



HAL
open science

Nouveaux matériaux polymères pour la capture du CO₂ par un procédé de séparation membranaire

Xavier Solimando

► **To cite this version:**

Xavier Solimando. Nouveaux matériaux polymères pour la capture du CO₂ par un procédé de séparation membranaire. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0203 . tel-01528789

HAL Id: tel-01528789

<https://theses.hal.science/tel-01528789>

Submitted on 29 May 2017

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITE DE LORRAINE
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES
LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLECULAIRE
ECOLE DOCTORALE :
Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement

THESE

Présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE
Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Xavier SOLIMANDO

Nouveaux matériaux polymères pour la capture du CO₂ par un procédé de séparation membranaire

Soutenance publique le 5 décembre 2016

COMPOSITION DU JURY

Mme Anne JONQUIERES	Université de Lorraine / LCPM	Directeur de thèse
Mme Eliane ESPUCHE	Université Claude Bernard / IMP Lyon 1	Rapporteur
Mme Maud SAVE	Université de Pau et des Pays de Ladour / IPREM	Rapporteur
M. Jean-Christophe REMIGY	Université Paul Sabatier-Toulouse / LGC	Examineur
M. Denis Roizard	Université de Lorraine / LRGP	Examineur
M. Jérôme BABIN	Université de Lorraine / LCPM	Co-encadrant
Mme Arnal-Hérault Carole	Université de Lorraine / LCPM	Invité

**Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire UMR CNRS-UL 7375, ENSIC,
1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy Cedex**

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Anne Jonquière de m'avoir fait confiance pour ce sujet de thèse, l'encadrement qu'elle a réalisé lors de ma thèse et sa rigueur.

Un grand merci au docteur Jérôme Babin qui a co-encadré ma thèse. Merci d'avoir porté sur moi ton regard scientifique très éveillé, de m'avoir soutenu en toutes circonstances et surtout pour les innombrables tranches de rire. Merci d'avoir toujours été accessible et de m'avoir rendu accro au café.

Merci au docteur Carole Arnal Herault pour son aide précieuse au sein du laboratoire et ces interminables séances de papotages.

Merci au professeur Alain Durand de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire Chimie Physique Macromoléculaire.

Qu'aurait été ma thèse sans mes acolytes Miao et Lherbichou ? Merci à tous les deux pour cette ambiance flambante qu'on nous enviait tant. Merci pour la rigolade mais aussi pour le travail. Miao, merci de m'avoir accompagné pour le début de mes synthèses. Clément, merci pour l'impeccable travail de synthèse des pseudopeptides. Merci mes amis !

Merci à Matteo pour ces quelques mois de travail intense/café/cigarette que l'on a partagé ! Grazie mille amico !

Merci aux personnes qui ont collaboré à mes travaux. Du LRGP à l'IMP, en passant par l'IJL, je tiens à remercier Denis Roizard, Danielle Barth, Isabelle Royaud, Laurent David, Hervé Simonaire, Abdelhakim Benhara.

Merci à l'équipe interne au LCPM, Olivier Fabre, Nathalie Brenon, Jean Claude Sivault, Caroline Seijil pour ce qu'ils m'ont apporté d'un point de vue scientifique, administratif et humain.

Merci à Brigitte Jamart-Grégoire, Jean-Luc Six et Christophe Carpier pour l'expérience d'enseignement très enrichissante que j'ai pu effectuer à l'EEIGM durant ces 3 années.

Je voudrais remercier chaleureusement Eliane Espuche pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de rapporter et présider mon jury de thèse, Maud Save d'avoir rapporter ma thèse, Denis Roizard et Jean-Christophe Remigy d'avoir bien voulu accepter d'examiner mon travail.

Je remercie mes amis du labo : Asma, Meriem, Audrey, Isabelle, Lupita, Vincent, Natcha, Ning, Eugénie, Mohamed, et tous ceux qui ne sont plus là aujourd'hui mais qui ont fait parti de l'aventure : Maxime, Lucie, Katarzyna...

Merci à l'équipe du Master Matériaux Lyon 1, Eliane Espuche, Nathalie Sintès, Philippe Chaumont, Fabrice Gouanvé, René Fulchiron, Eric Drockenmuller, Emmanuel Beyou, Olivier Dezellus, Hervé Dumont, et tous ceux que j'oublie ici, qui m'a donné un goût prononcé pour la science des

polymères.

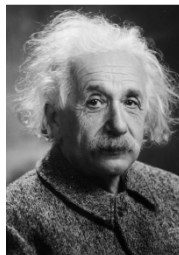
Un profond merci pour Yvain (aka Lendive), pour ces années de Master que l'on a partagé dans une puissante synergie scientifique, festive et amicale !

Je remercie aussi tous mes amis, qui ont participé de près ou de loin, scientifiquement ou non, à mon aventure de thèse : Daju et Alex, Mamass, Skeb, Santos, Fafane, Noé, Bill, Vincent et Simo, Jaafar, Rocio, Sophie, Julia, Mélo.

Merci à ma belle famille Bensai/Hans (Ben, Jo, Pierre et Caro) pour leur soutien et leur participation active à l'organisation de ma soutenance de thèse.

Je remercie mes parents de m'avoir permis d'étudier durant toutes ces années ; merci pour leur soutien.

En dernier lieu, je souhaiterais exprimer ma plus profonde reconnaissance à Magali, qui m'a épaulé durant ma thèse, pour les coups durs, mais aussi pour les moments forts comme le super voyage aux Etats-Unis. Merci pour ton soutien constant et pour tous les efforts fournis durant ces années. Merci.



La vie, c'est comme une bicyclette, il faut avancer pour ne pas perdre l'équilibre.

Albert Einstein (1879-1955)

Résumé / Abstract

Dans cette thèse, deux types de matériaux membranaires ont été développés pour la séparation du CO₂. Les premiers matériaux associent un matériau polymère de référence (Pebax®) à de nouveaux additifs pseudopeptidiques bioconjugués. Ces bioconjugués pseudopeptide-polymère ont été obtenus par une stratégie de synthèse de type « grafting-to » à partir de pseudopeptides 1:1[α/α -N ^{α} -Bn-hydrazino] dimère et tétramère fonctionnalisés par une fonction alcyne. La partie oligomérique poly(acrylate de diéthylène glycol) (PEDEGA) a été synthétisée de façon contrôlée par « Single Electron Transfer Living Radical Polymerization » (SET-LRP) à partir d'un amorceur azido fonctionnel permettant un couplage direct par chimie « click » CuAAC. L'influence de ces additifs sur les propriétés de sorption et de séparation du CO₂ a été analysée en termes de relations propriétés-morphologie-structure. Ces additifs originaux ont permis d'augmenter les performances de séparation du CO₂ de la membrane référence ; en améliorant de 46% la perméabilité au CO₂, tout en maintenant de bonnes sélectivités $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 44$ et $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 13$. Par ailleurs, deux familles de poly(uréthane-imide)s (PUIs) à architecture contrôlée ont été développées dans l'objectif d'obtenir des matériaux avec des proportions très élevées en unités oxyde d'éthylène tout en évitant leur cristallisation. Des PUIs multi-blocs linéaires ont été synthétisés par polycondensation avec différentes tailles de bloc souple polyéther Jeffamine, correspondant à des taux massiques de phase souple variant entre 40% et 70%. Afin d'augmenter encore la proportion de phase souple jusqu'à la valeur très élevée de 85%, des PUIs multi-blocs greffés ont ensuite obtenus par une stratégie de "grafting-to" à partir d'un précurseur PUI comportant des fonctions alcyne latérales et d'oligomères azido-PEDEGA de différentes masses molaires. L'évolution de leurs performances de séparation du CO₂ a été corrélée à leur proportion de phase souple et morphologie et à leur capacité d'interaction avec le CO₂. Au taux maximal de phase souple (85%), on obtient des performances élevées ($P_{\text{CO}_2} = 196$ Barrer ; $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 39$ et $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 12$). Ainsi, par rapport au PUI greffable précurseur, le greffage d'oligomères PEDEGA a permis de multiplier la perméabilité jusqu'à 17 fois en maintenant la valeur élevée de $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ constante et avec une diminution de seulement 30% de $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$. En permettant d'obtenir une proportion très élevée de phase souple non cristalline, la stratégie de greffage s'est donc révélée exceptionnellement efficace pour améliorer les performances des copolymères multi-blocs PUI pour la capture du CO₂.

In this PhD thesis, two types of membrane materials were developed for CO₂ separation. The first ones associate a reference polymer material (Pebax®) with new pseudopeptidic bioconjugates additives. These pseudopeptide-polymer bioconjugates were obtained by a "grafting-to" synthetic pathway from alkyne-functionalized 1:1[α/α -N ^{α} -Bn-hydrazino] dimer and tetramer pseudopeptides. Poly(diethylene glycol acrylate) (PEDEGA) oligomeric part was synthesized under controlled conditions using Single Electron Transfer Living Radical Polymerization (SET-LRP) from an azido-functionalized initiator allowing direct coupling via CuAAC "click" chemistry. The influence of these additives on CO₂ sorption and separation properties was analyzed in terms of properties-morphology-structure relationships. These original additives allowed to enhance CO₂ separation performances of the reference membrane, increasing CO₂ permeability by 46%, and maintaining good selectivities $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 44$ et $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 13$. In another work, two families of poly(urethane-imide)s (PUIs) with controlled architecture were developed for obtaining membrane materials with high content in ethylene-oxide units while avoiding their crystallization. Linear multi-blocks PUIs

were first synthesized by polycondensation with different sizes of Jeffamine polyether soft block, corresponding to soft block contents varying from 40 to 70%wt. To further increase the soft phase content until a very high level (85%wt), grafted multi-blocks PUIs were obtained by a "grafting-to" strategy from an alkyne-functionalized precursor PUI and azido-PEDEGA oligomers with different molar weights. The evolution of their CO₂ separation performances were correlated to their soft phase content, morphology and CO₂ sorption ability. For the maximum soft phase content (85%wt), high performances were obtained for CO₂ separation ($P_{CO_2} = 196$ Barrer ; $\alpha_{CO_2/N_2} = 39$ et $\alpha_{CO_2/CH_4} = 12$). Compared to the precursor PUI, the grafting strategy allowed to increase CO₂ permeability 17-fold. At the same time, the good selectivity α_{CO_2/N_2} was maintained with a slight decrease (-30%) of the selectivity α_{CO_2/CH_4} . By allowing very high non-crystalline soft phase contents, the grafting strategy was exceptionally efficient in improving multi-block copolymer performances for CO₂ capture.

Liste des figures.....	8
Liste des tableaux.....	11
Acronymes	14

Introduction générale

Chapitre 1

1. CO ₂ : Comment gérer les rejets anthropiques industriels ?.....	20
1.1. Les deux principaux procédés industriels nécessitant une séparation gazeuse du CO ₂	20
1.1.1. La post-combustion en centrale d'énergie thermique.....	21
1.1.2. La purification du gaz naturel.....	21
1.2. Les techniques de séparation du CO ₂	22
1.3. Démarche intégrative de capture et stockage du CO ₂	24
2. Mécanismes de transport des gaz dans les membranes poreuses ou denses	25
2.1. Solubilité en membrane dense	27
2.2. Diffusion en membrane dense.....	29
3. Relations structure polymère – propriétés membranaires.....	31
4. Performances de séparation membranaire : limites selon la droite de Robeson de 2008	31
5. Les principales membranes décrites pour la séparation du CO ₂	32
5.1. Homopolymères.....	33
5.2. Copolymères à blocs souples et rigides.....	35
5.2.1. Copolymères multi-blocs PEO-polyesters	35
5.2.2. Copolymères multi-blocs PEO-polyamides	37
5.2.3. Copolymères multi-blocs PEO-polyimides	40
5.2.4. Autres copolymères à blocs.....	43
5.3. Mélanges de polymères	44
5.4. Matériaux membranaires réticulés.....	46
5.5. Membranes hybrides (« Mixed Matrix Membranes » MMMs)	49
5.5.1. Charges zéolitiques.....	50

5.5.2.	Tamis moléculaires carbonés	52
5.5.3.	MOFs (« Metal Organic Frameworks »)	53
5.5.4.	Les POSS (« Polyhedral Oligomeric Silsequioxanes »).....	56
5.5.5.	Les charges à base de silice	57
5.6.	Dernière génération de matériaux membranaires pour la séparation du CO ₂	58
5.6.1.	Membranes contenant des liquides ioniques	58
5.6.2.	Polymères réarrangés thermiquement « Thermally Rearranged Polymers » TRPs.....	64
5.6.3.	Polymères à microporosité intrinsèque (« Polymers with Intrinsic Microporosity » PIMs)	66
6.	Conclusion	68
7.	Références	69

Chapitre 2

1.	Synthèse et applications des bioconjugués peptide- polymère: Etat de l'art.	78
1.1.	Polymérisations radicalaires contrôlées.....	79
1.1.1.	NMP (nitroxide-mediated polymerization)	79
1.1.2.	ATRP (atom-transfer radical polymerization).....	80
1.1.3.	SET-LRP (single electron transfert - living radical polymerization)	81
1.1.4.	RAFT (reversible addition-fragmentation-transfer polymerization)	83
1.2.	Synthèse de bioconjugués de type polymère-peptide.....	84
1.2.1.	Voie "Grafting-from"	84
1.2.2.	Voie "Grafting-onto"	87
1.3.	Applications des bioconjugués	92
1.4.	Conclusion	93
2.	Synthèse des additifs pseudopeptidiques	94
2.1.	Synthèse des pseudopeptides 1:1[α/α -N ^{α} -Bn-hydrazino] dimère et tétramère	95
2.1.1.	Synthèse du précurseur monomère α -N ^{α} -Bn-hydrazinoester	95
2.1.2.	Synthèse du pseudopeptide 1:1[α/α -N ^{α} -Bn-hydrazino] dimère	96
2.1.3.	Synthèse du pseudopeptide 1:1[α/α -N ^{α} -Bn-hydrazino] tétramère	98
2.1.4.	Conclusion	98
2.2.	Synthèse de bioconjugués pseudopeptides-polymère	99

2.2.1.	Nature du polymère	99
2.2.2.	Synthèse de bioconjugués pseudopeptidiques : stratégie « grafting-from »	100
2.2.2.1.	Polymérisation par SET-LRP de l'EDEGA avec un amorceur modèle.....	100
2.2.2.2.	Polymérisation par SET-LRP de l'EDEGA avec un amorceur pseudopeptidique : synthèse de bioconjugués selon une stratégie « grafting-from ».....	105
2.2.3.	Synthèse de bioconjugués pseudopeptidiques : stratégie « grafting-onto ».....	108
2.2.3.1.	Synthèse de pseudopeptides ω -alcynés.....	109
2.2.3.2.	Synthèse d'un oligomère PEDEGA α -azidé.....	112
2.2.3.3.	Synthèse de bioconjugués pseudopeptides-PEDEGA par chimie « click » : CuAAC	114
2.3.	Conclusion sur la synthèse des additifs pseudopeptidiques et leurs bioconjugués	120
3.	Additifs pseudopeptidiques pour membrane de séparation gazeuse.....	122
3.1.	Préparation des membranes additivées	123
3.2.	Etudes morphologiques	125
3.2.1.	Morphologies des additifs purs.....	125
3.2.2.	Morphologies des membranes additivées	128
3.2.3.	Conclusion sur l'étude morphologique	132
3.3.	Mesure des coefficients de sorption des additifs pseudopeptidiques	132
3.4.	Séparation gazeuse du CO ₂ avec membranes additivées.....	135
3.4.1.	Membrane Pebax® pur.....	136
3.4.2.	Membrane Pebax® avec additifs pseudopeptidiques dimère et bioconjugué correspondant.....	138
3.4.3.	Membrane Pebax® avec additifs pseudopeptidiques tétramère.....	140
3.4.4.	Influence de la partie oligomérique PEDEGA dans les bioconjugués pseudopeptidiques sur les propriétés de séparation du CO ₂	144
4.	Conclusion	148
5.	Références	149

Chapitre 3

1.	Synthèse des PUIs : étude bibliographique	162
2.	« Design » des PUIs	163
3.	Synthèse et caractérisation des PUIs linéaires	165
3.1.	Synthèse des PUIs linéaires.....	165

3.2.	Caractérisation des PUIs linéaires	166
3.2.1.	Suivi de la réaction par IRTF	167
3.2.2.	Spectroscopie RMN ¹ H	168
3.2.3.	Chromatographie SEC-MALLS	170
3.2.4.	Caractérisations morphologiques : DSC et SAXS	171
4.	Synthèse et caractérisation des PUIs multi-blocs greffés	175
4.1.	Stratégie de synthèse	175
4.2.	Synthèse et caractérisation du motif « clickable »	176
4.3.	Synthèse des greffons souples PEDEGA « clickables »	177
4.4.	Synthèse de la plateforme PUI multi-blocs « clickable » : PUI-g	178
4.5.	Synthèse des PUIs greffés : greffage par chimie « click » CuAAC	179
4.6.	Caractérisation morphologique des PUIs multi-blocs greffés	184
5.	Propriétés de séparation du CO ₂ des membranes PUIs multi-blocs linéaires et greffés	187
5.1.	Préparation des membranes PUIs linéaires et greffés	187
5.2.	Mesure des coefficients de sorption au CO ₂ des membranes PUIs multi-blocs linéaires et greffés	188
5.3.	Séparation gazeuse du CO ₂ avec membranes PUIs linéaires et greffés	192
6.	Conclusion	197
7.	Références	199

Chapitre 4

1.	Matériel et méthodes expérimentales de caractérisation	203
1.1.	Méthode de caractérisation et dispositifs expérimentaux	203
1.1.1.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : IRTF	203
1.1.2.	Résonance magnétique nucléaire : RMN	203
1.1.3.	Chromatographie d'exclusion stérique : SEC	203
1.1.4.	Calorimétrie différentielle à balayage : DSC	204
1.1.5.	Diffraction des rayons X aux petits angles : SAXS	204
1.1.6.	Mesure des coefficients de sorption du CO ₂ : microbalance	205
1.1.7.	Mesure des performances de séparation du CO ₂ des membranes : dispositif « time-lag »	205

1.2. Réactifs et solvants utilisés pour la synthèse	207
2. Modes opératoires.....	209
2.1. Protocoles expérimentaux du Chapitre 2.....	209
2.1.1. Déprotection du méthyl ester	209
2.1.2. Déprotection du Boc.....	210
2.1.3. Synthèse de la Boc-Bn-hydrazone 3	210
2.1.4. Synthèse du N'- Bn tert-butyl-carbazate 4	210
2.1.5. Synthèse du α -N ^{α} -Bn-hydrazinoester 6	212
2.1.6. Synthèse du dimère ester hétérochiral 1:1-[α / α -N ^{α} -Bnhydrazino] 9.....	213
2.1.7. Synthèse du tétramère ester hétérochiral 1:1-[α / α -N ^{α} -Bnhydrazino] 12	213
2.1.8. Synthèse du dimère hétérochiral amorceur pour la SET-LRP.	214
2.1.9. Synthèse du polymère PEDEGA-N ₃ « clickable » par réaction SET-LRP avec amorceur azoture 216	
2.1.10. Synthèse des pseudopeptides dimère et tétramère « clickables ».....	217
2.1.11. Synthèse des bioconjugués pseudopeptidiques dimère et tétramère	218
2.2. Protocoles expérimentaux du Chapitre 3.....	219
2.2.1. Synthèse des PUIs linéaires	219
2.2.2. Synthèse du « diol clickable ».....	220
2.2.3. Synthèse du PUI greffable : PUI-g.....	221
2.2.4. Synthèse des PUIs greffés : PUI-g-PEDEGA	221
2.2.5. Préparation des membranes PUIs multi-blocs linéaires et greffés	223

Conclusion générale et perspectives
--

Liste des figures

Figure 1 - Evolution du taux de CO ₂ dans l'atmosphère en ppm à l'Observatoire de Mauna Loa (Hawaï) de 1960 à 2016 ⁵	17
Figure 2 – Schématisation de la capture du CO ₂ post-combustion par absorption en centrale d'énergie thermique (globalccsinstitute.com).	21
Figure 3 – Schématisation d'un module d'absorption du CO ₂ .	23
Figure 4 - Evolution des performances de séparation gazeuse de l'acétate de cellulose en fonction du degré d'acétylation ³⁰ .	24
Figure 5 – Evolution de la pression en fonction du temps lors d'une expérience « time-lag ».	29
Figure 6 - Formule de l'acétate de cellulose	34
Figure 7 - Performances de séparation gazeuse de différents homopolymères par rapport à la droite limite de Robeson de 2008	34
Figure 8 – Formule du PEO	35
Figure 9 – Formule du poly(téréphtalate de butylène) (PBT).	36
Figure 10 – Formule du poly(téréphtalate de triméthylène) (PTT)	37
Figure 11 - Formule du poly(oxyde de tétraméthylène) (PTMO)	38
Figure 12 – Formule des polyamides PA6 avec n=5 et PA12 avec n=11	38
Figure 13 - Formule du bisester tétra amide T6T6T ⁴³	39
Figure 14 - Formule du PPO ⁵¹	39
Figure 15 - Motif répétitif diméthylterephthalate T ⁵¹	39
Figure 16 - Motif diméthyl diamide TΦT ¹⁸	39
Figure 17 – Formule de la molécule ODA (oxydianiline)	41
Figure 18 - Différents dianhydrides utilisés dans la littérature pour la synthèse de Pls ⁵²⁻⁵⁴ ; avec PMDA : dianhydride pyromellitique, BTDA : dianhydride 3,3',4,4'-benzophénonetétracarboxylique, 6FDA : l'hexafluoroisopropylidène-bis-(anhydride phtalique), BPDA : dianhydride 3,3',4,4'-Biphényltétracarboxylique	41
Figure 19 - Types de méthacrylates utilisés par Hirayama et al. pour former des membranes réticulées ⁵⁹ ; avec A : PEGnMA poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate, B : PEGnDMA poly(éthylène glycol) diméthacrylate et C : PEGnDMAa 2,2-bis(4méthacryloxy polyéthoxy phényl)propane	46
Figure 20 - Types d'acrylates et diacrylates utilisés par Richards et al. pour former des membranes réticulées ⁶⁰ ; avec BPA-EDA : bisphénol A éthoxylate diacrylate, PEGMEA : poly(éthylène glycol) méthyl éther acrylate et DGEEA : diéthylène glycol éthyl éther acrylate	47
Figure 21 – Structure chimique des polyimides réticulés obtenus par Eguchi et al. ⁶²	48
Figure 22 - Performances de séparation du CO ₂ de différents copolymères à blocs à base de PEO et homopolymères par rapport à la droite limite de Robeson de 2008.	49
Figure 23 - Image SEM (microscopie électronique à balayage) d'un support d'alumine poreuse ensemencé par le MOF IRMOF-1 (à gauche) et le même support après croissance des cristaux (à droite) ¹	50
Figure 24 - Structure du MIL-53 (Cr) à gauche et isothermes de sorption de CO ₂ et CH ₄ à 304K à droite ¹	54
Figure 25 – Structure générale des POSS (à gauche) et différents types de fonctionnalisations de surface (à droite) ⁹¹⁻⁹³	56
Figure 26 - Performances de séparation du CO ₂ de différentes membranes hybrides MMMs, copolymères à blocs à base de PEO et homopolymères par rapport à la droite limite de Robeson de 2008.	57
Figure 27 - Cations et anions des RTILs les plus étudiés dans la séparation gazeuse ⁹⁶	58
Figure 28 – Principe du réarrangement thermique de Polyimides avec groupements ortho-fonctionnels (PIOFG) vers polymères réarrangés thermiquement (TRP) ¹¹⁴	64
Figure 29 - Différentes liaisons inter-motifs dans les polymères à microporosité intrinsèque (PIMs), avec A : dibenzodioxine, B : imide et C : base de Tröger	66

Figure 30 - Performances de séparation gazeuse des différents types de membranes par rapport à la droite limite de Robeson de 2008.	68
Figure 31 – Principe général de la polymérisation radicalaire contrôlée.	79
Figure 32 - Mécanisme général de la NMP.	80
Figure 33 - Mécanisme général de l'ATRP ^{22,23} .	80
Figure 34 – Mécanisme général de la SET-LRP	82
Figure 35 – Mécanisme général de la RAFT.	83
Figure 36 – Différentes familles d'agents de transfert pour la RAFT.	83
Figure 37 – Stratégie de synthèse de bioconjugué peptide-polymère par fonctionnalisation du peptide par une alkoxyamine dérivée du SG-1 suivie de NMP selon Trimaille et al. ⁶⁸ .	85
Figure 38 – Synthèse de bioconjugué BSA-PS par ATRP par voie « grafting-from » selon Le Droumaguet et Velonia ⁷² .	85
Figure 39 – Stratégie de synthèse de bioconjugué biotine- <i>PHPMA</i> - <i>b</i> - <i>pNIPAM</i> - par RAFT selon Hong et Pan ⁸⁹ .	87
Figure 40 – Mécanisme réactionnel de la CuAAC proposé par Maarseveen et al. ¹¹⁶	89
Figure 41 – Utilisation des trois principales réactions de chimie « click » pour l'élaboration de bioconjugués type peptide-polymère; (a) Diels-Alder et cycloaddition 1,3-dipolaire (azoture-alcyne) de Huisgen ¹²⁰ et (b) cycloaddition 1,3-dipolaire (azoture-alcyne) de Huisgen et thiol-ène ¹²¹ .	90
Figure 42 – Différents types de couplages covalents rencontrés lors de la synthèse de bioconjugués par voie « grafting-onto » ; réactions de chimie « click » : (a) CuAAC, (b) thiol-ène, (c) cycloaddition de Diels Alder et autres types de couplage avec (d) fonctionnalité aldéhyde ⁹⁸ , (e) fonctionnalité ester NHS ⁹⁵ , (f) fonctionnalité acide carboxylique ¹⁰¹ et (g) fonctionnalité aminoxy ¹⁰³ .	91
Figure 43 – Réalisation de couches minces (environ 32 nm d'épaisseur) pour séparation gazeuse à base de conjugués cyclopeptidiques selon Xu et al. ⁸	93
Figure 44 – Différents motifs peptidiques et pseudo-peptidiques.	94
Figure 45 - Equilibre conformationnel entre pseudocycles en C ₆ et C ₇ déterminé en solution dans le CDCl ₃ pour le 1:1[α / α -N ^{α} -Bn-hydrazino] dimère ¹³⁹ .	94
Figure 46 - Structuration par hydrazinoturn au sein des oligomères 1:1[α / α -N ^{α} -Bn-hydrazino] déterminée dans le CDCl ₃ ^{138,139} .	95
Figure 47- Schéma réactionnel de la synthèse du monomère α -N ^{α} -Bn-hydrazinoester 6	96
Figure 48- Schéma réactionnel de la synthèse du dimère 1:1[α / α -N ^{α} -Bn-hydrazino] 9	97
Figure 49 - Schéma réactionnel de la synthèse du tétramère 1:1[α / α -N ^{α} -Bn-hydrazino] 12	98
Figure 50 – Structure chimique du polymère PEDEGA	99
Figure 51 – Stratégie de synthèse de bioconjugués pseudo-peptidiques par voie « grafting from »	100
Figure 52 – Synthèse du PEDEGA par SET-LRP avec amorceur conventionnel	101
Figure 53 - Spectre RMN ¹ H (CDCl ₃ ; 300MHz) du milieu réactionnel de la SET-LRP avec amorceur modèle à t=30 minutes.	102
Figure 54 : SET-LRP de l'EDEGA avec un amorceur modèle et [EDEGA] ₀ /[EiBr] ₀ /[Me ₆ TREN] ₀ /[CuBr ₂] ₀ = 20/1/0,2/0,05 dans le DMSO à 20°C. (a) Suivi cinétique de ln([M] ₀ /[M] _t) en fonction du temps. (b) Suivi de Mn(SEC), Mn(théo) (ligne) et Đ en fonction de la conversion.	104
Figure 55 – Synthèse de l'amorceur pseudo-peptidique dimère pour la SET-LRP	105
Figure 56 – Spectres RMN ¹ H (CDCl ₃ ; 300MHz) des pseudo-peptides dimère-amorceur 14 (a) et dimère 9 (b).	106
Figure 57 – Schéma réactionnel de la synthèse du bioconjugué pseudo-peptide dimère-PEDEGA 15 selon une stratégie « grafting-from »	107
Figure 58 - Stratégie de synthèse de bioconjugués pseudo-peptidiques par voie « grafting-onto »	109
Figure 59 – Synthèse de pseudo-peptides « clickables » ω -alcynes dimère 17 et tétramère 18	110
Figure 60 - Spectres RMN ¹ H (CDCl ₃ ; 300MHz) avant et après la modification de pseudo-peptides dimère (a) et tétramère (b) en composés ω -alcynés « clickables »	111
Figure 61 - Synthèse de PEDEGA « clickables » ω -azidés 20 par SET-LRP	112

Figure 62 - SET-LRP de l'EDEGA avec un amorceur α -azidé et $[EDEGA]_0/[AEBiB]_0/[Me_6TREN]_0/[CuBr_2]_0 = 20/1/0,2/0,05$ dans le DMSO à 20°C. (a) Suivi cinétique de $\ln([M]_0/[M]_t)$ en fonction du temps. (b) Suivi de $M_n(SEC)$, $M_n(théo)$ (ligne) et \bar{D} en fonction de la conversion. _____	113
Figure 63 - Spectres RMN 1H ($CDCl_3$; 300MHz) du PEDEGA α -azidé 20 _____	113
Figure 64 – Schéma réactionnel de la synthèse de bioconjugués dimère 21 et tétramère 22 selon une stratégie « grafting-onto » _____	115
Figure 65 – Vérification des réactions de couplage conduisant aux bioconjugués dimère (a) et tétramère (b) par SEC MALLS dans le THF. _____	116
Figure 66 – Compilation des spectres RMN 1H ($CDCl_3$; 300MHz) du dimère ω -alcyné 17 (a), du PEDEGA α -azidé 20 (b) et du bioconjugué dimère-PEDEGA 21 (c); indexation des protons (d) _____	117
Figure 67 - Spectre RMN HSQC ($CDCl_3$; 300MHz) du bioconjugué dimère-PEDEGA _____	118
Figure 68 - Compilation des spectres RMN 1H ($CDCl_3$; 300MHz) du tétramère ω -alcyné 18 (a), du PEDEGA α -azidé 20 (b) et du bioconjugué tétramère-PEDEGA 22 (c); indexation des protons (d) _____	119
Figure 69 - Spectre RMN HSQC ($CDCl_3$; 300MHz) du bioconjugué tétramère-PEDEGA _____	120
Figure 70 – Clichés de membranes additivés : (a) Pebax® + 4,6 %wt bioconj dimère et (b) Pebax® + 4,6 %wt dimère. _____	125
Figure 71 – Thermogrammes des additifs pseudopeptidiques et de l'oligomère PEDEGA. Chauffe à 10 °C/min de -80 °C à 200 °C (cycles 2). _____	126
Figure 72 – Thermogrammes des pseudopeptides dimère et tétramère. Cycle 1 et 2, chauffe à 10 °C/min de -80 °C à 200 °C. _____	127
Figure 73 – Thermogrammes des membranes Pebax® additivées avec taux maximal d'additifs pseudopeptidiques. Chauffe à 10 °C/min de -80 °C à 200 °C (cycle 2). _____	129
Figure 74 – Isothermes de sorption au CO_2 des additifs pseudopeptidiques, de la matrice Pebax® et de l'oligomère PEDEGA _____	133
Figure 75 – Perméabilités au CO_2 et sélectivités $\alpha CO_2/N_2$ et $\alpha CO_2/CH_4$ (a) et coefficients de diffusion et de sorption pour le CO_2 (b) déterminés par « time lag » pour le Pebax® avec additifs pseudopeptidiques dimère et bioconjugué correspondant. _____	139
Figure 76 - Perméabilités au CO_2 et sélectivités $\alpha CO_2/N_2$ et $\alpha CO_2/CH_4$ (a) et coefficients de diffusion et de sorption du CO_2 (b) déterminés par « time lag » pour le Pebax® avec des additifs pseudopeptidiques tétramère et bioconjugué correspondant. _____	142
Figure 77 – Schématisation de la composition des membranes additivées utilisées pour étudier l'influence de la liaison covalente entre pseudopeptides et PEDEGA et du bloc PEDEGA. _____	144
Figure 78 - Perméabilités et sélectivités $\alpha CO_2/N_2$ et $\alpha CO_2/CH_4$ (a) et coefficients de diffusion et de sorption du CO_2 (b) déterminés par « time lag » pour le Pebax® avec des additifs pseudopeptidiques dimère, bioconjugué dimère et PEDEGA. _____	146
Figure 79 - Perméabilités et sélectivités $\alpha CO_2/N_2$ et $\alpha CO_2/CH_4$ (a) et coefficients de diffusion et de sorption du CO_2 (b) déterminés par « time lag » pour le Pebax® avec des additifs pseudopeptidiques tétramère, bioconjugué tétramère et PEDEGA. _____	147
Figure 80 – « Design » des copolymères multi-blocs (a) PUIs linéaires et (b) PUIs greffés. _____	164
Figure 81 – Taux de phase souple théorique atteignable en fonction des familles de PUIs et de la longueur des greffons PEDEGA ; avec PUI-g : PUI greffable (taux de greffage = 0%). _____	165
Figure 3 – Schéma de synthèse des PUIs linéaires PUIJFAED 600, PUIJFAED 900 et PUIJFAED 2000. _____	166
Figure 83 – Spectre IR obtenu à la fin de la première étape de synthèse des PUIs linéaires. _____	167
Figure 84 – Spectres IR des PUIs linéaires (a) avant et (b) après précipitation et cyclisation thermique. _____	168
Figure 85 – Spectre RMN 1H (300MHz) du PUIJFAED 600 dans le DMSO- d_6 et attribution des protons (dessus) et structure chimique des PUIs linéaires et indexation des protons (dessous). _____	170
Figure 86 - Thermogrammes des PUIs linéaires obtenus par DSC (2 ^{ème} cycle de chauffe (10 °C/min) _____	172
Figure 87 – Spectres SAXS des PUIs linéaires _____	174

Figure 88 – Principe de la stratégie de synthèse des PUIs multi-blocs greffés en deux étapes : (a) synthèse de la plateforme PUI-g « clickable » par polycondensation et (b) greffage des oligomères souples N ₃ -PEDEGA 2000, 3600 et 5000.	176
Figure 89 – Synthèse du motif rigide « diol clickable »	176
Figure 90 – Structure chimique du greffon souple « clickable » N ₃ -PEDEGA.	177
Figure 91 – Schéma réactionnel de la synthèse de la plateforme PUI « clickable » : PUI-g	179
Figure 92 – Schéma réactionnel de la synthèse des PUIs multi-blocs greffés.	181
Figure 93 – Comparaison des spectres RMN ¹ H (DMSO-d ₆ , 300 MHz) du PUI-g, du PEDEGA 5000 et du PUI-g-PEDEGA5000 correspondant après couplage avec indexation et identification des protons.	183
Figure 94 – Chromatogrammes (DMF/LiCl) du milieu réactionnel de la réaction de couplage avant (en rouge) et 48h après (en bleu) le lancement de la réaction.	184
Figure 95 – Thermogrammes du PUI-g et de la série des PUIs multi-blocs greffés obtenus par DSC (2 ^{ème} cycle de chauffe (10 °C/min) ; avec TG : taux de greffage.	185
Figure 96 – Evolution des ΔCp des transitions vitreuses pour la série des PUIs multi-blocs greffés en fonction du taux de phase souple du matériau.	186
Figure 97 – Exemple de cliché de membrane PUI obtenue après préparation par « solvent-casting » (cas du PUI-g).	187
Figure 98 – Tendances des isothermes de sorption de type « dissolution de Henry » et « double mode de sorption ».	189
Figure 99 – Isothermes de sorption au CO ₂ des PUIs linéaires (a) et greffés (b) et évolution des coefficients de sorption de Henry en fonction du taux de phase souple pour les PUIs linéaires (échelle log) (c) et les PUIs greffés (d).	191
Figure 100 – Evolution de la perméabilité au CO ₂ ((a) et (b)) et des sélectivités αCO ₂ /N ₂ et αCO ₂ /CH ₄ (c) en fonction du taux de phase souple pour les PUIs multi-blocs linéaires (pointillés) et greffés (traits pleins).	195
Figure 101 – Evolution des coefficients de sorption (pointillés) et de diffusion (traits pleins) en fonction du taux de phase souple pour les PUIs multi-blocs linéaires et greffés pour les gaz CO ₂ (bleu), N ₂ (rouge) et CH ₄ (vert).	196
Figure 102 – Evolution des coefficients de diffusion en fonction du taux de phase souple pour les PUIs multi-blocs linéaires et greffés pour les gaz CO ₂ (bleu), N ₂ (rouge) et CH ₄ (vert) en échelle logarithmique.	197
Figure 103 – Schéma du dispositif expérimental « time-lag ».	206
Figure 104 – Allure classique de la remontée de la pression aval lors d'une expérience de « time-lag ».	207

Liste des tableaux

Tableau 1- Coefficient de l'équation de Robeson 2008 ⁴⁶ pour les séparations CO ₂ /N ₂ et CO ₂ /CH ₄ .	32
Tableau 2 - Propriétés de transport gazeux de différentes membranes polymères vitreuses et caoutchoutiques ; avec PI : Polyimide, PSF : Polysulfone, PEO : poly (oxyde d'éthylène) et PDMS : polydiméthylsiloxane.	33
Tableau 3 - Effet du taux et de la masse molaire moyenne en poids du bloc souple PEO sur les propriétés de séparation du CO ₂ de copolymères multi-blocs PEO-PBT ^{42,50}	37
Tableau 4 – Influence de différentes modifications de copolymères à blocs PEO-polyamide sur les propriétés de séparation du CO ₂ ; avec T6T6T : bisester tétraamide, TΦT : diméthyl bisester diamide et T : diméthyl téréphtalate ^{18,43,51}	40
Tableau 5 - Propriétés de transport du CO ₂ de différents copolymères multi-blocs PEO-PI en fonction du taux et de la masse molaire moyenne en poids du bloc souple PEO et de la nature du bloc rigide PI ⁵² .	42
Tableau 6 – Propriétés de séparation du CO ₂ de copolymères à blocs rigides PU et polysulfone ^{21,22}	43
Tableau 7 - Influence de l'ajout de PEG dans des copolymères multi-blocs à base de PEO sur les propriétés de séparation du CO ₂ ^{24,42}	45

Tableau 8 - Influence de l'ajout d'additif copolymère PEG-PDMS (80-20%) sur les propriétés de séparation du CO ₂ de copolymères à blocs à base de PEO ^{16,24}	45
Tableau 9 - Différents types de membranes réticulées à base de monomères méthacrylates et diméthacrylates investiguées par Hirayama et al. ⁵⁹	47
Tableau 10 - Différents types de membranes réticulées investiguées par Richards et al. ⁶⁰	48
Tableau 11 - Effet de l'incorporation de charges zéolitiques dans des matrices polymères sur les propriétés de séparation du CO ₂ ; avec PVAc : Poly(acétate de vinyle), PSF : Polysulfone, PI : Polyimide, PDMS : Polydiméthylsiloxane ^{48,49,64,66}	51
Tableau 12 – Composition de membranes MMMs multicouches à base de zéolites Y et performances de séparation gazeuse.	52
Tableau 13 - Effet de l'incorporation de charges carbonées dans des matrices polymères sur les propriétés de séparation du CO ₂ ; avec CNT : nanotubes de carbone, la fonctionnalisation est faite avec un agent de couplage (3-aminopropyltriéthoxysilane) ^{76,77}	53
Tableau 14 - Propriétés de séparation du CO ₂ de membranes hybrides MMMs avec différents types de MOFs ^{82,83}	55
Tableau 15 - Influence du taux de MOFs sur les propriétés de transport gazeux ^{47,85}	56
Tableau 16- Résultats des tests de perméation par substitution cationique de liquides ioniques de type imidazolium; avec [emim]: éthyl méthyl imidazolium, [bmim]: butyl méthyl imidazolium, [smim]: méthyl imidazolium base styrène, [sCNim]: cyano imidazolium base styrène et [sEGim] : éthylène glycol imidazolium base styrène. ^{100,101}	60
Tableau 17 - Résultats des tests de perméation par changement d'anion de liquides ioniques supportés dans des membranes poreuses; avec [emim]: éthyl méthyl imidazolium. ^{97,102}	61
Tableau 18 - Résultats des tests de perméation de membranes obtenues à partir de poly(liquides ioniques); avec VBTMA : vinylbenzyltriméthylammonium, MATMA : méthylacryloyloxyéthyltriméthyl ammonium, [veim]: vinyl éthyl méthyl imidazolium et BF ₄ ⁻ : triméthylammoniumtétrafluoroborate	63
Tableau 19 – Perméabilités et sélectivités de différents TRPs à base de PBO ¹¹⁵ , la nomenclature correspond aux motifs exposés sur la Figure 28	65
Tableau 20 - Propriétés de transport gazeux de différents PIMs ¹¹⁸⁻¹²¹	67
Tableau 21 – Nature de bioconjugués synthétisés par ATRP par voie « grafting-from ».	86
Tableau 22 – Solubilité de différents Pebax® dans les solvants organiques	123
Tableau 23 – Composition des différentes membranes additivées	124
Tableau 24 – Résultats de l'étude DSC des additifs pseudo-peptidiques et de l'oligomère PEDEGA.	127
Tableau 25 – Caractéristiques morphologiques du Pebax 1074® : comparaison avec la littérature.	129
Tableau 26 – Résultats de l'étude DSC des membranes Pebax® additivées avec taux maximal d'additifs pseudo-peptidiques.	131
Tableau 27 – Basicité et effectif des fonctions présentes dans les pseudo-peptides dimère et tétramère.	134
Tableau 28 – Coefficients de sorption des additifs pseudo-peptidiques, de la matrice Pebax® et de l'oligomère PEDEGA et comparaison à d'autres additifs.	135
Tableau 29 – Propriétés de transport de gaz de différents grades de copolymères Pebax®	137
Tableau 30 – Récapitulatif des coefficients de Henry des additifs pseudo-peptidiques et des performances de séparation des membranes additivées.	143
Tableau 31 – Vérification de la stœchiométrie d'incorporation des monomères dans les PUIs linéaires par comparaison des aires de leurs signaux RMN respectifs.	169
Tableau 32 – Masses molaires moyennes et dispersités des PUIs linéaires obtenues par SEC-MALLS pour des solutions de polymère dans la DMF + 2% m/v LiCl.	171
Tableau 33 – Résultats des thermogrammes obtenus par DSC pour les différents oligomères Jeffamines et les PUIs linéaires ; avec nd : non détecté.	172
Tableau 34 – Stœchiométrie de polymérisation des greffons PEDEGA avec masses molaires moyennes en nombre visées théorique et expérimentales (SEC THF), avec A/M/Mo/L : Amorceur/Monomère/Modérateur/Ligand.	177
Tableau 35 - Masses molaires moyennes et dispersité du PUI-g mesurées par SEC-MALLS pour des solutions de polymères dans la DMF + 2% m/v LiCl.	179

<i>Tableau 36 – Stœchiométries utilisée pour la synthèse de la série des PUIs multi-blocs greffés avec des taux de greffage théoriques compris entre 25 et 100% et comparaison avec les taux de greffage expérimentaux déterminés par RMN ¹H et rendements.</i>	182
<i>Tableau 37 - Résultats des thermogrammes obtenus par DSC pour les PUIs multi-blocs greffés et les oligomères PEDEGA 2000, 3600 et 5000.</i>	186
<i>Tableau 38 – Comparaison des erreurs relatives et des coefficients de détermination des modèles de sorption</i>	190
<i>Tableau 39 – Comparaison des performances de séparation gazeuse du CO₂ de différent copolymères multi-blocs décrits dans la littérature ; avec T6T6T : bisester tétraamide, PEI : poly(ether imide), PU : polyuréthane.</i>	193
<i>Tableau 1 – Solvants et réactifs utilisés dans ces travaux.</i>	209
<i>Tableau 2 – Masses molaires moyennes et dispersité déterminées par SEC-MALLS DMF + 2% LiCl et rendements de synthèse des PUIs linéaires.</i>	219
<i>Tableau 3 – Stœchiométries utilisées pour la synthèse de la série des PUIs multi-blocs greffés avec des taux de greffage théoriques compris entre 25 et 100% et comparaison avec les taux de greffage expérimentaux déterminés par RMN ¹H et rendements.</i>	222

Acronymes

6FDA	Hexafluoroisopropylidène-bis-(anhydride phtalique)
%m	Pourcentage massique
%wt	Pourcentage massique
BPDA	Dianhydride 3,3',4,4'-biphényltétracarboxylique
BTDA	Dianhydride 3,3',4,4'-benzophénonetétracarboxylique
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
CHCl ₃	Dichlorométhane
CMS	<i>Carbon Molecular Sieves</i>
CNTs	<i>Carbon NanoTubes</i>
CuAAC	<i>Copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition</i>
DCM	Dichlorométhane
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EDEGA	Acrylate de diéthylène glycol éthyle
FFV	<i>Free Fraction Volume</i> ou Fraction de Volumes Libres
HBTU	<i>Hexafluorophosphate, O-(Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence spectroscopy</i>
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
JFAED 600, 900 ou 2000	Jeffamine 600, 900 ou 2000 g/mol
MDI	4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène
Me6TREN	Tris [2-(diméthylamino) éthyl] amine
MEA	Monoéthanolamine
MMMs	<i>Mixed Matrix Membranes</i>
MOFs	<i>Metal Organic Frameworks</i>
NIPAM	N-isopropylacrylamide
NMM	4-Méthylmorpholine
NMP	<i>Nitroxide Mediated Polymerization</i>
ODA	4,4'-oxydianiline
OE	Oxyde d'éthylène
PA12	Polyamide 12
PA6	Polyamide 6
PBT	Poly(téréphtalate de butylène)
PDMS	Poly(diméthylsiloxane)
PEDEGA	Poly(acrylate de diéthylène glycol éthyle)
PEG	Poly(éthylène glycol)
PEGMA	Poly(éthylène glycol méthyl éther) acrylate
PES	Poly(éther sulfone)
PI	Polyimide
PILMs	<i>Polymerized Ionic Liquid Membranes</i>
PIMs	<i>Polymers of Intrinsic Microporosity</i> ou Polymères à microporosité intrinsèque

Acronymes et symboles

PMDA	Dianhydride pyromellitique
POE	Poly(oxyde d'éthylène)
PPO	Poly(oxyde de propylène)
PRC	Polymérisation Radicalaire Contrôlée
PSF	Polysulfone
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PTMO	Poly(oxyde de tétraméthylène)
PTT	Poly(téréphtalate de triméthylène)
PU	Polyuréthane
PUI JFAED X	Copolymère Poly(urée-imide) avec bloc souple Jeffamine, avec X : masse molaire moyenne de la Jeffamine
PUI-g	Copolymère Poly(urée-imide) greffable
PUI-g-XPEDEGAY	Copolymère Poly(urée-imide) greffé avec PEDEGA, avec X : taux de greffage et Y : masse molaire de l'oligomère PEDEGA
PUIs	Copolymères Poly(urée-imide)s
PVac	Poly(acétate de vinyle)
RAFT	<i>Reversible Addition-Fragmentation-Transfer Polymerization</i>
RMN 1H	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
RTILs	<i>Room Temperature Ionic Liquids</i>
SAXS	Diffraction des rayons X aux petits angles
SEC-MALLS	Chromatographie par exclusion stérique avec un détecteur par diffusion de lumière multi-angle
SET-LRP	<i>Single-Electron Transfer Living Radical Polymerization</i>
SILMs	<i>Supported Ionic Liquid Membranes</i>
T6T6T	Bloc bisester tétramide
TFA	Acide trifluoroacétique
THF	Tétrahydrofurane
TRPs	<i>Thermally Rearranged Polymer</i> ou Polymère Réarrangé Thermiquement
TØT	Bloc diméthylamide
ZIFs	<i>Zeolitic Imidazolate Frameworks</i>

Symboles latins et grecs

C'_H	Constante de saturation des sites de Langmuir
D	Coefficient de diffusion
\bar{D}	Dispersité
e	Epaisseur de la membrane
J	Flux molaire
K_d	Coefficient de solubilité de la dissolution de Henry
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
M_w	Masse molaire moyenne en poids
P	Perméabilité
S	Coefficient de sorption
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse
X_c	Taux de cristallisation
\bar{P}	Pression moyenne
\bar{U}_a	Vitesse moléculaire moyenne
α	Sélectivité
χ	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins
μ	Viscosité dynamique
$\partial C/\partial x$	Gradient de concentration
θ	Time lag

Introduction générale

La population mondiale est estimée à 7,35 milliards au premier juillet 2015. Elle devrait continuer à croître jusqu'à atteindre le nombre de 10 milliards à la fin du XXI^e siècle d'après les projections moyennes des Nations Unies¹. Cette explosion démographique implique une hausse constante du besoin global en énergie.

