (Bayer) et le DBTDL (Fluka) ont été utilisés sans purification préalable.

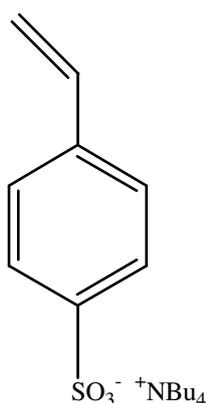
Synthèse des réseaux styréniques

- Le monomère de base : Styrène (S)

Il a été distillé sous vide et en présence d'hydrure de calcium après l'avoir passé dans une colonne de silice pour enlever les impuretés.

- Le monomère fonctionnalisé : *para*-styrène sulfonate de tétrabutylammonium (SST)

Le *para*-styrène sulfonate de sodium, l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium et l'hydroxyde de sodium proviennent de la société Aldrich et ont été utilisés sans aucune purification préalable.



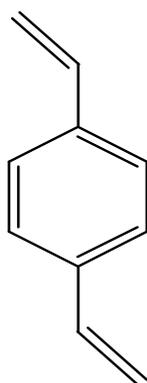
Le SST a été préparé de la manière suivante.

Sous agitation, 10 g (48,4 mmol) de *para*-styrène sulfonate de sodium, 15,32 g (45,13 mmol) d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium et 1,986 g (49,65 mmol) d'hydroxyde de

sodium ont été ajoutés et dissous dans 170 mL d'eau et laissés sous agitation pendant 30 min. Le tout a été extrait au dichlorométhane. La phase organique a été séchée sur MgSO_4 puis évaporée sous vide afin d'isoler une poudre blanche. Le rendement de la réaction a été évalué à 93 %.

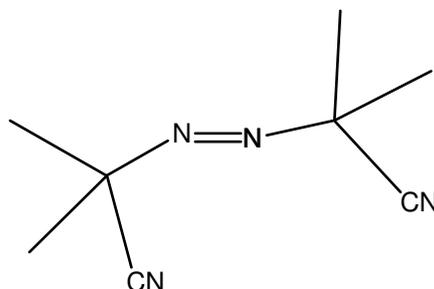
Le monomère obtenu a été caractérisé par RMN ^1H , RMN ^{13}C et par spectroscopie infrarouge.

- L'agent réticulant : *para*-divinyl benzène (**DVB**)



Il provient de la société Aldrich. Il a été préalablement distillé sur CaH_2 au laboratoire.

- L'amorceur : Azobis(isobutyronitrile) (**AIBN**)



Il provient de la société Acros. Il a été recristallisé dans le méthanol au laboratoire.

II. Synthèse des oligomères de PLA

Nous voulons synthétiser des oligomères de PLA α,ω - dihydroxy-fonctionnalisés ayant un DP_n théorique de 6, soit une masse molaire moyenne en nombre de $500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le rapport $[\text{LA}]_0/[\text{EG}]_0$ est donc égal à 3 ; le catalyseur sera incorporé avec un rapport $[\text{LA}]_0/[\text{Sn}(\text{Oct})_2]_0$ de 1030.

Pour travailler en milieu anhydre, le lactide (10 g, $6,94 \times 10^{-2}$ mol) a été lyophilisé dans le ballon de la réaction en présence de toluène distillé. Dans ce ballon, sous courant d'azote, ont ensuite été introduits :

- 25 mL de *para*-xylène,
- 1,29 mL d'éthylène glycol anhydre ($2,31 \times 10^{-2}$ mol), et
- 21,6 μ L de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ($6,73 \times 10^{-5}$ mol).

Le milieu réactionnel est mis sous vide et porté à 140 °C, puis maintenu toute une nuit à cette température sous agitation. Après refroidissement, le produit est dissous dans le minimum de dichlorométhane, puis précipité deux fois dans l'hexane et deux fois dans l'éther de pétrole. Un polymère visqueux, légèrement jaunâtre, est obtenu. Ce polymère est ensuite séché sous vide.

Le rendement global de la synthèse a été évalué gravimétriquement à 93 %. Les polymères ont été caractérisés par RMN ^1H , SEC et spectroscopie infrarouge. La température de transition vitreuse a été déterminée par DSC.

III. Synthèse des réseaux simples

III.1. Les réseaux simples de PLA

Les réseaux simples de PLA sont obtenus par polyaddition entre les fonctions alcool du PLA dihydroxy-téléchélique et les fonctions isocyanate d'un agent réticulant aliphatique plurifonctionnel à base d'hexaméthylène diisocyanate (HDI), le Desmodur N 3300. Il est à noter que le cet agent réticulant était un mélange de produits comportant la fonction NCO avec un pourcentage total en NCO égal à 21,8 % (c'est-à-dire dans 100 g de Desmodur, il y a 21,8 g de fonctions NCO).

Il convient aussi de mentionner que le Desmodur est incorporé de manière à conserver le rapport constant $[\text{NCO}]_0/[\text{OH}]_0$ à 1,2.

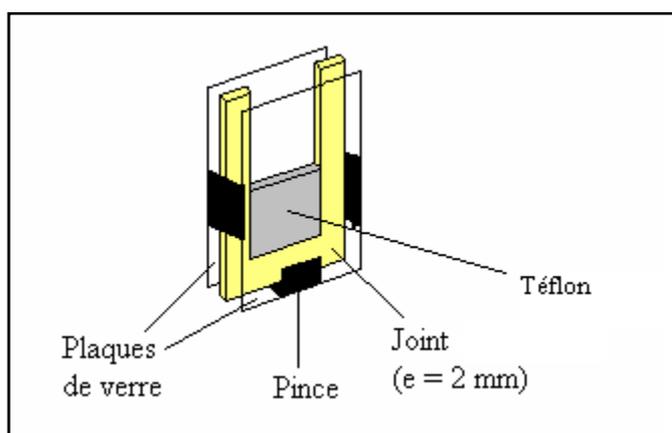
La synthèse d'un réseau à base de PLA ($M_n = 460 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) est donnée ci-après. Dans une boîte à gants sous argon, 0,5 g (0,97 mmol) de PLA ont été dissous dans 0,25 mL de toluène anhydre dans un pilulier. 0,384 mL (2,32 mmol de fonctions NCO) de Desmodur N 3300 ($[\text{NCO}]_0 = 9,28 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et 3 gouttes de DBTDL ont ensuite été ajoutés sous atmosphère inerte d'argon. Après homogénéisation, le mélange réactionnel est introduit dans un moule. La réaction se fait pendant 20 h à la température ambiante sous atmosphère inerte, puis le

moule est placé dans une étuve à 65 °C pendant 2 heures, suivi d'un recuit à 110 °C pendant 2 heures.

III.2. Les réseaux simples styréniques

Les réseaux simples styréniques sont obtenus par copolymérisation radicalaire en masse, entre le styrène, le *p*-styrène sulfonate de tétrabutylammonium et le *p*-divinylbenzène. La préparation d'un réseau à base de 1 % mol en SST et 1 % mol en DVB est donnée ci-après. Un mélange homogène de S (0,47g, $4,5 \times 10^{-3}$ mol), de SST (0,02 g, $4,7 \times 10^{-5}$ mol), de DVB (0,0059g, $4,5 \times 10^{-5}$ mol) et d'AIBN (0,0152g, $9,27 \times 10^{-5}$ mol), tel que $[AIBN]_0 / ([S]_0 + [SST]_0 + 2[DVB]_0) = 0,02$ a été introduit dans un moule. L'ensemble a été placé dans une étuve à 65 °C pendant 2 h, puis à 110 °C pendant 2 h.

D'autres réseaux à base de 1 % mol en SST et 5 % mol en DVB, ou 5% mol en SST et 5 % molaire en DVB ont été également préparés.



IV. Synthèse des réseaux (semi-)interpénétrés

IV.1. Les s-RIPs

Les réseaux semi-interpénétrés de PLA/PS ont été obtenus par copolymérisation radicalaire en masse entre le styrène, le SST et le DVB en présence des oligomères de PLA.

La préparation d'un réseau à base de 1 % mol en SST, 1% mol en DVB et de composition massique en PLA/Poly(S-co-SST) égale à 35/65 % est donnée ci-après.

Dans un pilulier, sont mélangés de manière homogène 0,42 g (8×10^{-4} mol) de PLA, 0,73 g (7×10^{-3} mol) de styrène, 0,031 g ($7,28 \times 10^{-5}$ mol) de SST, $9,2 \times 10^{-3}$ g ($7,06 \times 10^{-5}$ mol) de DVB et 0,0236 g, ($1,44 \times 10^{-4}$ mol) d'AIBN tel que $[AIBN]_0 / ([S]_0 + [SST]_0 + 2[DVB]_0) = 0,02$. Le mélange a été transféré dans un moule et mis à l'étuve à 65 °C pendant 2 h, puis à 110 °C pendant 2 h pour s'assurer que la réticulation est quasi-totale.