L'Agence gouvernementale américaine de l'énergie (EIA), qui a publié son rapport annuel sur les perspectives énergétiques à l'échelle mondiale, indique en effet que la consommation énergétique mondiale devrait augmenter de 56% entre 2010 et 2040, entraînant ainsi une hausse de 46% des émissions de CO₂². Aujourd'hui, il est estimé qu'environ 85% de l'énergie mondiale est issue de combustibles fossiles tels que le pétrole, le charbon ou encore la houille³.

En brûlant ces combustibles pour la production d'énergie, de grandes quantités de CO₂ sont libérées dans l'atmosphère. Bien que la majorité des émissions de CO₂ soit d'origine naturelle (volcanique, océanique et photosynthétique), la consommation considérable de ces combustibles fossiles entraîne un déséquilibre du « cycle du carbone » sur Terre et contribue fortement à l'augmentation de la concentration de gaz à effet de serre (CO₂ et CH₄ principalement) dans l'atmosphère terrestre. Ceux-ci sont, sans nul doute aujourd'hui, responsables de changements climatiques mais aussi de problèmes sanitaires humains ; ainsi l'Organisation des Nations Unies estime que, pendant la première décennie du XXI^e siècle aux Etats-Unis, on peut imputer 70 000 morts par an à la pollution atmosphérique⁴. Du milieu du siècle dernier à aujourd'hui, le taux de CO₂ dans l'atmosphère n'a cessé d'augmenter pour atteindre 406,6 ppm en Avril 2016 (voir Figure 1).

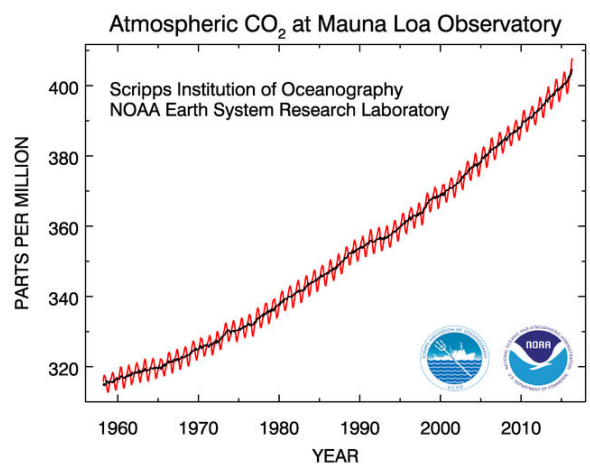


Figure 1 - Evolution du taux de CO₂ dans l'atmosphère en ppm à l'Observatoire de Mauna Loa (Hawaï) de 1960 à 2016⁵

Bien qu'il existe de nombreuses incertitudes, il n'y a pas de doute que des stratégies visant à réduire les émissions de CO₂ anthropiques sont nécessaires pour minimiser les changements climatiques et les risques sanitaires. Le but ultime de la société à l'échelle mondiale est bien évidemment de très fortement limiter sa dépendance aux énergies fossiles au profit d'autres énergies, incluant les énergies renouvelables, afin d'instaurer une société à faible émission de CO₂. Néanmoins, de tels

changements nécessitent une très longue transition, il reste donc nécessaire aujourd'hui de trouver des moyens de réduire les émissions anthropiques de CO₂, notamment par des procédés de capture et de stockage du CO₂.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent nos travaux sur le développement de nouveaux matériaux polymères membranaires à structure et nature contrôlées pour la séparation du CO₂. **Dans le chapitre 1**, après un rapide exposé des différents procédés industriels actuellement utilisés pour la séparation du CO₂, nous établissons un état de l'art des matériaux membranaires utilisés pour cette application et nous exposons le modèle de sorption-diffusion qui décrit le transport des gaz dans les membranes denses.

Le chapitre 2 s'intéresse au développement de nouveaux additifs originaux pseudopeptidiques pour des membranes de séparation du CO₂. Démontrant une très grande capacité d'interaction avec le CO₂, ces biomolécules, utilisées en tant qu'additifs pour membrane, présentent un attrait particulier pour l'application visée. Nous décrivons la synthèse de ces pseudopeptides et des bioconjugués associés, ainsi que leur caractérisation chimique et morphologique. Ensuite, selon le modèle de sorption-diffusion, nous évaluons l'impact de ces nouveaux additifs sur les performances de séparation d'une membrane polymère modèle. Enfin, les performances membranaires sont corrélées à la nature, la structure et la morphologie des additifs pseudopeptidiques et des membranes additivées.

Le chapitre 3 décrit l'élaboration de nouveaux matériaux polymères multi-blocs à base d'unités oxyde d'éthylène (OE). Ces dernières sont connues pour être très efficaces pour la séparation du CO₂ mais, en quantité importante, elles ont une forte tendance à cristalliser, réduisant considérablement les performances membranaires pour l'application visée. Deux familles de copolymères PUIs multi-blocs à architectures différentes sont développées dans l'objectif d'obtenir des très hauts taux de phase souple à base de motifs EO, tout en évitant leur cristallisation. La synthèse et la caractérisation des copolymères PUIs multi-blocs linéaires et greffés sont décrites, puis leur capacité d'interaction avec le CO₂ est évaluée. Finalement, les performances de séparation du CO₂ sont mesurées et corrélées à la nature, la structure et la morphologie des nouveaux matériaux membranaires.

Le chapitre 4 présente enfin les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des matériaux élaborés, ainsi que les protocoles de synthèse effectués, permettant la reproduction des expériences réalisées.

Références

- (1) Pison, G. Sept Milliards D'êtres Humains Aujourd'hui, Combien Demain? Popul. Sociétés 2011, No. 482, 4.
- (2) Sieminski, A. International Energy Outlook 2013; U.S. Energy Information Administration: Washington DC, 2013; p 33.
- (3) Rackley, S. Carbon Capture and Storage; Gulf Professional Publishing, 2009.

Introduction générale

(4) Agard, J.; Alcamo, J.; Neville, A.; Russell, A. Programmes des Nations Unies pour l'environnement GEO-4; Nations Unies: Nairobi, 2007; pp 289–574.

(5) US Department of Commerce, N. Trends in Carbon Dioxide <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/> (accessed Jul 17, 2016).

CHAPITRE 1 - Bibliographie – Membranes de séparation gazeuse du CO₂

Dans ce chapitre bibliographique, nous tâcherons de définir le contexte de la séparation du CO₂. Nous commencerons par exposer les principaux procédés industriels qui requièrent une séparation du CO₂. Nous décrirons ensuite les techniques utilisées pour la capture et le stockage du CO₂. Ensuite, nous focaliserons sur le procédé que nous avons choisi de développer dans ce travaux, c'est-à-dire la séparation membranaire du CO₂. Ainsi, nous exposerons les différents mécanismes qui régissent le transport des gaz à travers les membranes polymériques et nous finirons par dresser un état de l'art des différentes stratégies visant à augmenter les performances de séparation du CO₂ des matériaux membranaires.

1. CO₂ : Comment gérer les rejets anthropiques industriels ?

Le CO₂ gazeux existe en sous-produit dans de nombreux procédés industriels tels que la production de gaz de synthèse¹ tel que H₂, la production de gaz naturel (principalement CH₄) ou des combustions de charbon et de pétrole². Traditionnellement, les flux de CO₂ sont libérés dans l'atmosphère et conduisent aux problèmes environnementaux et sanitaires déjà évoqués.

La récupération du CO₂ est s'est donc logiquement imposée comme étant un enjeu crucial aujourd'hui. La méthode la plus utilisée jusqu'à aujourd'hui est l'absorption du CO₂ par des solutions d'ammoniaque et ses dérivés³ qui forme des sels carbonatés solubles. Néanmoins, l'énergie consommée par ce type de procédé, ainsi que les problèmes liés à l'évaporation de l'ammoniaque, notamment en présence de CO₂, sont des facteurs défavorables à leurs utilisations⁴. Par conséquent, il existe un grand besoin de développer de nouveaux procédés de séparation du CO₂ pour la production de H₂, de CH₄ et le traitement des gaz de combustion.

1.1. Les deux principaux procédés industriels nécessitant une séparation gazeuse du CO₂

Ici sont exposés de manière plus détaillée les deux procédés principaux nécessitant une séparation du CO₂ et sur lesquels nous avons choisi de travailler ; à savoir la séparation de CO₂/N₂ (post-combustion de centrale électrique) et la séparation CO₂/CH₄ (purification de gaz naturel).

1.1.1. La post-combustion en centrale d'énergie thermique

Aujourd'hui, il est estimé qu'environ 85% de l'énergie mondiale est issue de combustibles fossiles (en majorité le charbon)⁵. Le fonctionnement d'une telle centrale rejette des gaz de combustions, qui sont composés approximativement de 14% de CO₂, 71% de N₂, et d'autres composés ; dans l'ordre décroissant de composition, H₂O, O₂, NO_x, SO₂, Ar, CO et des traces de particules⁶. La Figure 2 schématise la capture du CO₂ post-combustion. On voit qu'après avoir été débarrassés des cendres et du soufre, les gaz sont mis en contact avec le module de séparation du CO₂ (ici, un module d'absorption qui sera décrit dans la partie 1.2). Les conditions à la sortie de centrale sont relativement douces (40 °C, 2 Bar) mais le flux est gigantesque (600 m³/s) ce qui fait du traitement des gaz post-combustion un véritable challenge⁷.

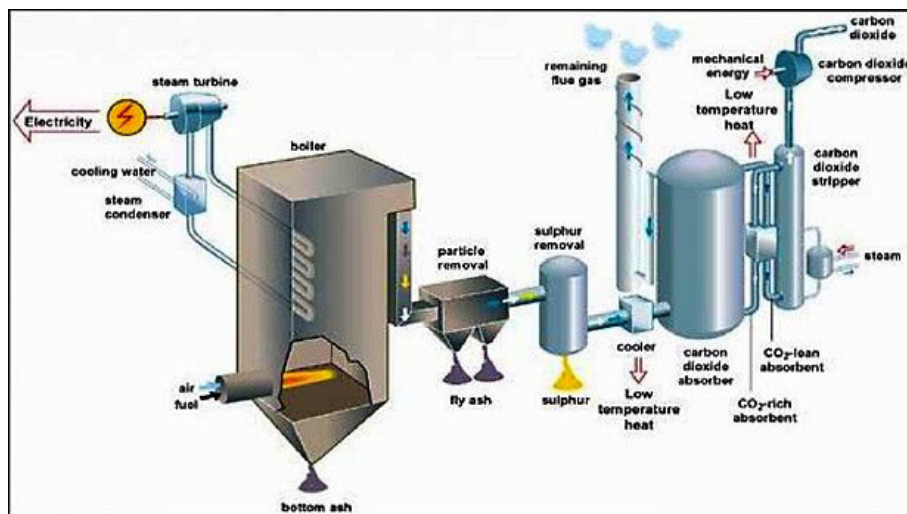


Figure 2 – Schématisation de la capture du CO₂ post-combustion par absorption en centrale d'énergie thermique (globalccsinstitute.com).

1.1.2. La purification du gaz naturel

Avec 23,5 % de l'énergie consommée en 2004, le gaz naturel est la troisième source d'énergie la plus utilisée dans le monde après le pétrole et le charbon⁸. Au moment de son extraction des sols, le refroidissement produit par la détente à la tête du puits provoque la condensation des hydrocarbures (C5 à C8). Les liquides récupérés, appelés « condensats de gaz naturel » ou « liquides de puits de gaz naturel » sont récupérés pour des applications de type carburant. Tout le reste (hydrocarbures C1 à C4, CO₂, H₂S et He) est gazeux à température ambiante et acheminé par gazoduc vers une usine de traitement de gaz. Le CO₂ est présent à 30%, la grande majorité des 70% restants étant du méthane CH₄.

La séparation de ces gaz est nécessaire avant sa distribution pour la consommation. Notamment, il est important de séparer les gaz acides (CO₂ et H₂S) pour le transport, la sécurité et l'efficacité énergétique du gaz naturel. En effet, la présence de CO₂ diminue la valeur calorifique du gaz naturel lors de sa combustion. De plus, il existe certaines spécifications en termes de taux de CO₂ et H₂S dans

le gaz naturel pour prévenir la corrosion des équipements due à l'acidité de ces gaz. Ainsi, le cahier des charges pour les pipelines indique un taux molaire maximum de CO₂ de 2-5% et de 4 ppm pour H₂S pour le transport du gaz naturel⁹. La difficulté majeure de la séparation gazeuse lors de l'extraction est la pression élevée du gaz dans le puit qui est d'environ 50 Bars. La forte pression entraîne la plastification des membranes qui altère les performances de séparation en augmentant, le plus souvent, la perméabilité et en diminuant la sélectivité¹⁰⁻¹².

1.2. Les techniques de séparation du CO₂

Traditionnellement, les techniques de séparation gazeuse du CO₂ utilisées sont l'adsorption modulée en pression (« Pressure Swing Adsorption »), la distillation cryogénique, la technologie des membranes (en plein développement) et la plus largement utilisée, l'absorption par des solutions aminées¹³. Khoo et al. estiment que, pour une tonne de CO₂ récupéré, l'adsorption modulée en pression nécessite 160-180kWh, la distillation cryogénique 600-800kWh, la technologie membranaire 70-75kWh et l'absorption par amines 330-340kWh¹³. Ces résultats expliquent l'engouement actuel pour le développement de membranes de séparation du CO₂. Ci-dessous sont donc détaillés les deux procédés principaux, le plus utilisé (l'absorption par amine) et le plus développé qui est aussi le sujet de cette thèse, la technologie des membranes.

➤ L'absorption sur amines

L'absorption du CO₂ par des solutions d'amines est actuellement le procédé le plus utilisé dans les centrales électriques et pour la mise en service du gaz naturel. Cette méthode permet d'obtenir de très bons rendements (95-98%) de séparation gazeuse¹³. Les solutions les plus utilisées sont des solutions d'amines telles que la MEA (monoéthanolamine). La Figure 3 schématise un module d'absorption du CO₂. De gauche à droite, les gaz post-combustion passent dans un module d'absorption (40 °C, solution aminée). Le solvant riche en CO₂ est conduit vers le module de désorption (à droite) et est chauffé (entre 100 et 140 °C). Ainsi, l'absorbant est régénéré et le CO₂ est récupéré d'un côté du module de désorption quand de l'autre, le solvant pauvre en CO₂ est réinjecté du côté du module d'absorption.

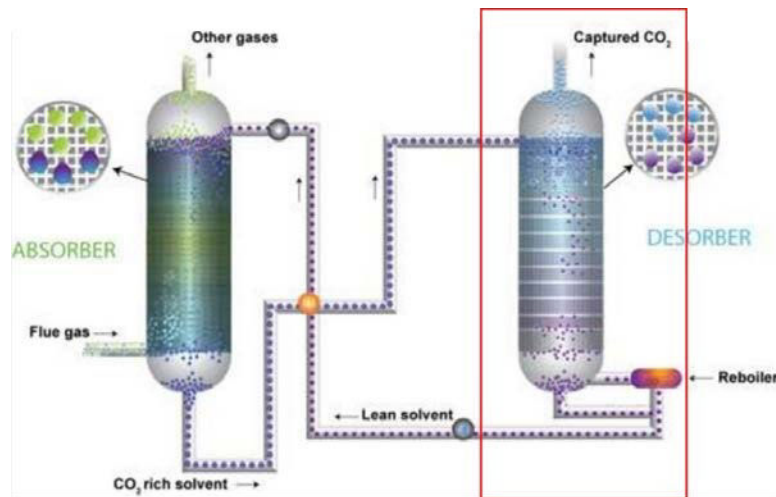


Figure 3 – Schématisation d'un module d'absorption du CO₂.

Néanmoins, ce procédé souffre de plusieurs inconvénients tels que le caractère corrosif de ces solutions (qui peut nuire aux installations), l'instabilité de celles-ci en présence d'oxygène¹⁴, sa grande consommation en énergie (spécifiquement durant la désorption qui nécessite une chauffe), ou encore les grandes pertes de liquide dues à l'évaporation du solvant¹⁵.

➤ La séparation membranaire

La technologie des membranes est une alternative attractive et compétitive à l'absorption par solution d'amine, notamment grâce à son efficacité énergétique (70-75kWh pour une tonne de CO₂ récupérée). Le fait que son design soit modulable offre à ce procédé un potentiel d'intensification important.

Cependant, la problématique principale de ce type de technologie réside dans le compromis perméabilité/sélectivité. En effet, il est couramment observé, pour une membrane dense polymère, que plus la perméabilité en est augmentée et plus la sélectivité diminue¹⁶⁻²⁵. Depuis la première utilisation en 1980, à petite échelle, de la technologie membranaire pour la séparation gazeuse, ce procédé a évolué pour devenir une technique de séparation abordable et efficace mise en place dans une centaine de centrales aujourd'hui⁴.

Les membranes les plus utilisées pour la séparation gazeuse dans les centrales sont en acétate de cellulose. Elles possèdent des performances de séparation moyennes et varient en fonction du degré d'acétylation. Il est relevé dans la littérature, pour l'acétate de cellulose pure, une perméabilité au CO₂ variant de 1,7 à 27,5 Barrer, une sélectivité sur N₂ (α_{CO_2/N_2}) de 25 à 39 et une sélectivité sur CH₄ (α_{CO_2/CH_4}) de 29 à 41²⁶⁻³⁰. Ainsi, Scholes et al.³⁰ illustrent l'évolution des performances de séparation gazeuse de membranes acétate de cellulose en fonction de leur degré d'acétylation (voir Figure 4).

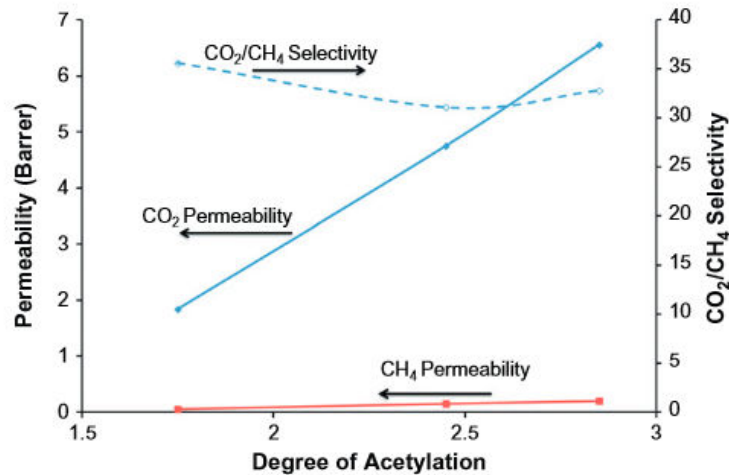


Figure 4 - Evolution des performances de séparation gazeuse de l'acétate de cellulose en fonction du degré d'acétylation³⁰.

Un des problèmes récurrents observé dans la littérature est la plastification de la membrane en présence de CO₂. Cette plastification altère les performances de séparation des membranes en augmentant, le plus souvent, la perméabilité et en diminuant la sélectivité¹⁰⁻¹².

1.3.Démarche intégrative de capture et stockage du CO₂

La séquestration géologique du dioxyde de carbone (« Carbon Capture and Storage ») est, comme son nom l'indique, une méthode proposée par la communauté scientifique permettant de capturer et de stocker dans des lieux géologiques le CO₂ provenant des centrales d'énergie thermique ou encore d'industries. Il est aujourd'hui admis que ce stockage est nécessaire pour prévenir l'acidification des milieux et des changements climatiques³¹. Ce procédé comprend deux étapes ; la première phase de capture qui correspond aux thématiques énoncées dans la partie 1.2 et la deuxième implique le stockage du CO₂ à l'état supercritique.

La méthode de séquestration géologique du CO₂ est un sujet actuel de débat. Les lieux de stockage proposés aujourd'hui sont des sites de formation basaltique, des aquifères salins profonds, des veines de charbons inexploitées ou encore des réserves d'hydrocarbures appauvris³¹.

Actuellement, la Recherche et le Développement sur ce procédé sont très actifs et nécessitent un travail commun regroupant des scientifiques de communautés variées, allant du géologue au chimiste, en passant par le mathématicien ou encore le géophysicien. Le développement des méthodes de stockage permet d'espérer, à terme, une réduction des émissions de CO₂ des centrales à charbon de plus de 90%³². Cette technologie reste néanmoins, pour l'instant, au stade de développement car elle est coûteuse et comporte certains risques, notamment en cas de fuites de CO₂ des lieux de séquestration³¹.

2. Mécanismes de transport des gaz dans les membranes poreuses ou denses

Dans cette partie, nous exposerons brièvement les mécanismes qui régissent le transport des gaz à travers des membranes denses ou poreuses. On peut distinguer trois catégories de membranes correspondant à des mécanismes de transport différents :

- **Membranes poreuses** à dimension de pores supérieure au libre parcours moyen (λ) du gaz : le mécanisme prédominant est la collision moléculaire gaz-gaz, appelé mécanisme d'écoulement visqueux et qui est décrit par la loi de Darcy (Équation I).

$$P = \bar{p} \cdot e \cdot \frac{Kv}{\mu}$$

Équation I - Expression de la perméabilité en régime de diffusion de Darcy

Avec P la perméabilité, \bar{p} la pression moyenne, e l'épaisseur de la membrane, Kv un coefficient géométrique et μ la viscosité dynamique.

- **Membranes poreuses** à dimension de pores inférieure au libre parcours moyen (λ) du gaz : le mécanisme prédominant est la collision moléculaire gaz-paroi, appelé mécanisme de diffusion de Knudsen (Équation II).

$$P = K_k \cdot \bar{U}_a \cdot e$$

Équation II – Expression de la perméabilité en régime de diffusion de Knudsen

Avec P la perméabilité, K_k un coefficient géométrique, \bar{U}_a la vitesse moléculaire moyenne et e l'épaisseur de la membrane.

- **Membranes polymère denses** : selon le modèle de dissolution-diffusion, les molécules de gaz sont dissoutes à la face amont de la membrane puis diffusent au travers ; d'un site de sorption à l'autre par les volumes libres. Ce mécanisme de transport est décrit par les lois de Fick (Équation III)^{33,34}.

$$P = \frac{-D \cdot \frac{\partial C}{\partial x}}{(p_2 - p_1)/e} = \frac{\text{Flux Fickien}}{\nabla p} = D \cdot S$$

Équation III - Expression de la perméabilité selon le modèle de dissolution-diffusion

Avec P la perméabilité, D le coefficient de diffusion, $\partial C/\partial x$ le gradient de concentration, e l'épaisseur de la membrane, p_2 la pression en amont de la membrane dense, p_1 la pression aval et S le coefficient de solubilité.

Pour ce mécanisme de transport, la perméabilité P (exprimée en Barrer soit $(10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1})$) est la résultante du produit des coefficients de solubilité et de diffusion (voir Équation III). Elle décrit donc un phénomène de transport complexe prenant en compte l'affinité entre pénétrant et polymère ainsi que les contraintes spatiales de la diffusion (« free fraction volume » FFV, diamètre cinétique des gaz et flexibilité de la chaîne polymère). Elle est mesurée en fonction du flux lors d'un test de perméation (voir Équation IV).

$$P = \frac{J}{(p_1 - p_2)/e}$$

Équation IV - Expression de la perméabilité en fonction du flux

Avec J le flux molaire, e l'épaisseur de la membrane et p_1 et p_2 les pressions, respectivement, amont et aval.

Remarque : En perméation gazeuse, la perméabilité s'exprime en Barrer et son calcul nécessite la connaissance de l'épaisseur de la membrane. Quand l'épaisseur de la membrane (ou de la couche active dans le cas des membranes asymétriques) n'est pas connue, on se réfère alors à la perméance en unités Gas Permeation Units (GPU). Le GPU équivaut au Barrer divisé par l'épaisseur de la membrane³⁵:

$$\text{Perméance (GPU)} = \frac{P \text{ (Barrer)}}{e \text{ (\mu m)}}$$

Ainsi, les valeurs de perméance en GPU ne peuvent être comparées à celles en Barrer que si nous disposons de l'épaisseur de la membrane. Mais généralement, quand les valeurs sont données en GPU, les épaisseurs ne sont pas précisées.

Le transport de gaz au travers de ces membranes s'effectue grâce à une force motrice qui peut être un gradient de concentration, de pression, de potentiel chimique ou encore électrique. La capacité des membranes à séparer deux gaz est appelé la sélectivité (Équation V).

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B}$$

Équation V - Expression de la sélectivité

Avec $\alpha_{A/B}$ la sélectivité d'un gaz A sur un gaz B, P_A et P_B les perméabilités des gaz purs A et B. On distingue la sélectivité idéale (relative à des flux de gaz purs) de la sélectivité réelle (mesurée pour des mélanges de gaz).

En régime de diffusion de Darcy, la sélectivité entre deux gaz se fait en fonction de leur différence de viscosité dynamique. En régime de diffusion de Knudsen, elle se fait en fonction de leur différence de diamètre cinétique. Pour les membranes denses qui nous intéressent plus particulièrement dans cette thèse, la sélectivité résulte de deux paramètres, les sélectivités de diffusion et de solubilité, ce qui permet, par rapport aux membranes poreuses, de bien plus larges possibilités de gaz à séparer et de potentiel d'amélioration des membranes (Équation VI). En effet, en fonction de la nature et de la structure du matériau, on peut obtenir des sélectivités intéressantes. La sélectivité de diffusion dépend de la taille moléculaire des gaz mais aussi de la rigidité de la chaîne polymère alors que la sélectivité de sorption va principalement dépendre des interactions entre gaz et polymère.

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \cdot \frac{S_A}{S_B}$$

Équation VI - Expression de la sélectivité en membrane dense

Avec $\alpha_{A/B}$ la sélectivité d'un gaz A sur un gaz B, D_A et D_B les coefficients de diffusion des gaz A et B et S_A et S_B les coefficients de solubilité des gaz A et B.

Dans la suite, nous nous limitons au transport des gaz dans les membranes denses, qui correspond au domaine de l'étude de la thèse.

2.1.Solubilité en membrane dense

La solubilité est généralement représentée par le coefficient de solubilité S (en $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ avec STP correspondant aux conditions standards de pression et température) qui est significatif des interactions gaz-polymère. La solubilité des gaz qui interagissent peu avec le matériau (type N_2 ou H_2) et dans des polymères caoutchoutiques, est décrite par un isotherme de sorption linéaire correspondant à une dissolution de Henry (Équation VII)³⁴.

$$C = S \cdot p$$

Équation VII - Equation de l'isotherme de sorption de Henry

Avec C la concentration en gaz sorbé, S le coefficient de solubilité et p la pression en gaz. En dissolution de Henry, S est constant et ne varie pas avec la pression, il est appelé coefficient de Henry et peut être noté K_d .

Si on considère des polymères vitreux, l'isotherme de sorption est décrit par la combinaison d'une dissolution de Henry et d'une adsorption de Langmuir selon un double mode de sorption (Équation VIII)³⁶.

$$C = \left[K_d + \frac{C'_H \cdot b}{1 + b \cdot p} \right] \cdot p$$

Équation VIII - Equation de l'isotherme de double mode de sorption

Avec C la concentration en gaz sorbé, K_d le coefficient de solubilité de la dissolution de Henry, C'_H la constante de saturation des sites de Langmuir, b la constante d'affinité gaz-sites de Langmuir et p la pression en gaz. Ici, le coefficient de solubilité va varier en fonction de la pression en gaz ; il diminue quand la pression augmente jusqu'à tendre vers K_d le coefficient de solubilité de la dissolution de Henry.

La sorption de gaz plus condensables tels que le CO_2 ou encore les NO_x dans des polymères caoutchoutiques est généralement décrite par le modèle de Flory-Huggins. Il correspond à une théorie de réseaux qui prend en compte la formation éventuelle de clusters (Équation IX)³⁷.

$$\ln a = \ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{1}{m}\right) \cdot (1 - \varphi_1) + \chi(1 - \varphi_1)^2$$

Équation IX - Equation de l'isotherme de sorption de Flory-Huggins

Avec a l'activité du gaz, φ_1 la fraction volumique du gaz dissout, m le ratio du volume molaire partiel du polymère sur celui du gaz (en général $\frac{1}{m} \ll 1$) et χ le paramètre d'interaction de Flory-Huggins. Ce dernier est lié aux paramètres de solubilité par l'Équation X³⁸.

$$\chi = \beta + \frac{\bar{V}_2(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT}$$

Équation X - Expression du paramètre d'interaction de Flory-Huggins

Avec χ le paramètre d'interaction de Flory-Huggins, β une constante, \bar{V}_2 le volume molaire partiel du gaz dans le polymère, δ_1 et δ_2 les paramètres de solubilité, respectivement, du polymère et du gaz, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue. Plus la valeur de χ diminue et plus l'affinité du gaz pour le polymère augmente.

L'effet de la température sur le coefficient de solubilité est lui aussi modélisé. Il est plus important avec des gaz condensables comme le CO_2 et il obéit à une relation de Van't Hoff (voir Équation XI)³⁹.

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right)$$

Équation XI - Expression du coefficient de solubilité

Avec S le coefficient de solubilité, S_0 le coefficient de solubilité limite, ΔH_S l'enthalpie de sorption, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue. Le coefficient de solubilité décroît

généralement avec l'augmentation de la température, à cause de la contribution négative de l'enthalpie de sorption.

Le coefficient de solubilité est généralement déterminé par des expériences d'isotherme de sorption à l'aide d'une microbalance de sorption ou il est déduit des mesures de perméabilité et de coefficient de diffusion d'après l'Équation III.

2.2. Diffusion en membrane dense

La diffusion est caractérisée par le coefficient de diffusion D (en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$). Il est significatif de la flexibilité des chaînes macromoléculaires, de la taille du perméant et de la fraction de volume libre (FFV). Il représente le caractère spatial, stérique, du transport en membrane dense.

Le coefficient de diffusion est généralement déterminé par la méthode de pression variable qui consiste à appliquer une pression du côté amont de la membrane et à suivre l'évolution de la pression du côté aval (voir Figure 5). L'évolution de la pression du côté aval en fonction du temps est linéaire mais passe tout d'abord par un régime transitoire correspondant au temps d'établissement du transport. Le temps d'atteindre un régime permanent est appelé le « time lag » (θ) et il est lié au coefficient de diffusion par l'Équation XII⁴⁰.

$$D = \frac{e^2}{6\theta}$$

Équation XII - Relation entre le coefficient de diffusion et le "time lag"

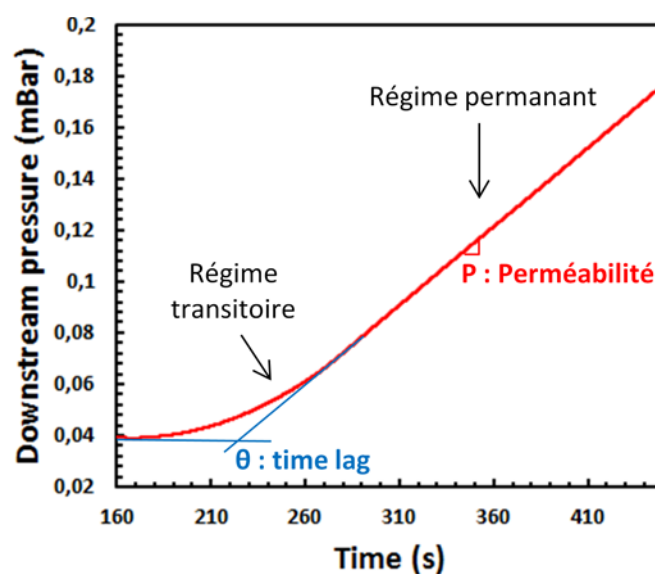


Figure 5 – Evolution de la pression en fonction du temps lors d'une expérience « time-lag ».

Avec D le coefficient de diffusion, e l'épaisseur de la membrane et θ le « time lag ». Le coefficient de diffusion est lié à la fraction de volume libre par l'Équation XII³⁹.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{B}{FFV}\right)$$

Équation XIII - Expression du coefficient de diffusion en fonction de la fraction de volume libre

Avec D le coefficient de diffusion, D_0 le coefficient de diffusion limite, B une constante empirique et FFV la fraction de volume libre. La fraction de volume libre s'exprime selon l'Équation XIV.

$$FFV = \frac{V - V_0}{V}$$

Équation XIV - Expression de la fraction de volume libre

Avec V le volume spécifique du polymère aux conditions testées et V_0 le volume spécifique du polymère à 0 Kelvin qui est estimé comme étant environ égal à 1,3 fois le volume de Van der Waals. Le volume spécifique peut être mesuré par pycnométrie à gaz tandis que des corrélations ont été publiées pour l'estimation du volume de Van der Waals selon des méthodes de calcul par contribution de groupes⁴¹.

De manière générale, **la température** a une influence considérable sur la diffusion des gaz à travers une membrane polymère dense. En effet, plus celle-ci augmente et plus la diffusion augmente ; en raison d'une mobilité des chaînes macromoléculaires qui augmente et qui permet à celles-ci de s'accommoder au passage des molécules de gaz. Ce comportement est encore plus accentué pour les polymères caoutchoutiques, c'est-à-dire dont la température d'expérience est supérieure à la température de transition vitreuse (T_g)^{9,42,43}.

La diffusion est un phénomène thermo-activé, selon une loi d'Arrhenius (voir Équation XV). Typiquement, le coefficient de diffusion augmente avec la température.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right)$$

Équation XV - Expression du coefficient de diffusion en fonction de la température.

3. Relations structure polymère – propriétés membranaires

Il est rapporté que la **crystallinité** d'un polymère diminue la perméabilité. En effet, les parties cristallines du matériau sont imperméables aux gaz et augmentent le facteur de tortuosité (c'est-à-dire le chemin à parcourir par les molécules), ce qui diminue le flux et donc, la perméabilité⁴². Pour des sphérolites (parties cristallines sphériques), la variation de la perméabilité en fonction du taux de cristallinité est décrite par l'Équation XVI.

$$P = P_{amorphe} \left(\frac{1 - \chi_c}{\tau \cdot \delta} \right)$$

Équation XVI - Evolution de la perméabilité en fonction du taux de cristallinité

Avec P la perméabilité globale du matériau polymère, $P_{amorphe}$ la perméabilité de la phase amorphe, χ_c le taux de cristallinité, τ le facteur de tortuosité (>1 et augmente avec le facteur de forme des zones cristallines) et δ le facteur de mobilité des segments amorphes liés aux cristallites.

Un paramètre très important pour la perméabilité des gaz est la **fraction de volume libre (FFV)**. La diffusion des espèces s'effectuant par les volumes libres, plus leur fraction volumique sera élevée et plus la perméabilité le sera aussi (voir Équation III et Équation VIII)^{30,38}.

La séparation de phases, lorsque la membrane comprend plusieurs natures de matériaux ou un polymère segmenté ou multiblocs, joue également un rôle important pour les propriétés membranaires. Il est rapporté qu'une séparation de phases nette permet d'obtenir des valeurs de perméabilité ou de sélectivité les plus élevés. Elle est à préférer à des séparations de phases moins nettes, où on peut voir apparaître des interphases interpénétrées qui entraînent une diminution de mobilité locale des chaînes ou, à l'inverse, dans le cas des membranes avec dispersion de charges inorganiques, des séparations de phase tellement fortes qu'elles créent des microvides^{4,44}.

4. Performances de séparation membranaire : limites selon la droite de Robeson de 2008

La limite supérieure de Robeson ou « Robeson upper bound » est une relation empirique basée sur les résultats actuels des performances de séparation gazeuse des différentes membranes dans la littérature. Cette limite des performances expérimentales, pour une séparation de gaz donnée, correspond à une droite donnant α_{ij} en fonction de P_i en échelle log-log. Cette droite limite est définie par l'Équation XVII. Cette droite limite, initialement publiée en 1991⁴⁵ est mise à jour en 2008 en prenant en compte les avancés scientifiques dans le domaine de la séparation membranaire.

$$P_i = K \alpha_{ij}^n$$

Équation XVII - Equation de la "Upper bound" de Robeson 2008⁴⁶; où P_i est la perméabilité du gaz i , α la sélectivité du gaz i sur j , K un facteur appelé le « front factor » et n la pente de la droite en échelle log-log.

Ainsi, on relève dans le Tableau 1 les coefficients des droites limites de Robeson publiées en 2008 pour la séparation du CO₂ sur l'azote et le méthane.

	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}
K (Barrer)	30 967 000	5 369 140
n	-2,888	-2,636

Tableau 1- Coefficient de l'équation de Robeson 2008⁴⁶ pour les séparations CO₂/N₂ et CO₂/CH₄.