D'autres s-RIPs à base de 1 % mol en SST et 5 % mol en DVB, ou 5 % mol en SST et 5 % mol en DVB ont été également préparés.

Un dernier s-RIP a été synthétisé selon la même méthode avec une composition massique en PLA/PS de 50/50 et des concentrations molaires en SST et DVB de 1 et 5 % respectivement.

IV.2. Les RIPs

Les réseaux interpénétrés de PLA/PS ont été obtenus par deux modes de réticulations successifs qui n'interfèrent pas.

La copolymérisation radicalaire en masse entre le styrène, le SST et le DVB a été réalisée de manière postérieure à la formation du réseau de PLA.

La préparation d'un réseau à base de 1 % mol en SST et 1 % mol en DVB et de composition massique en PLA/Poly(S-co-SST) égal à 35/65 % est donnée ci-après. Dans un pilulier, sont mélangés de manière homogène 0,73 g (7×10^{-3} mol) de styrène, 0,031 g ($7,28 \times 10^{-5}$ mol) de SST, $9,2 \times 10^{-3}$ g ($7,06 \times 10^{-5}$ mol) de DVB et 0,0236 g ($1,44 \times 10^{-4}$ mol) d'AIBN tel que $[AIBN]_0 / ([S]_0 + [SST]_0 + 2[DVB]_0) = 0,02$. Dans une boîte à gants sous argon, cette solution est ajoutée à 0,42 g ($8,15 \times 10^{-4}$ mol) de PLA et 0,357 g ($1,95 \times 10^{-3}$ mol) de Desmodur N3300 A. 3 gouttes de DBTDL sont enfin rajoutées. Le mélange a été introduit dans un moule. La réaction s'est déroulée pendant 20 h à la température ambiante sous atmosphère inerte ; l'ensemble a ensuite été placé dans une étuve à 65 °C pendant 2 h, puis à 110 °C pendant 2 h.

D'autres RIPs à base de 1 % mol en SST et 5 % mol en DVB, ou 5 % mol en SST et 5 % mol en DVB ont également été préparés.

Un dernier RIP a été synthétisé selon la même méthode avec une composition massique en PLA/PS de 50/50 et des concentrations molaires en SST et DVB de 1 et 5 % respectivement.

V. Obtention des matériaux poreux

V.1. Extraction des oligomères de PLA à partir des s-RIPs

Afin d'éliminer les oligomères de PLA ainsi que les réactifs n'ayant pas réagi, les s-RIPs ont été soumis à une extraction au Soxhlet. Celle-ci est réalisée au reflux du dichlorométhane (40 °C) durant 24 heures. Le réseau a été pesé puis mis dans une cartouche dans un Soxhlet. Un ballon contenant du dichlorométhane (250 mL) a été mis à chauffer dans un bain d'huile à 65 °C.

Le dichlorométhane s'évapore, se condense dans le réfrigérant et retombe dans la cartouche qui contient le réseau. Le PLA est donc dissous dans le dichlorométhane. On extrait donc avec un circuit fermé, ce qui permet d'utiliser toujours le même solvant. Une fois la cartouche pleine, le dichlorométhane, le PLA et tous les produits solubles retombent dans le ballon, grâce à un système de siphon.

Après extraction, les réseaux ont été séchés sous vide jusqu'à masse constante et pesés pour déterminer les taux d'extractibles (Equation 1).

$$\text{Fraction soluble} = (1 - m_s/m_0) \times 100 \quad (\text{Eq 1})$$

où m_s et m_0 représentent la masse du réseau sec après extraction et la masse initiale du réseau avant extraction respectivement.

V.2. Hydrolyse partielle des RIPs

La dégradation sélective des réseaux de PLA a été assurée par l'immersion des échantillons dans un mélange de méthanol et une solution aqueuse de NaOH 0,5 M tel que MeOH/H₂O = 40/60 vol % à 65 °C pendant 48 h. Le méthanol facilite l'accès au sous-réseau de PLA pour le NaOH qui a pour fonction de le dégrader. La neutralisation se fait par lavages successifs au méthanol et à l'eau distillée. Enfin, les réseaux sont séchés sous vide jusqu'à l'obtention d'une masse constante à l'aide d'un desséchant (P₂O₅). La perte de masse est déterminée selon l'équation suivante.

$$\Delta m = (1 - m_s/m_0) \times 100 \quad (\text{Eq 2})$$

où m_s et m_0 représentent la masse du réseau sec après hydrolyse et la masse initiale du réseau avant hydrolyse respectivement.