Ces droites permettent donc d'établir un objectif concernant les performances de séparation gazeuse de différents matériaux et de comparer les performances d'un matériau donné aux meilleures performances de l'état de l'art.

5. Les principales membranes décrites pour la séparation du CO₂

Plusieurs stratégies peuvent être envisagées pour améliorer les performances de séparation gazeuse d'une membrane homopolymère. L'amélioration des performances passe par l'empêchement (ou la diminution) de la cristallinité, l'augmentation de la FFV, l'amélioration des propriétés mécaniques et de la séparation de phases, et enfin l'habileté à obtenir des structures chimiques qui ont de bonnes interactions avec la molécule à séparer tout en limitant la plastification. On peut énumérer quatre principales stratégies d'amélioration des membranes denses qui sont l'obtention de copolymères à blocs souples et rigides, les mélanges de polymères, la réticulation de polymères et la préparation de membranes hybrides. Récemment, de nouveaux types de matériaux ont également été développés, comme les membranes impliquant des liquides ioniques (moléculaires ou polymérisés), les polymères réarrangés thermiquement (TRP, « thermally rearranged polymers ») et les polymères à microporosité intrinsèque (PIMs, « polymers with intrinsic microporosity »).

5.1. Homopolymères

Les membranes homopolymères sont classées en règle générale, en fonction de leur température de transition vitreuse T_g , comme étant vitreuses ou caoutchoutiques. La sélectivité est généralement gouvernée par la solubilité dans le cas des membranes caoutchoutiques et par la diffusion dans le cas des membranes vitreuses¹⁰. Pour faciliter le transport gazeux dans les polymères vitreux, on privilégiera une fraction de volume libre FFV élevée induite par l'incapacité des chaînes à se compacter. En effet, les polymères vitreux possèdent des chaînes rigides avec des groupes encombrants réduisant leur mobilité. Dans ces matériaux membranaires, la sélectivité se fait généralement par la taille des molécules de gaz à séparer³⁴.

A l'inverse, les polymères caoutchoutiques possèdent une structure beaucoup plus souple leur permettant de s'accommoder au passage des molécules. La sélectivité est alors gouvernée très majoritairement par la sorption. Le Tableau 2 présente les propriétés de transport gazeux de différentes membranes homopolymères vitreuses et caoutchoutiques. On observe en effet que la perméabilité au CO₂ est globalement plus élevée dans le cas des polymères caoutchoutiques (dû à la mobilité des chaînes macromoléculaires). Les sélectivités du poly(oxyde d'éthylène) (PEO) sont particulièrement élevées pour la séparation CO₂/N₂ car celui-ci établit de très bonnes interactions avec le CO₂ (interactions groupement éther/CO₂).

Etat	Nature de la membrane	P_{CO_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	Référence
Vitreux	Matrimid (PI)	9,52	30,7	43,6	47
	PSF	1,7		4,8	48
	Acétate de cellulose	6		29	30
Caoutchoutique	PEO (70% cristallin)	12	48	20	22
	PEO amorphe	143	47,6	20,1	
	PDMS	3500	11,1		49

Tableau 2 - Propriétés de transport gazeux de différentes membranes polymères vitreuses et caoutchoutiques ; avec PI : Polyimide, PSF : Polysulfone, PEO : poly (oxyde d'éthylène) et PDMS : polydiméthylsiloxane.

Les membranes de séparation à base d'acétate de cellulose sont actuellement les plus connues car elles sont commercialisées depuis les années 80 pour la séparation du CO₂. Leurs performances sont en partie dues aux bonnes interactions entre le CO₂ et les motifs acétate de cellulose. L'acétate de cellulose est obtenu par hydrolyse contrôlée du triacétate de cellulose, lui-même obtenu par

estérification de la cellulose par l'anhydride acétique. Un des paramètres importants pour l'acétate de cellulose est donc le degré d'acétylation qui, comme nous l'avons déjà souligné, joue un rôle important dans la perméabilité (voir Figure 4). Il est montré, notamment par He et al.^{26,27} que la fraction de volume libre FFV augmente avec le degré d'acétylation et entraîne donc une augmentation de la perméabilité. Par ailleurs, à cause de sa nature polaire, l'acétate de cellulose interagit fortement avec le CO₂ et on voit apparaître, en augmentant la pression de CO₂, une plastification du matériau. La pression de plastification diminue avec l'épaisseur de la membrane. Ainsi, Houde et al. observent une pression de plastification de 10 atm pour une membrane de 76 µm quand Donohue et al. observent une plastification dès 5 atm pour un dépôt d'environ 10 µm sur membrane asymétrique³⁰. La plastification des chaînes augmente leur mobilité et donc leur perméabilité tout en entraînant une diminution importante de la sélectivité.

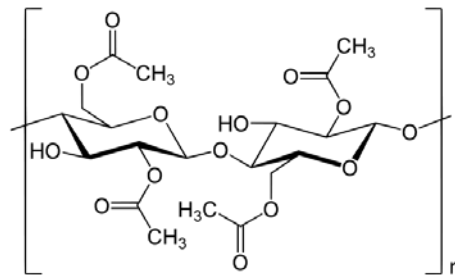


Figure 6 - Formule de l'acétate de cellulose

Il est à noter que, malgré sa position dominante sur le marché, l'acétate de cellulose possède toujours des propriétés de séparation gazeuse plus faibles que celles des matériaux qui seront décrits ultérieurement dans ce manuscrit. La Figure 7 montre en effet que les performances des homopolymères (PEO, acétate de cellulose, PDMS, PSF, polyimide, PVac...) sont très inférieures à la droite limite de Robeson de 2008.

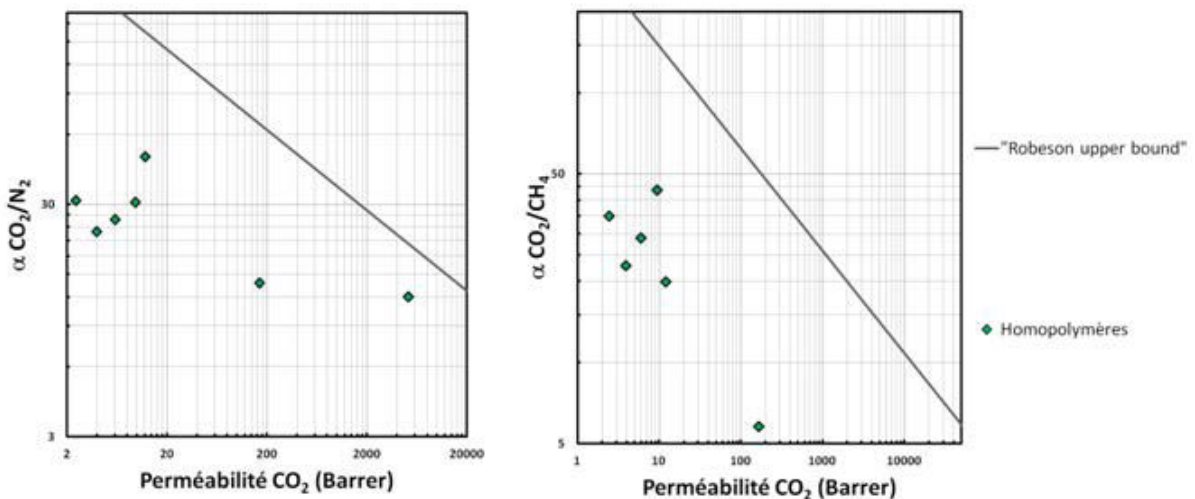


Figure 7 - Performances de séparation gazeuse de différents homopolymères par rapport à la droite limite de Robeson de 2008

5.2. Copolymères à blocs souples et rigides

La stratégie des copolymères à blocs souples et rigides vise, par rapport à un homopolymère caoutchoutique, à diminuer (ou supprimer) le taux de cristallinité, et à augmenter la fraction de volume libre et les propriétés mécaniques. En effet, en contrôlant l'architecture des copolymères multi-blocs, on peut faire en sorte que les blocs soient assez courts pour ne pas avoir la possibilité de cristalliser. Aussi, l'introduction de segments rigides augmente la fraction de volume libre en créant des gênes stériques à l'organisation des segments souples et permettent, par réticulation physique, d'apporter une tenue mécanique au matériau. Enfin, la présence de blocs souples et rigides rend possible l'obtention de membranes cohésives et non cassantes.

Les blocs souples constituent, au sein du matériau, la phase perméable au gaz et sont choisis pour présenter de bonnes interactions avec le CO₂ (type éther). Le poly(oxyde d'éthylène) (PEO), voir Figure 8), est un bloc souple de choix pour des copolymères multi-blocs pour la séparation du CO₂. C'est en effet un polymère caoutchoutique présentant une très bonne perméabilité au CO₂ (comme la plupart des polymères caoutchoutiques, par exemple le PDMS) mais aussi et surtout des sélectivités α_{CO_2/N_2} et α_{CO_2/CH_4} importantes (respectivement 48 et 20, voir Tableau 2). La grande majorité des études sur les copolymères à blocs souples et rigides pour la séparation du CO₂ est ainsi basée sur le PEO.

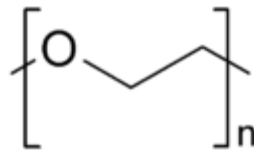


Figure 8 – Formule du PEO

On peut classer l'étude des copolymères à blocs souples et rigides pour les applications visées en 4 familles principales :

- Les copolymères à blocs PEO-polyesters
- Les copolymères à blocs PEO-polyamides
- Les copolymères à blocs PEO-polyimides
- Les autres copolymères à blocs type PEO-polyuréthane et autres polyvinyléther

5.2.1. Copolymères multi-blocs PEO-polyesters

Le copolymère à bloc PEO-polyester le plus communément étudié est le PEO-PBT (poly(téréphtalate de butylène), voir Figure 9).

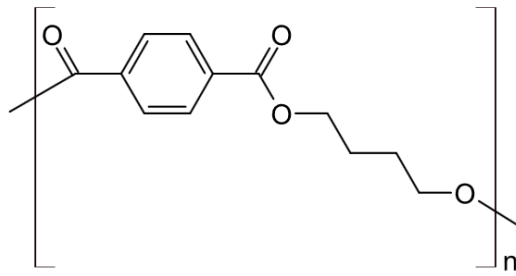


Figure 9 – Formule du poly(téréphtalate de butylène) (PBT).

Metz et al.⁵⁰ étudient l'effet du taux de PEO dans des copolymères PEO-PBT sur la perméabilité au CO₂ et sur la sélectivité CO₂/N₂ (voir Tableau 3). Ils investiguent la variation de P_{CO_2} en faisant varier le taux de PEO (à masse molaire moyenne en poids constante, M_w (blocs PEO) = 1000g/mol) et en faisant varier M_w (PEO) (à taux massique de PEO constant, 52%). Ils observent que P_{CO_2} augmente avec M_w (PEO) et le taux de PEO. Ceci s'explique par la forte diffusivité (due au caractère caoutchoutique) et la forte solubilité (due au caractère polaire) du PEO⁵⁰. On voit en revanche que α_{CO_2/N_2} diminue avec l'augmentation du taux de PEO. En effet, plus le taux de PEO augmente, plus la séparation des deux phases est bonne, P_{CO_2} et P_{N_2} augmentent. Ce phénomène va plus toucher les plus grosses molécules comme N₂ (3,64Å contre 3,30Å pour le CO₂), d'où une diminution de la sélectivité α_{CO_2/N_2} . A l'inverse, une mauvaise séparation de phase (interpénétration des 2 phases) réduit la mobilité des chaînes PEO à l'interface, entraînant une diminution de la perméabilité et une augmentation de la sélectivité.

Pour le même type de copolymères PEO-PBT, Car et al.⁴² investiguent l'effet de l'augmentation de la masse molaire moyenne du bloc PEO (tout en gardant constant le taux de PEO) sur les sélectivités α_{CO_2/N_2} et α_{CO_2/CH_4} (voir Tableau 3). On observe qu'en augmentant M_w (PEO) de 300 à 4000g/mol, α_{CO_2/N_2} augmente fortement (de 21 à 44) alors que α_{CO_2/CH_4} diminue légèrement (de 20 à 17). Ceci est expliqué par le fait que la solubilité du CH₄ augmente et celle de N₂ diminue dans des blocs PEO de plus grandes masses molaires.

Mw _(PEO) (g /mol)	% de PEO	P_{CO_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	Référence
1000	40	47	90		
	52	71	60		
	64	103	55		50
1000	52	71			
2000	52	116			
3000	52	146			
300	55		21	20	42
4000	55		44	17	

Tableau 3 - Effet du taux et de la masse molaire moyenne en poids du bloc souple PEO sur les propriétés de séparation du CO₂ de copolymères multi-blocs PEO-PBT^{42,50}

Enfin, d'autres types de polyesters ont également été testés comme le poly(téréphtalate de triméthylène) (PTT) qui a une structure encore plus polaire que le PBT (voir Figure 10), ce qui permet d'obtenir des performances de séparation encore plus élevées.

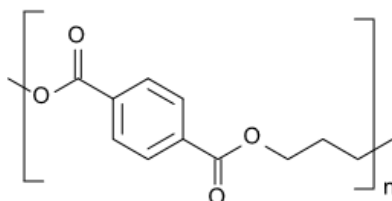


Figure 10 – Formule du poly(téréphtalate de triméthylène) (PTT)

Ainsi, Yave et al. étudient des copolymères à blocs PEO-PTT et arrivent à obtenir pour 70% en masse de PEO avec Mw_(PEO) de 2000 g/mol une perméabilité au CO₂ de 183 Barrer et une sélectivité α_{CO_2/N_2} de 51 à 30°C²⁵. La perméabilité, en comparant aux copolymères à blocs PEO-PBT (voir Tableau 3), est en effet supérieure et la sélectivité α_{CO_2/N_2} reste élevée, notamment grâce au fort taux de PEO (70%).

5.2.2. Copolymères multi-blocs PEO-polyamides

Les copolymères à blocs PEO-polyamides sont issus de la polycondensation d'un oligomère polyéther fonctionnalisé diamine et d'un oligomère polyamide diacide. La très grande majorité de ces copolymères appartiennent à la famille des Pebax® développés par Arkema et présentent une large diversité de structures et de compositions se basant sur des blocs souples PEO ou

poly(oxyde de tétraméthylène) (PTMO) et des blocs rigides PA6 ou PA12. Les propriétés de séparation gazeuse des différentes membranes Pebax® sont exposées dans le chapitre 2 (partie 3.4.1).

Bondar et al.¹⁷ investiguent l'influence de différents blocs polyéthers et polyamides sur les propriétés de séparation gazeuse du CO₂ et N₂ de différents Pebax®. Ils testent des motifs à plus ou moins longues chaînes carbonées. Ainsi, ils comparent les blocs PEO à des blocs PTMO (voir Figure 11). Ils observent que l'utilisation d'un bloc polyéther à chaîne carbonée plus longue (PTMO) entraîne une forte diminution de la sélectivité α_{CO_2/N_2} (de 51,4 pour le PEO à 20,4 pour le PTMO). Ce phénomène s'explique par une concentration en fonctions éther, qui sont majoritairement responsables de la sélectivité, plus faible qu'avec des motifs PEO.

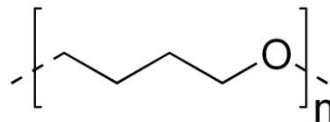


Figure 11 - Formule du poly(oxyde de tétraméthylène) (PTMO)

La longueur de la chaîne carbonée du bloc rigide polyamide est aussi étudiée. Le PA6 et le PA12 sont testés (voir Figure 12). En augmentant la longueur de la chaîne carbonée du bloc rigide (de PA6 vers PA12), on observe une augmentation de la perméabilité au CO₂ de 66 à 120 Barrer et une légère diminution de la sélectivité α_{CO_2/N_2} de 56 à 51. Ces deux tendances sont expliquées par l'augmentation de la fraction de volume libre FFV, augmentant le coefficient de diffusion et donc P_{CO_2} . Enfin, l'augmentation de FFV permettant une plus grande diffusion des espèces entraîne par conséquent une diminution de la sélectivité. On remarquera ici que cette diminution est relativement faible puisque la sélectivité est en grande partie liée au bloc souple et non au bloc rigide.

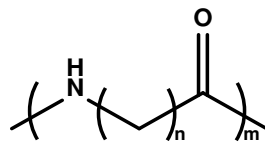


Figure 12 – Formule des polyamides PA6 avec n=5 et PA12 avec n=11

Husken et al.⁴³ décrivent également l'influence de nouveaux types de blocs rigides polyamides (voir Tableau 4), encore plus rigides grâce à des structures aromatiques. Ainsi, l'utilisation d'un groupement bisester tétra amide (T6T6T, voir Figure 13) permet d'obtenir des perméabilités supérieures à celles obtenues avec le PA6 et PA12). Comme pour le cas des copolymères à blocs PEO-polyesters et pour les mêmes raisons (fortes diffusivité et solubilité du CO₂ dans les blocs),

l'augmentation de $Mw_{(PEO)}$ entraîne une augmentation de P_{CO_2} et de α_{CO_2/N_2} (Tableau 4).



Figure 13 - Formule du bisester tétra amide T6T6T ⁴³

Reijerkerk et al. ⁵¹ étudient l'effet de modification du bloc souple. Ainsi, en substituant les blocs souples PEO avec des copolymères aléatoires PEO-poly(oxyde de propylène) (PEO-r-PPO, voir Figure 14), on obtient une augmentation significative de la perméabilité (de 75 vers 123 Barrer). L'ajout de motif PPO dans le bloc souple permet de diminuer son taux de cristallinité, ce qui augmente en conséquence la perméabilité.

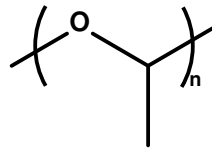


Figure 14 - Formule du PPO ⁵¹

L'introduction de motifs diméthyltéréphtalate (T, voir Figure 15) dans le bloc souple a le même effet et augmente en plus, grâce à sa structure rigide, la fraction de volume libre FFV. On arrive donc à obtenir une membrane à grande perméabilité (470 Barrer), voir Tableau 4.

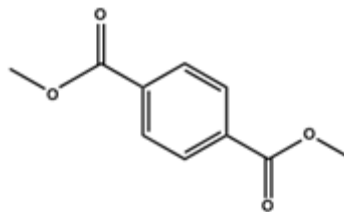


Figure 15 - Motif répétitif diméthylterephthalate T ⁵¹

Enfin, Reijerkerk et al. ¹⁸ investiguent aussi l'effet du taux de PEO dans des copolymères (PEO-r-PPO)-TΦT avec un bloc rigide diméthyl diamide TΦT, voir Figure 16). Ils montrent ici, qu'à trop fort taux de PEO (80%), la perméabilité va diminuer fortement (de 400 vers 180 Barrer). Ceci est expliqué par une augmentation du taux de cristallinité du long bloc souple ($Mw_{(PEO)} = 2000$ g/mol) et la tortuosité que ces phases cristallines engendrent.

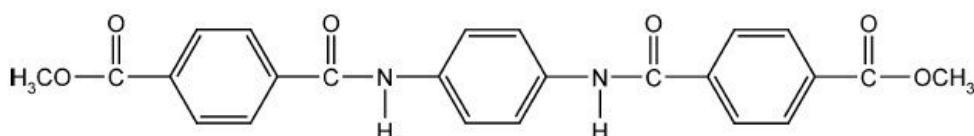


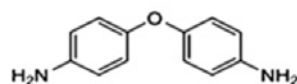
Figure 16 - Motif diméthyl diamide TΦT ¹⁸

Modifications	Membrane	P_{CO_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	Référence
Mw_{PEO}	PEO ₁₀₀₀ -T6T6T	75	41		43
	PEO ₂₀₀₀ -T6T6T	180	49		
%PEO	(PEO ₂₀₀₀ -PPO ₂₂₀₀)-TΦT (20%PEO)	400	25	8	18
	(PEO ₂₀₀₀ -PPO ₂₂₀₀)-TΦT (80%PEO)	180	42	19	
Nature du bloc souple	PEO ₁₀₀₀ -T6T6T	75	41	14	51
	(PEO-r-PPO) ₁₀₀₀ -T6T6T	123	46	13	
	(PEO-r-PPO/T) ₁₀₀₀₀ -T6T6T	470	43	13	

Tableau 4 – Influence de différentes modifications de copolymères à blocs PEO-polyamide sur les propriétés de séparation du CO₂ ; avec T6T6T : bisester tétraamide, TΦT : diméthyl bisester diamide et T : diméthyl téréphtalate^{18,43,51}

5.2.3. Copolymères multi-blocs PEO-polyimides

Les copolymères PEO-PI sont synthétisés par la polycondensation d'un oligomère polyéther diamine avec un dianhydride qui forme un polyacide amique, suivi d'une cyclisation thermique ou chimique (imidisation). L'utilisation d'une diamine aromatique (classiquement la 4,4'-oxydianiline ODA, Figure 17), permet, en gérant les ratios oligomère polyéther diamine/diamine aromatique/dianhydride, de contrôler le taux de blocs souples polyéthers dans le copolymère. Plusieurs travaux investiguent l'effet des différents paramètres (taux et masse molaire du bloc souple ou encore la nature du bloc rigide). Ainsi, Chen et al.⁵² mettent en avant les grandes tendances que l'on rencontre pour les copolymères PEO-PI (voir Tableau 5). Ils montrent, avec un copolymère PEO-ODA-PMDA (voir Figure 18 et Figure 17), que la perméabilité au CO₂ augmente avec le taux de PEO de façon classique pour les polyimides. Ce phénomène est du logiquement à l'augmentation des coefficients de sorption et de diffusion globaux qui sont supérieurs pour la phase caoutchoutique PEO.



ODA

Figure 17 – Formule de la molécule ODA (oxydianiline)

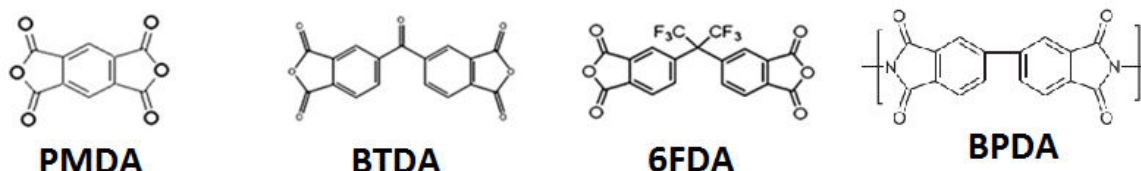


Figure 18 - Différents dianhydrides utilisés dans la littérature pour la synthèse de PIs⁵²⁻⁵⁴; avec
 PMDA : dianhydride pyromellitique, BTDA : dianhydride 3,3',4,4'-benzophénonetétracarboxylique,
 6FDA : l'hexafluoroisopropylidène-bis-(anhydride phtalique), BPDA : dianhydride 3,3',4,4'-
 Biphényltétracarboxylique

L'influence de $Mw_{(PEO)}$ est investiguée (voir Tableau 5) et résulte de 2 phénomènes : l'augmentation du taux de cristallinité et de la ségrégation de phases avec l'augmentation de la masse molaire des blocs souples PEO. L'amélioration de ségrégation de phases correspond à une diminution de l'interpénétration des blocs rigides PI dans les blocs souples PEO, d'où une augmentation de mobilité dans la phase mixte à l'interface qui conduit à une très légère amélioration de la perméabilité (de 131 à 136 Barrer pour une augmentation de $Mw_{(PEO)}$ de 1900 à 10 000 g/mol). Néanmoins, en doublant encore la masse molaire du bloc souple PEO (20 000g/mol ici), l'augmentation du taux de cristallinité du PEO devient trop importante et la diminution de la perméabilité engendrée par la tortuosité devient dominante ; d'où une diminution de P_{CO_2} (de 136,3 à 117,1 Barrer). Il existe donc un optimum de $Mw_{(PEO)}$ ⁵².

Enfin, l'investigation de blocs rigides PI de différentes structures met en avant une relation entre la fraction de volume libre FFV des blocs rigides et la perméabilité (voir Tableau 5). En effet, plus la FFV des blocs rigides est élevée, plus l'interpénétration sera forte (en raison d'une moins bonne ségrégation de phases) et donc, plus la perméabilité sera faible. Ce phénomène est illustré avec les différents blocs PI qui possèdent une FFV : 6FDA-ODA > BTDA-ODA (respectivement 0,165 > 0,124) et donc une P_{CO_2} 6FDA-ODA < BTDA-ODA (respectivement 49,4 < 80,5 Barrer). Aussi, on peut attribuer la perméabilité plus faible du bloc 6FDA-ODA au fait que le motif contient 6 atomes de Fluor, ce qui lui confère un caractère hydrophobe et diminue donc la capacité du matériau à interagir avec le CO₂.

Modifications	Bloc PI	%PEO	Mw _{PEO} (g/mol)	P _{CO₂} (Barrer)
Influence %PEO	PMDA-ODA	20%	1 900	3,1
		40%	1 900	27,4
Influence Mw_{PEO}	PMDA-ODA	60%	1 900	131
			10 000	136,3
			20 000	117,1
Nature du bloc PI	BTDA-ODA	60%	1 900	80,5
	6FDA-ODA		1 900	49,4

Tableau 5 - Propriétés de transport du CO₂ de différents copolymères multi-blocs PEO-PI en fonction du taux et de la masse molaire moyenne en poids du bloc souple PEO et de la nature du bloc rigide PI

52

En 2016, Krea et al.⁵⁴ (équipe de D. Roizard au LRGP à Nancy) rapportent la synthèse de différents copolymères multi-blocs PEI (poly(etherimides)) en utilisant différentes natures de dianhydrides (PMDA ou 6FDA), de polyéthers (Jeffamine 600 ou 2000) et une amine aromatique, l'ODA (voir Figure 18 et Figure 17). Ici, le but de ces travaux est de faire varier le taux de phase polyéther dans les copolymères et d'en observer l'impact sur les propriétés de séparation CO₂/N₂. Ainsi, avec un ratio JFAED2000/ODA/PMDA (0,6/0,4/1) soit 80% de phase polyéther, ils atteignent des performances très élevées ; à savoir P_{CO₂} = 622 Barrer et $\alpha_{CO_2/N_2} = 44$.

Par ailleurs, plusieurs études montrent que le traitement thermique est une méthode efficace pour améliorer les propriétés de transport des PEO-PI^{4,19,20}. Ainsi, Munoz et al. et Maya et al.^{19,20} prouvent que des traitements thermiques permettent d'améliorer P_{CO₂}. Cette augmentation est expliquée par la mobilité que le traitement apporte aux différents blocs lors de l'élaboration des membranes. En effet, cet apport d'énergie permet aux blocs rigides de migrer mais aussi aux blocs souples d'atteindre un état conformationnel de faible énergie et donc plus stable. Ces deux phénomènes entraînent une amélioration de la ségrégation de phases ainsi qu'une légère diminution de la densité de la phase souple ; d'où une augmentation de la perméabilité^{19,20}. Il est à noter que plus l'apport d'énergie est grand (température plus élevée), plus l'effet est ressenti. On observe que la sélectivité de CO₂/N₂ diminue légèrement, suivant le compromis classique lorsque la perméabilité est augmentée.

5.2.4. Autres copolymères à blocs

On peut trouver dans la littérature des travaux plus marginaux traitant d'autres familles de copolymères multi-blocs pour la séparation du CO₂. Ainsi, Park et al.²¹ investiguent la famille des polyuréthanes et poly(uréthane-urée) (PU et PUU, voir Tableau 6). Ils mettent en avant l'effet d'un bloc souple PDMS par rapport à un PEO. On voit que la perméabilité au CO₂ augmente grandement avec le pourcentage de PDMS ainsi qu'avec sa masse molaire moyenne, alors qu'on voit la sélectivité α_{CO_2/N_2} diminuer. Ces tendances sont dues à la nature des blocs caoutchoutiques PDMS. En effet, le PDMS possède une grande FFV (grâce à la longueur de la liaison Si-O plus élevée que celle de C-O et C-C, respectivement 165, 143 et 154 pm) ; d'où une perméabilité élevée et une sélectivité faible.

Enfin, Kim et Park²² testent des copolymères multi-blocs statistiques polysulfone-PEO (PSF-PEO). Les résultats (voir Tableau 6) montrent une diminution catastrophique de la perméabilité. Cette baisse est expliquée par le fait que la PSF possède elle aussi des fonctions éther, ce qui entraîne une forte interpénétration des blocs souples et rigides et donc une ségrégation de phases presque inexistante.

Membrane	P_{CO_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	Référence
PU-20%PEO ₁₀₀₀	35,7	22,3	
PUU-12%PDMS ₁₆₀₀	2103	7,2	
PUU-20%PDMS ₁₆₀₀	3300	7	21
PUU-20%PDMS ₉₀₀	984	7,6	
PUU-(20%PDMS ₉₀₀ -4%PEO ₁₀₀₀)	624	11,5	
PUU-(4%PDMS ₉₀₀ -20%PEO ₁₀₀₀)	57,6	27,4	
PSF ₃₇₀₀ -r-10%PEO ₁₀₀₀	2	30	22
PSF ₃₇₀₀ -r-30%PEO ₁₀₀₀	3	25	

Tableau 6 – Propriétés de séparation du CO₂ de copolymères à blocs rigides PU et polysulfone^{21,22}

En 2015, Park et al.⁵⁵ synthétisent par polymérisation radicalaire non contrôlée, des copolymères amphiphiles à architecture type « en peigne » PEGBEM-POEM (*[poly(ethylene glycol) behenyl ether methacrylate]-[poly(oxyethylene methacrylate)]*) et testent leur capacité de séparation CO₂/N₂. Ils démontrent que la morphologie (microséparation de phases et cristallinité) est contrôlée par la composition des copolymères. Ils arrivent à atteindre une valeur de sélectivité élevée ($\alpha_{CO_2/N_2} = 84,7$) avec une perméabilité moyenne (environ 120 Barrer); similaire à celle du Pebax1657®.

5.3.Mélanges de polymères

Les mélanges de polymères ont le même objectif que la stratégie des copolymères, c'est-à-dire, la diminution du taux de cristallinité, l'augmentation du taux de phase éther, l'augmentation de la FFV et des propriétés mécaniques. Là aussi, il est difficile de passer à côté du PEO et de ses fonctions éther lui conférant des propriétés inégalables pour interagir avec le CO₂. Le polymère ajouté aura seulement pour but de diminuer le taux de cristallinité du PEO et d'augmenter la fraction de volume libre FFV. Les mélanges de polymères étant relativement simples à mettre en œuvre, cette voie d'amélioration est attractive ; notamment si les problèmes d'incompatibilité entre additif et matériau sont évités.

La grande majorité du temps, le polymère ajouté est un PEG (polyéthylène glycol), qui est un PEO de faible masse molaire (200 à 2000 g/mol environ). Cet additif est bien évidemment choisi pour sa nature polaire (fonction éther interagissant avec le CO₂) et amorphe lui prodiguant respectivement, des coefficients de solubilité S et de diffusion D élevés, et une bonne compatibilité avec les matériaux membranaires choisis.

De façon logique, la grande majorité des études sur les mélanges polymères allie la stratégie des copolymères à blocs aux mélanges de polymères. Notamment, les copolymères PEO-PA (Pebax), PEO-PBT et PEO-PI sont étudiés.

Reijerkerk et al. ²⁴ (voir Tableau 7) investiguent l'effet de l'ajout de PEG de 200 g/mol dans un copolymère Pebax 1657[®] et observent que la perméabilité au CO₂ augmente avec le taux de PEG alors que la sélectivité diminue légèrement. L'augmentation de P_{CO_2} est expliquée par le fait que l'ajout de PEG diminue le taux global de cristallisation de la phase souple. En effet, le PEG ajouté, à cause de sa faible masse molaire, est amorphe. De plus, l'ajout de fonctions éther contenues dans l'additif PEG augmente sensiblement le coefficient de solubilité S. Enfin, la légère baisse de sélectivité est attribuée à la mobilité apportée par l'additif PEG aux chaînes polymères. L'augmentation de la mobilité permet aux chaînes de s'accommoder plus facilement au passage des molécules de gaz ; phénomène participant à l'augmentation du flux et à une diminution du caractère sélectif.

Ces mêmes phénomènes ont été observés sur un copolymère PEO-PBT par Car et al. ⁴², voir Tableau 7.

Il est important de remarquer que l'ajout d'un additif de trop haute masse molaire peut créer l'effet inverse. En effet, Feng et al. ²³ observent une diminution de P_{CO_2} de 164,5 à 30,8 Barrer lorsqu'ils ajoutent 30% de PEG₁₅₀₀ à un copolymère PEO-PA. Cette forte diminution est attribuée à la cristallisation de l'additif PEG.

Base polymère	%PEG	Mw _{PEG} (g/mol)	P_{CO_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	Référence
PEO-PA	0	200	98	53,2	16,1	24
	10	200	127	52,6	16,4	
	30	200	153	48,2	15,9	
	50	200	172	50,5	15,7	
PEO-PBT	0	2000	115	45,6	17	42
	30	2000	134	48,7	15,1	

Tableau 7 - Influence de l'ajout de PEG dans des copolymères multi-bocs à base de PEO sur les propriétés de séparation du CO₂ ^{24,42}

Reijerkerk et al. ^{16,24} décrivent aussi l'effet d'un additif copolymère PEG-PDMS (80-20%) sur les propriétés de copolymères PEO-PA et (PEO-r-PPO)-T6T6T (voir Tableau 8). Ils observent, par rapport à l'additif PEG, que les effets d'augmentation de la perméabilité et de diminution de la sélectivité sont exacerbés (P_{CO_2} multiplié plus de 5 fois pour 50% d'additif PEG-PDMS contre moins de 2 fois pour l'additif PEG). Cette tendance s'explique par le fait que les blocs PDMS sont extrêmement perméables ($P_{CO_2} = 3500$ Barrer) et très peu sélectifs ($\alpha_{CO_2/N_2} = 11,1$).

Base polymère	%additif PEG-PDMS	P_{CO_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	Référence
PEO-PA	0	98	53,2	16,1	24
	10	179	48	14,5	
	30	326	40,1	12	
	50	532	36,1	10,8	
(PEO-r-PPO)-T6T6T	0	447	42,5	13	16
	10	583	39,9	12,1	
	50	896	36	10,9	

Tableau 8 - Influence de l'ajout d'additif copolymère PEG-PDMS (80-20%) sur les propriétés de séparation du CO₂ de copolymères à blocs à base de PEO ^{16,24}

Par ailleurs, Deng et Hägg⁵⁶ rapportent le dopage d'une membrane PVA (poly(vinyl alcohol)) en réalisant des mélanges PVA/PVam (polyvinylamine). En évoluant de 20 à 80%wt de PVam, P_{CO_2} est multiplié par deux et α_{CO_2}/CH_4 augmente de 40% environ. En 2016, Abdul Mannan et al.⁵⁷ décrivent l'effet de la PES (poly(éther sulfone)) sur la PSF (polysulfone). Ainsi, ils parviennent à augmenter α_{CO_2}/CH_4 de 65% ; augmentation qui est accompagnée d'une classique chute de P_{CO_2} de 45%. Nasir et al.⁵⁸ réalise des membranes PES en les dopant avec de la MDEA (méthyl diéthanolamine). Ils observent, qu'avec 10% de MDEA dans les matériaux, ils arrivent à multiplier par 8 α_{CO_2}/CH_4 et par 10 P_{CO_2} .

5.4. Matériaux membranaires réticulés

La réticulation est utilisée pour gérer la mobilité des chaînes et la fraction de volume libre et donc, par extension, les paramètres de la diffusion et de la perméabilité. La très grande majorité des travaux reposent sur la photopolymérisation de monomères méthacrylates (par UV ou plasma) mettant en jeu des photoamorceurs acétophénones.

C'est ainsi que Hirayama et al.⁵⁹ testent différents types de monomères méthacrylates et diméthacrylates (voir Figure 19). Les monomères diméthacrylates possédant une fonctionnalité de 4, ils sont responsables de la réticulation. Le monomère monométhacrylate A a pour but d'amener des chaînes pendantes avec fonctions éther au sein du réseau.

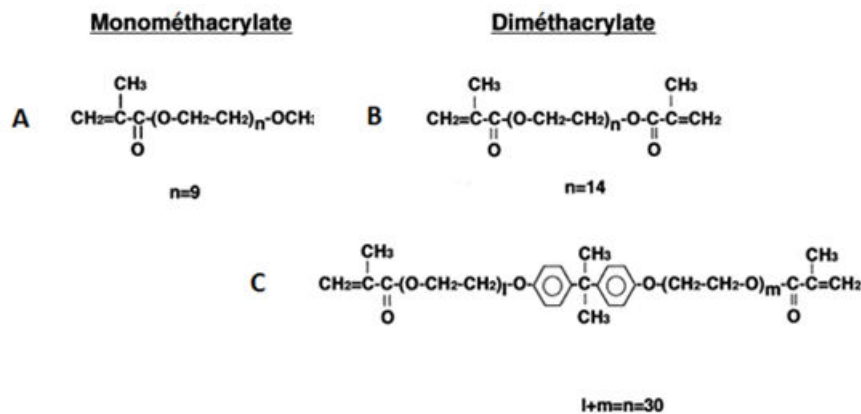


Figure 19 - Types de méthacrylates utilisés par Hirayama et al. pour former des membranes réticulées⁵⁹ ; avec A : PEGnMA poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate, B : PEGnDMA poly(éthylène glycol) diméthacrylate et C : PEGnDMAa 2,2-bis(4méthacryloxy polyéthoxy phényl)propane

Comme montré dans le Tableau 9, Hirayama et al. étudient l'influence du taux d'agent monofonctionnel. Plus le taux d'agent monofonctionnel augmente, plus le taux de réticulation diminue. On observe donc qu'en augmentant le taux d'agent monofonctionnel (A) de 0 à 50%, la perméabilité augmente d'environ 2 à 3 fois alors que la sélectivité ne varie pas significativement. Ce

phénomène est dû à la fraction de volume libre et la mobilité qui augmente grâce aux chaînes pendantes incorporées.

Aussi, en comparant l'agent de réticulation B et C (possédant respectivement 14 et 30 unités éthers par motif), on observe que la perméabilité au CO₂ augmente avec la concentration en fonctions éther. Enfin, la légère différence de sélectivité observée pour les agents de réticulation B et C peut s'expliquer par le fait que C est plus rigide que B mais aussi par la plus forte proportion d'unités OE.

Agent de réticulation	Agent monofonctionnel	%agent monofonctionnel	P_{CO_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}
B	A	0	45	68
		10	62	69
		30	96	66
		50	144	64
C		0	93	63
		10	105	64
		30	141	67
		50	179	62

Tableau 9 - Différents types de membranes réticulées à base de monomères méthacrylates et diméthacrylates investiguées par Hirayama et al.⁵⁹

Richards et al.⁶⁰ observent les mêmes tendances que Hirayama et al. en comparant deux agents de réticulation et deux agents monofonctionnels de type acrylate possédant différents nombres de motifs éther (voir Figure 20).

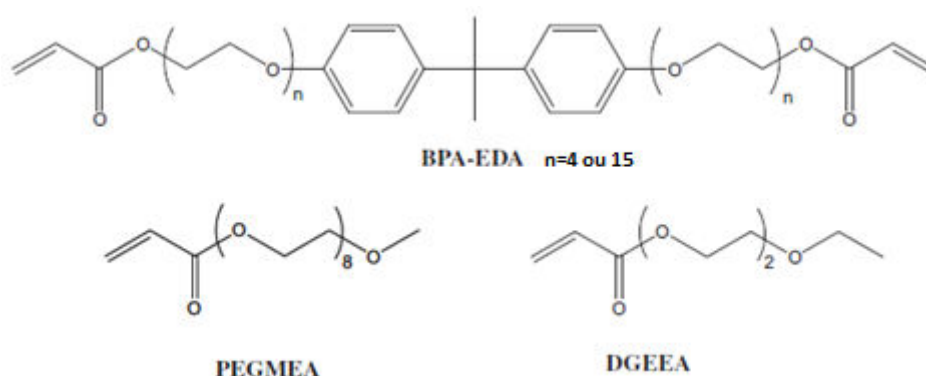


Figure 20 - Types d'acrylates et diacrylates utilisés par Richards et al. pour former des membranes réticulées⁶⁰ ; avec BPA-EDA : bisphénol A éthoxylate diacrylate, PEGMEA : poly(éthylène glycol) méthyl éther acrylate et DGEEA : diéthylène glycol éthyl éther acrylate

Ainsi, on observe, dans le Tableau 10, qu'en augmentant le nombre de motifs éther de l'agent de réticulation (comparaison de BPA-EDA n=4 et n=15) ou celui de l'agent monofonctionnel (comparaison de PEGMEA à DGEEA), la perméabilité au CO₂ augmente. En augmentant le nombre de fonctions éther dans les monomères, on augmente la FFV dans le réseau final et donc le coefficient de diffusion D. Dans le cas de l'agent de réticulation, l'augmentation de FFV se fait par la diminution de la densité de réticulation alors que dans le cas du monoacrylate, elle se fait juste car la chaîne pendante est plus longue. De plus, l'augmentation du nombre de fonctions éther favorise l'absorption du CO₂ et s'accompagne donc d'un meilleur coefficient de solubilité S. Par ailleurs, Zhao et al.⁶¹ préparent des PEO réticulés par photopolymérisation à structure « star-like ». Ils utilisent pour cela l'agent de réticulation PETA (pentaerythritol triacrylate) et le monomère acylique PEGMEA (poly(éthylène glycol) methyl ether acrylate). Les performances de séparation gazeuse des matériaux membranaires qu'ils préparent dépassent légèrement la droite limite de Robeson 2008.

Agent de réticulation	Agent monofonctionnel	P_{CO_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}
BPA-EDA n=4	PEGMEA	132	44	16
BPA-EDA n=15	PEGMEA	300	51	16
BPA-EDA n=15	DGEEA	270	46	14

Tableau 10 - Différents types de membranes réticulées investiguées par Richards et al.⁶⁰

En 2015, Eguchi et al.⁶² réalisent des polyimides [2,4,6-triméthyl-1,3-diaminobenzène]:[acide 3,5-diaminobenzoïque]-6FDA (DAM:DABA-6FDA) réticulés par trans-estérification avec le glycérol (voir Figure 21). Ils montrent que la réticulation diminue PCO₂ (de 150,5 à 94,6 Barrer à 41% de réticulation) tout en maintenant la sélectivité CO₂/CH₄ entre 35 et 40. L'avantage mis en avant ici réside dans le fait que la réticulation empêche la plastification des polyimides jusqu'à haute pression (450 psia).

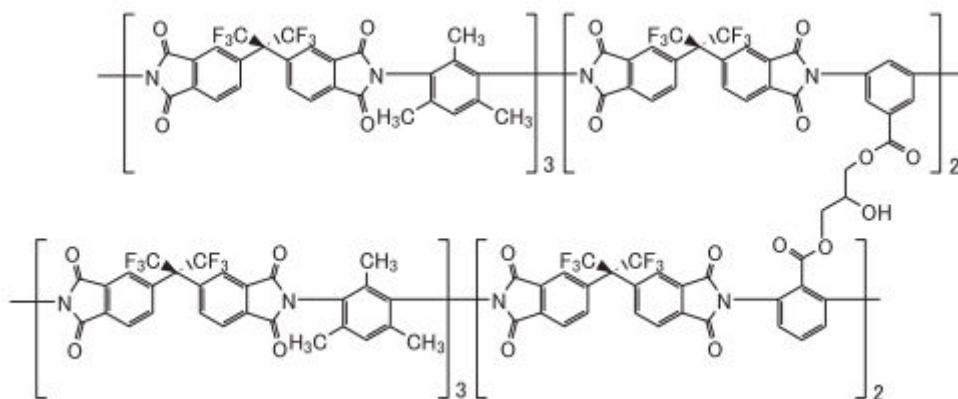


Figure 21 – Structure chimique des polyimides réticulés obtenus par Eguchi et al.⁶²

Finalement, la Figure 22 rapporte les performances de séparation gazeuse CO₂/N₂ et CO₂/CH₄ des différents copolymères à blocs, mélanges et matériaux réticulés à base de PEO. Ainsi, on observe que ce type de membranes est particulièrement bien adapté à la séparation CO₂/N₂.

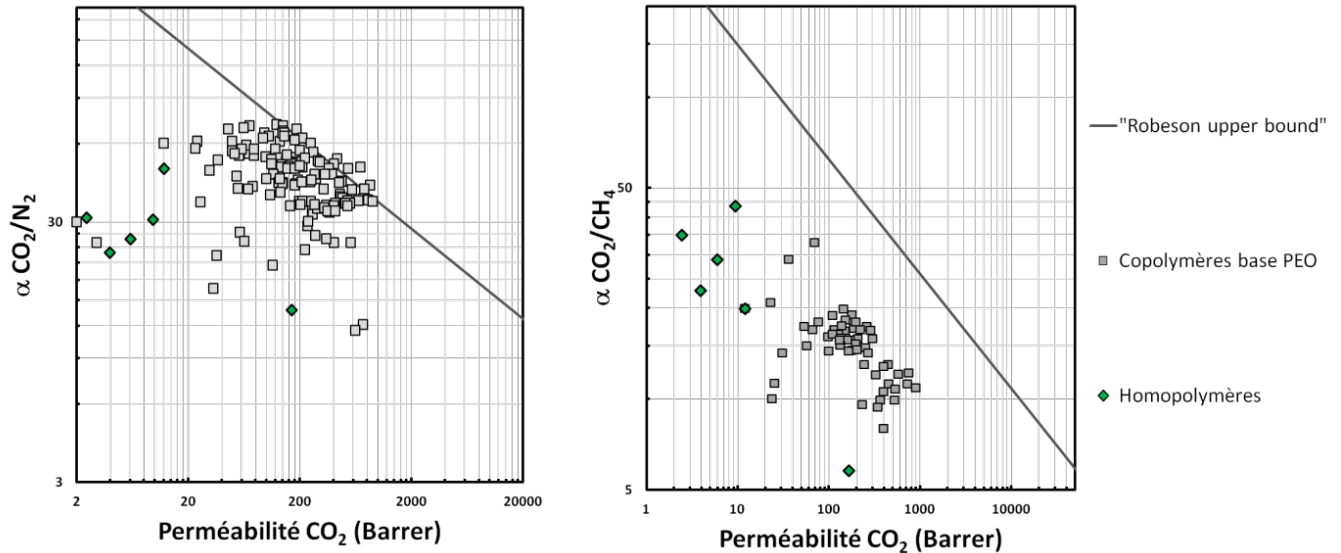


Figure 22 - Performances de séparation du CO₂ de différents copolymères à blocs à base de PEO et homopolymères par rapport à la droite limite de Robeson de 2008.

5.5. Membranes hybrides (« Mixed Matrix Membranes » MMMs)

Les MMMs sont composées de particules inorganiques dispersées de façon homogène dans une matrice organique^{44,63}. Là aussi, la présence de ces charges permet d'empêcher la cristallisation de la phase organique et d'augmenter les performances mécaniques et séparatives de la membrane. La plupart des charges sont poreuses et sont utilisées comme tamis moléculaire (zéolites, particules nanométriques ou encore tamis moléculaire carboné). Ces tamis moléculaires ont une perméabilité et une sélectivité très nettement supérieures à celles des membranes organiques et possèdent une distribution de taille de pores très étroite. Il reste très difficile d'utiliser des membranes complètement inorganiques car elles sont très fragiles et difficiles à mettre en forme bien que certaines de ces membranes aient récemment vu le jour. Ainsi, Li et al.¹ rapportent différents travaux d'élaboration de membranes MOFs (« Metal Organic Frameworks ») et ZIFs (« Zeolitic Imidazolate Frameworks ») pour la capture du CO₂. La croissance de ces solides polycristallins se fait alors sur des supports inorganiques tels que des structures de cuivre oxydé ou encore de l'alumine poreuse (voir Figure 23).

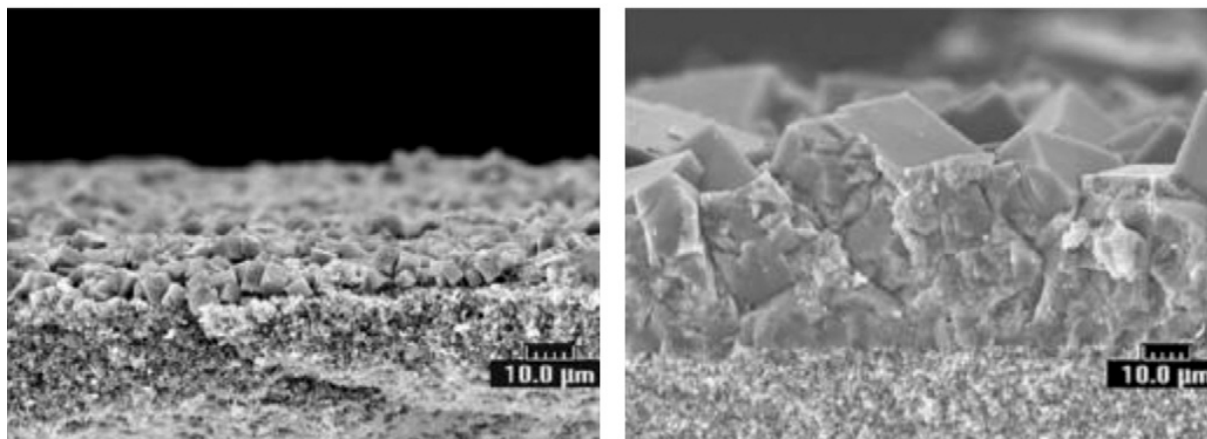


Figure 23 - Image SEM (microscopie électronique à balayage) d'un support d'alumine poreuse ensemencé par le MOF IRMOF-1 (à gauche) et le même support après croissance des cristaux (à droite) ¹

Ces tamis agissent à l'échelle moléculaire. C'est cette échelle de porosité (de taille proche de celui des diamètres cinétiques du dioxyde de carbone, de l'azote et du méthane) qui rend les MMMs aussi attractives pour la séparation gazeuse. On peut distinguer plusieurs familles de tamis moléculaires comme, les zéolites et les tamis moléculaires carbonés CMS (« Carbon Molecular Sieves ») qui sont les plus populaires, mais aussi d'autres matériaux très étudiés comme les MOFs, les ZIFs, les silices poreuses et non-poreuses et enfin les oxydes métalliques. La sélection des charges se fait toujours en fonction de la taille de la porosité de celles-ci (en comparant aux diamètres cinétiques des gaz à séparer), mais aussi en fonction de leur polarité, qui détermine également leur capacité d'interagir avec les gaz. On choisira par exemple un matériau polaire pour interagir avec le CO₂.

5.5.1. Charges zéolitiques

Les zéolites sont des cristaux microporeux formés d'alumino-silicate. Ils sont composés de tétraèdres AlO₄ et SiO₄ et sont plus ou moins polaires en fonction du rapport Si/Al. Plus le rapport Si/Al sera élevé, plus la zéolite sera hydrophobe. Chaque AlO₄ tétraédrique présent dans la structure apporte une forte charge négative qui doit être compensée par un ou plusieurs cations, tels Ca²⁺, Mg²⁺ ou K⁺. Ces matériaux, en comparaison aux matériaux polymères, possèdent une forte diffusivité et sélectivité. Néanmoins, ils sont chers et sont difficiles à mettre en œuvre dans les MMMs en évitant les défauts interfaciaux. Notamment, Chung et al.⁴⁴ rapportent deux types de défauts interfaciaux fréquents dans ce genre de MMM :

- **les vides interfaciaux** (dus à une mauvaise interaction entre charge et matrice et excluant les charges du transport gazeux ce qui augmente la perméabilité et diminue la sélectivité)
- **la rigidification des chaînes polymères** à l'interface charges/matrice causée par l'adsorption des chaînes à la surface des charges. Ce dernier phénomène entraîne des effets inverses aux vides interfaciaux, à savoir une diminution de perméabilité (due à la perte de mobilité) et une

augmentation de la sélectivité⁴⁴.

Pour palier ces deux problèmes, il est possible d'utiliser des agents de couplage permettant, dans le cas des vides interfaciaux, d'augmenter l'interaction entre charges et matrice et, dans le cas de la rigidification, de tenir éloignées les chaînes des charges pour qu'elles ne s'adsorbent pas.

Le Tableau 11 présente les résultats de différents travaux sur des MMMs zéolitiques mettant en avant les tendances observées. Ainsi, Adams et al. montrent que l'introduction de zéolites 4A dans une matrice PVAc augmente P_{CO_2} et les sélectivités α_{CO_2/N_2} et α_{CO_2/CH_4} , dues à leur forte diffusivité et à leur sélectivité, c'est-à-dire leur rôle de tamis moléculaire⁶⁴. La même tendance pour la perméabilité est observée dans plusieurs travaux, à savoir une augmentation en fonction du pourcentage de zéolites incorporées^{48,49,64,65}. Une exception est notée par Karkhanechi et al.⁶⁶ qui interprètent la petite baisse de perméabilité qu'ils obtiennent comme étant signe d'une interface charges/matrice sans défauts.

Nature de la membrane	Rapport Si/Al des charges	Porosité des charges	P_{CO_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	Réf.
PVAc			2,15		33,5	64
PVAc + 50%vol zéolite 4A	2	4Å	4,33		49,4	
PSF			1,7		4,48	
PSF + 10%wt zéolite ZSM-5			2		4,14	
PSF + 20%wt zéolite ZSM-5	23	5,5Å	2,2		2,34	48
PI			1,25		5,04	
PI + 10%wt zéolite ZSM-5			1,59		4,4	
PI + 20%wt zéolite ZSM-5	23	5,5Å	2,2		2,34	
PI			5,7	15,7	6,6	66
PI + 20%wt zéolite 13X	3	7,1Å	5,3	18,5	6,2	
PDMS			3500	11,1		
PDMS + 30%wt zéolite ZSM-5			4584	11,3		49
PDMS + 66%wt zéolite ZSM-5	23	5,5Å	11 648	11,1		

Tableau 11 - Effet de l'incorporation de charges zéolitiques dans des matrices polymères sur les propriétés de séparation du CO₂ ; avec PVAc : Poly(acétate de vinyle), PSF : Polysulfone, PI :

Polyimide, PDMS : Polydiméthylsiloxane^{48,49,64,66}.

Les tendances observées pour les sélectivités se font en fonction de la polarité des charges. En effet, la zéolite 4A, qui est plutôt hydrophile (rapport Si/Al faible) entraîne une amélioration de la sélectivité car elle interagit avec le CO₂ via des interactions quadrupolaires⁶⁴. Pour les zéolites plus hydrophobes comme la ZSM-5 (rapport Si/Al plus grand), les interactions avec les CO₂ seront donc plus faibles, d'où la baisse de la sélectivité⁴⁸. L'utilisation des zéolites pour les MMMs est largement rapportée et différents types de zéolites ont été utilisées (13X⁶⁷, 4A⁶⁸, Y⁶⁹, et modifiées⁷⁰) dans une variété de matrices (Pebax^{67,68}, acétate de cellulose^{69,70}, PTMSP⁷¹) ; démontrant les mêmes tendances qu'exposées ci-dessus.

On peut relever, plus récemment, le développement de membranes multicouches utilisant les zéolites (voir Tableau 12). On note que cette stratégie permet d'obtenir de très bonnes propriétés de séparation gazeuse, notamment en termes de sélectivité qui atteint la valeur exceptionnelle de 200 pour la séparation CO₂/N₂⁷². L'utilisation de PDMS en couche supérieure est décrite pour permettre de réduire les éventuels défauts de surface liés aux porosités^{73,74}.

Couche 1	Couche 2	Couche 3	Perméance _{CO₂} (GPU)	α_{CO_2/N_2}	Réf.
Pebax + PEG200	Zéolites Y	PES, PVDF ou PSF	745	25	⁷⁵
PVam + sels d'acide aminé	Zéolites Y	PES	1100	200	⁷²
Pebax + « coating » PDMS	Zéolites Y	PES	940	30	⁷³
PDMS	Zéolites Y	PES	920	49	⁷⁴

Tableau 12 – Composition de membranes MMMs multicouches à base de zéolites Y et performances de séparation gazeuse.

5.5.2. Tamis moléculaires carbonés

Les tamis moléculaires carbonés CMS (« carbon molecular sieves ») sont très efficaces pour la séparation gazeuse dans les applications d'adsorption (notamment grâce à leurs interactions avec le CO₂). Ils possèdent une distribution de tailles de pores relativement étroite (entre 3 et 6 Å).

Ismail et al. étudient l'influence de nanotubes de carbone (CNT) dans différentes matrices polymères (voir Tableau 13⁷⁶). La tendance observée est l'augmentation de P_{CO_2} et la diminution de la sélectivité en fonction du taux de CNT. Ces phénomènes sont expliqués par l'agrégation des CNT. En effet, au dessus de 1%wt, les CNT se regroupent en laissant des vides interfaciaux aux interfaces, responsables de l'augmentation de P_{CO_2} et de la diminution de la sélectivité (vides diffusionnels non sélectifs).

Nature de la matrice	Nature des charges	P_{CO_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	Référence
PDMS		166	13,8	5,8	
PDMS	10% <i>m</i> CNT bruts	191	10,7	5,2	
PSF		3,9	22,9	22,9	76
PSF	10% <i>m</i> CNT fonctionnalisés	5,2	22,6	18,5	
PI		8,9		19,1	
PI	1% <i>m</i> CNT fonctionnalisés	14,3		10	
PSF		84,9 GPU	43,5	40,3	77
PSF	10% <i>m</i> de xerogels carbonisés	93,5 GPU	28,5	25,2	
PES		30 GPU		5,4	78
PES + 15% <i>wt</i> DEA	30% <i>m</i> CMS	120 GPU		50	

Tableau 13 - Effet de l'incorporation de charges carbonées dans des matrices polymères sur les propriétés de séparation du CO₂ ; avec CNT : nanotubes de carbone, la fonctionnalisation est faite avec un agent de couplage (3-aminopropyltriéthoxysilane)^{76,77}

Magueijo et al.⁷⁷ préparent leurs propres CMS en pyrolysant des xerogels et obtiennent des xerogels carbonisés mésoporeux (pores de 20-500Å). Les mêmes tendances sont observées que dans le cas d'Ismail et al.⁷⁶, à savoir l'augmentation de P_{CO_2} et la diminution des sélectivités en fonction du taux d'ajout de xerogels carbonisés. Ces tendances sont expliquées par les mêmes phénomènes qu'Ismail et al. avec en plus une augmentation de la perméabilité due à un régime de diffusion de Knudsen. Nasir et al.⁷⁸ combinent les effets de la DEA (diéthanolamine) et des CMS et multiplient par 4 la perméabilité au CO₂ tout en multipliant presque par 10 la sélectivité CO₂/CH₄.

5.5.3. MOFs (« Metal Organic Frameworks »)

Les MOFs (« Metal Organic Frameworks ») sont des structures poreuses composées de métaux avec des ligands organiques qui forment des réseaux cristallins. Les MOFs permettent, puisque on les obtient par chimie de coordination, d'adapter la porosité et la fonctionnalité plus facilement qu'avec des charges inorganiques poreuses (type zéolites). Il existe différents types de MOFs classés comme rigide (comme les ZIFs « Zeolitic Imidazolate Frameworks ») ou dynamique (dont la porosité va dépendre de la pression en CO₂ ou encore de la température)^{63,79-81}.

Les **ZIFs** sont des MOFs composés d'ions de métaux de transition avec des ligands imidazoles. Les angles formés entre Métal-Imidazole-Métal sont similaires à ceux observés entre Si-O-Si dans les zéolites (145°). Il est donc admis que les ZIFs ont une topologie similaire à celle des zéolites.

A l'inverse, les MOFs dynamiques ont une structure souple et flexible. Ils sont stimulables, c'est-à-dire que l'on observe des transitions de structure en fonction de la pression partielle des gaz ou encore de la température. Ainsi, Li et al.¹ rapportent le comportement du MOFs MIL-13 qui subit une transition de structure en fonction de la pression partielle en CO₂. On note en effet sur la Figure 24 qu'on a une transition dans l'isotherme de sorption autour de 5 Bar. Cette transition est due à « l'ouverture » de la structure par la présence d'une certaine pression en CO₂; ce phénomène est appelé « effet de respiration ». Le diamètre cinétique du CO₂ (3,3Å) est plus faible que celui de CH₄ (3,76Å), c'est pourquoi la dilatation de la structure ne s'observe que sur le CO₂.

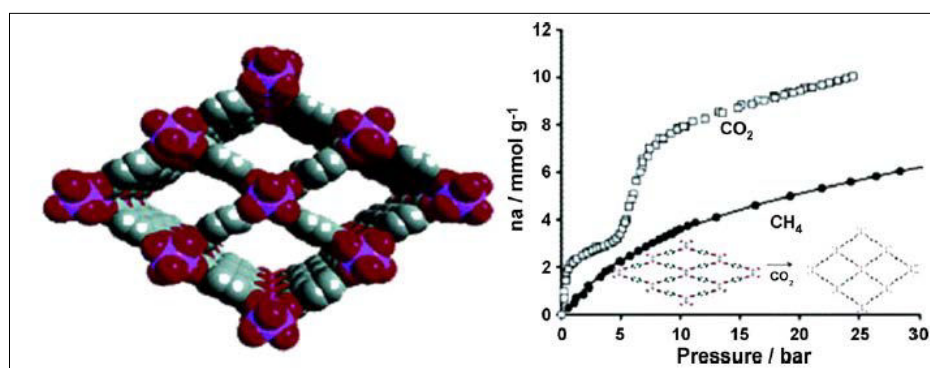


Figure 24 - Structure du MIL-53 (Cr) à gauche et isothermes de sorption de CO₂ et CH₄ à 304K à droite¹

Le choix d'un MOFs va se faire en fonction de la taille des pores (de préférence entre celles des deux gaz à séparer) mais aussi en fonction de l'affinité de celui-ci avec le CO₂. Le nombre de MOFs disponibles, ainsi que les modifications chimiques que l'on peut leur apporter, offre de nombreuses possibilités d'améliorer des systèmes MMMs. C'est ainsi que Basu et al.⁸² testent différents MOFs dans une matrice Matrimid (voir Tableau 14). On observe que l'introduction des MOFs augmente la perméabilité et les sélectivités de manière simultanée et permet donc de dépasser le compromis classique flux/sélectivité. L'augmentation de perméabilité est expliquée par l'augmentation de la FFV et l'augmentation des sélectivités par l'effet « tamis » due à la porosité et grâce aux interactions charges/CO₂. En effet, les MOFs [Cu₃(BTC)₂] et MIL-53 ont de meilleures interactions avec le CO₂ que le ZIF-8, c'est pourquoi les sélectivités sont plus élevées. Par ailleurs, les sélectivités du [Cu₃(BTC)₂] sont supérieures à celles du MIL-53 car sa porosité est mieux dimensionnée pour discriminer le CO₂ du N₂ et du CH₄ : $d_{\text{cinétique}} \text{CO}_2 (3,3\text{\AA}) < \text{porosité } [\text{Cu}_3(\text{BTC})_2] (3,5\text{\AA}) < d_{\text{cinétique}} \text{N}_2 (3,64\text{\AA}) < d_{\text{cinétique}} \text{CH}_4 (3,76\text{\AA}) < \text{porosité MIL-53} (8,5\text{\AA})$.

Nik et al.⁸³, testent d'autres MOFs (UiO-66 et MOF-199) et étudient notamment l'influence de leur fonctionnalisation avec une amine dans le but d'augmenter les interactions avec le CO₂. On voit que l'introduction des MOFs non modifiés entraîne les mêmes tendances que pour Basu et al.⁸². En revanche, on observe que la modification avec l'amine a tendance à diminuer la perméabilité et à augmenter la sélectivité. Ce phénomène est expliqué par Nik et al.⁸³ comme étant du à la

rigidification des chaînes à l'interface charges/matrices qui crée des zones de plus faible mobilité mais de meilleure sélectivité.

Matrice	Charges	Taille pores	Perméance	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	Référence
			10 GPU	18,2	17,8	
PI (Matrimid)	30% [Cu ₃ (BTC) ₂]	3,5Å	18 GPU	23	23,1	82
	30% MIL-53	8,5Å	20 GPU	21,8	21,7	
	30% ZIF-8	3,4Å	23 GPU	19,1	19,1	
Matrice	Charges	Taille pores	P_{CO_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	Référence
			14,4		44,1	
PI (6FDA-ODA)	25% UiO-66	6Å	50,4		46,1	83
	25% NH ₂ -UiO-66		13,7		51,6	
	25% MOF-199	9Å	21,8		51,2	
	25% NH ₂ -MOF-199		26,6		59,6	

Tableau 14 - Propriétés de séparation du CO₂ de membranes hybrides MMMs avec différents types de MOFs^{82,83}

L'influence du taux de charge a bien évidemment été beaucoup étudiée^{47,82,84,85}. Ordoñez et al.⁴⁷ mettent très bien en avant la tendance créée par l'addition de MOFs dans les MMMs (voir Tableau 15). On distingue trois domaines distincts selon le taux de charges :

- De 0 à 40% de ZIF-8 : P_{CO_2} et les sélectivités augmentent en augmentant le taux de charges. Ceci est expliqué par l'augmentation de la FFV due à l'introduction des charges.
- De 40 à 50% : P_{CO_2} diminue et les sélectivités augmentent. Ceci est expliqué par l'effet « tamis » qui devient dominant, contrebalancé par la tortuosité et la rigidification interfaciale des chaînes.
- De 50 à 60% : P_{CO_2} augmente et les sélectivités diminuent. Ce phénomène est expliqué par l'agrégation des charges qui va créer des vides interfaciaux.

Il existe donc un taux de charge idéal pour chaque système, permettant de trouver un compromis entre tous ces phénomènes (augmentation de FFV, effet « tamis », tortuosité, rigidification interfaciale, agrégation et formation de vides).

Li et al.⁸⁵ observent les mêmes tendances après incorporation de ZIF-7 dans un Pebax® à base PEO (voir Tableau 15). Néanmoins, ils n'augmentent pas suffisamment le taux de charge pour observer l'étape d'agrégation. Des tendances similaires ont également été décrites dans la littérature⁸⁶⁻⁸⁹ ; notamment pour Shen et al.⁹⁰ qui multiplie la perméabilité au CO₂ d'une matrice Pebax par 2,6 et diminue α_{CO_2/N_2} de 50 à 60% en chargeant à 20%wt de MOFs UiO-66 et UiO-66-NH₂.

Matrice	Charges	Taille pores	P_{CO_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	Référence
			9,52	30,7	43,6	
Matrimid	40% ZIF-8		24,55	23,4	27,6	47
	50% ZIF-8	3,4Å	4,72	26,22	124,9	
	60% ZIF-8		8	18,18	80,8	
Pebax base PEO			72	34	14	85
	8% ZIF-7		145	68	23	
	22% ZIF-7	3Å	111	97	30	
	34% ZIF-7		41	105	34	

Tableau 15 - Influence du taux de MOFs sur les propriétés de transport gazeux^{47,85}

5.5.4. Les POSS (« Polyhedral Oligomeric Silsequioxanes »)

Les POSS (« Polyhedral Oligomeric Silsequioxane ») sont des structures « cage » inorganiques à base de silice sur lesquelles peuvent être greffés des compatibilisants (voir Figure 25).

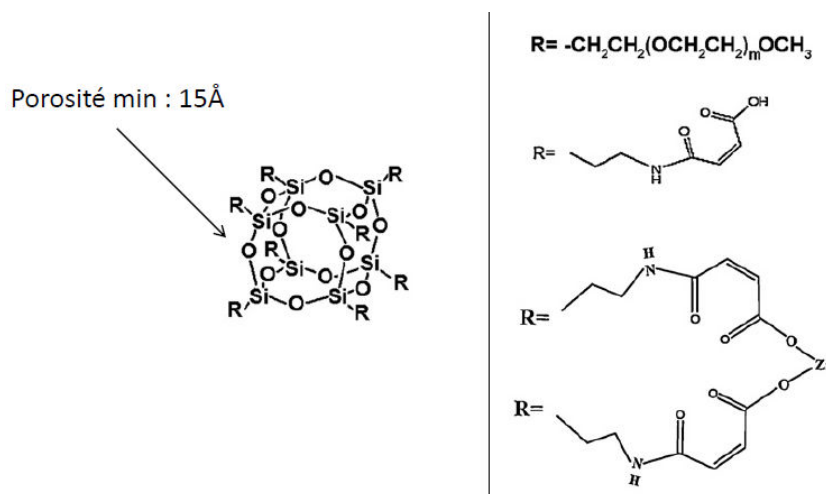


Figure 25 – Structure générale des POSS (à gauche) et différents types de fonctionnalisations de surface (à droite)⁹¹⁻⁹³

Avec ce type de charges, la taille de pores minimale que l'on peut obtenir est de 15Å. Il est montré, notamment par Rahman et al., que l'introduction de POSS dans une matrice polymère augmente la FFV et donc la perméabilité⁹². Néanmoins, ils montrent qu'à partir d'un certain taux la perméabilité diminue ; tendance classique observée lors de l'incorporation de charges dans une matrice organique. La fonctionnalisation des POSS par du PEG permet de multiplier la perméabilité par deux et de maintenir la sélectivité CO₂/N₂ à 50 ± 3.

5.5.5. Les charges à base de silice

Il en existe deux types, les poreuses et les non-poreuses. L'effet des non-poreuses est seulement d'augmenter la FFV en troublant l'organisation des chaînes polymères ou en induisant des défauts interfaciaux, ce qui a pour effet d'augmenter la perméabilité et de diminuer la sélectivité. Merkel et al.⁹⁴ observent ce phénomène en voyant plus que doubler la perméabilité d'une membrane PMP (poly(4-méthyl-2-pentyne)) après y avoir ajouté 40% en masse de nanoparticules de silice pyrogénées non poreuses. Park et al.⁹⁵ investiguent l'effet de l'incorporation de DMS (« 3D disordered mesoporous silica ») dans une matrice PI et une matrice PSF. Dans les deux cas, une évolution classique (augmentation de PCO₂ et diminution de sélectivité) est observée.

Les silices poreuses ont l'avantage d'exister avec différentes tailles de pores, formes et tailles de particules. Néanmoins, elles sont mésoporeuses, c'est-à-dire que la taille de leurs pores est comprise entre 20 et 500Å. Le principal problème que peuvent entraîner des pores de cette gamme de taille est l'obstruction des pores par la matrice⁶⁵.

La Figure 26 rapporte les performances de séparation gazeuse CO₂/N₂ et CO₂/CH₄ des MMMs comparées aux autres types de membranes déjà décrites dans cette étude bibliographique. Ainsi, on observe que ce type de membranes est plus adapté à la séparation CO₂/CH₄ que les membranes à base de PEO.

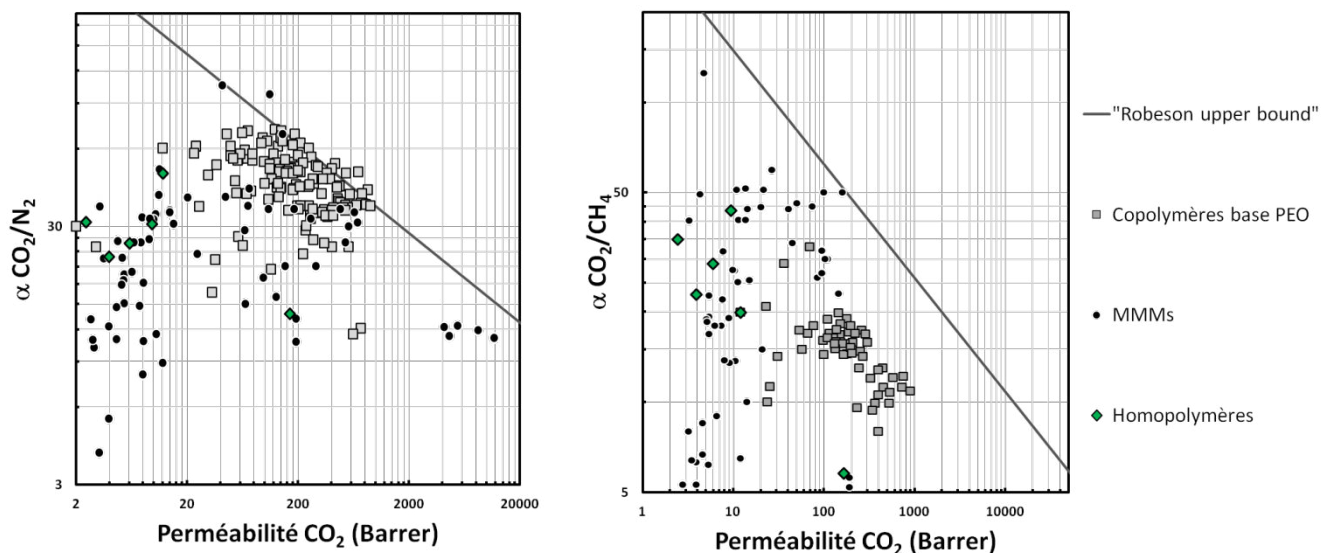


Figure 26 - Performances de séparation du CO₂ de différentes membranes hybrides MMMs, copolymères à blocs à base de PEO et homopolymères par rapport à la droite limite de Robeson de 2008.

5.6. Dernière génération de matériaux membranaires pour la séparation du CO₂

5.6.1. Membranes contenant des liquides ioniques

Les liquides ioniques, qui sont des sels fondus appelés RTILs (« Room Temperature Ionic Liquids »), ont émergé à la fin de années 90 grâce à leurs très bonnes propriétés thermophysiques (pression de vapeur saturante presque nulle, stabilité thermique, viscosité et miscibilité adaptables) et de solubilité. En effet, les RTILs solubilisent un très grand nombre de composés organiques et des ions métalliques. Le CO₂ étant très soluble dans ces RTILs, c'est naturellement que depuis une dizaine d'années, des membranes à base de liquides ioniques se sont développées pour la séparation gazeuse.

La technologie des membranes contenant des liquides ioniques s'est développée en commençant par des membranes à liquides ioniques supportés (SILMs, « Supported Ionic Liquid Membranes ») qui, de tous les types de membranes ioniques, ont montré les meilleures performances de séparation gazeuse. Dans ces SILMs, les liquides ioniques imprègnent les pores d'un matériau membranaire poreux, ce qui autorise une grande variabilité de structures selon la nature des RTILs choisis pour l'imprégnation et celle du matériau membranaire. Les RTILs les plus communément étudiés dans ce domaine sont schématisés par Bara et al. sur la Figure 27 ci-dessous.

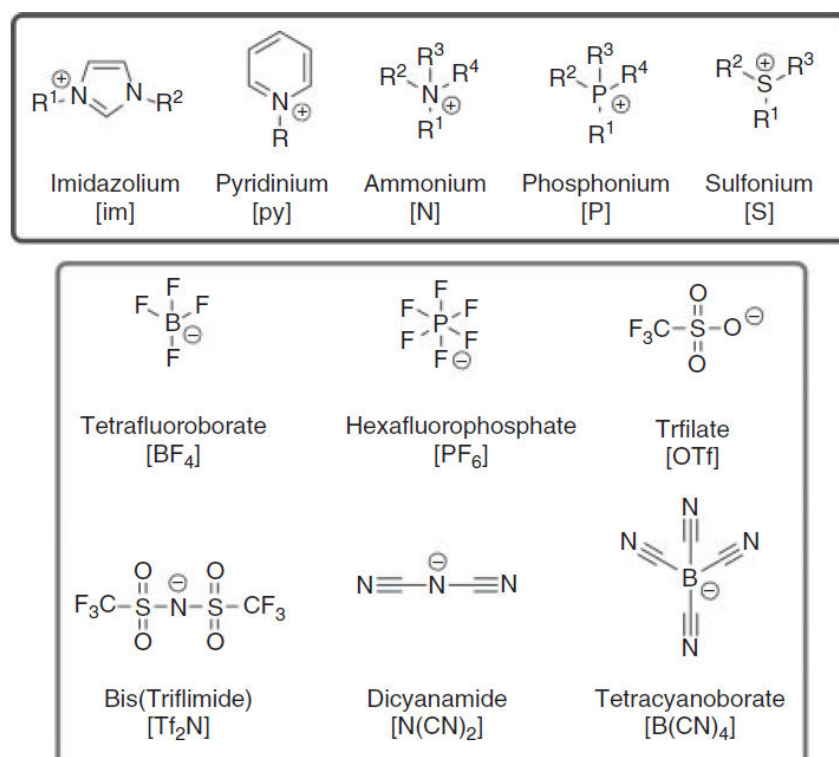


Figure 27 - Cations et anions des RTILs les plus étudiés dans la séparation gazeuse ⁹⁶

Dans les SILMs, les supports poreux peuvent être organiques (type poly(éther sulfone) microporeux ou encore poly(fluorure de vinyldiène) mais aussi inorganiques (alumine mésoporeuse)⁹⁷⁻¹⁰⁰. Le transport dans ces membranes est décrit par un modèle de solution-diffusion dans lequel il est montré que la force motrice correspondant à une perméabilité au CO₂ très élevée est principalement gouvernée par la forte solubilité du CO₂ dans ces RTILs, alors que la diffusion, apporté notamment par le caractère liquide de ces RTILs, joue un rôle moins important⁹⁶. La majorité des travaux sur la séparation gazeuse est focalisée sur le cation imidazolium. Il est montré que les propriétés de séparation sont améliorées quand le volume molaire des RTILs diminue, la taille des anions et cations diminue et leur polarité augmente⁹⁶. Les différentes stratégies d'amélioration des propriétés de transport des SILMs peuvent être divisées en trois familles :

- **La substitution cationique** : Elle consiste à modifier les substituants (R1 et R2 sur la Figure 27) par des groupements alkyle plus ou moins longs ou encore des groupements polaires. Selon Close et al. la taille du cation influe sur les propriétés de transport des gaz avec une perméabilité au CO₂ de 2460 Barrer pour [emim][Tf₂N] contre 1800 Barrer pour [bmim][Tf₂N] avec des sélectivités α_{CO_2/N_2} respectivement de 20 et 12 (voir Tableau 16)^{100,101}. Enfin, il est montré par Bara et al. que l'introduction de substituants polaires améliore les performances de séparation gazeuse pour le CO₂ et particulièrement en présence de motif éther. En comparant un cation substitué méthyle et un substitué éthylène glycol, on observe en effet les évolutions respectives suivantes : P_{CO_2} augmente de 9 à 22 Barrer, α_{CO_2/N_2} de 28 à 44 et α_{CO_2/CH_4} de 17 à 29 (voir Tableau 16)^{100,101}. Dans tous les cas, les matériaux membranaires poly(liquides ioniques) (voir Tableau 16, Bara et al.¹⁰¹) possèdent des perméabilités bien inférieure aux liquides ioniques « libres » à cause d'une évidente perte de mobilité due à la polymérisation.

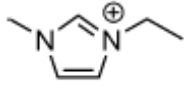
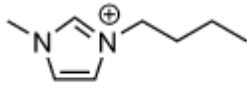
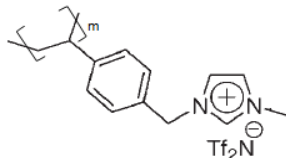
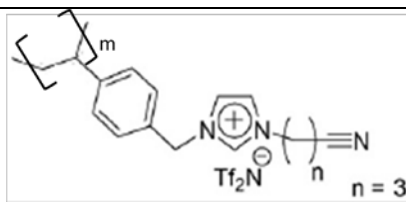
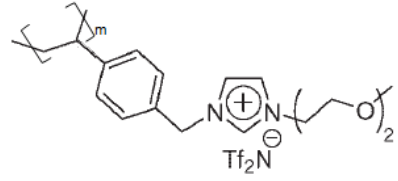
Nature du RTIL	Structure du cation	P_{CO_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	Réf.
[emim][Tf ₂ N]	 [emim]	2460	20		100
[bmim][Tf ₂ N]	 [bmim]	1800	12		
Poly [smim][Tf ₂ N]	 Tf ₂ N ⁻	9	28	17	
Poly [sCNim][Tf ₂ N]	 Tf ₂ N ⁻ n = 3	4	37	37	101
Poly [sEGim][Tf ₂ N]	 Tf ₂ N ⁻	22	44	29	

Tableau 16- Résultats des tests de perméation par substitution cationique de liquides ioniques de type imidazolium; avec [emim]: éthyl méthyl imidazolium, [bmim]: butyl méthyl imidazolium, [smim]: méthyl imidazolium base styrène, [sCNim]: cyano imidazolium base styrène et [sEGim] : éthylène glycol imidazolium base styrène. ^{100,101}

- **Le changement d'anion** : Le but ici est de trouver des anions plus petits et plus polaires pour une meilleure interaction avec le CO₂. Néanmoins, il existe une limite inférieure de taille des cations et des anions si l'on veut conserver un état liquide à température ambiante. Scovazzo et al. et Chen et al. ^{97,102} investiguent différents types d'anions qui sont exposés dans le Tableau 17. On voit ainsi apparaître avec Chen et al. l'anion [B(CN)₄] qui est très polaire et avec lequel on obtient, encapsulé à 66%wt dans une matrice Poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), de très hautes performances de séparation avec $P_{CO_2} = 1778$ Barrer avec $\alpha_{CO_2/N_2} = 41$.

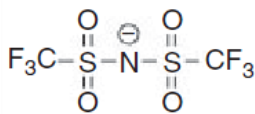
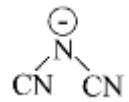
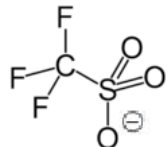
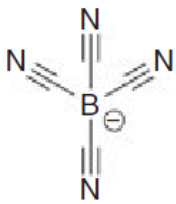
Nature du RTILs	Structure de l'anion	P_{CO_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	Référence
[emim][Tf ₂ N]	 Bis(Triflimide) [Tf ₂ N]	1050	20	11	
[emim][dca]	 dicyanamide anion [dca]	610	61	20	97
[emim][CF ₃ SO ₃]	 Trifluorométhanesulfone [CF ₃ SO ₃]	920	35		
[emim][B(CN) ₄]	 Tétracyanoborate [B(CN) ₄]	1778	41		102

Tableau 17 - Résultats des tests de perméation par changement d'anion de liquides ioniques supportés dans des membranes poreuses; avec [emim]: éthyl méthyl imidazolium. ^{97,102}

- **Les liquides ioniques à tâche spécifique pour le transport facilité :** Les TSILs (« task specific ionic liquids ») sont des liquides ioniques où l'anion ou le cation sont modifiés pour une tâche spécifique, qui ici est la séparation du CO₂. A titre d'exemple, Hanioka et al. ont modifié un cation imidazolium en le fonctionnalisant avec une amine pour augmenter les interactions entre cation et CO₂ ¹⁰³. L'interaction entre CO₂ et l'amine est réversible et augmente en effet la perméabilité et la sélectivité. Néanmoins, cette amélioration n'est observée qu'à basse pression. En effet, il est montré par Hanioka et al. mais aussi par l'équipe de Kasahara ¹⁰⁴ que l'augmentation de la pression induit une augmentation de la viscosité (due à la formation de complexes TSILs-CO₂) qui diminue fortement la diffusion des gaz. Ainsi, à 25°C et 45% d'humidité relative, Hanioka et al. mesurent la viscosité de [C₄mim][Tf₂N] (butyl méthyl imidazolium) comme étant égale à 70 mPa.s contre 2180 mPa.s pour le même liquide ionique fonctionnalisé avec une amine ¹⁰³.

Cependant, le principal inconvénient des SILMs réside dans leurs faibles propriétés mécaniques, notamment leur faible résistance à la pression transmembranaire, c'est-à-dire la pression les deux faces amont et aval de la membrane. Les travaux récents consistent améliorer les propriétés mécaniques de ces membranes tout en conservant de bonnes propriétés de séparation gazeuse. On peut distinguer deux stratégies d'amélioration de la stabilité des SILMs :

- **Formation de gels ioniques** : La formation de gels ioniques passe par le mélange de RTILs avec des LMOGs (« Low molecular weight gelators », c'est-à-dire des gélifiant à faible masse molaire) mais aussi avec des polymères. Il est rapporté par Voss et al.¹⁰⁵ que l'ajout de 1,5% d'acide 12-hydroxystéarique dans un RTILs ([hmim][Tf₂N]) forme un gel et diminue peu les performances de séparation (évolution de P_{CO_2} de 700 à 650 Barrer et α_{CO_2/N_2} de 23 à 22)¹⁰⁵. Aussi, Nguyen et al.¹⁰⁶ décrivent les mêmes tendances que Voss et al. en utilisant l'aspartame qui est un LMOGs. Certains polymères ont aussi été utilisés pour la gélification ; ainsi Bernardo et al. font des gels ioniques à base de Pebax (PEO-PA6) avec lesquels ils obtiennent des propriétés moyennes avec P_{CO_2} de 76 Barrer et α_{CO_2/N_2} de 58¹⁰⁷.