I. Application à la catalyse

I-1. Etudes préliminaires

Deux solutions éthanoliques d'acétate de p-nitrophényle et de p-nitrophénol (produits commerciaux d'Aldrich) ont été préparées chacune avec une concentration égale à $1,1 \times 10^{-4}$ mol/L.

Des mélanges de ces solutions respectant des proportions volumiques de (80/20 %), (50/50 %) et (20/80 %) en acétate de p-nitrophényle et en p-nitrophénol respectivement ont été par la suite préparées.

L'ensemble des 5 solutions (solutions pures et mélanges) ont été analysées par UV en introduisant 6 μ L de chacune dans 2 mL d'éthanol.

I-2. Utilisation des matériaux poreux synthétisés pour la catalyse

L'application à la catalyse a été réalisée en utilisant des matrices poreuses orientées fonctionnalisées par des fonctions $-\text{SO}_3\text{H}$ ou $-\text{COOH}$ ainsi que par les poudres poreuses obtenues après hydrolyse des copolymères PLA-*b*-PS portant les mêmes fonctions à la jonction entre les deux blocs.

Dans tous les cas, une concentration de 2×10^{-3} mol/L de la fonction a été utilisée. Dans un pilulier, on introduit 39,2 mg de $\text{PS}_{91}\text{-SO}_3\text{H}$ ($M_n = 9800$ g/mol) puis on y ajoute 7 mg d'acétate de p-nitrophényle et 2 mL d'éthanol. Le pilulier est ensuite placée dans un bain marie à température constante égale à 60 °C. Toutes les 5 h, des prélèvements de 6 μ L du mélange ont été effectués et ont été ajoutés à 2 mL d'éthanol afin de réaliser un suivi cinétique de la réaction d'hydrolyse de l'ester par analyse UV.

II. Application à la purification de l'acide phosphorique tunisien

II-1. Détermination de la masse volumique de l'acide phosphorique

La densité de deux types d'acide phosphorique (25 % et 57 %) a été déterminée par la méthode du pycnomètre. Cette méthode consiste à suivre les étapes suivantes :

-Nettoyer le pycnomètre, le sécher et le peser vide ; m_1 .

-Remplir le pycnomètre avec de l'eau permutée jusqu'au repère noir et le peser après l'avoir essuyé ; m_2 .

-Remplir le pycnomètre avec de l'hexane et le peser ; m_3 .

-Vider la moitié du pycnomètre et ajouter $m=10$ g d'acide phosphorique puis remplir le pycnomètre à nouveau avec de l'hexane ; m_4 .

La masse volumique de l'acide phosphorique est donnée par l'équation (1) ci après :

$$\rho = (\rho_1 \times m) / (m+m_3-m_4) \quad \text{Eq (1)}$$

telle que ρ_1 représente la masse volumique de l'hexane, son expression est donnée par l'équation (2) ci après :

$$\rho_1 = (m_3-m_1) / (m_2-m_1) \quad \text{Eq (2)}$$

II-2. Détermination de la concentration de P_2O_5 dans l'acide phosphorique

L'acide phosphorique concentré est tout d'abord dilué 100 fois. Ensuite, 10 mL de l'acide dilué ont été dosés avec une solution de soude NaOH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

Un exemple de calcul est donné pour l'acide ayant une masse volumique de $1,56 \text{ g.cm}^{-3}$ concentré à 57 %.

Dans 1 L d'acide, il y a X g de P_2O_5 , c'est-à-dire $n_{P_2O_5} = X / (2 \times M_P + 5 \times M_O) = 0,007 X$.

$$\text{Or, } n_{H_3PO_4} = 2 \times n_{P_2O_5} = 0,014 X \quad (1)$$

$$\text{D'où, } C_{H_3PO_4} = n_{H_3PO_4} / V_{H_3PO_4} = 1,56 \times n_{H_3PO_4}.$$

Le volume de soude à l'équivalence a été évalué à $V_{B1\text{éq}} = 12,5 \text{ mL}$ et la concentration de l'acide a été donc calculée à partir de l'équation $C_A = (C_B \times V_{B1\text{éq}}) / V_A$ et a été évaluée à $0,125 \text{ mol.L}^{-1}$. En tenant compte des dilutions, on obtient $C_{H_3PO_4} = 12,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le nombre de mol de H_3PO_4 est donc déterminé par l'équation suivante :

$$n_{H_3PO_4} = C_A / 1,56 \quad (2)$$

$$\text{D'après (1) et (2), } X = 572,3$$

On conclut donc qu'il y a 572,3 g de P_2O_5 dans 1 kg d'acide phosphorique concentré à 57 %.

II-3. Détermination de la capacité d'échange des réseaux poreux fonctionnalisés

Les réseaux ont subi un traitement à l'acide afin de transformer les fonctions SO_3^- en fonctions SO_3H pour pouvoir les doser. Pour cela, les réseaux ont été tout d'abord placés dans 100 mL de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 50/50 \%$ vol) sous agitation pendant 3 jours.

Ensuite, ces réseaux ont été lavés plusieurs fois avec un mélange de $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (50/50 % vol) jusqu'à atteindre un pH proche de 5. Par la suite, les réseaux ont été filtrés et séchés.

Enfin, les réseaux ont été placés dans 10 mL (V_B) de solution NaOH 10^{-2} M sous agitation pendant 3 jours afin d'assurer l'extraction des ions H^+ par des ions OH^- .

Le dosage des fonctions SO_3H transformées consiste à doser la solution de soude en excès par une solution de HCl $0,01 \text{ M}$ (C_A).

La concentration de NaOH en excès est donnée par l'équation (3) suivante :

$$C_B = C_A \cdot V_{A\text{éq}} / V_B \quad \text{Eq (3)}$$

Le nombre de mol de SO_3^- est exprimé par l'équation (4)

$$n_{\text{SO}_3^-} = \Delta C \cdot V_B \quad \text{Eq (4)}$$

où $\Delta C = C_0 - C_B$ avec C_0 la concentration initiale de la solution de soude (10^{-2} M).

La capacité d'échange peut donc être calculée par l'intermédiaire de l'équation (5) suivante :

$$C_E = n_{\text{SO}_3^-} / m_{\text{réseau}} \quad (\text{méq/g}) \quad \text{Eq (5)}$$

II-4. Utilisation des réseaux poreux fonctionnalisés pour la purification de H_3PO_4

Les réseaux ont été préalablement traités avec l'éthanol afin de faciliter la pénétration de tout liquide dans les pores. Pour cela, les échantillons ont été placés dans un mélange de $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (50/50 % vol) sous agitation magnétique pendant 3 jours.

Ensuite, ces réseaux ont été introduits dans l'acide phosphorique concentré avec une concentration massique égale à 1 %, c'est-à-dire 1 g de polymère pour 100 g d'acide.

Par exemple, 68 mg de RIP hydrolysé PLA/PS (35/65 % m) 5 % mol SST et 5 % mol DVB ont été immergés dans 4,35 mL d'acide à 57 %.

Enfin, les échantillons ont été maintenus sous agitation magnétique et des prélèvements de la solution d'acide ont été effectués au cours du temps. Ces prélèvements de solution acide ont été analysés par ICP/OES.

Après chaque prélèvement, les réseaux ont été lavés plusieurs fois à l'eau jusqu'à atteindre un pH neutre. Ils ont été par la suite analysés par MEB.

I. RMN ^1H

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés à la température ambiante à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance II 400 à une fréquence de résonance de 400 MHz. Le chloroforme deutérié (CDCl_3) a été le plus souvent utilisé comme référence interne.

II. RMN ^{13}C du solide

Les spectres de RMN ^{13}C du solide à haute résolution ont été obtenus à une fréquence de résonance de 75 Hz avec un spectromètre Bruker Avance 300 en combinant les techniques de polymérisation croisée (CP), découplage dipolaire (DD), et rotation à l'angle magique (MAS). Une sonde de 4 mm a été utilisée à une fréquence de rotation de 6500 Hz.

III. SEC

L'équipement de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) contient une pompe SHIMADZU LC-10 AD, deux colonnes PL gel 5 μm mixed C (Polymer laboratories) et trois détecteurs en série: un réfractomètre Wyatt OPLILAB REX, un détecteur UV SPECTRA PHYSICS UV 1000 et un détecteur de diffusion de la lumière (mini DAWN Wyatt). Le tétrahydrofurane (THF) a été utilisé comme éluant avec un débit de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La concentration des échantillons est de 10 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Des étalons de PS (Polymer laboratories) sont utilisés pour l'étalonnage des colonnes.

IV. IRTF

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Bruker Tensor 27 DTGS en mode réflexion totale atténuée (ATR). Ils ont été enregistrés entre 4000 et 450 cm^{-1} en considérant une moyenne de 32 balayages consécutifs avec une résolution de 4 cm^{-1} .