- **Poly(liquides ioniques)** : Les PILMs (« polymerized ionic liquid membranes ») sont issus de monomères liquides ioniques avec des fonctions polymérisables de type styrène, acrylate ou encore vinyle. La polymérisation de ces monomères permet d'obtenir des membranes ioniques avec de très bonnes propriétés mécaniques mais diminue les performances de séparation gazeuse de manière drastique par rapport aux SILMs. La meilleure stratégie consiste donc à incorporer des RTILs (pour les performances de séparation gazeuse) dans des PILMs (pour les performances mécaniques). Les études sont donc apparentées à celles décrites pour les SILMs, telles que variation de l'anion, cation, de la fonction polymérisable, du ratio PILMs/RTILs. Aussi, dans le but d'allier différentes stratégies, on voit apparaître des PILMs contenant des motifs PEO et permettant d'obtenir des performances particulièrement élevées (voir Tableau 18)¹⁰⁸.

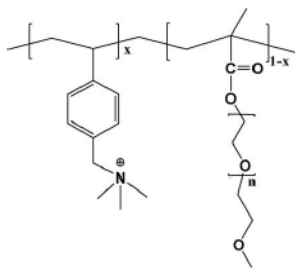
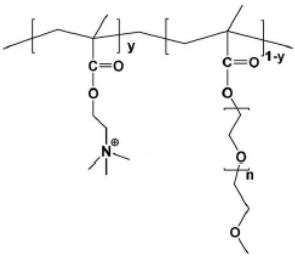
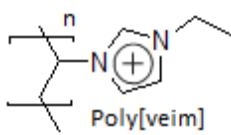
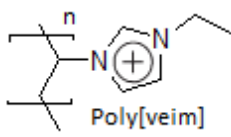
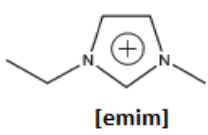
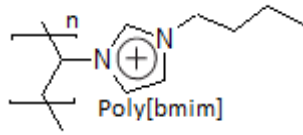
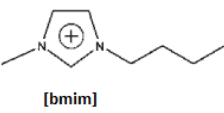
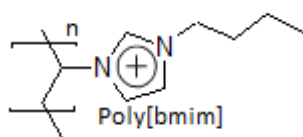
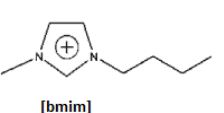
Nature du PILMs	Nature du RTILs	Structure de l'anion	P_{CO_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	Ref
		BF_4^-	43	63	28	108
		BF_4^-	100	70	38	
		$N \equiv C - N^+ - C \equiv C^-$ [dca]	0,09			109
	50%wt 	$N \equiv C - N^+ - C \equiv C^-$ [dca]	62			
	15%wt 	$F_3C - S(=O)_2 - N^+ - S(=O)_2 - CF_3$ [Tf ₂ N]	135	21,8		110
	60%wt 	$F_3C - S(=O)_2 - N^+ - S(=O)_2 - CF_3$ [Tf ₂ N]	560	25,9		

Tableau 18 - Résultats des tests de perméation de membranes obtenues à partir de poly(liquides ioniques); avec VBTMA : vinylbenzyltriméthylammonium, MATMA : méthylacryloyloxyéthyltriméthyl ammonium, [veim]: vinyl éthyl méthyl imidazolium et BF_4^- : triméthylammoniumtétrafluoroborate

Comme on peut l'observer dans le Tableau 18, Hü et al.¹⁰⁸ montrent l'effet de la fonction polymérisable de PILMs en comparant, sur des PILMs greffés PEG, la fonction polymérisable styrène à la fonction méthacrylate de méthyle. Cette dernière, par rapport à la fonction styrène, augmente la perméabilité au CO₂ de plus d'un facteur deux (de 43 à 100 Barrer), notamment grâce à sa polarité. Li

et al.¹⁰⁹ étudient l'effet d'incorporer des RTILs libres sur les performances de séparation de PILMs et arrivent à améliorer la perméabilité au CO₂ de près de 700 fois en incorporant 50% en masse de RTILs.

Par ailleurs, a aussi été écrit dans la littérature d'autres approches alternatives apparentées telles que l'utilisation de copolymères triblocs, de polyionènes (avec des groupements ioniques dans la chaîne principale) ou encore l'utilisation de PILMs ou RTILs dans des MMM (« Mixed Matrix Membranes »)¹¹¹⁻¹¹³.

5.6.2. Polymères réarrangés thermiquement « Thermally Rearranged Polymers » TRPs

Les TRPs sont des polymères vitreux microporeux à fraction et taille de volumes libres contrôlés. Ils sont donc, pour la séparation gazeuse du CO₂ considérés comme des membranes à sélectivité diffusionnelle possédant une excellente perméabilité ainsi qu'une forte sélectivité. Ils sont préparés à partir de PIOFG (« polyimides with ortho-functional groups »), qui sont des polyimides avec groupements fonctionnels en ortho, par traitement thermique. La nature de ce groupement en ortho sera en partie responsable de la nature du TRP (voir Figure 28). Ainsi, on peut voir que si cette fonction en ortho est -OH, on obtiendra un polybenzoxazole (PBO), si elle est -SH, un polybenzothiazole (PBZ) et enfin si elle est -NH₂, une polypyrrolone (PPL). Un polybenzimidazole (PBI) peut ensuite être obtenu par hydrolyse basique et traitement thermique du PPL.

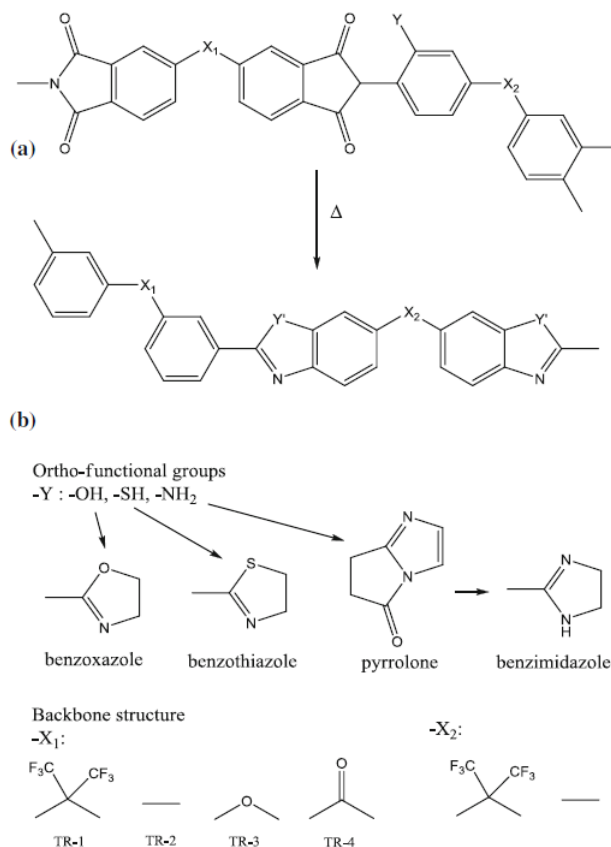


Figure 28 – Principe du réarrangement thermique de Polyimides avec groupements ortho-

fonctionnels (PIOFG) vers polymères réarrangés thermiquement (TRP) ¹¹⁴

On obtient, grâce au réarrangement thermique, une structure microporeuse à FFV très élevée, conduisant donc à un coefficient de diffusion du CO₂ très élevé par rapport aux PIs précurseurs. Le traitement thermique diminue la densité du polymère et augmente le *d-spacing* (distance interchaînes), notamment grâce à une élimination de CO₂ durant le réarrangement ¹¹⁵. Park et al. ¹¹⁵ investiguent différents TRPs à base de PBO (voir Tableau 19). Ils montrent que si la chaîne principale contient des motifs fluorés (TR-1, nomenclature de la Figure 28), la taille des volumes libres et donc la perméabilité augmente de façon exceptionnelle. La différence de perméabilité entre TR-2, 3 et 4 vient simplement de la rigidité du motif de la chaîne principale. En effet, on observe que la perméabilité augmente avec la rigidité de la chaîne principale : TR-3 (avec fonctions éther très souples), TR-4 puis TR-2. Un motif souple entraîne la compaction des chaînes, d'où une diminution de P_{CO_2} .

Polymère	Densité (g/cm ³)	P_{CO_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	Référence
TR-1	1,293	4045	26	55	
TR-2	1,271	597	30	41	¹¹⁵
TR-3	1,304	73	31	58	
TR-4	1,240	356	31	41	

Tableau 19 – Perméabilités et sélectivités de différents TRPs à base de PBO ¹¹⁵, la nomenclature correspond aux motifs exposés sur la Figure 28

Les propriétés de ces TRPs peuvent également être contrôlées par le degré de réarrangement thermique qui lui-même est déterminé par les conditions du traitement (temps et température). Classiquement, un traitement se fait autour de 300-350°C. On peut chauffer à 450°C pour atteindre 100% de réarrangement thermique. Dans le cas contraire, on obtient un copolymère PIOFGs-TRPs. Park et al. ¹¹⁵ montrent que le degré de cyclisation thermique est lié à la flexibilité du PIOFGs, plus précisément à la capacité du cycle phénylène portant la fonction réactive à tourner.

Jung et al. ¹¹⁶ testent un copolymère poly(hydroxyimide-imide) qui devient donc, après traitement thermique un TR-PBO-co-PI. Ils montrent que plus le pourcentage de PI (non réarrangé thermiquement) est important, plus la perméabilité au CO₂ est faible.

Dans le même esprit, Choi et al. ¹¹⁷ investiguent l'effet des proportions de deux blocs TRPs PBO-PPL (poly(benzoxazole-pyrrolone), voir Figure 28). On observe que la perméabilité du PPL est plus faible que celle du PBO, d'où une diminution de P_{CO_2} avec l'augmentation du taux de PPL dans le copolymère. On observe en revanche, pour les sélectivités, un effet de synergie pour 80% de PPL. La synergie est obtenue grâce au mélange entre une structure relativement souple (PBO) et une structure plus rigide (PPL) qui apporte un fort effet de tamis moléculaire.

Pour conclure, il est possible d'obtenir, avec des membranes TRPs, des performances de séparation gazeuse dépassant la limite supérieure de Robeson de 2008, notamment dans le cas de la séparation CO₂/CH₄.

5.6.3. Polymères à microporosité intrinsèque (« Polymers with Intrinsic Microporosity » PIMs)

Les PIMs sont des solides microporeux, c'est-à-dire qu'ils possèdent des pores interconnectés de diamètre inférieur à 2 nm. La microporosité des PIMs est due à leur structure très rigide et donc à l'incapacité des chaînes à se compacter. En effet, les motifs PIMs sont basés sur des multi-cycles fusionnés et/ou des monomères rigides couvés.. Ces caractéristiques leur confèrent un fort volume libre et donc une perméabilité élevée.

Il existe 3 types de PIMs, différenciés par leur synthèse et plus précisément par leur liaisons inter-motifs : liaison dibenzodioxine (conduisant aux PIMs), liaison imide (conduisant aux PIM-PI) et liaison de base de Tröger (conduisant aux PIM-TB) (voir Figure 29) ¹¹⁸.

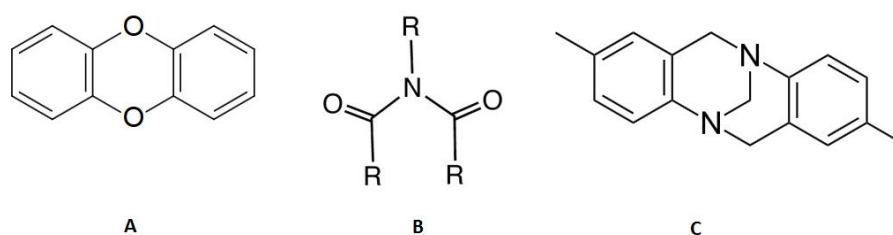


Figure 29 - Différentes liaisons inter-motifs dans les polymères à microporosité intrinsèque (PIMs), avec A : dibenzodioxine, B :imide et C : base de Tröger

- **Formation de dibenzodioxine :**

Il existe deux types de synthèse pour les PIMs à base dibenzodioxine (notés PIM), une à basse température (dans la DMF anhydre avec carbonate de potassium anhydre à 50-60°C pendant 24-72 h) et une à haute température (dans la diméthylacétamide avec ajout de toluène à 155°C sous forte agitation pendant 8 min), plus rapide. Dans un chapitre d'encyclopédie récente, McKeown et al. ¹¹⁸ décrivent différents types de monomères tétraphénols et composés aromatiques tétrafluorés ou chlorés, étudiés dans la littérature pour la synthèse des PIMs.

- **Formation de liaisons imide :**

La réaction classique de formation des imides (anhydride d'acide + amine) peut être utilisée pour synthétiser des PIMs que l'on nomme PIM-PI. Pour obtenir un PIM-PI, il faut choisir des

diamines possédant un ou plusieurs groupements alkyle en alpha de l'amine afin qu'après la réaction, la rotation de la liaison sigma C-N du groupement imide soit limitée par l'encombrement stérique. McKeown et al.¹¹⁸ rapportent là aussi différents types de monomères étudiés.

Formation de liaisons type base de Tröger :

Ce type de synthèse a été récemment rapporté dans le domaine des membranes et résulte de la réaction de monomères diamines aromatiques avec le diméthoxyméthane dans l'acide trifluoroacétique.

Ces nouvelles générations de matériaux à microporosité intrinsèque permettent d'obtenir des performances très élevées pour la séparation du CO₂, comme le montre des exemples marquants dans le Tableau 20, avec des perméabilités au CO₂ dépassant la plupart du temps les 1000 Barrer. La Figure 30 confirme les excellentes performances des matériaux à microporosité intrinsèque qui tangent (cas de la séparation CO₂/CH₄) ou dépassent la droite limite de Robeson de 2008 (cas de la séparation CO₂/N₂).

Nature membrane	P_{CO_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	Référence
PIM-1	4350	22,9	13,2	¹¹⁹
PIM-7	1100	26	17,8	¹²⁰
Thioamide PIM-1	150	38,4	17,2	¹²¹
PIM-PI-1	2000	22	11,4	¹¹⁸
PIM-PI-8	3190	22,8	13,3	

Tableau 20 - Propriétés de transport gazeux de différents PIMs¹¹⁸⁻¹²¹

Enfin, de nombreux travaux montrent qu'un traitement de ces matériaux par le méthanol permet aux chaînes de se relaxer et on obtient alors une forte augmentation de perméabilité, entraînant le plus souvent une diminution de sélectivité^{11,118,119,121-123}. Ainsi, Budd et al.¹¹⁹ effectuent sur un PIM-1 un traitement d'une nuit dans le méthanol. La perméabilité de ce matériau augmente alors par plus du double (de 4350 à 11 200Barrer) avec une baisse de sélectivité CO₂ / N₂ de 26% (de 13,2 à 9,7). Les performances des membranes PIMs sont comparées aux autres familles de membranes sur la Figure 30.

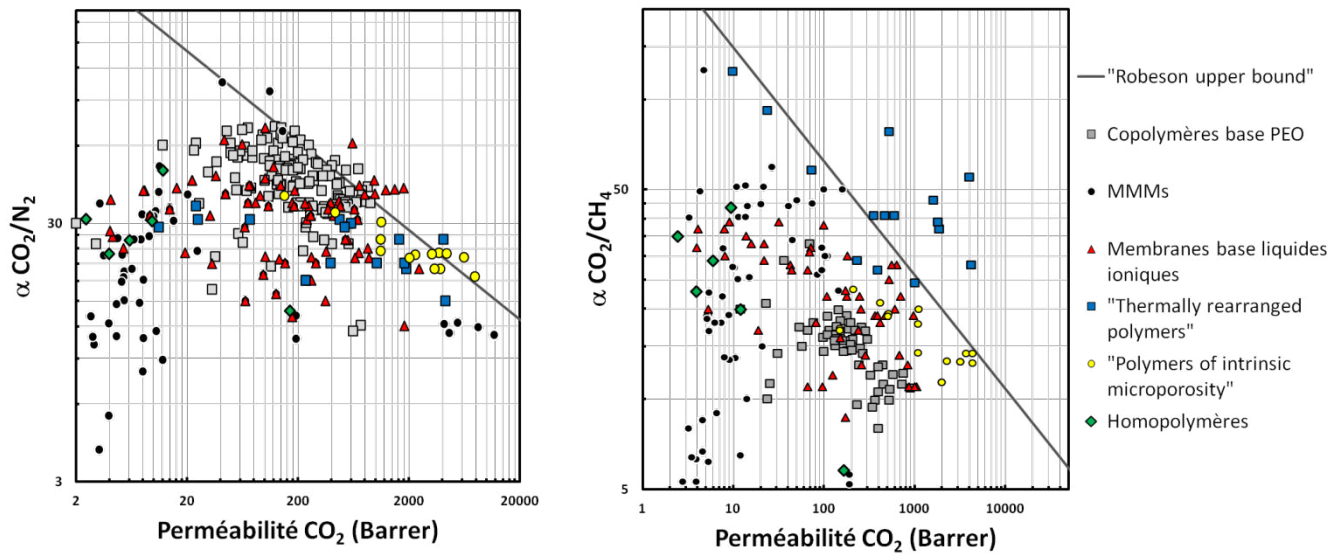


Figure 30 - Performances de séparation gazeuse des différents types de membranes par rapport à la droite limite de Robeson de 2008.

6. Conclusion

Nous avons vu qu'il existe une grande diversité de matériaux membranaires polymères pour la séparation du CO₂ ; chacun avec leurs avantages et leurs limites. Ainsi, l'utilisation de polymères à base de PEO est très prometteuse grâce aux fortes interactions EO \rightleftharpoons CO₂ et à la mobilité des segments EO. Par ailleurs, lorsqu'on additive une membrane polymère, on peut viser l'augmentation du coefficient de diffusion (par l'augmentation de la FFV et/ou de la mobilité) et celle du coefficient de sorption (par l'incorporation d'espèce CO₂-philes). Les limites les plus rencontrées sont la cristallisation, créant des zones imperméables, et les défauts interfaciaux.

Ainsi, pour la suite de nos travaux, les objectifs que l'on vise sont :

-Chapitre 2. Additivation de membranes Pebax® avec des additifs pseudopeptidiques : pour l'augmentation de la FFV et de la CO₂-philie de la matrice par incorporation d'additifs originaux; tout en limitant la cristallisation.

-Chapitre 3. PUIs polysegmentés avec greffons à base de PEO : La stratégie de greffage développée devrait permettre de s'affranchir des problèmes de cristallisation observés à fort taux de phase souple pour les copolymères multisegmentés linéaires à base de PEO. Le but étant d'obtenir des matériaux à haute FFV et CO₂-philie, qui soient à la fois très perméables et sélectifs pour la séparation du CO₂.

7. Références

- (1) Li, J.-R.; Ma, Y.; McCarthy, M. C.; Sculley, J.; Yu, J.; Jeong, H.-K.; Balbuena, P. B.; Zhou, H.-C. Carbon Dioxide Capture-Related Gas Adsorption and Separation in Metal-Organic Frameworks. *Coord. Chem. Rev.* 2011, 255, 1791–1823.
- (2) Favre, E.; Bounaceur, R.; Roizard, D. Biogas, Membranes and Carbon Dioxide Capture. *J. Membr. Sci.* 2009, 328, 11–14.
- (3) Allam, R. J.; Bredesen, R.; Drioli, E. Carbon Dioxide Separation Technologies. In *Carbon Dioxide Recovery and Utilization*; Aresta, M., Ed.; Springer Netherlands, 2003; pp. 53–120.
- (4) Liu, S. L.; Shao, L.; Chua, M. L.; Lau, C. H.; Wang, H.; Quan, S. Recent Progress in the Design of Advanced PEO-Containing Membranes for CO₂ Removal. *Prog. Polym. Sci.* 2013, 38, 1089–1120.
- (5) Rackley, S. *Carbon Capture and Storage*; Gulf Professional Publishing, 2009.
- (6) Favre, E. Membrane Processes and Postcombustion Carbon Dioxide Capture: Challenges and Prospects. *Chem. Eng. J.* 2011, 171, 782–793.
- (7) Chabanon, E.; Kimball, E.; Favre, E.; Lorain, O.; Goetheer, E.; Ferre, D.; Gomez, A.; Broutin, P. Hollow Fiber Membrane Contactors for Post-Combustion CO₂ Capture: A Scale-Up Study from Laboratory to Pilot Plant. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. D'IFP Energ. Nouv.* 2014, 69, 1035–1045.
- (8) Adewole, J. K.; Ahmad, A. L.; Ismail, S.; Leo, C. P. Current Challenges in Membrane Separation of CO₂ from Natural Gas: A Review. *Int. J. Greenh. Gas Control* 2013, 17, 46–65.
- (9) Achoundong, C. S. K.; Bhuwania, N.; Burgess, S. K.; Karvan, O.; Johnson, J. R.; Koros, W. J. Silane Modification of Cellulose Acetate Dense Films as Materials for Acid Gas Removal. *Macromolecules* 2013, 46, 5584–5594.
- (10) Xiao, Y.; Low, B. T.; Hosseini, S. S.; Chung, T. S.; Paul, D. R. The Strategies of Molecular Architecture and Modification of Polyimide-Based Membranes for CO₂ Removal from Natural Gas-A Review. *Prog. Polym. Sci.* 2009, 34, 561–580.
- (11) Khan, A. L.; Li, X.; Vankelecom, I. F. J. Mixed-Gas CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ Separation with Sulfonated PEEK Membranes. *J. Membr. Sci.* 2011, 372, 87–96.
- (12) Reijerkerk, S. R.; Nijmeijer, K.; Ribeiro Jr., C. P.; Freeman, B. D.; Wessling, M. On the Effects of Plasticization in CO₂/light Gas Separation Using Polymeric Solubility Selective Membranes. *J. Membr. Sci.* 2011, 367, 33–44.
- (13) Khoo, H. H.; Tan, R. B. H. Life Cycle Investigation of CO₂ Recovery and Sequestration. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 4016–4024.
- (14) Holst, J. van; Kersten, S. R. A.; Hogendoorn, K. J. A. Physicochemical Properties of Several Aqueous Potassium Amino Acid Salts. *J. Chem. Eng. Data* 2008, 53, 1286–1291.

- (15) Zhang, J.; Zhang, S.; Dong, K.; Zhang, Y.; Shen, Y.; Lv, X. Supported Absorption of CO₂ by Tetrabutylphosphonium Amino Acid Ionic Liquids. *Chem. – Eur. J.* 2006, 12, 4021–4026.
- (16) Reijerkerk, S. R.; Wessling, M.; Nijmeijer, K. Pushing the Limits of Block Copolymer Membranes for CO₂ Separation. *J. Membr. Sci.* 2011, 378, 479–484.
- (17) Bondar, V. I.; Freeman, B. D.; Pinnau, I. Gas Transport Properties of Poly(ether-B-Amide) Segmented Block Copolymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2000, 38, 2051–2062.
- (18) Reijerkerk, S. R.; Arun, A.; Gaymans, R. J.; Nijmeijer, K.; Wessling, M. Tuning of Mass Transport Properties of Multi-Block Copolymers for CO₂ Capture Applications. *J. Membr. Sci.* 2010, 359, 54–63.
- (19) Maya, E.; Munoz, M.; de la Campa, J.; de Abajo, J.; Lozano, A. Thermal Effect on Polyethyleneoxide-Containing Copolyimide Membranes for CO₂/N₂ Separation. *Desalination* 2006, 199, 188–190.
- (20) Munoz, D. M.; Maya, E. M.; de Abajo, J. Thermal Treatment of Poly (Ethylene Oxide)-Segmented Copolyimide Based Membranes: An Effective Way to Improve the Gas Separation Properties. *J. Membr. Sci.* 2008, 323, 53–59.
- (21) Park, H. B.; Kim, C. K.; Lee, Y. M. Gas Separation Properties of Polysiloxane/polyether Mixed Soft Segment Urethane Urea Membranes. *J. Membr. Sci.* 2002, 204, 257–269.
- (22) Kim, H. W.; Park, H. B. Gas Diffusivity, Solubility and Permeability in Polysulfone–poly(ethylene Oxide) Random Copolymer Membranes. *J. Membr. Sci.* 2011, 372, 116–124.
- (23) Feng, S.; Ren, J.; Hua, K.; Li, H.; Ren, X.; Deng, M. Poly(amide-12-B-Ethylene Oxide)/polyethylene Glycol Blend Membranes for Carbon Dioxide Separation. *Sep. Purif. Technol.* 2013, 116, 25–34.
- (24) Reijerkerk, S. R.; Knoef, M. H.; Nijmeijer, K.; Wessling, M. Poly(ethylene Glycol) and Poly(dimethyl Siloxane): Combining Their Advantages into Efficient CO₂ Gas Separation Membranes. *J. Membr. Sci.* 2010, 352, 126–135.
- (25) Yave, W.; Szymczyk, A.; Yave, N.; Roslaniec, Z. Design, Synthesis, Characterization and Optimization of PTT-B-PEO Copolymers: A New Membrane Material for CO₂ Separation. *J. Membr. Sci.* 2010, 362, 407–416.
- (26) He, X.; Hägg, M.-B. Structural, Kinetic and Performance Characterization of Hollow Fiber Carbon Membranes. *J. Membr. Sci.* 2012, 390–391, 23–31.
- (27) He, X.; Lie, J. A.; Sheridan, E.; Hägg, M.-B. Preparation and Characterization of Hollow Fiber Carbon Membranes from Cellulose Acetate Precursors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 2080–2087.
- (28) Liu, C.; Wilson, S.; Kulprathipanja, S. Crosslinked organic-inorganic hybrid membranes and their use in gas separation. WO 2009/148733 A2, December 10, 2009.

- (29) Morita, R.; Khan, F. Z.; Sakaguchi, T.; Shiotsuki, M.; Nishio, Y.; Masuda, T. Synthesis, Characterization, and Gas Permeation Properties of the Silyl Derivatives of Cellulose Acetate. *J. Membr. Sci.* 2007, 305, 136–145.
- (30) Scholes, C. A.; Stevens, G. W.; Kentish, S. E. Membrane Gas Separation Applications in Natural Gas Processing. *Fuel* 2012, 96, 15–28.
- (31) Singh, U. Carbon Capture and Storage: An Effective Way to Mitigate Global Warming. *Curr. Sci.* 2013, 105, 914–922.
- (32) Global CCS Institute. Accelerating the Uptake of CCS: Industrial Use of Captured Carbon Dioxide; 2011.
- (33) Li, J.; Wang, S.; Nagai, K.; Nakagawa, T.; Mau, A. W.-H. Effect of Polyethyleneglycol (PEG) on Gas Permeabilities and Permselectivities in Its Cellulose Acetate (CA) Blend Membranes. *J. Membr. Sci.* 1998, 138, 143–152.
- (34) Lau, C. H.; Li, P.; Li, F.; Chung, T.-S.; Paul, D. R. Reverse-Selective Polymeric Membranes for Gas Separations. *Prog. Polym. Sci.* 2013, 38, 740–766.
- (35) Wijmans, J. G. Process Performance = Membrane Properties + Operating Conditions. *J. Membr. Sci.* 2003, 220, 1–3.
- (36) Vieth, W. R.; Howell, J. M.; Hsieh, J. H. Dual Sorption Theory. *J. Membr. Sci.* 1976, 1, 177–220.
- (37) Flory, P. J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *J. Chem. Phys.* 1942, 10, 51–61.
- (38) Lin, H.; Freeman, B. D. Materials Selection Guidelines for Membranes That Remove CO₂ from Gas Mixtures. *J. Mol. Struct.* 2005, 739, 57–74.
- (39) Ghosal, K.; Freeman, B. D. Gas Separation Using Polymer Membranes: An Overview. *Polym. Adv. Technol.* 1994, 5, 673–697.
- (40) Park, J. Y.; Paul, D. R. Correlation and Prediction of Gas Permeability in Glassy Polymer Membrane Materials via a Modified Free Volume Based Group Contribution Method. *J. Membr. Sci.* 1997, 125, 23–39.
- (41) Van Krevelen, D. W.; Te Nijenhuis, K. Chapter 27 - An Illustrative Example of End Use Properties: Article Properties of Textile Products. In *Properties of Polymers (Fourth Edition)*; Elsevier: Amsterdam, 2009; pp. 875–885.
- (42) Car, A.; Stropnik, C.; Yave, W.; Peinemann, K.-V. Pebax (R)/Polyethylene Glycol Blend Thin Film Composite Membranes for CO₂ Separation: Performance with Mixed Gases. *Sep. Purif. Technol.* 2008, 62, 110–117.
- (43) Husken, D.; Visser, T.; Wessling, M.; Gaymans, R. J. CO₂ Permeation Properties of Poly(ethylene Oxide)-Based Segmented Block Copolymers. *J. Membr. Sci.* 2010, 346, 194–201.

- (44) Chung, T.-S.; Jiang, L. Y.; Li, Y.; Kulprathipanja, S. Mixed Matrix Membranes (MMMs) Comprising Organic Polymers with Dispersed Inorganic Fillers for Gas Separation. *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 483–507.
- (45) Robeson, L. M. Correlation of Separation Factor versus Permeability for Polymeric Membranes. *J. Membr. Sci.* 1991, 62, 165–185.
- (46) Robeson, L. M. The Upper Bound Revisited. *J. Membr. Sci.* 2008, 320, 390–400.
- (47) Ordoñez, M. J. C.; Balkus Jr., K. J.; Ferraris, J. P.; Musselman, I. H. Molecular Sieving Realized with ZIF-8/Matrimid® Mixed-Matrix Membranes. *J. Membr. Sci.* 2010, 361, 28–37.
- (48) Dorosti, F.; Omidkhan, M. R.; Pedram, M. Z.; Moghadam, F. Fabrication and Characterization of Polysulfone/polyimide–zeolite Mixed Matrix Membrane for Gas Separation. *Chem. Eng. J.* 2011, 171, 1469–1476.
- (49) Hussain, M.; König, A. Mixed-Matrix Membrane for Gas Separation: Polydimethylsiloxane Filled with Zeolite. *Chem. Eng. Technol.* 2012, 35, 561–569.
- (50) Metz, S. J.; Mulder, M. H. V.; Wessling, M. Gas-Permeation Properties of Poly(ethylene Oxide) Poly(butylene Terephthalate) Block Copolymers. *Macromolecules* 2004, 37, 4590–4597.
- (51) Reijerkerk, S. R.; IJzer, A. C.; Nijmeijer, K.; Arun, A.; Gaymans, R. J.; Wessling, M. Subambient Temperature CO₂ and Light Gas Permeation Through Segmented Block Copolymers with Tailored Soft Phase. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2010, 2, 551–560.
- (52) Chen, H.; Xiao, Y.; Chung, T.-S. Synthesis and Characterization of Poly (Ethylene Oxide) Containing Copolyimides for Hydrogen Purification. *Polymer* 2010, 51, 4077–4086.
- (53) Tena, A.; de la Viuda, M.; Palacio, L.; Prádanos, P.; Marcos-Fernández, Á.; Lozano, Á. E.; Hernández, A. Prediction of Gas Permeability of Block-Segregated Polymeric Membranes by an Effective Medium Model. *J. Membr. Sci.* 2014, 453, 27–35.
- (54) Krea, M.; Roizard, D.; Favre, E. Copoly(Alkyl Ether Imide) Membranes as Promising Candidates for CO₂ Capture Applications. *Sep. Purif. Technol.* 2016, 161, 53–60.
- (55) Park, C. H.; Lee, J. H.; Jung, J. P.; Jung, B.; Kim, J. H. A Highly Selective PEGBEM-G-POEM Comb Copolymer Membrane for CO₂/N₂ Separation. *J. Membr. Sci.* 2015, 492, 452–460.
- (56) Deng, L.; Hägg, M.-B. Fabrication and Evaluation of a Blend Facilitated Transport Membrane for CO₂/CH₄ Separation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015, 54, 11139–11150.
- (57) Abdul Mannan, H.; Mukhtar, H.; Shima Shaharun, M.; Roslee Othman, M.; Murugesan, T. Polysulfone/poly(ether Sulfone) Blended Membranes for CO₂ Separation. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133, 10.1002/app.42946.
- (58) Nasir, R.; Mukhtar, H.; Man, Z. Fabrication, Characterization and Performance Study of N-Methyl-Diethanolamine (MDEA)-Polyethersulfone (PES) Amine Polymeric Membrane for CO₂/CH₄ Separation. *J. Appl. Sci.* 2014, 14, 1186–1191.

- (59) Hirayama, Y.; Kase, Y.; Tanihara, N.; Sumiyama, Y.; Kusuki, Y.; Haraya, K. Permeation Properties to CO₂ and N₂ of Poly(ethylene Oxide)-Containing and Crosslinked Polymer Films. *J. Membr. Sci.* 1999, 160, 87–99.
- (60) Richards, J. J.; Danquah, M. K.; Kalakkunnath, S.; Kalika, D. S.; Kusuma, V. A.; Matteucci, S. T.; Freeman, B. D. Relation between Structure and Gas Transport Properties of Polyethylene Oxide Networks Based on Crosslinked Bisphenol A Ethoxylate Diacrylate. *Chem. Eng. Sci.* 2009, 64, 4707–4718.
- (61) Zhao, H.; Ding, X.; Yang, P.; Li, L.; Li, X.; Zhang, Y. A Novel Multi-Armed and Star-like Poly(ethylene Oxide) Membrane for CO₂ Separation. *J. Membr. Sci.* 2015, 489, 258–263.
- (62) Eguchi, H.; Kim, D. J.; Koros, W. J. Chemically Cross-Linkable Polyimide Membranes for Improved Transport Plasticization Resistance for Natural Gas Separation. *Polymer* 2015, 58, 121–129.
- (63) Rezakazemi, M.; Ebadi Amooghin, A.; Montazer-Rahmati, M. M.; Ismail, A. F.; Matsuura, T. State-of-the-Art Membrane Based CO₂ Separation Using Mixed Matrix Membranes (MMMs): An Overview on Current Status and Future Directions. *Prog. Polym. Sci.* 2014, 39, 817–861.
- (64) Adams, R. T.; Lee, J. S.; Bae, T.-H.; Ward, J. K.; Johnson, J. R.; Jones, C. W.; Nair, S.; Koros, W. J. CO₂–CH₄ Permeation in High Zeolite 4A Loading Mixed Matrix Membranes. *J. Membr. Sci.* 2011, 367, 197–203.
- (65) Nasir, R.; Mukhtar, H.; Man, Z.; Mohshim, D. F. Material Advancements in Fabrication of Mixed-Matrix Membranes. *Chem. Eng. Technol.* 2013, 36, 717–727.
- (66) Karkhanechi, H.; Kazemian, H.; Nazockdast, H.; Mozdianfard, M. R.; Bidoki, S. M. Fabrication of Homogenous Polymer-Zeolite Nanocomposites as Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation. *Chem. Eng. Technol.* 2012, 35, 885–892.
- (67) Bryan, N.; Lasseguette, E.; van Dalen, M.; Permogorov, N.; Amieiro, A.; Brandani, S.; Ferrari, M.-C. Development of Mixed Matrix Membranes Containing Zeolites for Post-Combustion Carbon Capture. *Energy Procedia* 2014, 63, 160–166.
- (68) Surya Murali, R.; Ismail, A. F.; Rahman, M. A.; Sridhar, S. Mixed Matrix Membranes of Pebax-1657 Loaded with 4A Zeolite for Gaseous Separations. *Sep. Purif. Technol.* 2014, 129, 1–8.
- (69) Sanaeepur, H.; Nasernejad, B.; Kargari, A. Cellulose Acetate/nano-Porous Zeolite Mixed Matrix Membrane for CO₂ Separation. *Greenh. Gases Sci. Technol.* 2015, 5, 291–304.
- (70) Sanaeepur, H.; Kargari, A.; Nasernejad, B.; Ebadi Amooghin, A.; Omidkhah, M. A Novel CO₂+ Exchanged Zeolite Y/cellulose Acetate Mixed Matrix Membrane for CO₂/N₂ Separation. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2015.
- (71) Fernández-Barquín, A.; Casado-Coterillo, C.; Palomino, M.; Valencia, S.; Irabien, A. Permselectivity Improvement in Membranes for CO₂/N₂ Separation. *Sep. Purif. Technol.* 2016, 157, 102–111.
- (72) Chen, Y.; Zhao, L.; Wang, B.; Dutta, P.; Winston Ho, W. S. Amine-Containing Polymer/zeolite Y Composite Membranes for CO₂/N₂ Separation. *J. Membr. Sci.* 2016, 497, 21–28.

- (73) Chen, Y.; Wang, B.; Zhao, L.; Dutta, P.; Winston Ho, W. S. New Pebax®/zeolite Y Composite Membranes for CO₂ Capture from Flue Gas. *J. Membr. Sci.* 2015, 495, 415–423.
- (74) Wang, B.; Sun, C.; Li, Y.; Zhao, L.; Ho, W. S. W.; Dutta, P. K. Rapid Synthesis of Faujasite/polyethersulfone Composite Membrane and Application for CO₂/N₂ Separation. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015, 208, 72–82.
- (75) Zhao, L.; Chen, Y.; Wang, B.; Sun, C.; Chakraborty, S.; Ramasubramanian, K.; Dutta, P. K.; Ho, W. S. W. Multilayer Polymer/zeolite Y Composite Membrane Structure for CO₂ Capture from Flue Gas. *J. Membr. Sci.* 2016, 498, 1–13.
- (76) Ismail, A. F.; Rahim, N. H.; Mustafa, A.; Matsuura, T.; Ng, B. C.; Abdullah, S.; Hashemifard, S. A. Gas Separation Performance of Polyethersulfone/multi-Walled Carbon Nanotubes Mixed Matrix Membranes. *Sep. Purif. Technol.* 2011, 80, 20–31.
- (77) Magueijo, V. M.; Anderson, L. G.; Fletcher, A. J.; Shilton, S. J. Polysulfone Mixed Matrix Gas Separation Hollow Fibre Membranes Filled with Polymer and Carbon Xerogels. *Chem. Eng. Sci.* 2013, 92, 13–20.
- (78) Nasir, R.; Mukhtar, H.; Man, Z.; Shaharun, M. S.; Abu Bakar, M. Z. Effect of Fixed Carbon Molecular Sieve (CMS) Loading and Various Di-Ethanolamine (DEA) Concentrations on the Performance of a Mixed Matrix Membrane for CO₂ /CH₄ Separation. *RSC Adv* 2015, 5, 60814–60822.
- (79) Seoane, B.; Coronas, J.; Gascon, I.; Benavides, M. E.; Karvan, O.; Caro, J.; Kapteijn, F.; Gascon, J. Metal–organic Framework Based Mixed Matrix Membranes: A Solution for Highly Efficient CO₂ Capture? *Chem Soc Rev* 2015, 44, 2421–2454.
- (80) Sze Lai, L.; Fong Yeong, Y.; Keong Lau, K.; Shariff Az, M. Zeolite Imidazole Frameworks Membranes for CO₂/CH₄ Separation from Natural Gas: A Review. *J. Appl. Sci.* 2014, 14, 1161–1167.
- (81) Zhang, C.; Koros, W. J. Zeolitic Imidazolate Framework-Enabled Membranes: Challenges and Opportunities. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015, 6, 3841–3849.
- (82) Basu, S.; Cano-Odena, A.; Vankelecom, I. F. J. MOF-Containing Mixed-Matrix Membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ Binary Gas Mixture Separations. *Sep. Purif. Technol.* 2011, 81, 31–40.
- (83) Nik, O. G.; Chen, X. Y.; Kaliaguine, S. Functionalized Metal Organic Framework-Polyimide Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Separation. *J. Membr. Sci.* 2012, 413–414, 48–61.
- (84) Bushell, A. F.; Attfield, M. P.; Mason, C. R.; Budd, P. M.; Yampolskii, Y.; Starannikova, L.; Rebrov, A.; Bazzarelli, F.; Bernardo, P.; Carolus Jansen, J.; et al. Gas Permeation Parameters of Mixed Matrix Membranes Based on the Polymer of Intrinsic Microporosity PIM-1 and the Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8. *J. Membr. Sci.* 2013, 427, 48–62.
- (85) Li, T.; Pan, Y.; Peinemann, K.-V.; Lai, Z. Carbon Dioxide Selective Mixed Matrix Composite Membrane Containing ZIF-7 Nano-Fillers. *J. Membr. Sci.* 2013, 425–426, 235–242.
- (86) Kılıç, A.; Atalay-Oral, Ç.; Sirkecioğlu, A.; Tantekin-Ersolmaz, Ş. B.; Ahunbay, M. G. Sod-ZMOF/Matrimid® Mixed Matrix Membranes for CO₂ Separation. *J. Membr. Sci.* 2015, 489, 81–89.

- (87) Kim, J.; Choi, J.; Soo Kang, Y.; Won, J. Matrix Effect of Mixed-Matrix Membrane Containing CO₂-Selective MOFs. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133, n/a-n/a.
- (88) Md Nordin, N. A. H.; Racha, S. M.; Matsuura, T.; Misdan, N.; Abdullah Sani, N. A.; Ismail, A. F.; Mustafa, A. Facile Modification of ZIF-8 Mixed Matrix Membrane for CO₂/CH₄ Separation: Synthesis and Preparation. *RSC Adv* 2015, 5, 43110–43120.
- (89) Md. Nordin, N. A. H.; Ismail, A. F.; Mustafa, A.; Murali, R. S.; Matsuura, T. Utilizing Low ZIF-8 Loading for an Asymmetric PSf/ZIF-8 Mixed Matrix Membrane for CO₂/CH₄ Separation. *RSC Adv* 2015, 5, 30206–30215.
- (90) Shen, J.; Liu, G.; Huang, K.; Li, Q.; Guan, K.; Li, Y.; Jin, W. UiO-66-Polyether Block Amide Mixed Matrix Membranes for CO₂ Separation. *J. Membr. Sci.* 2016, 513, 155–165.
- (91) Li, Y.; Chung, T.-S. Molecular-Level Mixed Matrix Membranes Comprising Pebax[®] and POSS for Hydrogen Purification via Preferential CO₂ Removal. *Int. J. Hydrog. Energy* 2010, 35, 10560–10568.
- (92) Rahman, M. M.; Filiz, V.; Shishatskiy, S.; Abetz, C.; Neumann, S.; Bolmer, S.; Khan, M. M.; Abetz, V. PEBAX[®] with PEG Functionalized POSS as Nanocomposite Membranes for CO₂ Separation. *J. Membr. Sci.* 2013, 437, 286–297.
- (93) Li, F.; Li, Y.; Chung, T.-S.; Kawi, S. Facilitated Transport by Hybrid POSS[®]-Matrimid[®]-Zn²⁺ Nanocomposite Membranes for the Separation of Natural Gas. *J. Membr. Sci.* 2010, 356, 14–21.
- (94) Merkel, T. C.; Freeman, B. D.; Spontak, R. J.; He, Z.; Pinnau, I.; Meakin, P.; Hill, A. J. Sorption, Transport, and Structural Evidence for Enhanced Free Volume in Poly(4-Methyl-2-pentyne)/Fumed Silica Nanocomposite Membranes. *Chem. Mater.* 2003, 15, 109–123.
- (95) Park, S.; Bang, J.; Choi, J.; Lee, S. H.; Lee, J.-H.; Lee, J. S. 3-Dimensionally Disordered Mesoporous Silica (DMS)-Containing Mixed Matrix Membranes for CO₂ and Non-CO₂ Greenhouse Gas Separations. *Sep. Purif. Technol.* 2014, 136, 286–295.
- (96) Bara, J. E.; Hoek, E. M. V.; Tarabara, V. V. Ionic Liquids in Gas Separation Membranes, in *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, 2013, pp. 1-17.
- (97) Scovazzo, P.; Kieft, J.; Finan, D. A.; Koval, C.; DuBois, D.; Noble, R. Gas Separations Using Non-Hexafluorophosphate [PF₆]⁻ Anion Supported Ionic Liquid Membranes. *J. Membr. Sci.* 2004, 238, 57–63.
- (98) Mahurin, S. M.; Lee, J. S.; Baker, G. A.; Luo, H.; Dai, S. Performance of Nitrile-Containing Anions in Task-Specific Ionic Liquids for Improved CO₂/N₂ Separation. *J. Membr. Sci.* 2010, 353, 177–183.
- (99) Chen, H. Z.; Li, P.; Chung, T.-S. PVDF/ionic Liquid Polymer Blends with Superior Separation Performance for Removing CO₂ from Hydrogen and Flue Gas. 2012, 11796–11804.
- (100) Close, J. J.; Farmer, K.; Moganty, S. S.; Baltus, R. E. CO₂/N₂ Separations Using Nanoporous Alumina-Supported Ionic Liquid Membranes: Effect of the Support on Separation Performance. *J. Membr. Sci.* 2012, 390–391, 201–210.

- (101) Bara, J. E.; Hatakeyama, E. S.; Gin, D. L.; Noble, R. D. Improving CO₂ Permeability in Polymerized Room-Temperature Ionic Liquid Gas Separation Membranes through the Formation of a Solid Composite with a Room-Temperature Ionic Liquid. 2008, 19 : 1415–1420.
- (102) Chen, H. Z.; Li, P.; Chung, T.-S. PVDF/ionic Liquid Polymer Blends with Superior Separation Performance for Removing CO₂ from Hydrogen and Flue Gas. *Int. J. Hydrog. Energy* 2012, 37, 11796–11804.
- (103) Hanioka, S.; Maruyama, T.; Sotani, T.; Teramoto, M.; Matsuyama, H.; Nakashima, K.; Hanaki, M.; Kubota, F.; Goto, M. CO₂ Separation Facilitated by Task-Specific Ionic Liquids Using a Supported Liquid Membrane. *J. Membr. Sci.* 2008, 314, 1–4.
- (104) Kasahara, S.; Kamio, E.; Ishigami, T.; Matsuyama, H. Effect of Water in Ionic Liquids on CO₂ Permeability in Amino Acid Ionic Liquid-Based Facilitated Transport Membranes. *J. Membr. Sci.* 2012, 415–416, 168–175.
- (105) Voss, B. A.; Bara, J. E.; Gin, D. L.; Noble, R. D. Physically Gelled Ionic Liquids: Solid Membrane Materials with Liquidlike CO₂ Gas Transport. *Chem. Mater.* 2009, 21, 3027–3029.
- (106) Nguyen, P. T.; Voss, B. A.; Wiesenauer, E. F.; Gin, D. L.; Noble, R. D. Physically Gelled Room-Temperature Ionic Liquid-Based Composite Membranes for CO₂/N₂ Separation: Effect of Composition and Thickness on Membrane Properties and Performance. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 8812–8821.
- (107) Bernardo, P.; Jansen, J. C.; Bazzarelli, F.; Tasselli, F.; Fuoco, A.; Friess, K.; Izák, P.; Jarmarová, V.; Kačírková, M.; Clarizia, G. Gas Transport Properties of Pebax®/room Temperature Ionic Liquid Gel Membranes. *Sep. Purif. Technol.* 2012, 97, 73–82.
- (108) Hu, X.; Tang, J.; Blasig, A.; Shen, Y.; Radosz, M. CO₂ Permeability, Diffusivity and Solubility in Polyethylene Glycol-Grafted Polyionic Membranes and Their CO₂ Selectivity Relative to Methane and Nitrogen. *J. Membr. Sci.* 2006, 281, 130–138.
- (109) Li, P.; Paul, D. R.; Chung, T.-S. High Performance Membranes Based on Ionic Liquid Polymers for CO₂ Separation from the Flue Gas. *Green Chem.* 2012, 14, 1052–1063.
- (110) Li, P.; Pramoda, K. P.; Chung, T.-S. CO₂ Separation from Flue Gas Using Polyvinyl-(Room Temperature Ionic Liquid)–Room Temperature Ionic Liquid Composite Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 9344–9353.
- (111) Carlisle, T. K.; Bara, J. E.; Lafrate, A. L.; Gin, D. L.; Noble, R. D. Main-Chain Imidazolium Polymer Membranes for CO₂ Separations: An Initial Study of a New Ionic Liquid-Inspired Platform. *J. Membr. Sci.* 2010, 359, 37–43.
- (112) Hudiono, Y. C.; Carlisle, T. K.; LaFrata, A. L.; Gin, D. L.; Noble, R. D. Novel Mixed Matrix Membranes Based on Polymerizable Room-Temperature Ionic Liquids and SAPO-34 Particles to Improve CO₂ Separation. *J. Membr. Sci.* 2011, 370, 141–148.
- (113) Gu, Y.; Cussler, E. L.; Lodge, T. P. ABA-Triblock Copolymer Ion Gels for CO₂ Separation Applications. *J. Membr. Sci.* 2012, 423–424, 20–26.

- (114) Kim, S.; Lee, Y. M. Thermally Rearranged (TR) Polymer Membranes with Nanoengineered Cavities Tuned for CO₂ Separation. *J. Nanoparticle Res.* 2012, 14, 1–11.
- (115) Park, H. B.; Han, S. H.; Jung, C. H.; Lee, Y. M.; Hill, A. J. Thermally Rearranged (TR) Polymer Membranes for CO₂ Separation. *J. Membr. Sci.* 2010, 359, 11–24.
- (116) Jung, C. H.; Lee, J. E.; Han, S. H.; Park, H. B.; Lee, Y. M. Highly Permeable and Selective Poly(benzoxazole-Co-Imide) Membranes for Gas Separation. *J. Membr. Sci.* 2010, 350, 301–309.
- (117) Choi, J. I.; Jung, C. H.; Han, S. H.; Park, H. B.; Lee, Y. M. Thermally Rearranged (TR) Poly(benzoxazole-Co-Pyrrolone) Membranes Tuned for High Gas Permeability and Selectivity. *J. Membr. Sci.* 2010, 349, 358–368.
- (118) McKeown, N. B.; Budd, P. M.; Hoek, E. M. V.; Tarabara, V. V. Polymers of Intrinsic Microporosity, in *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, ed. by Hoek EMV, Tarabara VV, Wiley, Hoboken, NJ, USA, 2013, volume 2, pp. 781-797
- (119) Budd, P. M.; McKeown, N. B.; Ghanem, B. S.; Msayib, K. J.; Fritsch, D.; Starannikova, L.; Belov, N.; Sanfirova, O.; Yampolskii, Y.; Shantarovich, V. Gas Permeation Parameters and Other Physicochemical Properties of a Polymer of Intrinsic Microporosity: Polybenzodioxane PIM-1. *J. Membr. Sci.* 2008, 325, 851–860.
- (120) Ghanem, B. S.; McKeown, N. B.; Budd, P. M.; Fritsch, D. Polymers of Intrinsic Microporosity Derived from Bis(phenazyl) Monomers. *Macromolecules* 2008, 41, 1640–1646.
- (121) Mason, C. R.; Maynard-Atem, L.; Al-Harbi, N. M.; Budd, P. M.; Bernardo, P.; Bazzarelli, F.; Clarizia, G.; Jansen, J. C. Polymer of Intrinsic Microporosity Incorporating Thioamide Functionality: Preparation and Gas Transport Properties. *Macromolecules* 2011, 44, 6471–6479.
- (122) Yong, W. F.; Li, F. Y.; Xiao, Y. C.; Chung, T. S.; Tong, Y. W. High Performance PIM-1/Matrimid Hollow Fiber Membranes for CO₂/CH₄, O₂/N₂ and CO₂/N₂ Separation. *J. Membr. Sci.* 2013, 443, 156–169.
- (123) Du, N.; Robertson, G. P.; Dal-Cin, M. M.; Scoles, L.; Guiver, M. D. Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs) Substituted with Methyl Tetrazole. *Polymer* 2012, 53, 4367–4372.

CHAPITRE 2 – Synthèse de nouveaux additifs bioconjugués pseudopeptides : application à la séparation du CO₂

Ce travail consiste à étudier l'effet de pseudopeptides et bioconjugués pseudopeptidiques, incorporés dans une membrane polymère référence (Pebax®), sur ses performances en perméation gazeuse pour la séparation du CO₂. Pour ce faire, les pseudopeptides 1:1[α/α -N^q-Bn-h ydrazino] dimère et tétramère sont synthétisés en accord avec la procédure développée précédemment au laboratoire par l'équipe de Brigitte Jamart-Grégoire¹. La synthèse de bioconjugués basés sur ces pseudopeptides est ensuite étudiée selon deux voies de synthèse : « grafting-from » et « grafting-onto ».

Dans une première partie bibliographique nous présenterons la littérature sur les bioconjugués peptide-polymère : les différentes stratégies de synthèse et les applications. Ensuite la synthèse et la caractérisation des pseudopeptides et des bioconjugués correspondants seront présentées. Enfin, les caractérisations des membranes et leurs performances de séparation gazeuse seront exposées.

1. Synthèse et applications des bioconjugués peptide-polymère: Etat de l'art.

Les peptides et leurs dérivés focalisent beaucoup l'attention de la communauté scientifique spécialisée dans les matériaux. Notamment, les bioconjugués peptide-polymère représentent aujourd'hui un nouveau champ très prometteur pour de nombreuses applications². Ces matériaux hybrides combinent les avantages des peptides et des polymères synthétiques, c'est-à-dire la structure chimique et la fonctionnalité de la biomolécule avec le caractère modulable du polymère³. En particulier, la PEGylation de peptides a permis d'améliorer la solubilité, la stabilité, le temps de circulation et l'immunogénicité *in vivo* pour des applications biologiques et thérapeutiques^{4,5}. Ces dernières années, de nouvelles applications non-biologiques des bioconjugués, telles que la minéralisation, l'optoélectronique ou encore la séparation ont vu le jour^{2,6-8}. En utilisant la capacité d'autostructuration des bioconjugués, une grande variété de matériaux intéressants a été étudiée^{9,10}. Spécifiquement, la structure secondaire des peptides (c'est-à-dire hélice α ou feuillet β) est visée pour élaborer des bioconjugués peptide-polymère structurés.

Pour la synthèse de bioconjugués peptide-polymère, beaucoup d'efforts ont été réalisés pour contrôler la longueur du polymère en tant que condition préalable à l'analyse de relations structure-propriétés. L'utilisation des PRC (polymérisations radicalaires contrôlées) est donc indispensable à la synthèse de bioconjugués de structure bien définie. Ainsi, on peut relever dans la littérature l'utilisation de la NMP (*nitroxide-mediated polymerization*), la RAFT (*reversible addition-fragmentation-transfer polymerization*) ou encore l'ATRP (*atom-transfer radical polymerization*) et dérivés pour l'obtention de bioconjugués^{2,5,6,11-17}.

Nous détaillerons donc les mécanismes mis en jeu durant les PRC et enfin, nous détaillerons les deux stratégies de synthèse des bioconjugués « *grafting-from* » et « *grafting-onto* ».

1.1. Polymérisations radicalaires contrôlées

Comme cité ci-dessus, les PRC permettent d'obtenir des polymères très bien définis, c'est-à-dire un bon contrôle des masses molaires avec une faible dispersité \bar{D} . Le principe des PRC réside sur un équilibre d'espèces actives et d'espèces dormantes ou P^\bullet représente le radical en croissance et M le monomère (voir Figure 31).

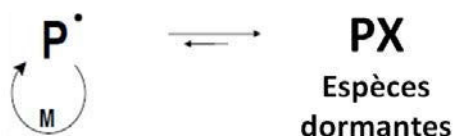


Figure 31 – Principe général de la polymérisation radicalaire contrôlée.

Ainsi, cet équilibre, très déplacé vers les espèces dormantes, est responsable de 3 caractéristiques intrinsèque à la PRC :

- Croissance linéaire de \overline{Mn} en fonction de la conversion : cette évolution est significative d'une efficacité d'amorçage proche de 100% et de réactions de terminaisons et de transferts irréversibles négligeables.
- $\bar{D} < 1,5$: distribution étroite des masses molaires.
- Concentration en espèces radicalaires constante au cours du temps : cinétique de polymérisation d'ordre 1.

Il est possible de diviser les PRC en deux grandes familles ; PRC par terminaisons réversibles (NMP, ATRP ou SET-LRP) ou par transferts et fragmentations réversibles (RAFT). Ici, nous exposerons brièvement le principe de ces PRC ; et nous détaillerons la SET-LRP qui est la PRC que nous avons utilisé pour nos travaux.

1.1.1. NMP (nitroxide-mediated polymerization)

La NMP est la plus simple des PRC et la première à avoir été développée de façon systématique. Elle est basée sur la capacité des radicaux stables de type nitroxyde à piéger, de manière réversible, les radicaux carbonés. Cette méthode permet donc de maîtriser la polymérisation radicalaire de monomères de type styrène, acrylate d'alkyle et acide acrylique, acrylamide et diènes.

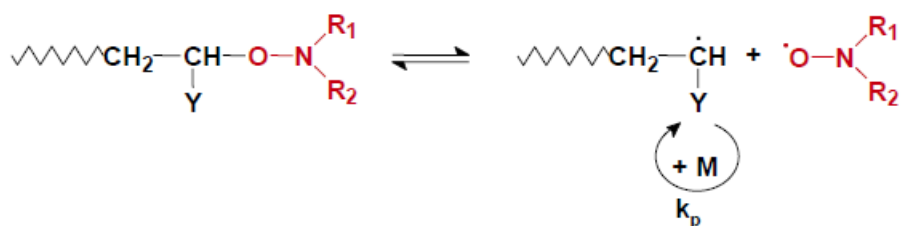
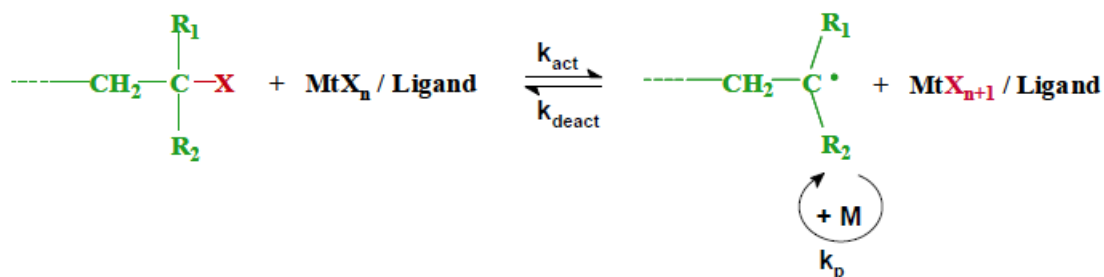


Figure 32 - Mécanisme général de la NMP.

Travaux initiés par Moad, Rizzardo et Solomon¹⁸ en 1982, ce n'est qu'en 1993 que Georges et al.¹⁹ synthétisent du polystyrène par l'utilisation de TEMPO (2,2,6,6-tetraméthyl-1-piperidinyloxy) comme contrôleur et du peroxyde de dibenzoyl (BPO) comme amorceur. Depuis, bon nombre d'autres alcoxyamines dérivées du TEMPO ou du SG1 (concurrent direct du TEMPO développé par Arkema) ont vu le jour. Notamment, l'utilisation de nitroxydes de 2^e génération (acycliques) permet d'étendre la gamme de monomère polymérisable par NMP des styréniques aux acrylates et l'acrylonitrile.

1.1.2. ATRP (atom-transfer radical polymerization)

L'ARTP est fondée sur l'utilisation de complexes organométalliques afin de produire et désactiver les radicaux. Les radicaux propageant sont générés par un processus oxydo-réduction réversible catalysé par un complexe de métal de transition qui subit une oxydation avec élimination concomitante de l'atome d'halogène de l'espèce RX (voir Figure 33). Cette méthode suit le principe de la réaction de Kharasch²⁰. On nomme cette méthode ATRP (« Atom Transfer Radical Polymerization »), appellation proposée par Matyjaszewski lors de son étude en 1995²¹. L'ATRP permet le contrôle de la polymérisation radicalaire contrôlée de la majorité des monomères vinyliques (à l'exception des diènes, de l'acide acrylique, de l'acétate de vinyle mais aussi de certains monomères azotés en raison de leur interaction avec le métal de transition mis en jeu dans l'ATRP).

Figure 33 - Mécanisme général de l'ATRP^{22,23}.

En ATRP, les amorceurs **RX** utilisés sont composés d'halogénure d'alkyle avec un groupement activateur sur le carbone α (aryle, carbonyle, allyle) **R** et d'un halogène (Cl, Br) **X**. Ainsi, on peut dénombrer trois principales familles d'amorceurs : les halogénures benzyliques, les α -bromoesters et les chlorures de sulfonyle.

L'utilisation de divers métaux de transition est possible pour catalyser cette réaction. Ainsi, on peut relever l'utilisation d'un grand nombre de métaux de différents groupes : 4 (Ti), 6 (Mo et Cr), 7 (Re), 8 (Fe et Ru), 9 (Rh), 10 (Ni et Pd) et 11 (Cu) ; ce dernier étant le plus largement utilisé (CuBr, CuCl). Les ligands classiques sont de type pyridines, alkylamines, éthers ou phosphones et servent à solubiliser le catalyseur.

1.1.3. SET-LRP (single electron transfert - living radical polymerization)

La SET-LRP, variante de l'ATRP, est une autre méthode de PRC découverte en 2006 par l'équipe de Virgil Percec²⁴. Comme l'ATRP, le mécanisme réactionnel (voir Figure 34) repose sur l'action de 5 partenaires :

- **Les monomères** : On relève dans la littérature qu'un bon nombre de monomères sont polymérisable par SET-LRP ; tels que les acrylates²⁵⁻²⁹, les méthacrylates³⁰⁻³², les halogénures de vinyle²⁴, les styréniques³³⁻³⁵ et les acrylonitriles³⁶⁻⁴¹. Pour les monomères fonctionnels, tels que les poly(éthylène glycol méthyl éther) acrylates (PEGMA), 2-éthylhexyl-acrylate (2-EHA) ou N-isopropylacrylamide (NIPAM), la SET-LRP permet également une polymérisation avec un excellent contrôle²⁶.
- **Les amorceurs** : Cette méthode de polymérisation permet l'utilisation d'une grande variété d'amorceurs :
 - Les α -haloesters^{24,42-44} qui sont les amorceurs les plus utilisés, comme avec l'ATRP.
 - Les hydrocarbures halogénés, à savoir les haloformes : CHCl_3 ^{24,45}, CHBr_3 ^{24,46}, CHI_3 ^{24,46} et CCl_4 ^{38,39}.
 - On trouve d'autres types d'amorceurs tels que le 2-bromopropionitrile (BNP)^{36,37,40,41}, le N-benzyl-2-bromo-2-méthylpropionamide⁴⁷, le N-phényl-2-bromo-2-méthylpropionamide, le N-chloropyrrolidinone (NCP) ou encore le 2-cyanoprop-2-yl-1-dithionaphthalate³¹ (CPDN).
- **Les catalyseurs** : Dans la SET-LRP, les catalyseurs les plus rencontrés sont des métaux de valence zéro. Le cuivre (0) est le catalyseur le plus utilisé dans la littérature⁴⁸⁻⁵². Il est utilisé sous forme de poudre ou de fil. Grâce à une monodispersité et uniformité de la surface de catalyseur, le fil de cuivre permet un contrôle supérieur de l'évolution de la distribution des masses molaires ainsi qu'une prédiction empirique de la constante de vitesse de polymérisation apparente, k_p^{app} . De plus, l'utilisation de cuivre (0) sous forme de fil simplifie le montage expérimental et facilite la purification du produit obtenu⁵³.
Les autres métaux de valence zéro utilisés dans la SET-LRP sont : le fer, Fe (0)³⁵, le samarium, Sm (0)³⁷, l'ytterbium, Yb (0)⁵⁴, l'étain, Sn (0)³⁸, le lanthanide, Ln (0)³⁹ et le magnésium, Mg (0)³⁶. Dans ce manuscrit, nous nous intéressons à la SET-LRP conduit en présence de fils de cuivre (0).
Par ailleurs, les sels de cuivre sont également utilisés comme catalyseur dans la SET-LRP, à savoir Cu(I)X ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ou I)²⁵⁻²⁷ et Cu_2O ³⁰. Dans le cas d'utilisation de sel de cuivre comme catalyseur, l'espèce catalytique Cu (0) et l'espèce modérateur Cu (II) sont générées in-situ par

dismutation. La cinétique de polymérisation dépend fortement de la distribution de taille et la stabilisation des particules de Cu (0) naissantes dans le milieu réactionnel. Il est nécessaire ainsi de prendre en compte l'effet du solvant, du ligand et de la concentration du ligand sur les caractéristiques du Cu (0) naissant.

- **Les ligands** : La SET-LRP se réalise en passant par une rapide dismutation de l'espèce Cu(I) en Cu(0) et Cu(II). En présence de ligand, suivant la capacité de complexation de ce dernier vis-à-vis de l'espèce Cu(I) ou Cu(II), l'équilibre de dismutation est fortement affecté. Ainsi, l'efficacité d'une polymérisation par SET-LRP et sa cinétique dépendent fortement de la nature et de la concentration du ligand. Le ligand le plus utilisé dans la SET-LRP est la tris [2-(diméthylamino) éthyl] amine (Me6-TREN)^{28,42-46,55-58}. Il permet une excellente stabilisation des espèces Cu(II), et il favorise la dismutation de l'espèce Cu(I). Outre le Me6-TREN, la tris(2-aminoéthyl) amine (TREN), la 2,2'-bipyridine (bpy), la N,N,N',N',N''-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA), la 1,1,4,7,10,10-hexaméthyltriéthylène tétraamine (HMTETA) et la polyéthylèneimine (PEI) sont aussi utilisées dans la SET-LRP^{24,59}.
- **Les solvants** : Le solvant le plus répandu dans la SET-LRP est le DMSO. C'est un solvant polaire, qui permet de solubiliser la plupart des monomères à température ambiante et de stabiliser les espèces Cu(II) par la formation d'un complexe. De plus, il favorise une rapide dismutation des espèces Cu(I)⁵⁸. D'autres solvants polaires favorisant la dismutation sont également utilisés dans la SET-LRP, tels que la DMF, le diméthylacétamide (DMAC), l'éthylène carbonate (EC), le propylène carbonate (PC), l'éthanol, le méthanol, le méthoxyéthanol, la N-méthylpyrrolidone (NMP), l'acétone et leurs mélanges binaires avec H₂O^{28,51,56,58}. Récemment, des solvants atypiques comme les fluoroalcools^{32,37,42-44} et les liquides ioniques⁴¹ ont été aussi utilisés dans la SET-LRP par différentes équipes. Les solvants aprotiques, tels que le THF ou le toluène ne sont pas adaptés pour la SET-LRP, car ils favorisent trop la stabilité des espèces Cu(I)/N-ligand.

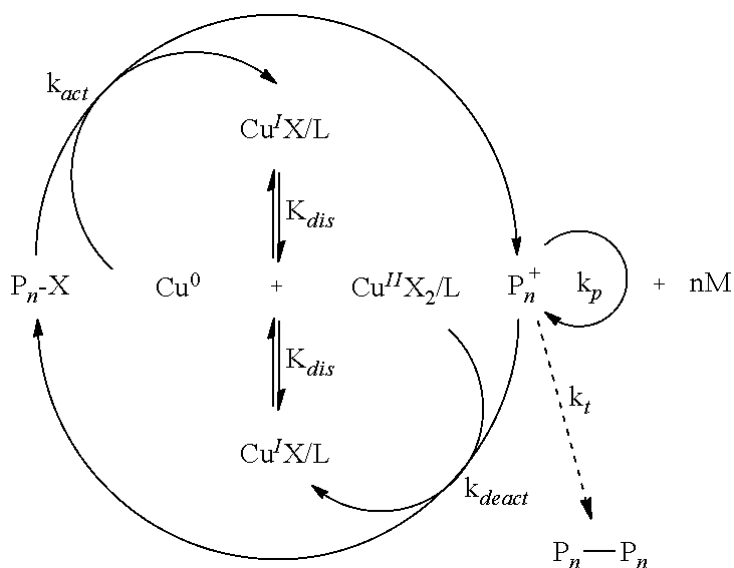


Figure 34 – Mécanisme général de la SET-LRP

La différence majeure par rapport à l'ATRP réside dans le mécanisme de polymérisation ; l'équilibre entre les espèces actives et dormantes s'établissant par un transfert d'électron par sphère externe pour la SET-LRP^{60,61} et un transfert d'électron par sphère interne pour l'ATRP^{62,63}.

1.1.4. RAFT (reversible addition-fragmentation-transfer polymerization)

Le principe de la RAFT repose sur l'utilisation d'un agent de transfert comme agent de contrôle de la polymérisation (voir Figure 35). Les premiers à avoir étudié le mécanisme d'addition-fragmentation sont les chercheurs composant l'équipe du CSIRO en 1998⁶⁴. Ils sont partis de l'exemple d'agents de transfert réversible du type dithioesters. Une grande variété d'agents de transfert a ensuite été testée tels que les trithiocarbonates ou les dithiocarbamates, qui ont permis le contrôle de la dispersité, des masses molaires ou encore d'obtenir des architectures macromoléculaires complexes^{65,66} (voir Figure 36).

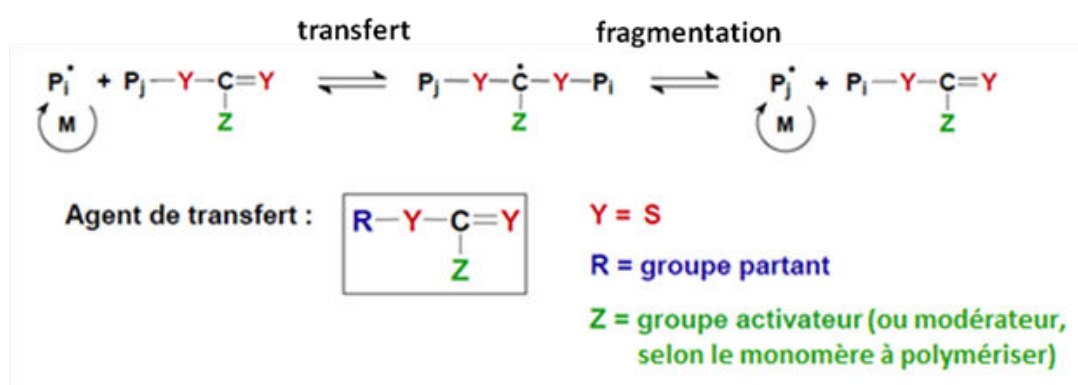


Figure 35 – Mécanisme général de la RAFT.

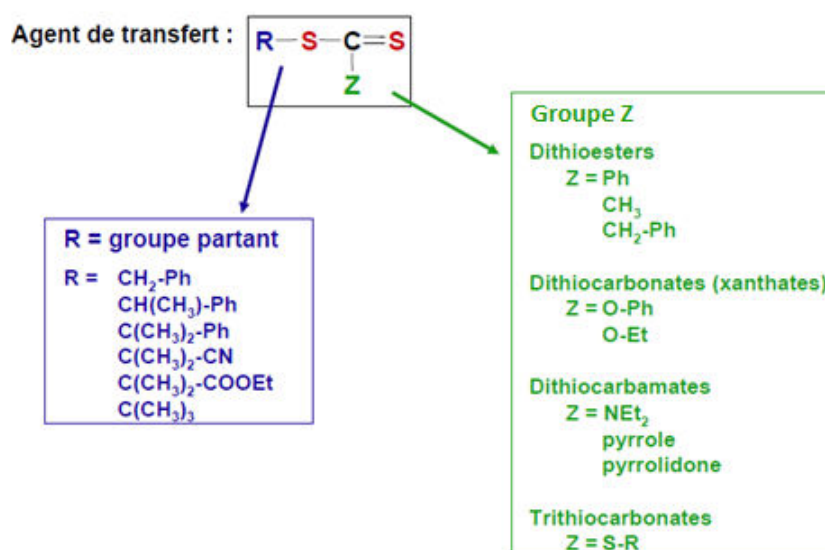


Figure 36 – Différentes familles d'agents de transfert pour la RAFT.

1.2.Synthèse de bioconjugués de type polymère-peptide

On peut relever deux grandes stratégies de synthèse des bioconjugués polymère-peptide^{2,3,6,67} :

- « **grafting-from** » : Ici, on réalise la PRC à partir d'un macro-amorceur peptidique ou, de façon beaucoup plus marginale, on réalise une synthèse peptidique à l'extrémité d'une chaîne polymère.
- « **grafting-onto** » : Ici, on synthétise séparément la partie peptidique et la partie polymère par PRC; puis on couple ces deux participants.

1.2.1. Voie "Grafting-from"

Le cas général repose sur la stratégie de modification de la molécule peptidique en amorceur pour permettre une PRC. Deux grands avantages sont mis en avant pour l'utilisation de la voie « grafting-from » par rapport à « grafting-onto » : 1) une plus grande efficacité de conjugaison car moins de gêne stérique pendant la réaction qu'avec des polymères pré-synthétisés et 2) une plus grande facilité de purification car on séparera ici des monomères résiduels et des macromolécules.

Même s'ils sont beaucoup moins fréquents que pour la RAFT ou l'ATRP dans ce domaine particulier, quelques travaux basés sur la **NMP** ont été réalisés. La Figure 37 schématise la stratégie de Trimaille et al. pour la préparation de bioconjugués peptides-PS par voie « grafting-from » en utilisant la NMP sur substrat solide⁶⁸. Ainsi, cette synthèse en trois temps repose sur 1) la modification du peptide GGGWIKVAV supporté sur résine en amorceur de NMP par modification chimique basée sur le SG-1 ; 2) la polymérisation du styrène par NMP et 3) le clivage du bioconjugué et du substrat solide. Becker et al. ont également modifié les peptides « trirpticin⁶⁹ » et « TAT⁷⁰ » avec différentes alkoxyamines pour en faire des amorceurs de NMP. Ils ont ensuite polymérisé de façon séquentielle, à partir de ces amorceurs, les monomères acide acrylique et acrylate de méthyle pour obtenir un copolymère dibloc poly(acide acrylique)-b-poly(methyl acrylate) à la suite de la séquence peptidique. En 2011, Chenal et al. ont synthétisé des bioconjugués polyméthacrylates fluorescents avec chaînes pendantes PEG par NMP⁷¹. Pour ce faire, ils ont modifiés leur peptide Gly-Pro-Glu avec une alkoxyamine basée sur le SG-1 puis réalisé la polymérisation par NMP des monomères acrylonitrile et acrylate de poly(éthylène glycol) éthyle.

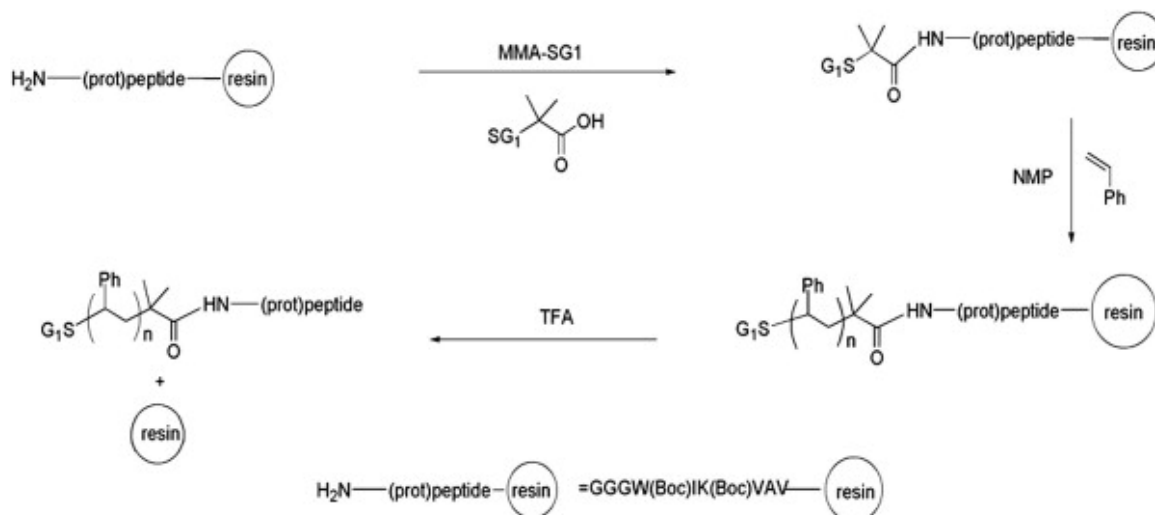


Figure 37 – Stratégie de synthèse de bioconjugué peptide-polymère par fonctionnalisation du peptide par une alkoxyamine dérivée du SG-1 suivie de NMP selon Trimaille et al.⁶⁸.

L'ATRP est aussi bien connue pour son efficacité en design macromoléculaire et de nombreux travaux sont recensés concernant la synthèse de bioconjugués par ATRP. Comme pour la RAFT, on observe l'utilisation de BSA comme molécule précurseur. Ainsi, Le Droumaguet et Velonia⁷² décrivent la synthèse de bioconjugués BSA-PS par ATRP (voir Figure 38). Le mécanisme, en deux étapes consiste à 1) fonctionnaliser la BSA par un amorceur ATRP en réalisant l'addition de la fonction thiol, issue du seul motif cystéine de la BSA, sur une molécule maléimide comportant un amorceur ATRP et 2) polymériser du styrène par ATRP. La BSA fonctionnalisée par un amorceur ATRP a également été utilisée pour polymériser l'EGMA, le DMAEMA⁷³ (diméthylaminoéthyl méthacrylate) et le NIPAM⁷⁴. Le Tableau 21 répertorie différents travaux décrivant l'obtention de bioconjugués par ATRP par voie « grafting-from ».

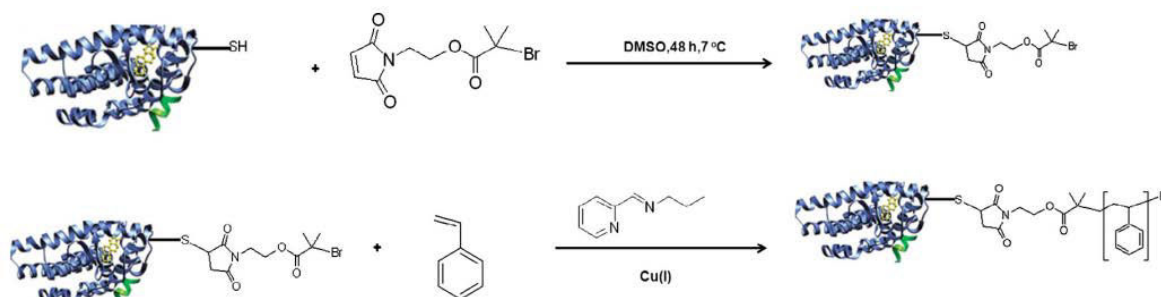


Figure 38 – Synthèse de bioconjugué BSA-PS par ATRP par voie « grafting-from » selon Le Droumaguet et Velonia⁷².

Tableau 21 – Nature de bioconjugués synthétisés par ATRP par voie « grafting-from ».

Segment peptidique	Polymère	Référence
GRGDS	Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)	Mei et al. (2004) ⁷⁵
GRGDS	PnBA	Rettig et al. (2004) ⁷⁶
α -Chymotrypsin	PEGMA	Lele et al. (2005) ⁷⁷
Biotine et GRGDS	POEOMA	Siegwart et al. (2008) ⁷⁸
Salmon calcitonin	PEGMA	Jones et al. (2012) ⁷⁹
Biotine	PNIPAM	Nicolas et al. (2006) ⁷³
VMSVVQTK	PolyHEMA	Broyer et al. (2007) ⁸⁰
Recombinant human growth hormone	PEGMA	Magnusson et al. (2008) ⁸¹
YVY et F-Aib-L	PMMA	Paira et al. (2010) ⁸²
Recombinant protein	POEOMA	Peeler et al. (2010) ⁸³
Cyclic D-alt-L-octapeptide	Poly(butylacrylate)	Loschonsky et al. (2008) ⁸⁴
Cyclic peptide	PNIPAM	Couet et al. (2005) ⁸⁵

Les travaux reportant la synthèse de bioconjugués par **RAFT** sont plus répandus. Plusieurs travaux utilisent la BSA modifiée (*bovin serum albumin*) comme biomolécule amorceur et polymériser les monomères fonctionnels EGA⁸⁶ (éthylène glycol méthyl éther acrylate), le HEA (hydroxyéthyl acrylate)⁸⁷ ou encore le NIPAM (N-isopropyl acrylamide)^{87,88}. Hong et Pan⁸⁹ rapportent une méthode leur permettant d'obtenir un bioconjugué biotine-pHPMA-b-pNIPAM par RAFT (voir Figure 39). Après avoir fonctionnalisé la biotine en amorceur RAFT, ils polymérisent de manière séquencée l'HPMA et le NIPAM. Ainsi, la synthèse de nombreux bioconjugués basée sur cette même stratégie est décrite dans la littérature, tels que des bioconjugués phospholipide-poly(N-acryloyl morpholine)⁹⁰, TVT₂TVTVG-poly(n-butyl acrylate)⁹¹, PEO-b-Arg₁₀-b-poly(butylacrylate)⁹², cystéine-(pNIPAM, PMA, PMMA ou pnBA)⁹³ ou encore cyclopeptide-(pnBA, pNIPAM, pHEA ou pPEGA)⁶⁷.

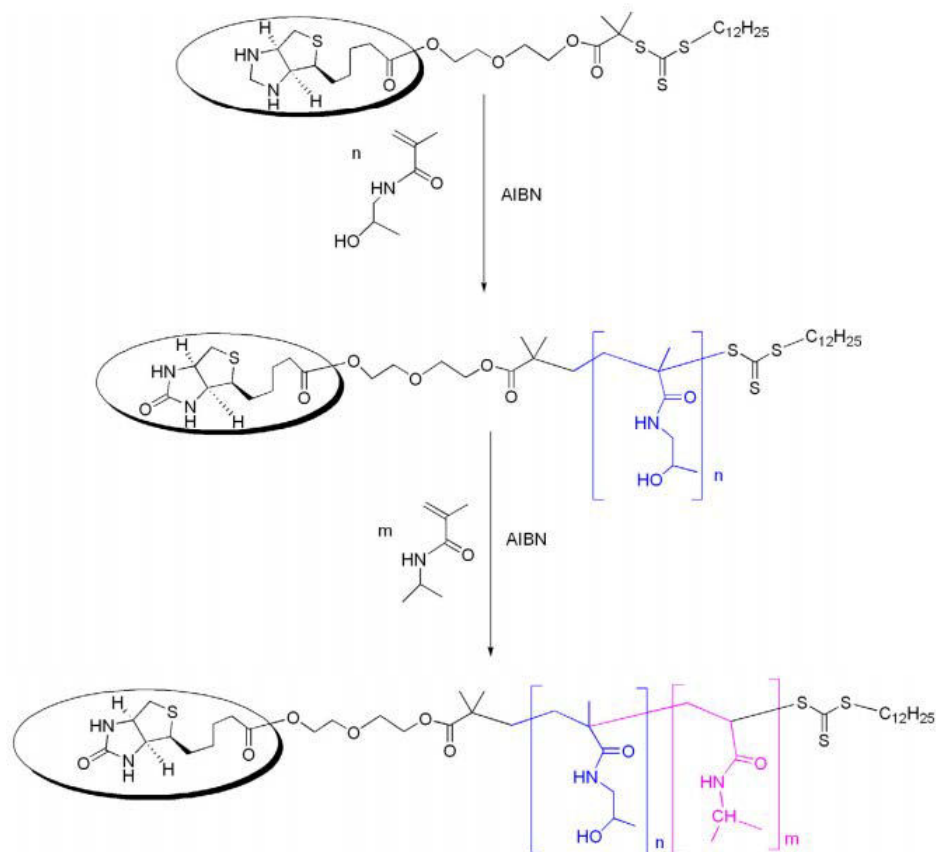


Figure 39 – Stratégie de synthèse de bioconjugué biotine-pHPMA-b-pNIPAM- par RAFT selon Hong et Pan⁸⁹.

1.2.2. Voie "Grafting-onto"

Cette stratégie repose sur la synthèse indépendante des deux participants (partie peptidique et partie polymérique) puis leur couplage. Il est donc nécessaire ici d'obtenir des espèces fonctionnelles en vue du couplage. L'utilisation de cette stratégie, par rapport à la « grafting-from », permet de caractériser plus facilement les espèces avant couplage et de s'affranchir d'éventuelles réactions secondaires avec les peptides durant la polymérisation. Ici aussi, la préparation des polymères se fait par PRC (NMP, RAFT, ATRP) pour obtenir des polymères bien définis. On distingue deux types de couplages :

-**Chimie « click »** est, de loin, la plus répandue dans ce domaine car simple à mettre en œuvre, à haute efficacité et hauts rendements. Les principales réactions de chimie « click » sont la réaction la cycloaddition 1,3-dipolaire (azoture-alcyne) de Huisgen catalysée par le cuivre (*copper(I)-catalyzed azide alkyne cycloaddition*, CuAAC), les réactions de couplage thiol-ène et la cycloaddition [4+2] de Diels-Alder⁶ (voir Figure 42 (a), (b) et (c)).

-**Autres types de couplages** : Ici, toute une diversité de fonctions chimiques peuvent être utilisées (voir Figure 42 (d) à (g)) comme les esters NHS (N-succinidymil)^{3,94,95}, les aldéhydes⁹⁶⁻¹⁰⁰, les acides

carboxyliques^{101,102} ou encore les fonctions aminoxy^{103,104}. De plus, on peut parfois également relever l'utilisation d'associations non-covalentes pour la préparation de bioconjugués^{105,106}.