V. DSC

Les analyses par DSC ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre TA Instruments 2010. Les conditions d'analyse par DSC sont répertoriées dans le tableau ci-dessous.

Deux passages ont été réalisés sous flux d'azote, le second étant enregistré après avoir refroidi brusquement les échantillons.

	Conditions au 1 ^{er} passage	Conditions au 2 ^{ème} passage
PLA	-100 à 100°C, 10°C/min	-100 à 100°C, 10°C/min
Copolymère PS-b-PLA	-50 à 160°C, 10°C/min	-50 à 160°C, 10°C/min
(semi-)RIPs	-50 à 200°C, 20°C/min	-50 à 200°C, 20°C/min

Les valeurs de T_g sont déterminées au second passage. Afin d'obtenir la zone de transition vitreuse, les limites inférieures ($T_{g,début}$) et supérieures ($T_{g,fin}$) sont identifiées comme les intersections entre la tangente au point d'inflexion de l'accroissement de la chaleur spécifique avec les lignes de base à l'état vitreux et caoutchouteux, respectivement.

VI. DMA

Les mesures d'analyse mécanique dynamique (DMA) ont été réalisées sur un analyseur TA Instruments DMA Q800 V5.1 Build 92 en mode flexion encastree simple. Les échantillons sont de géométrie rectangulaire et les dimensions sont 17,5 x 10 x 2 mm³. Ils ont été analysés au travers d'une rampe de température à une fréquence de 1 Hz avec une amplitude de 2 µm.

La rampe de température est constituée d'une isotherme de -10 °C maintenue pendant 20 minutes, suivie d'une montée en température jusqu'à 200 °C avec une vitesse de chauffage de 3 °C/min.

Les variations des modules de conservation (E') et de perte (E'') ainsi que le facteur de perte ($\tan\delta$), ont été tracées en fonction de la température. Le facteur de perte a été calculé par l'équation (1).

$$\tan\delta = E''/E' \quad \text{Eq (1)}$$

Les valeurs de températures de la relaxation α ont été mesurées sur les courbes représentant $E'' = f(T)$ et $\tan\delta = f(T)$ et sont appelées $T_{\alpha}^{E''}$ et $T_{\alpha}^{\tan\delta}$, respectivement.

VII. MEB

Les analyses de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées à l'aide d'un microscope LEO 1530 équipé d'une colonne Gemini à vide poussé (10⁻¹⁰ mm Hg). Les tensions d'accélération varient de 1 à 5 KV et deux types de détecteurs (Inlens et Secondary Electron) ont été utilisés.

Avant chaque analyse, les échantillons ont été cryofacturés, puis recouverts par un alliage Au/Pd d'épaisseur de 4 nm à l'aide d'un appareil Cressington 208HR. Les réseaux ont ensuite été collés sur une plaque d'analyse conductrice à l'aide de laque d'argent. Il faut s'assurer que la surface examinée soit bien une surface de fracture afin d'y observer le cœur des échantillons.

VIII. Thermoporométrie par DSC

A partir de l'étude des thermogrammes de l'eau confiné dans le matériau poreux, le diamètre de pores (D_p), ainsi que les distributions de tailles de pores (dV/dR) peuvent être déterminés. Ces paramètres dépendent de la différence de température ΔT ($T_m - T_{m0}$) entre les pics de fusion de l'eau confinée (T_m) et celui de l'eau libre (T_{m0}).

Les thermogrammes de fusion de l'eau ont été obtenus entre -50°C et 5°C , après un refroidissement rapide, avec une vitesse de chauffage de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Les courbes de distribution sont déterminées grâce à un traitement informatique.

Préparation des échantillons :

Afin d'augmenter l'hydrophilie des matériaux étudiés, un traitement préalable par trempage à l'éthanol a été effectué avant chaque analyse par thermoporosimétrie : 25 mg d'échantillon ont été introduit dans un pilulier avec 2 mL d'éthanol pendant 2 heures. 1 mL d'eau est rajouté toutes les heures pendant 3 heures. La solution a été ensuite retirée avec une pipette pasteur et trois lavages successifs de 15 min ont été effectués avec de l'eau. L'échantillon est enfin mis dans l'eau pendant au moins une semaine.