Chimie « click » CuAAC

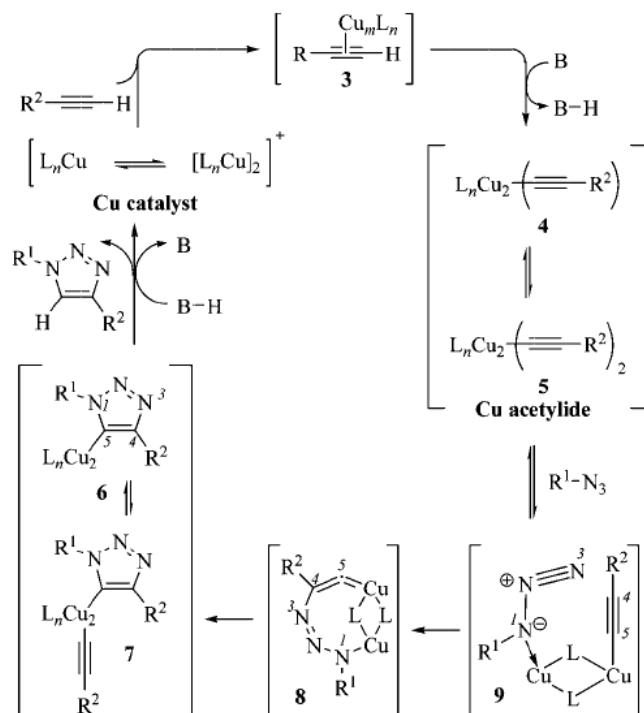
La CuAAC étant la méthode de couplage que nous utiliserons dans ce chapitre, nous allons en faire une brève description. Initialement décrite par Huigsen¹⁰⁷, la cycloaddition 1,3-dipolaire la plus utilisée est la formation du cycle triazole à partir des fonctions azoture et alcyne (voir Figure 42 (a)). Cette réaction est très largement utilisée grâce à la grande stabilité des azotures vis-à-vis de l'eau, l'oxygène et des conditions de synthèse organique^{108,109}. Cette réaction est thermodynamiquement stable mais, en l'absence de catalyseur, n'est pas régiosélective et nécessite de travailler à haute température en raison d'une cinétique très lente à température ambiante. L'équipe de Sharpless a apporté une contribution majeure à cette réaction en utilisant un catalyseur (sel de Cu(I)) permettant de la démarrer à la température ambiante avec de très bonnes régiosélectivité et vitesse de couplage¹¹⁰. Ainsi, les acteurs de cette réaction sont :

-**Un composé dipolaire** (portant la fonction azoture).

-**Un dipôleophile** (portant la fonction alcyne).

-**Un complexe catalytique** : c'est généralement un complexe métallique, Cu(I)L_n, se composant d'un ligand et d'un catalyseur (sel de Cu(I)). Ce dernier provient souvent d'une réaction de réduction *in situ* entre un sel de Cu(II), à savoir CuSO₄, et un agent réducteur, par exemple l'acide ascorbique ou l'ascorbate de sodium¹¹⁰⁻¹¹². Les sels de Cu(I), à savoir CuCl, CuOTfC₆H₆ et [Cu(NCCH₃)₄][PF₆] peuvent aussi être utilisés directement comme catalyseur sans agent réducteur. Dans ces derniers cas, un ligand à base d'amine est nécessaire (2,6-lutidine, triéthylamine, diisopropyléthylamine ou pyridine) dans un milieu organique ou l'utilisation d'un mélange binaire eau/acétonitrile¹¹⁰. L'inconvénient lié à l'utilisation de sels de Cu(I) est la formation de produits secondaires, par exemple acétylènes primaires, bis-triazoles et 5-hydroxytriazoles^{110,113,114}. L'utilisation de certains ligands, comme la 2,6-lutidine, et l'exclusion de l'oxygène dans le milieu réactionnel peuvent limiter ces réactions secondaires et augmenter la pureté du produit final¹¹⁰.

Le mécanisme complexe de cette réaction a été étudiée par plusieurs équipes telles que Sharpless et al.¹¹², Rodionov et al.¹¹⁵ et Bock et al.¹¹⁶; la Figure 40 présente le mécanisme proposé par ce dernier.

Figure 40 –Mécanisme réactionnel de la CuAAC proposé par Maarseveen et al.¹¹⁶

La chimie « click » CuAAC reste, grâce à ses caractéristiques, la méthode de choix pour les couplages réalisés lors de la synthèse des bioconjugués de type peptide-polymère. Ainsi, Dirks et al. couplent via CuAAC un PS préparé par ATRP à un oligopeptide¹¹⁷. Lecommandoux et al. préparent aussi un bioconjugué polypeptidique-PDMAEMA (poly[2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate], polymérisé par RAFT) en utilisant la « click » CuAAC¹¹⁸. La synthèse d'un bioconjugué BSA-pNIPAM (polymérisé par RAFT) est reporté par Sumerlin et al.¹¹⁹. La Figure 41 présente les stratégies de synthèse utilisées par (a) Chaikof et al.¹²⁰ et (b) Stenzel et al.¹²¹ pour l'obtention de bioconjugué en utilisant plusieurs techniques de couplage. Sur la Figure 41 (a), les auteurs fonctionnalisent un support en silice pour venir y coupler un PEG fonctionnalisé alcyne par réaction de Diels-Alder. L'alcyne terminal est utilisé dans un second temps pour y coupler par CuAAC une biotine. D'autres chimie « click » utilisées seules, ou de façon combinée, ont également été décrites pour la préparation de bioconjugués par une stratégie « grafting-onto ». Par exemple, la stratégie utilisée par Stenzel et al. (Figure 41 (b)) utilise le caractère hétérotéléchélique d'un polymère préparé par RAFT. Ainsi, la CuAAC est utilisée à une extrémité pour coupler une biotine et une réaction thiol-ène est utilisée de l'autre pour coupler un peptide. Enfin, ces auteurs mettent aussi en œuvre un couplage non-covalent entre biotine et l'avidine. Selon une approche apparentée, Oupicky et al. préparent un bioconjugué PEG-pNIPAM-biotine en polymérisant le NIPAM à partir d'un PEG macroamorceur RAFT ; puis la biotine y est couplée par réaction thiol-ène¹²². Enfin, Liu et al. utilisent une réaction thiol-ène pour coupler le GSH (glutathione) à un glycopolymère pour en faire des micelles à taille variable en fonction du pH ; à visée thérapeutique¹²³.

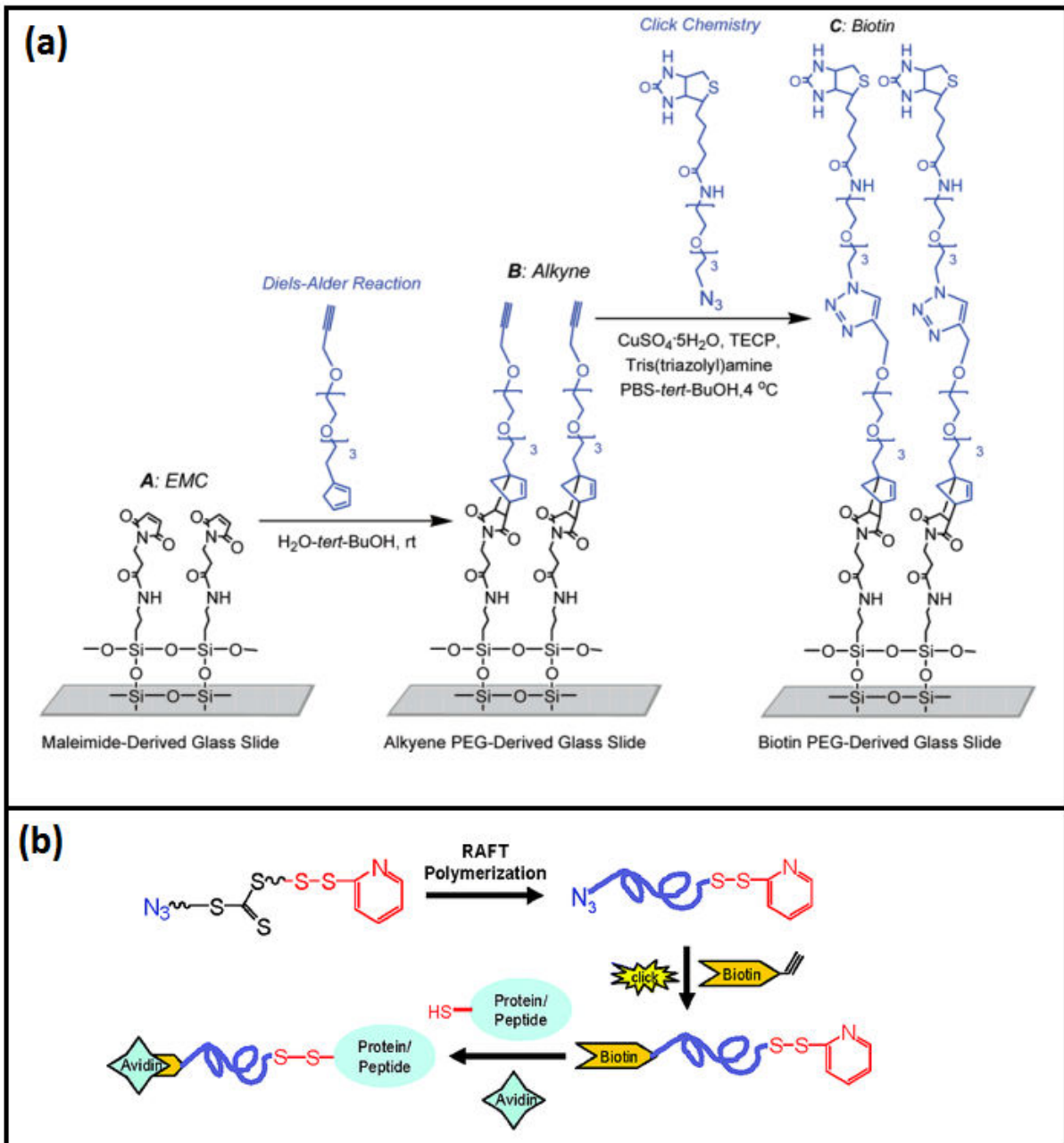


Figure 41 – Utilisation des trois principales réactions de chimie « click » pour l'élaboration de bioconjugués type peptide-polymère; (a) Diels-Alder et cycloaddition 1,3-dipolaire (azoture-alcyne) de Huisgen¹²⁰ et (b) cycloaddition 1,3-dipolaire (azoture-alcyne) de Huisgen et thiol-ène¹²¹.

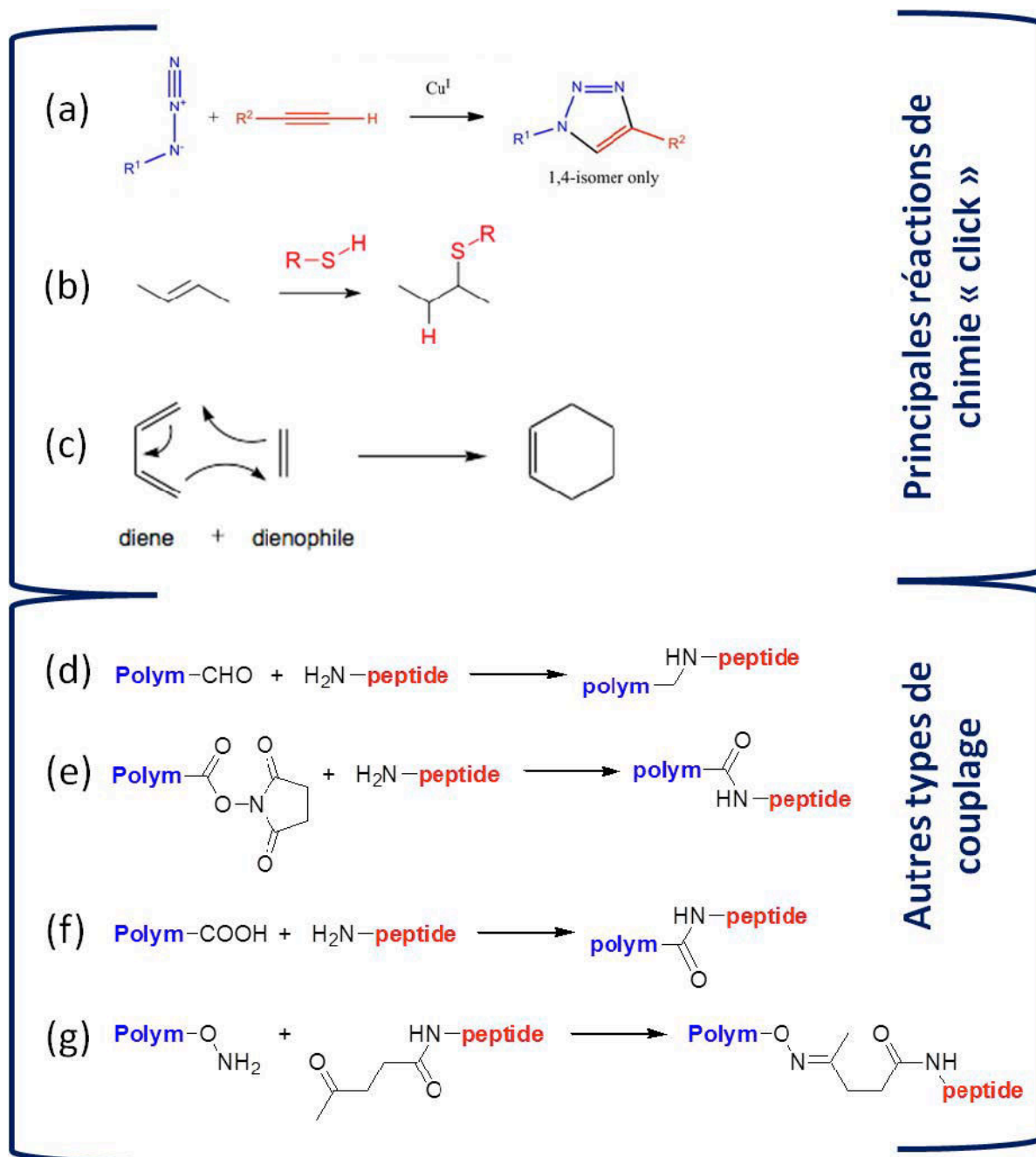


Figure 42 – Différents types de couplages covalents rencontrés lors de la synthèse de bioconjugués par voie « grafting-onto » ; réactions de chimie « click » : (a) CuAAC, (b) thiol-ène, (c) cycloaddition de Diels Alder et autres types de couplage avec (d) fonctionnalité aldéhyde⁹⁸, (e) fonctionnalité ester NHS⁹⁵, (f) fonctionnalité acide carboxylique¹⁰¹ et (g) fonctionnalité aminoxy¹⁰³.

1.3.Applications des bioconjugués

Les applications visées pour ces bioconjugués sont très souvent d'ordre thérapeutique^{8,124}. A titre d'exemple, la "PEGylation" de biomolécules permet d'augmenter leurs performances pharmacocinétiques ; à savoir le temps de circulation in vivo et/ou le contrôle du relargage de médicaments. La « PEGylation » peut être effectuée avec des dérivés du PEG qui sont souvent acryliques ou méthacryliques, c'est-à-dire en phase avec la PRC utilisée pour son élaboration^{69-71,79,83,87}. Les polymères décrits dans la littérature sur ces bioconjugués sont des polymères hydrophiles et biocompatibles. L'amélioration des performances pharmacologiques passe généralement par l'auto-association en micelles à couronne PEG des bioconjugués qui permet d'écranter la biomolécule (dans le cœur de la micelle). Dans ce domaine, l'utilisation de polymères thermostimulables connaît aussi un essor important^{67,73,74,85,87-89,93}.

Quelques rares applications non-biologiques sont également rapportées dans la littérature. Ainsi, la nanostructure obtenue avec des bioconjugués avec bloc oligo-thiophène est utilisée pour des propriétés optoélectroniques. La capacité d'autoassemblage de la partie peptidique couplée aux propriétés semi-conductrices du bloc thiophène font de ces bioconjugués des matériaux fonctionnels d'intérêt¹²⁵⁻¹²⁷. On peut aussi relever la formation contrôlée de réseaux de nanoparticules d'argent en utilisant comme substrat des bioconjugués oligopeptides-PEG¹²⁸. Ici, la nano-structuration des bioconjugués est utilisée pour diriger la nucléation et la croissance des nanoparticules d'argent qui peuvent être utilisées pour la captation de lumière dans les cellules photovoltaïques. Enfin, dans un domaine d'intérêt très proche du notre, une application de séparation de gaz (CO₂ et néopentane) a été réalisée par Xu et al. en utilisant des conjugués cyclopeptidiques⁸ organisé au sein d'une matrice PS-PMMA. Ainsi, après avoir fonctionnalisé un cyclopeptide avec des oligomères PEO, les bioconjugués sont mélangés à un copolymère PS-PMMA (voir Figure 43) et arrivent à se structurer en formant des nanotubes. Les films minces réalisés (environ 32 nm d'épaisseur) sont déposés sur un non tissé commercial. L'étude des propriétés de transport de gaz montre que la perméabilité au CO₂ est plus élevée que pour le néopentane ce qui confirme que la sélectivité apportée par les nanotubes est contrôlée par la taille des gaz.

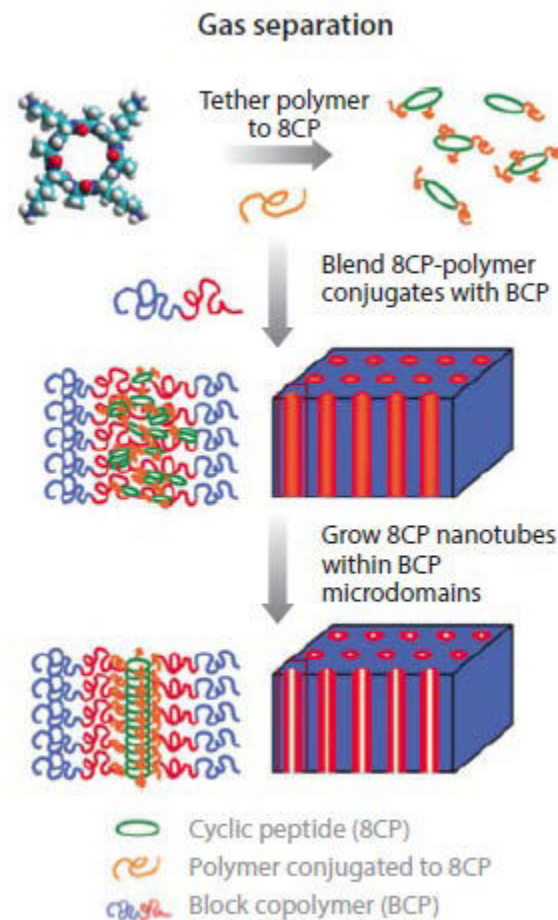


Figure 43 – Réalisation de couches minces (environ 32 nm d'épaisseur) pour séparation gazeuse à base de conjugués cyclopeptidiques selon Xu et al.⁸

1.4.Conclusion

De nombreux bioconjugués ont été synthétisés durant les dix années qui nous précèdent. La majorité a été conçue à visée thérapeutique (« *drug delivery* » ou bio-reconnaissance), même si nous avons pu voir ci-dessus que quelques travaux émergent pour des applications non médicales. Une très grande diversité de stratégies de synthèse s'affiche pour la réalisation de ces bioconjugués. Qu'elle soit divergente (« *grafting-from* ») ou convergente (« *grafting-onto* »), la stratégie de synthèse met toujours en œuvre l'élaboration d'un polymère à structure bien définie et contrôlée par PRC (NMP, RAFT ou ATRP). L'étude bibliographique sur la voie convergente montre que le couplage CuAAC (que nous utilisons dans nos travaux) est la méthode la plus largement adoptée. Dans nos travaux, nous nous proposons de synthétiser des bioconjugués à partir de biomolécules originales (pseudopeptides) et d'en tirer profit pour une application non-biologique. Ainsi, nous considérerons ces pseudopeptides et bioconjugués dérivés comme des additifs originaux pour des membranes de séparation du CO₂.

2. Synthèse des additifs pseudo-peptidiques

Dans l'objectif d'améliorer la résistance à l'hydrolyse et de réaliser de nouvelles conformations et donc de nouvelles structures secondaires associées, la synthèse de pseudo-peptides est développée à partir d'acides aminés non naturels tels que les acides β -aminés. Les acides β -aminés possèdent un atome de plus par motif (C^α et C^β) dans la chaîne principale que les α -aminés (C^α) ce qui élargit grandement les possibilités de synthèse et de conformations de ces molécules¹²⁹⁻¹³¹.

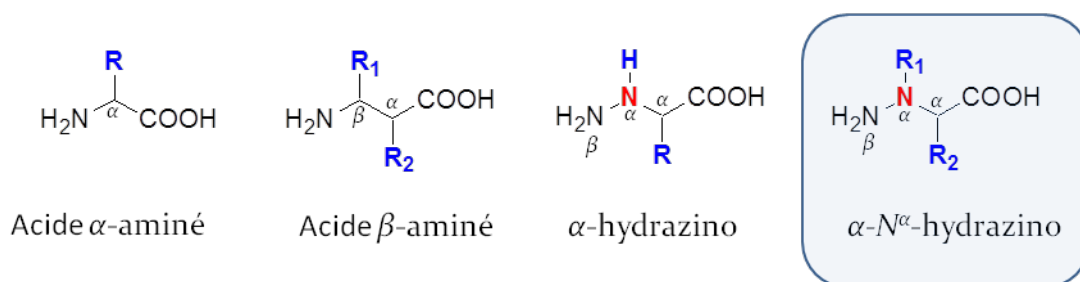


Figure 44 – Différents motifs peptidiques et pseudo-peptidiques.

Dans la famille des pseudo-peptides, la plus grande diversité structurale est offerte par des dérivés bis-azotés des β -amino-peptides : les α - N^α -hydrazino-peptides. Cette famille possède un atome d'azote substitué supplémentaire par résidu (N^α) entraînant une augmentation des interactions par liaisons H intra- et intermoléculaires par rapport aux α et β -amino-peptides. Des études ont montré que cet azote accepteur de liaison H supplémentaire fait que les α - N^α -hydrazino-peptides sont des molécules qui possèdent une forte habilité à construire des oligomères structurés¹³²⁻¹³⁶ : les foldamères. Le concept de foldamère a été introduit par Gellman en 1998 pour des oligomères non naturels s'auto-organisant de manière bien définie en solution¹³⁷. Le pseudo-peptide d'intérêt dans nos travaux, c'est à dire le 1:1[α/α - N^α -Bn-hydrazino], est un foldamère. Ainsi, Moussodia et al. (équipe de Brigitte Jamart-Grégoire) ont montré que les oligomères 1:1[α/α - N^α -Bn-hydrazino] possèdent deux types de structuration : un équilibre entre pseudocycles en C_6 et C_7 (Figure 45) et une conformation spécifique aux motifs hydrazino : l'« hydrazinoturn » (Figure 16)¹³⁸.

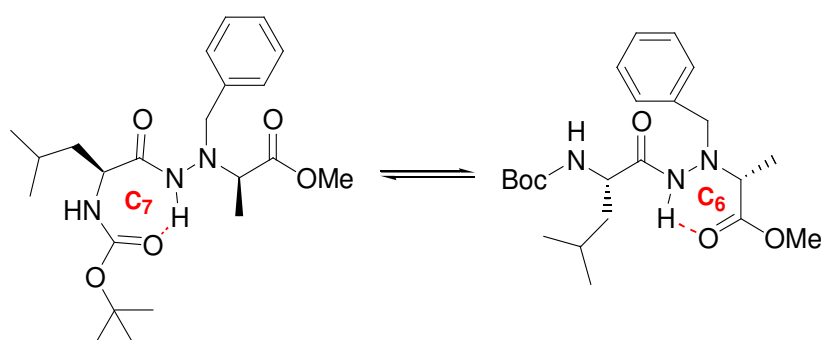


Figure 45 - Équilibre conformationnel entre pseudocycles en C_6 et C_7 déterminé en solution dans le $CDCl_3$ pour le 1:1[α/α - N^α -Bn-hydrazino] dimère¹³⁹.

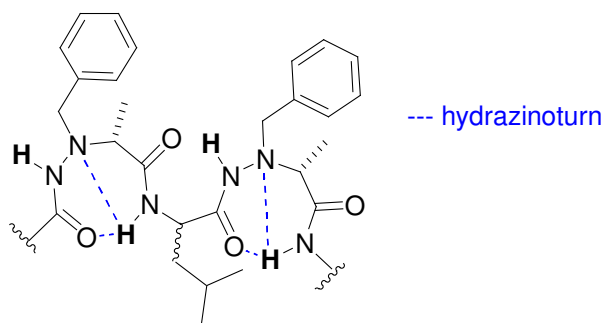


Figure 46 - Structuration par hydrazinoturn au sein des oligomères 1:1[α/α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazino] déterminée dans le CDCl₃^{138,139}.

L'intérêt que nous avons porté à ces pseudopeptides pour la séparation gazeuse réside en deux caractéristiques :

- Leur nature chimique : la présence de fonctions bases de Lewis (hydrazino et amides) interagissant fortement avec le CO₂ (de nature acide).
- Leur structure : Nous pouvons tirer partis de leur structure spécifique pour augmenter la FFV au sein d'une matrice polymère.

Dans la suite de ces travaux nous travaillerons donc sur la base de pseudopeptides 1:1[α/α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazino] dimère et tétramère. La stratégie de synthèse des pseudopeptides 1:1[α/α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazino] dimère et tétramère sera brièvement exposée car elle est déjà décrite dans la littérature^{1,138,139}. Après avoir obtenu les pseudopeptides dimère et tétramère grâce à la synthèse multi-étape détaillée dans la partie 2.1, la synthèse des bioconjugués sera décrite.

2.1.Synthèse des pseudopeptides 1:1[α/α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazino] dimère et tétramère

La synthèse des pseudopeptides 1:1[α/α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazino] dimère et tétramère est multi-étape (voir Figure 47, Figure 48 et Figure 49). Premièrement, il faut synthétiser le précurseur monomère α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazinoester **6**. Ensuite, il est couplé à un acide α -aminé naturel (leucine) pour obtenir le dimère **9**. Enfin, un couplage entre deux molécules dimères permet d'obtenir le tétramère **12**.

2.1.1. Synthèse du précurseur monomère α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazinoester

Le N'-Bn tert-butyl-carbazate (composé **4**, Figure 47) est obtenu en suivant la méthode développée par Melendez et Lubell¹⁴⁰ qui permet sa préparation de manière relativement simple. De manière générale, ces N'-alkyl/Bn tert-butyl-carbazates sont en effet préparés par condensation du tert-butyl-carbazate **1** avec un aldéhyde ou une cétone donnant l'hydrazone acylée intermédiaire correspondante, qui est ensuite réduite par hydrogénation catalytique ou par réduction classique. Ainsi, dans le cas présent, la réaction de condensation du tert-butyl-carbazate **1** avec le benzaldéhyde **2** conduit à la Boc-Bn-hydrazone **3** correspondante. Le rendement pour cette première étape est de

86% et permet d'obtenir la Boc-Bn-hydrazone **3** en grande quantité (de l'ordre de 25 g). Le N'-Bn *tert*-butyl-carbazate **4** est ensuite obtenu avec un très bon rendement (> 90 %) par réduction du composé **3** par NaBH₃CN.

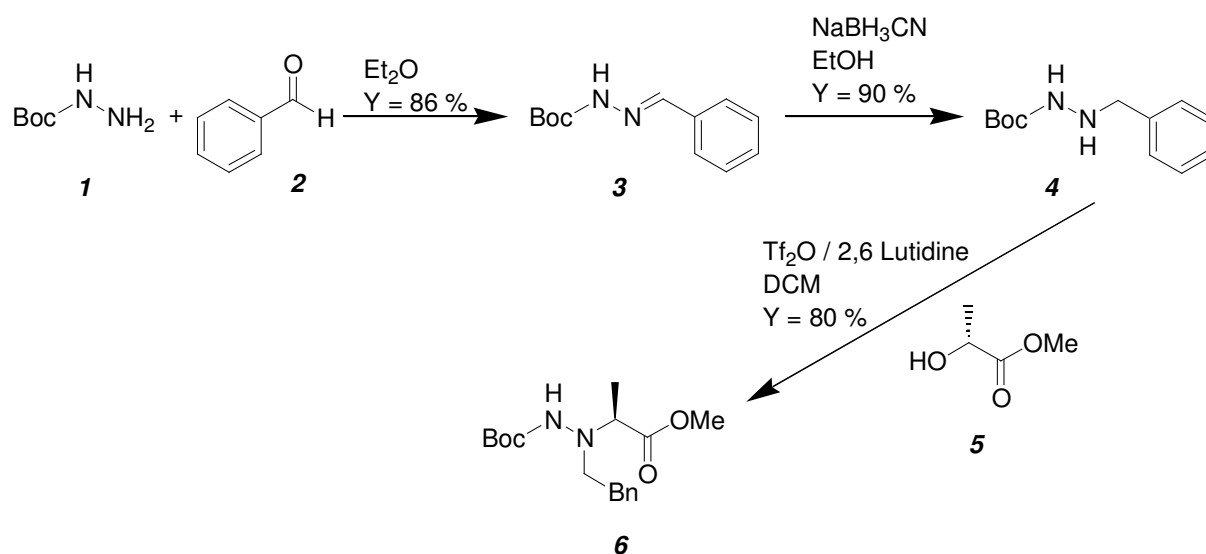


Figure 47- Schéma réactionnel de la synthèse du monomère α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazinoester **6**

La dernière étape pour obtenir le monomère α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazinoester **6** consiste à réaliser une S_N2 avec un α -hydroxyester, ici le (S)-lactate de méthyle **5**, avec le composé **4**. Cette méthode, initialement développée par Hoffman et Kim¹⁴¹, fût améliorée au LCPM¹ en terme de rendement et applicable à l'échelle du multigramme. Le rendement élevé qui a été obtenu durant la thèse (80 %) est en bon accord avec les travaux effectués préalablement au laboratoire. Toutes les étapes de synthèse sont ici vérifiées par CCM et RMN ¹H (voir chapitre 4, partie 2.1.5).

2.1.2. Synthèse du pseudopeptide 1:1[α/α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazino] dimère

Choix du monomère :

Une fois le α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazinoester **6** synthétisé, nous avons choisi de le coupler avec un acide α -aminé naturel, la leucine (voir Figure 48). Nous avons travaillé avec la L-leucine **8** ce qui conduit à un dimère hétérochiral qui possède une structure pseudo-cyclique et une forte capacité d'auto-structuration^{138,139}.

Il est important de préciser que l'on peut observer des problèmes de réactivité dus à la présence des deux azotes dans le monomère α -N $^{\alpha}$ -hydrazinoester **6**, l'azote α ayant tendance à baisser la réactivité de l'azote β . La solution la plus adéquate dans notre cas fût de placer l'acide α -aminé du côté N-terminal et l' α -N $^{\alpha}$ -hydrazinoacide du côté C-terminal, afin de n'avoir à réaliser qu'une seule fois le couplage peptidique du côté N-terminal de l'unité α -N $^{\alpha}$ -hydrazinoacide.

Choix des conditions de couplage :

La synthèse peptidique fait appel à une succession d'étapes de déprotection, activation, couplage et protection. Ainsi, l'unité de départ peut être soit α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazinoester soit l'acide α -aminé. Deux stratégies sont envisageables pour synthétiser un peptide :

- 1- Allongement de la chaîne pas à pas en condensant chaque unité successivement sur la chaîne peptidique de l'extrémité C- vers l'extrémité N-terminale.
- 2- Synthétiser deux fragments et réaliser un couplage peptidique entre les deux.

Dans le cas du dimère, comme nous ne couplons que deux partenaires, les deux stratégies sont équivalentes. Néanmoins, pour la synthèse du tétramère, nous utiliserons la seconde stratégie. Ces couplages sont généralement réalisés à l'aide d'agents de couplage tels que les sels de phosphonium ou les carbodiimides. Nous avons décidé d'utiliser la méthode de couplage HBTU/NMM (O-(Benzotriazol-1-yl) - *N,N,N',N'* - tétraméthyluronium hexafluoro phosphate/4-Méthylmorpholine) utilisée par Seebach et Lelais¹³³, qui ne requiert pas de conditions particulières de mise en œuvre et permet surtout d'obtenir des rendements satisfaisants. Ces couplages peptidiques sont réalisés la plupart du temps dans du DCM et/ou de la DMF. Des études ont montré que l'utilisation de HATU en lieu et place de HBTU entraînait une nette augmentation des rendements et donc une hausse de l'efficacité de ces réactions ; ceci étant dû à la réactivité accrue de HATU (*N*-[(Diméthylamino)-1H-1,2,3-triazolo-[4,5-b]pyridin-1-ylméthylène]-*N*-méthylméthanaminium hexafluorophosphate *N*-oxyde) par la présence d'un azote supplémentaire dans le système aromatique par rapport au HBTU. Cependant, le prix du HATU est beaucoup plus élevé que celui du HBTU et c'est la raison pour laquelle les synthèses ont finalement été effectuées avec ce dernier.

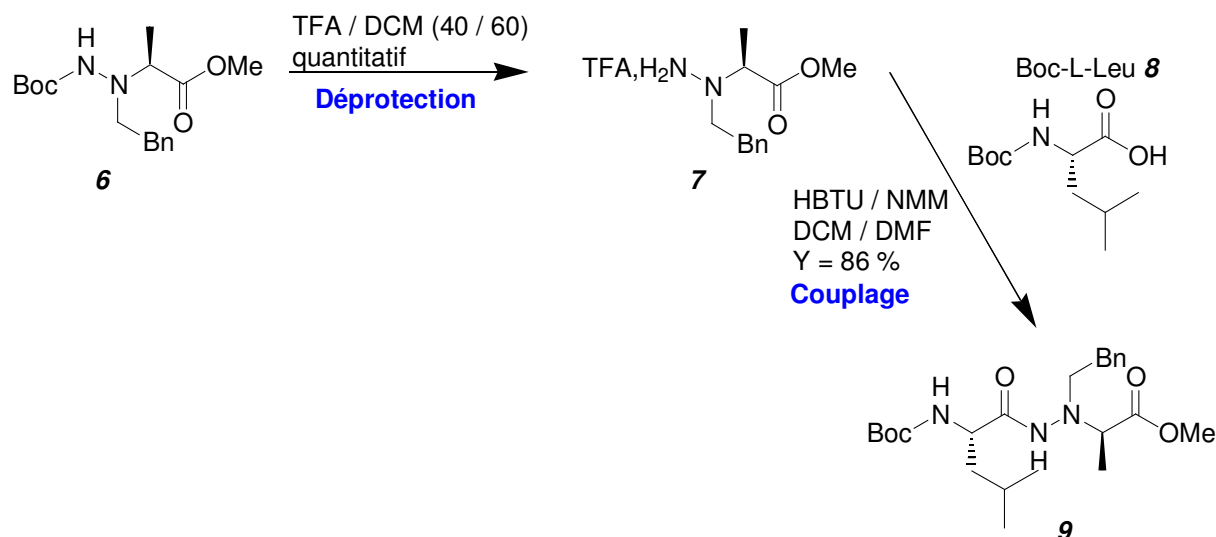


Figure 48- Schéma réactionnel de la synthèse du dimère 1:1[α/α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazino] **9**

Avant le couplage entre le α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazinoester **6** et la l-Leucine **8**, il est nécessaire d'effectuer une déprotection côté N-terminal du α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazinoester. Dans notre cas, l'étape de déprotection a été réalisée selon les conditions classiques conduisant à des rendements quasi-quantitatifs. Ainsi, on libère la partie N-terminale de son Boc en milieu acide au moyen d'acide trifluoroacétique (TFA) en proportion 40/60 dans du DCM. L'espèce est obtenue sous forme de sel de TFA (composé **7**). L'acide α -aminé utilisé est activé par le HBTU en présence de NMM. La NMM joue un rôle très important car

l'acide aminé ne peut être activé seulement sous forme carboxylate par le HBTU. Cependant, le HBTU n'est pas très soluble dans le DCM et nécessite donc l'ajout de DMF dans le milieu réactionnel, un solvant dont il est difficile de se débarrasser notamment en raison de son haut point d'ébullition. Il fut donc nécessaire de purifier le dimère obtenu par chromatographie sur colonne de silice. Après purification, le dimère 1:1[α/α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazino] **9** a été obtenu avec un rendement très élevé (96 %) sous la forme d'une poudre blanche (point de fusion = 65 °C). Toutes les étapes de synthèse ont été vérifiées par CCM et RMN ^1H (voir chapitre 4, partie 2.1.6).

2.1.3. Synthèse du pseudopeptide 1:1[α/α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazino] tétramère

La stratégie de synthèse du 1:1[α/α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazino] tétramère repose sur l'utilisation du dimère comme synthon de départ (composé **9**, voir Figure 49). Ainsi, en utilisant un jeu de déprotection des fonctions N et C-terminales, il est possible de coupler deux entités dimère pour obtenir le tétramère. Les étapes de déprotection des extrémités N- et C-terminales du dimère ont été réalisées en utilisant respectivement un mélange TFA/DCM (40/60 volumique) pour la déprotection du Boc et NaOH 1N dans le méthanol pour la déprotection de l'ester méthylique (saponification). Les espèces **10** et **11** alors déprotégées sont utilisées pour synthétiser le tétramère 1:1[α/α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazino] **12** par réaction de couplage par HBTU/MMM. Après purification, le tétramère 1:1[α/α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazino] **12** est obtenu avec un rendement élevé (87 %) et est une poudre blanche. Toutes les étapes de synthèse sont ici vérifiées par CCM et RMN ^1H (voir chapitre 4, partie 2.1.7).

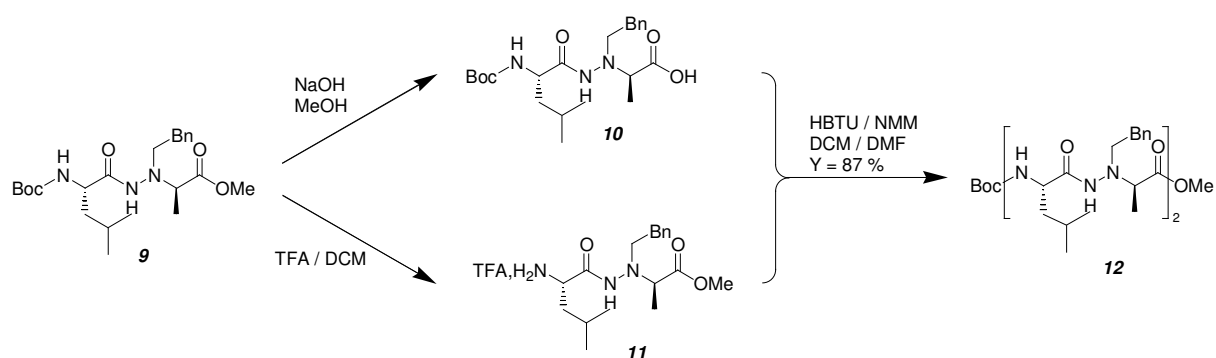


Figure 49 - Schéma réactionnel de la synthèse du tétramère 1:1[α/α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazino] **12**

2.1.4. Conclusion

Les pseudopeptides 1:1[α/α -N $^{\alpha}$ -Bn-hydrazino] dimère et tétramère ont finalement été obtenus avec de bons rendements, en parfait accord avec les rendements déjà obtenus au laboratoire (entre 96 et 98 % pour le dimère et 87 % pour le tétramère). Ces pseudopeptides ont constitué notre base de travail pour la synthèse de bioconjugués pseudopeptides-polymère.

2.2. Synthèse de bioconjugués pseudo-peptides-polymère

Notre but a été ici d'obtenir des bioconjugués à base des pseudo-peptides 1:1[α/α -N ^{α} -Bn-hydrazino] dimère et tétramère préalablement obtenus. Comme il a été discuté dans la partie bibliographique, il existe différentes stratégies de synthèse ; à savoir « grafting-from » et « grafting-onto ». Dans cette partie, nous discuterons le choix de la nature du polymère à synthétiser ainsi que les différentes stratégies réalisées pour l'obtention des bioconjugués.

2.2.1. Nature du polymère

Le choix du polymère s'est fait avec plusieurs objectifs :

- 1- **Monomère polymérisable par PRC** : En effet, comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique de ce chapitre, le contrôle de la polymérisation est incontournable si l'on veut obtenir des bioconjugués bien définis, à faible dispersité.
- 2- **Compatibilité avec la matrice** : Ici, en vue de l'utilisation en perméation gazeuse, il nous faut prévoir qu'en ajoutant les bioconjugués dans notre matrice référence (Pebax®), aucune séparation de phase n'ait lieu.
- 3- **Bonnes interactions avec le CO₂** : Là aussi, pour éviter que l'ajout de bioconjugués dans notre matrice référence ne soit contre-productif, il faut nous assurer que la nature chimique de notre polymère lui permettra d'interagir avec le CO₂.
- 4- **Polymère non cristallin** : Comme nous avons pu le voir dans le chapitre p^{ré}cédent, les cristallites étant imperméables aux gaz, leur présence entache les performances des matériaux.

L'étude de la littérature réalisée dans le chapitre 1 a montré que les polymères à base d'oxyde d'éthylène (EO) possèdent une très forte affinité avec le CO₂. De plus, la compatibilité avec une matrice référence Pebax® possédant un bloc de même nature (copolymère PEO-PA12) est indéniable. Néanmoins, on sait que les chaînes linéaires PEO ont une très forte capacité à cristalliser, ce qui est un inconvénient pour l'application que l'on vise. On opte donc pour un monomère à motifs OE en chaînes pendantes ; structure empêchant leur cristallisation. L'analyse bibliographique réalisée dans le chapitre 2 a montré que des monomères fonctionnels types acrylique ou méthacrylique ont déjà été polymérisés par SET-LRP avec un excellent contrôle²⁵⁻²⁹. Ainsi, notre choix pour la partie polymérique des bioconjugués s'est naturellement porté vers le poly(acrylate de diéthylène glycol éthyle) (PEDEGA), dont l'unité de répétition compte trois motifs OE latéraux (voir Figure 50). Cette configuration en peigne des chaînes d'oligo(oxyde d'éthylène) diminue fortement les risques de cristallisation même pour de fortes masses molaires.

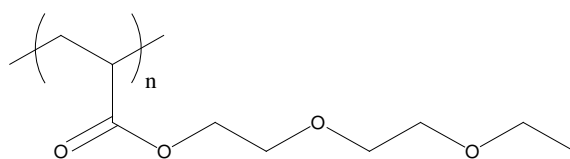


Figure 50 – Structure chimique du polymère PEDEGA

Remarque : Nous avons aussi polymérisé le poly(éthoxy éthylène glycol acrylate) (PEPEGA) possédant des chaînes pendantes avec plus de motifs EO (8,92 motifs EO par monomère EPEGA). Néanmoins, il s'est avéré que ce polymère était semi-cristallin et donc incompatible avec l'application visée.