IX. SAXS

Les expériences de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) ont été réalisées générateur anodique tournant Cu (Rigaku), des miroirs optiques à couche calibrée Ni/C (Osmic), des tubes sous vide (insérés entre l'échantillon et le détecteur) et une caméra CCD (Princeton) avec des périodes de révélation allant de 1 à 10 min. Ce matériel a permis d'examiner la gamme de vecteurs de diffusion de q égale à $0,1-2,0 \text{ nm}^{-1}$ tels que $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ est le module du vecteur de diffusion, $\lambda = 0,1541 \text{ nm}$ est la longueur d'onde des rayons X et 2θ l'angle de diffusion. Les clichés bidimensionnels ont été analysés avec le logiciel « Image J ».

X. Adsorption-désorption d'azote

Les mesures d'adsorption d'azote ont été effectuées à 77 K avec un analyseur automatique d'adsorption de gaz « Autosorb iQ » (Quantachrome).

Les valeurs de surfaces spécifiques des matériaux polymères poreux investigués ont été quantifiées par la méthode de BET à valeurs de pression relative (P/P_0) allant de 0,05 à 0,3.

XI. Spectroscopie d'absorption UV-VIS

Par cette technique, nous avons étudié la cinétique d'une solution d'hydrolyse de l'acétate de p-nitrophényle (chapitre IV).

Les mesures d'absorbance sont effectuées avec un spectrophotomètre UV/Vis commercialisé par Varian Instruments®, modèle Cary 50, à la température ambiante.

Préparation des échantillons et conditions de mesures

Les échantillons sont placés dans des cuves de géométrie rectangulaire ayant un trajet optique de 1 cm, en quartz. Les spectres d'absorbance sont enregistrés entre 200 et 500 nm.

Les expériences consistent à mesurer les absorbances des solutions étudiées puis à calculer leurs concentrations d'après l'équation de Beer-Lambert. Néanmoins, il est nécessaire de déterminer la valeur de ϵ à la longueur d'onde choisie pour le dosage du composé. D'où la démarche adoptée:

- choix du solvant d'étude (éthanol) car tous les solvants ne sont pas pertinents pour une spectroscopie UV,
- recherche de la longueur d'onde du maximum d'absorption du composé dans le solvant choisi,
- préparation d'une gamme de dilutions pour construire une courbe d'étalonnage du composé à la λ choisie précédemment : $A = f(C)$. Notons que systématiquement, la gamme choisie encadre la concentration probable de la solution à analyser, et
- vérification de la linéarité de l'absorbance avec la concentration et déduction de ϵ .

XII. ICP

Le principe de la spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (ICP/OES) est fondé sur la formation de plasma dans un flux de gaz rare (le plus utilisé étant l'argon car il offre un bon compromis entre le coût et l'énergie d'ionisation).

Le plasma, c'est la matière qui contient un grand nombre de particules de natures différentes qui peuvent interagir entre elles et avec l'environnement : c'est un ensemble d'électrons, cations, anions, atomes neutres, agrégats (clusters). Le plasma à couplage inductif est formé à partir d'une décharge électrique créée dans un flux d'argon gazeux circulant à travers une torche entourée par une spire.

La lumière émise par le plasma est ensuite séparée en longueurs d'onde et mesurée. Ces longueurs d'onde sont spécifiques pour un atome donné, ce qui autorise l'identification (analyse qualitative). De plus, comme la quantité de lumière est proportionnelle à la quantité d'émetteur, on peut quantifier l'élément (analyse quantitative). Ainsi les intensités des raies d'émission seront comparées à celles provenant des étalons qui contiennent des concentrations connues des éléments qu'on veut analyser.

Un appareil ICP-OES (VARIAN Vista Axial) est composé d'un système d'introduction de l'échantillon qui doit être sous forme liquide, la chambre du plasma et le système de détection.

Le système d'introduction est constitué :

- d'une pompe péristaltique qui sert à transporter l'échantillon vers le plasma,
- le liquide est transformé dans un aérosol par le nébuliseur qui est ensuite séparé par une chambre de nébulisation.

Seules les gouttelettes les plus fines seront transportées dans le plasma.

Une fois arrivé dans le plasma, les gouttelettes seront vaporisées, désolvatées et les atomes des éléments constitutifs seront excités et ionisés.

Le plasma est généré dans la chambre du plasma, il contient :

- la torche
- le générateur HF (haute fréquence)

Les deux parties (système d'introduction et plasma) sont constamment purgés avec de l'argon.

Les raies émises pendant la désexcitation des espèces présentes dans le plasma seront séparées en longueurs d'ondes par un système dispersif (prisme et réseaux de diffraction) qui s'appelle polychromateur. A la sortie du polychromateur, on trouve le détecteur CCD qui

mesure les intensités des raies en fonction de leurs longueurs d'onde. Les spectres obtenus seront enregistrés et exploités par l'ordinateur qui utilise un logiciel spécifique appelé « ICP-Expert ».

POLYMERES NANOPOREUX ET FONCTIONALISES A MORPHOLOGIE CONTROLEE : DE LA CONCEPTION AUX APPLICATIONS

Rim MAJDOUB HAJTAIEB

الخلاصة: تم تصميم مواد ذات مسام و وظائف متحكم فيها عن طريق سلائف شبه متميئة . اعتبر منهج أول يعتمد على "كوبوليمار" (ستيران - ب.ل.أ) يتسم بوظيفة "سولفونيل" في ملتقى المجموعتين , ثم منهج ثاني يعتمد على شبكات "بوليمار" (شبه) متداخلة قائمة على "بولي" (د,ل - لاكتيد) و شريك ستيرينيك كتلي . تم تغيير عدة عوامل منها تركيبة الشريكين و أيضا تركيز "الكومونومار" وعامل الوصل . تم إذا التحصل على شبكات ذات مسام مضطعة بوظائف عبر استخراج ال (ب.ل.أ) , استعملت هذه المواد التي تتجاوز أقطارها 200 نم في تطبيقات " التنشيط " من جهة وتصفية الحامض الفسفوري التونسي جزئيا من جهة أخرى.

Résumé : Nous avons développé de nouveaux systèmes polymères nanoporeux et fonctionnalisés en vue de leur utilisation comme nanoréacteurs

Deux approches complémentaires ont été envisagées pour la génération des précurseurs nanostructurés des matériaux mésoporeux. La première stratégie repose sur la synthèse de copolymères diblocs poly(D,L-lactide)-bloc-polystyrène (PLA-b-PS) semi-hydrolysables possédant une fonction réactive au point de jonction entre les deux bloc (SO_3H) ; la deuxième voie est fondée sur la préparation de réseaux interpénétrés de polymères dont l'un des sous-réseaux est stable et fonctionnalisé (PS) et l'autre est hydrolysable (PLA). L'obtention de la porosité dans ces systèmes organisés a résulté de l'hydrolyse sélective et quantitative des domaines de la phase dégradable. La caractérisation des différents systèmes a été effectuée au moyen de diverses techniques d'analyse fine, telles que des techniques spectroscopiques, la microscopie électronique à balayage, la thermoporométrie par DSC et l'adsorption-désorption d'azote. Ces études physico-chimiques ont permis d'accéder à l'organisation de la porosité et de la chimie de surface, ainsi qu'aux propriétés spécifiques des matériaux nanoporeux.

La dernière partie a traité de l'étude des applications potentielles de ces matrices poreuses fonctionnalisées comme nanoréacteurs dans le domaine de la catalyse d'une part, et dans la purification partielle de l'acide phosphorique Tunisien, d'autre part.

Abstract: Novel functionalized nanoporous polymer systems have been developed in order to be used as nanoreactors. Two complementary approaches have been envisioned for the generation of the nanostructured precursors of mesoporous materials. The first approach relies on the synthesis of semi-hydrolysable poly(D,L-lactide)-block-polystyrene (PLA-b-PS) diblock copolymers with a functional group (e.g. sulfonic acid) at the junction point between the two blocks, while the second strategy involves the preparation of interpenetrating polymer networks based on a functionalized stable sub-network (PS) and a hydrolyzable one (PLA). The generation of porosity in such organized systems results from the selective and quantitative hydrolysis of domains from the degradable phase. The characterization of different systems has been realized by means of miscellaneous analytical techniques, including spectroscopic techniques, scanning electron microscopy, DSC-based thermoporometry, and nitrogen sorption measurements. Such physico-chemical investigations permitted to get access to the organization of porosity and surface chemistry, as well as the specific properties of nanoporous materials. Lastly, we have investigated the potential applications of these functionalized porous matrices as nanoreactors in the area of catalysis as well as in the purification of Tunisian phosphoric acid.

المفاتيح: كوبوليمار , شبكات بوليمار (شبه) متداخلة, مسام, استخراج ال (ب.ل.أ) .

Mots clés: copolymères diblocs, Réseaux interpénétrés de polymères, nanoporeux, hydrolyse, nanoréacteurs.

Key-words: dibloc copolymers, interpenetrating polymer networks, nanoporous, hydrolysis, nanoreactors.