2.2.2. Synthèse de bioconjugués pseudo-peptidiques : stratégie « grafting-from »

Comme détaillé dans la partie bibliographique de ce chapitre, la stratégie « grafting from » consiste à polymériser, par voie contrôlée, un monomère à partir d'un amorceur pseudo-peptidique⁶⁷ (voir Figure 51). Premièrement, nous avons validé la possibilité de polymériser le monomère EDEGA de manière contrôlée en utilisant un amorceur modèle, le 2-bromoisobutanoate d'éthyle (EiBr). Une fois cette hypothèse confirmée, nous avons modifié les pseudo-peptides dimère et tétramère en amorceurs pseudo-peptidiques pour la SET-LRP. Le monomère EDEGA a ensuite été polymérisé avec ces amorceurs peptidiques en vue d'obtenir des bioconjugués.

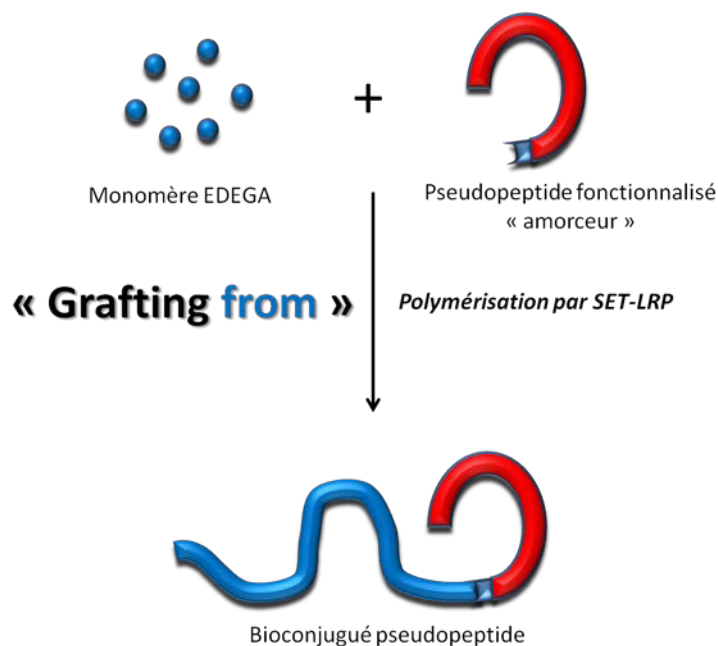


Figure 51 – Stratégie de synthèse de bioconjugués pseudo-peptidiques par voie « grafting from »

2.2.2.1. Polymérisation par SET-LRP de l'EDEGA avec un amorceur modèle

Dans un premier temps, une réaction de polymérisation de type SET-LRP a été réalisée avec un amorceur modèle dans le but de valider la polymérisation contrôlée du EDEGA et de déterminer le protocole à suivre lors de la future polymérisation à partir des pseudo-peptides amorceurs. En effet, beaucoup de temps a été dédié à la synthèse des pseudo-peptides dimère et tétramère et il était

donc indispensable que le protocole soit parfaitement préparé afin d'éviter toutes complications ou erreurs entraînant la perte de ces produits.

Ainsi, comme présenté dans l'étude bibliographique, la polymérisation par SET-LRP nécessite 6 éléments indispensables : le monomère, l'amorceur, le ligand, le catalyseur, le modérateur et le solvant. Ces principaux acteurs sont cités ci-dessous :

- *Monomère* : Acrylate de diéthylène glycol éthyle (EDEGA).
- *Amorceur* : le 2-bromoisobutanoate d'éthyle (EiBr).
- *Ligand* : le tris[2-(diméthylamino)éthyl]amine (Me_6tTREN).
- *Catalyseur* : Cu(0) (fil de cuivre).
- *Modérateur* : Cu(II)Br_2 .
- *Solvant* : DMSO.

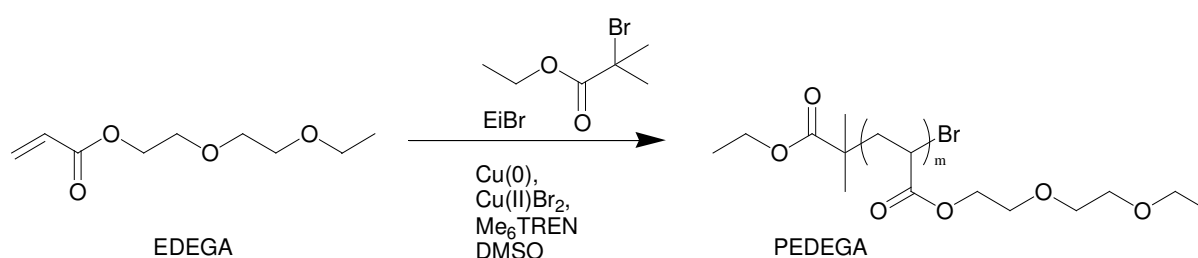


Figure 52 – Synthèse du PEDEGA par SET-LRP avec amorceur conventionnel

Pour cette étude, préliminaire à la synthèse des bioconjugués, les rapports molaires EDEGA/EiBr/ $\text{Me}_6\text{tTREN}/\text{Cu(II)Br}_2 = 20/1/0,2/0,05$ ont été utilisés. La polymérisation a été conduite à 20°C sous atmosphère inerte avec un rapport EDEGA/DMSO de 1/1 (m/v). La masse molaire maximale théorique obtenue à 100% de conversion est donc $M(\text{EiBr}) + 20 \cdot M(\text{EDEGA}) = 3960 \text{ g/mol}$, avec $M(\text{EiBr}) = 195,05 \text{ g/mol}$ et $M(\text{EDEGA}) = 188,22 \text{ g/mol}$.

Validation du caractère contrôlée de la polymérisation :

Afin de vérifier le contrôle de la polymérisation, un suivi cinétique a été effectué. Pour cela, un échantillon du milieu réactionnel a été prélevé toutes les 10 minutes pendant une heure et caractérisé par RMN ¹H et par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF (SEC MALLS, éluant THF). Trois caractéristiques permettent de vérifier le contrôle d'une réaction de polymérisation :

1- Efficacité de l'amorceur = 100 %

Si l'amorceur est efficace à 100 %, l'évolution de la masse molaire théorique $\overline{Mn}_{théo}$ doit être linéaire en fonction de la conversion (ou de la masse molaire expérimentale \overline{Mn}_{exp}). Les masses molaires expérimentales ont été déterminées directement par SEC MALLS. La conversion et les masses molaires théoriques correspondantes ont été calculées à partir des spectres RMN ¹H. Ci-dessous, un exemple de calcul de la masse molaire théorique à partir du spectre RMN ¹H :

La Figure 53 montre le spectre RMN ¹H d'un prélèvement à $t = 30 \text{ min}$ sur lequel on se base pour calculer la masse molaire théorique en utilisant la conversion, obtenue à partir de la quantité de monomère résiduel responsable des pics observés entre 5,5 et 6,5 ppm.

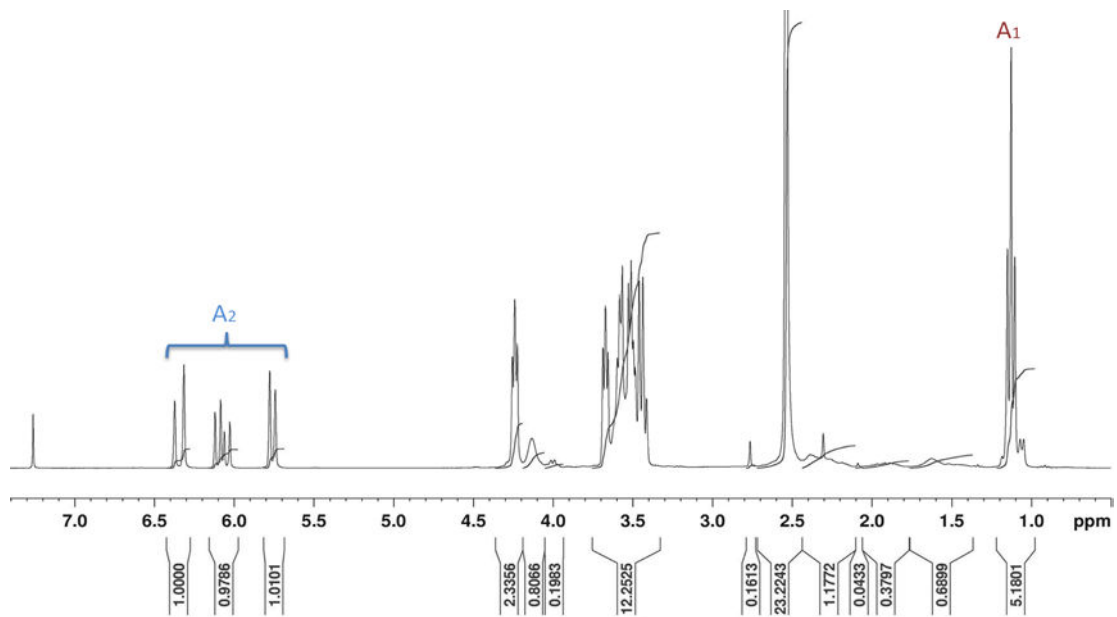


Figure 53 - Spectre RMN ^1H (CDCl_3 ; 300MHz) du milieu réactionnel de la SET-LRP avec amorceur modèle à $t=30$ minutes.

On souhaite calculer la masse molaire du polymère telle que :

$$\overline{Mn} = \overline{DP}_n * M_{\text{unité monomère}} + M_{\text{amorceur}}$$

Équation XVIII

$$\overline{DP}_n = X * \text{nombre maximal théorique d'unités monomères}$$

Équation XIX

$$X = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0}$$

Équation XX

Avec $[M]_0$ correspondant à la concentration initiale en monomère, $[M]_t$ correspondant à la concentration en monomère à l'instant t et X le taux de conversion.

Soit d'après le spectre RMN ^1H et les rapports stœchiométriques considérés dans le système SET-LRP étudié:

$$[M]_0 = \frac{A_1}{N_1 + N_2} \quad \text{ici } N_1 = 3 \text{ et } N_2 = \frac{9}{20}$$

Équation XXI

$$[M]_t = \frac{A_2}{N_3} \quad \text{ici } N_3 = 3$$

Équation XXII

A_1 correspond à l'aire induite par les méthyles présents sur l'amorceur, le monomère et le polymère, et A_2 est l'aire correspondant à la double liaison vinylique du monomère. N_1 est défini comme le nombre de protons du méthyle du monomère et du polymère. N_2 représente le nombre de protons des méthyles présents sur l'amorceur, multiplié par le rapport stœchiométrique amorceur/monomère (1/20). N_3 est défini comme le nombre de protons présents sur la double liaison vinylique du monomère.

Le suivi cinétique durant une heure nous a permis de vérifier l'allure de la masse molaire théorique, représentée par la droite bissectrice, en fonction de la masse molaire expérimentale (voir Figure 54 (b)).

Nous observons que la courbe obtenue est une droite relativement proche de la bissectrice et donc que la masse molaire expérimentale est très voisine de la masse molaire théorique calculée par RMN ^1H . Nous pouvons en conclure que l'efficacité de l'amorceur modèle est proche de 100%.

2- La concentration en espèce radicalaire doit rester constante tout au long de la polymérisation (réaction de terminaisons et transferts négligeables).

Cette vérification est possible en traçant la courbe suivante :

$$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = f(\text{temps})$$

Équation XXIII

avec X le taux de conversion de la réaction de polymérisation.

En effet, nous savons qu'à volume constant:

$$X = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0} = \quad \text{soit} \quad 1 - X = \frac{[M]_t}{[M]_0}$$

Équation XXIV

$$\text{Ainsi,} \quad \ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = \ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right)$$

Équation XXV

Par ailleurs, d'après l'équation de la vitesse de polymérisation nous avons :

$$R_p = -\frac{d[M]_t}{dt} = k_p \cdot [P\cdot] \cdot [M]_t \quad \text{soit} \quad \frac{d[M]_t}{[M]_t} = -k_p \cdot [P\cdot] \cdot t$$

Équation XXVI

Après intégration, en considérant que $[P^\circ] = \text{constante}$ pour des réactions de terminaisons et de transferts négligeables, nous obtenons :

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_p \cdot [P^\circ] \cdot t$$

Équation XXVII

Avec $[P^\circ]$ la concentration en radicaux à l'instant t .

D'après l'Équation XXVII, si la courbe tracée de l'Équation XXIII est linéaire, nous pouvons en déduire que la concentration en macroradicaux $[P^\circ]$ est constante et donc que les réactions de terminaisons et de transferts sont négligeables. La tendance du suivi cinétique selon l'Équation XXIII est tracée en Figure 54 (a).

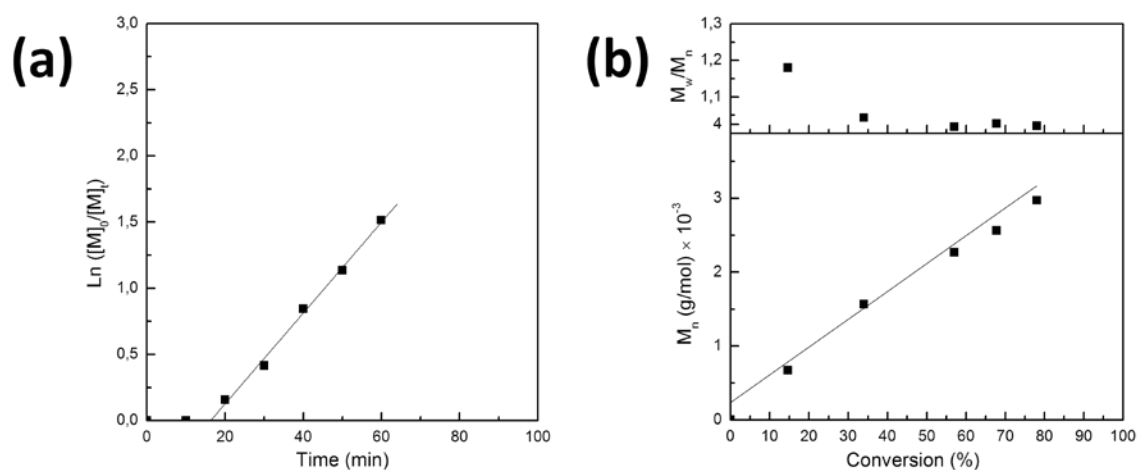


Figure 54 : SET-LRP de l'EDEGA avec un amorceur modèle et $[EDEGA]_0/[EiBr]_0/[Me_6TREN]_0/[CuBr_2]_0 = 20/1/0,2/0,05$ dans le DMSO à 20°C. (a) Suivi cinétique de $\ln([M]_0/[M]_t)$ en fonction du temps. (b) Suivi de $\overline{M}_{n(SEC)}$, $\overline{M}_{n(théo)}$ (ligne) et \overline{D} en fonction de la conversion.

La Figure 54 (a) nous permet d'observer deux régimes bien distincts: une zone d'induction due au temps de génération des premiers radicaux qui dépend du temps de formation des nanoparticules de Cu(0) ; puis un régime linéaire. Cette seconde zone nous permet de déduire que la concentration en espèce radicalaire reste constante tout au long de la polymérisation et que les réactions de terminaison et de transferts sont donc négligeables.

3- La dispersité \overline{D} doit être proche de 1

La dispersité \overline{D} décroît en fonction de la conversion pour se stabiliser autour de 1,03 (valeur très proche de 1), confirmant le contrôle de la polymérisation de l'EDEGA. Pour le polymère purifié, la dispersité déterminé par SEC THF est $\overline{D} = 1,03$.

Les trois critères étant remplis, il est donc possible de dire que cette réaction de polymérisation radicalaire est contrôlée dans les conditions choisies. Ainsi, il semble que le protocole employé soit bien défini et puisse donc être transposé aux polymérisations avec les pseudo-peptides dimère et tétramère comme amorceurs.

2.2.2.2. Polymérisation par SET-LRP de l'EDEGA avec un amorceur pseudo-peptidique : synthèse de bioconjugués selon une stratégie « grafting-from »

L'objectif était donc de préparer un amorceur pseudo-peptidique, puis de l'utiliser pour polymériser par SET-LRP l'EDEGA afin d'obtenir un bioconjugué pseudo-peptide-PEDEGA (voir Figure 52). Nous décrivons dans un premier temps la préparation de l'amorceur pseudo-peptidique de type dimère, puis la polymérisation.

A – Préparation de l'amorceur pseudo-peptidique :

La stratégie de synthèse est basée sur la modification des pseudo-peptides pour introduire un groupe amorceur pour la SET-LRP (voir Figure 55). La synthèse a été réalisée, dans un premier temps, sur le pseudo-peptide dimère (composé **9**). La première étape a consisté en la déprotection du N-terminal en milieu acide, à l'aide du TFA. Ainsi, l'amine primaire déprotégée a été utilisée pour fonctionnaliser le dimère avec le bromure de 2-bromoisobutyryl (composé **13**). Ce dernier composé est largement utilisé pour la préparation d'amorceurs et macroamorceurs pour l'ATRP et la SET-LRP, notamment par l'équipe de Matyjaszewski^{142,143}. La triéthylamine est utilisée en large excès pour neutraliser le TFA résiduel, activer l'amine primaire et neutraliser l'HBr formé.

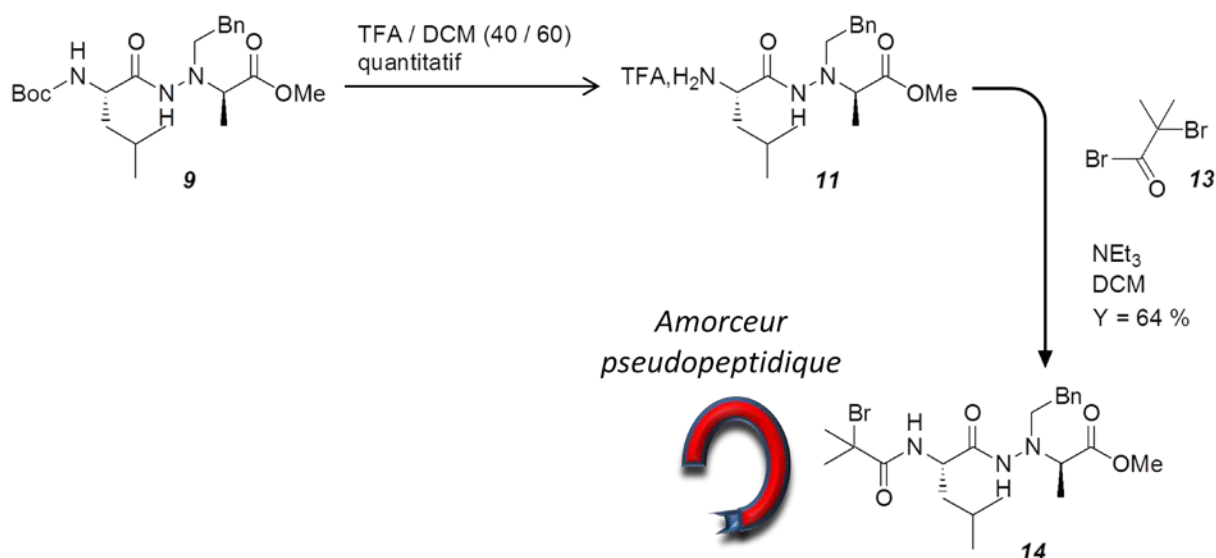


Figure 55 – Synthèse de l'amorceur pseudo-peptidique dimère pour la SET-LRP

Après purification, l'amorceur pseudo-peptidique dimère **14** est obtenu avec un rendement de 64 % sous la forme d'une poudre blanche. Il a ensuite été caractérisé par RMN ¹H.

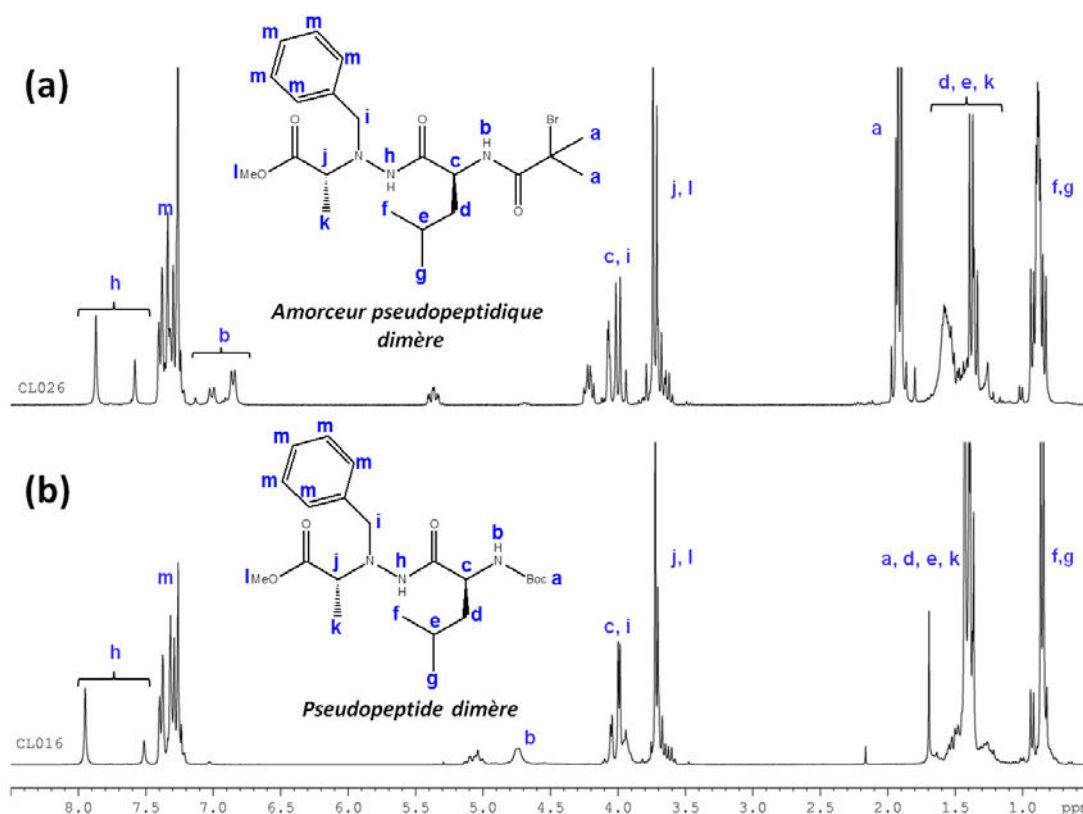


Figure 56 – Spectres RMN ^1H (CDCl_3 ; 300MHz) des pseudopeptides dimère-amorceur **14** (a) et dimère **9** (b).

Après réaction, nous pouvons observer sur les spectres RMN ^1H (Figure 56), l'apparition d'un nouveau signal ayant un déplacement chimique $\delta = 1.9$ ppm et une intégration de 6H correspondant au proton méthyliques (« a ») du fragment d'amorceur. Ainsi, nous pouvons conclure que le produit obtenu est bien le dimère converti en amorceur pour la polymérisation contrôlée de type SET-LRP.

B – Synthèse du bioconjugué pseudopeptidique par voie « grafting-from » :

Nous avons alors mis en œuvre la polymérisation de l'EDEGA par SET-LRP, amorcée par l'amorceur pseudopeptidique dimère (voir Figure 57). Nous avons suivi le protocole préalablement mis en place pour la réaction avec un amorceur modèle (partie 2.2.2.1). Les partenaires engagés dans la polymérisation par SET-LRP sont :

- *Monomère* : Acrylate de diéthylène glycol éthyle (EDEGA).
- *Amorceur* : le pseudopeptide modifié **14**
- *Ligand* : le tris[2-(diméthylamino) éthyl] amine (Me_6tTREN).
- *Catalyseur* : $\text{Cu}(0)$ (fil de cuivre).
- *Modérateur* : Cu(II)Br_2 .
- *Solvant* : DMSO.

Pour cet essai, les mêmes rapports molaires que ceux de l'étude préliminaire, $[\text{EDEGA}]/[\text{Amorceur}]/[\text{Me}_6\text{TREN}]/[\text{Cu(II)Br}_2] = 20/1/0,2/0,05$ ont été utilisés. La polymérisation a été

conduite à 20°C sous atmosphère inerte avec un rapport [EDEGA]/DMSO de 1/1 (m/v). La masse molaire maximale théorique obtenue à 100% de conversion est donc $M(\text{amorçeur } \mathbf{14}) + 20 \cdot M(\text{EDEGA}) = \mathbf{4249 \text{ g/mol}}$, avec $M(\text{amorçeur } \mathbf{14}) = 484,43 \text{ g/mol}$ et $M(\text{EDEGA}) = 188,22 \text{ g/mol}$.

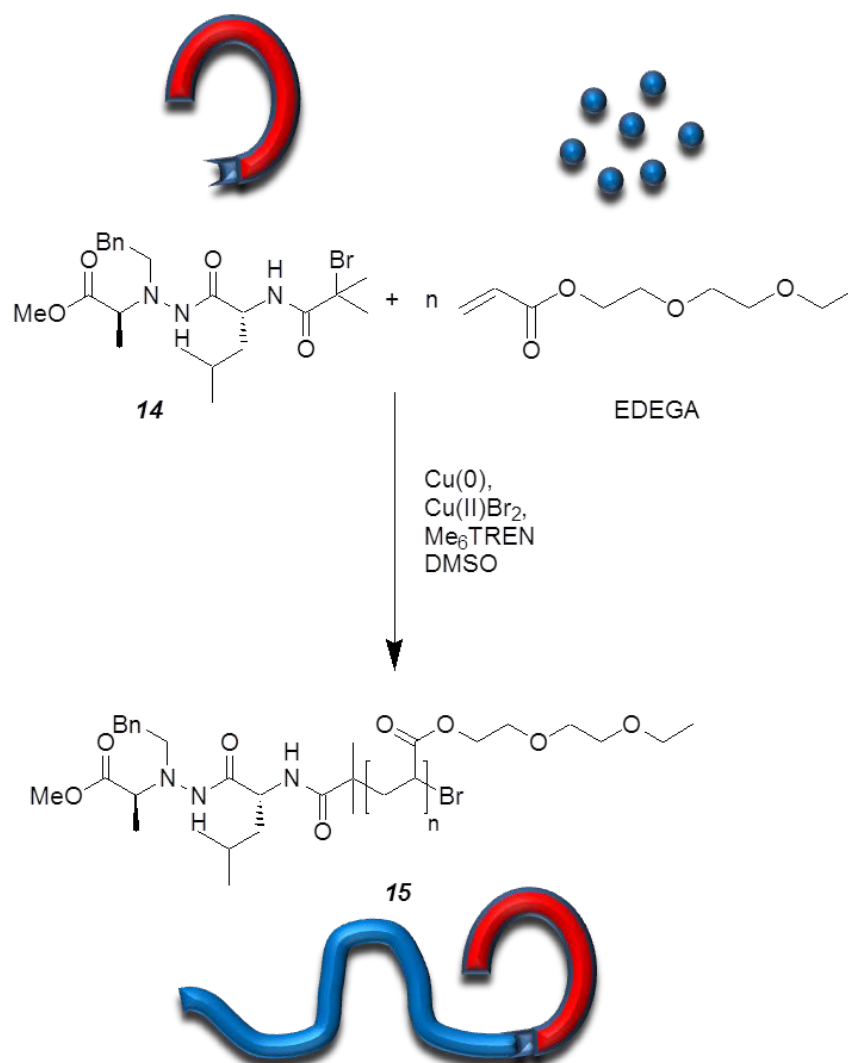


Figure 57 – Schéma réactionnel de la synthèse du bioconjugué pseudo-peptide dimère-PEDEGA **15** selon une stratégie « grafting-from »

Cependant, l'utilisation de l'amorçeur pseudo-peptidique ne nous a pas permis d'obtenir des conditions de polymérisation contrôlée. En effet, nous avons observé une polymérisation spontanée, très exothermique et incontrôlée du monomère lorsque le ligand Me₆TREN était en présence de l'amorçeur dimère et ceci, bien que le catalyseur et le modérateur (i.e le Cu(0) et le Cu(II)Br₂) n'aient pas encore été ajoutés dans le milieu réactionnel. L'analyse SEC MALLS THF du polymère obtenu a par ailleurs révélé une masse molaire moyenne en masse de 300 000 g/mol pour une valeur maximale (calculée à partir des ratios des réactifs) attendue d'environ 4000 g/mol dans le cas d'une polymérisation totalement contrôlée.

Afin de vérifier que ce phénomène n'était pas le résultat d'une erreur de manipulation, l'expérience a été de nouveau effectuée selon les mêmes conditions et le résultat obtenu fut le même. Cette polymérisation est donc reproductible mais ne correspond pas aux résultats escomptés.

L'amorçage de la réaction de polymérisation avant introduction du catalyseur Cu(0), espèce réductrice sensée activer la réaction par clivage de la liaison C-Br de l'amorceur ω -halogéné, est significatif de la création de radicaux dans le milieu réactionnel à l'introduction du Me₆TREN. Nous n'avons pas pour l'instant pu identifier la cause du problème mais il semble que la structure de l'amorceur pseudo-peptidique soit impliquée car, le contrôle de cette polymérisation avait été obtenu toutes choses égales par ailleurs en remplaçant cet amorceur par un amorceur moléculaire modèle (voir partie 2.2.2.1).

Pour conclure, l'amorceur pseudo-peptidique dimère a donc bien été synthétisé et caractérisé. Néanmoins, sa structure chimique semble en faire un amorceur non convenable pour la polymérisation radicalaire contrôlée. La préparation d'un amorceur pseudo-peptidique tétramère n'a donc pas été réalisée et nous nous sommes alors tournés vers une stratégie « grafting-onto ».

2.2.3. Synthèse de bioconjugués pseudo-peptidiques : stratégie « grafting-onto »

Ici, la stratégie utilisée pour synthétiser nos bioconjugués a consisté en la préparation indépendante du polymère et du pseudo-peptide pour ensuite les greffer l'un à l'autre (voir Figure 58). La réaction de couplage que nous avons choisie est la chimie « click » CuAAC. Nous avons montré dans la partie bibliographique que la réaction de couplage CuAAC est une réaction stéréospécifique, facile à mettre en œuvre et à haut rendement ; ce qui en fait une technique de choix pour effectuer des couplages. Ainsi, la stratégie a consisté à obtenir les deux partenaires (PEDEGA et pseudo-peptides) fonctionnalisés avec les fonctions « clickables », c'est-à-dire azoture et alcyne. Dans cette partie, nous détaillerons la préparation du polymère et du pseudo-peptide fonctionnalisés en vue du couplage. Enfin, la dernière partie détaillera le couplage des deux partenaires pour l'obtention des bioconjugués pseudo-peptidiques.

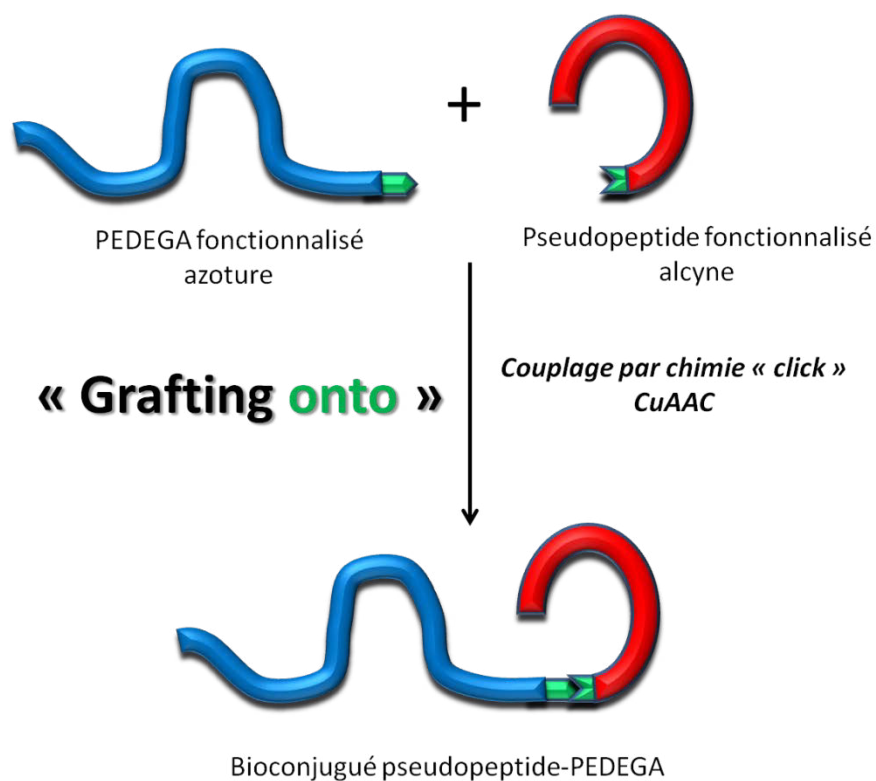


Figure 58 - Stratégie de synthèse de bioconjugués pseudopeptidiques par voie « grafting-onto »

2.2.3.1. Synthèse de pseudopeptides ω -alcynés

L'extrémité *N*-terminale du pseudopeptide a été modifiée en substituant le groupement Boc par un groupement contenant la fonction alcynes. La modification a été réalisée en deux étapes : la déprotection du *N*-terminal puis le couplage avec l'acide-5-hexynoïque (composé **16**, voir Figure 59). Ainsi, comme précédemment, la déprotection des fonctions *N*-terminales du dimère **9** et du tétramère **12** a été réalisée avec le TFA. Ensuite, le couplage avec l'acide hexynoïque **16** a été effectué dans des conditions de couplage peptidique¹³⁹, i.e. avec l'agent de couplage EDC et catalysé par la base DMAP. Le dimère et tétramère pseudopeptide « clickables » **17** et **18** ont été obtenus sous forme de poudres avec un très haut rendement (97 %).

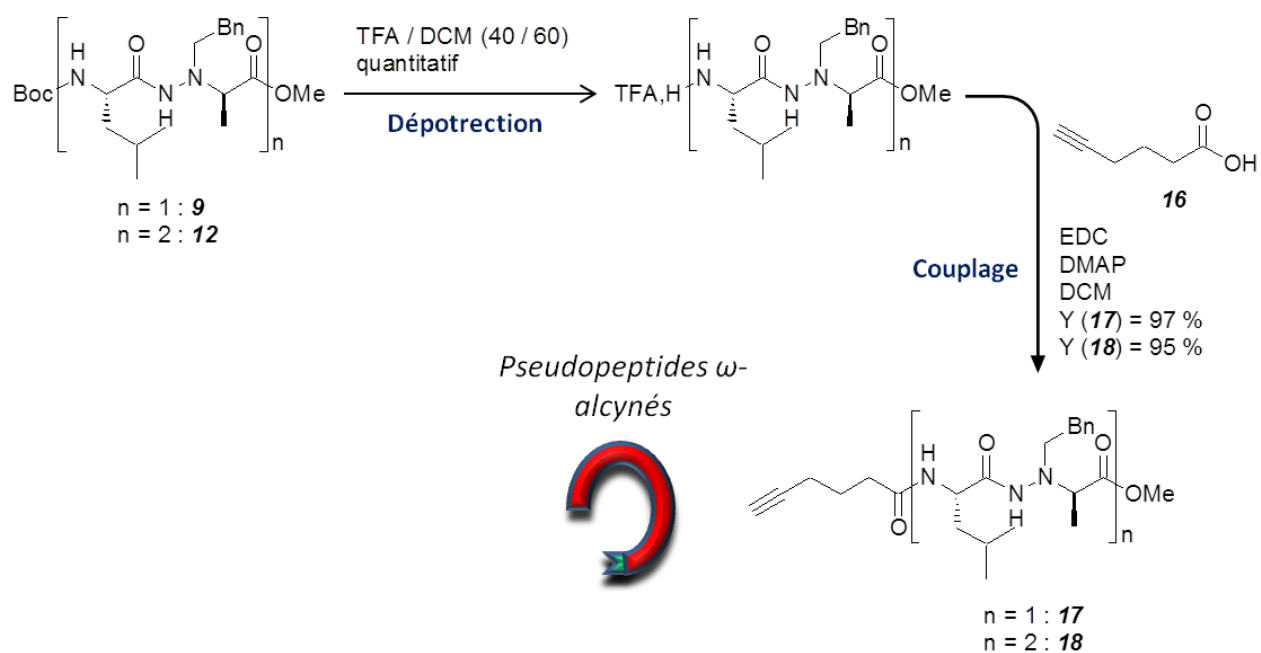


Figure 59 – Synthèse de pseudopeptides « clickables » ω -alcynes dimère **17** et tétramère **18**

La structure chimique des pseudopeptides ω -alcynes a été vérifiée par RMN ^1H (voir Figure 60). Ainsi, par comparaison avant/après fonctionnalisation, on peut mettre en avant la réussite de la réaction. En effet, après réaction, on peut voir la disparition des protons « a » du Boc (-9H à l'intégration), signifiant que la déprotection a bien eu lieu. Enfin, on voit clairement apparaître les signaux des protons CH_2 venant de l'acide hexynoïque **16** « n », « o » et « p ». Aussi, les protons « b » de l'amide sont déblindés après couplage de l'acide hexynoïque comme attendu. Enfin, le proton CH de l'alcyne est visible à un déplacement chimique de 1,98 ppm.

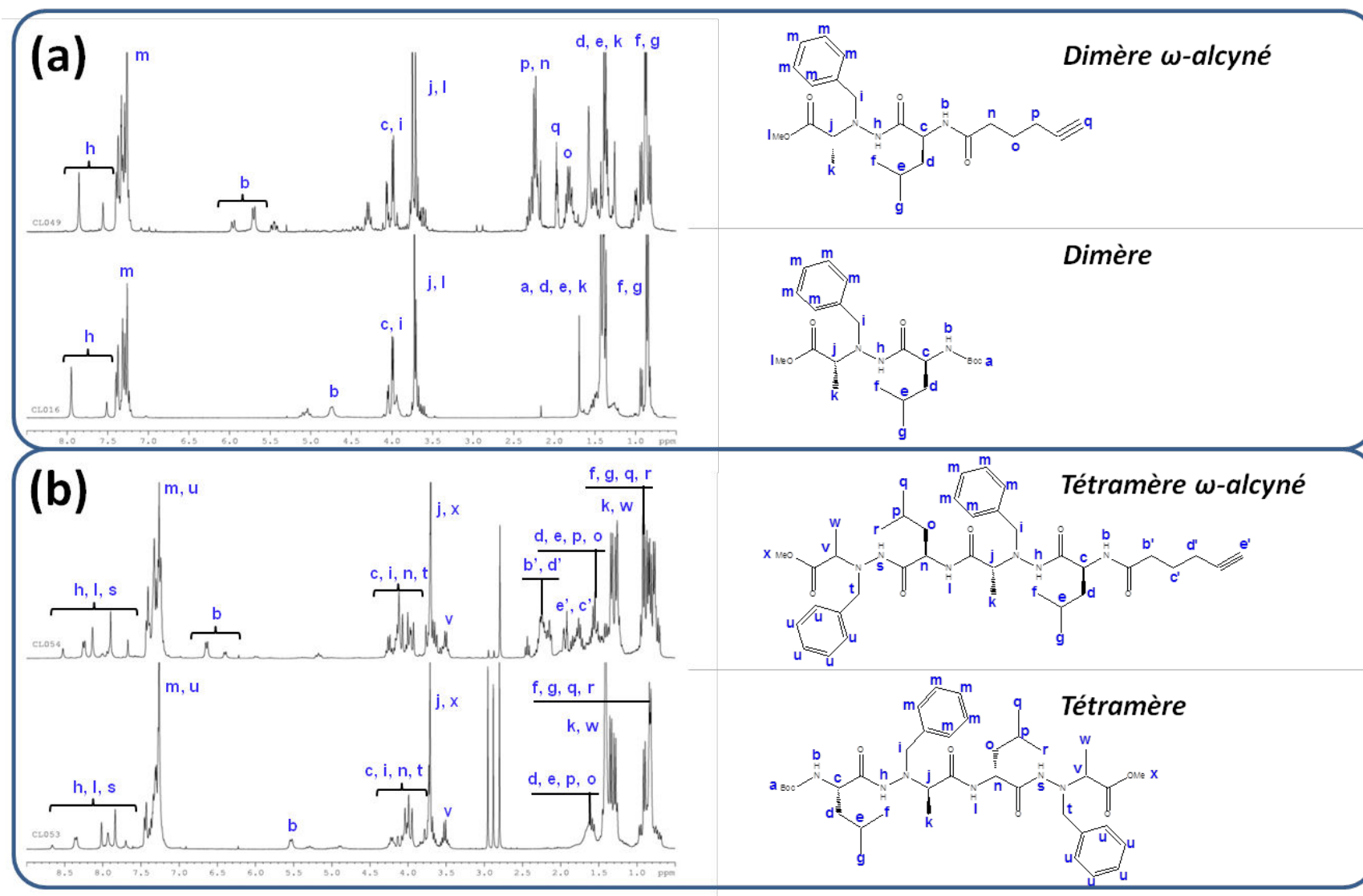


Figure 60 - Spectres RMN ^1H (CDCl_3 ; 300MHz) avant et après la modification de pseudopeptides dimère (a) et tétramère (b) en composés ω -alcynés

« clickables »

2.2.3.2. Synthèse d'un oligomère PEDEGA α -azidé

Après avoir obtenu les pseudo-peptides ω -alcynés, il était nécessaire de préparer un oligomère PEDEGA α -azidé en vue du couplage pour l'obtention des bioconjugués. Les mêmes conditions de SET-LRP que dans la partie 2.2.2.1 ont été utilisées pour polymériser l'EDEGA ; en utilisant un amorceur azido-fonctionnel¹⁴⁴ (voir Figure 61). Ainsi, la polymérisation de l'EDEGA par SET-LRP amorcée par le 2-azidoethyl 2-bromoisobutyrate **19** (AEBriB) a permis d'obtenir un PEDEGA α -azidé. Pour cette synthèse, les rapports molaires [EDEGA]/[AEBriB]/[Me₆TREN]/[Cu(II)Br₂] = 20/1/0,2/0,05 ont été réutilisés. La polymérisation a été conduite à 20°C sous atmosphère inerte avec un rapport EDEGA/DMSO de 1/1 (m/v). La masse molaire maximale théorique obtenue à 100% de conversion est donc $M(\text{AEBriB}) + 20 \cdot M(\text{EDEGA}) = 4000 \text{ g/mol}$, avec $M(\text{AEBriB}) = 236,07 \text{ g/mol}$ et $M(\text{EDEGA}) = 188,22 \text{ g/mol}$.

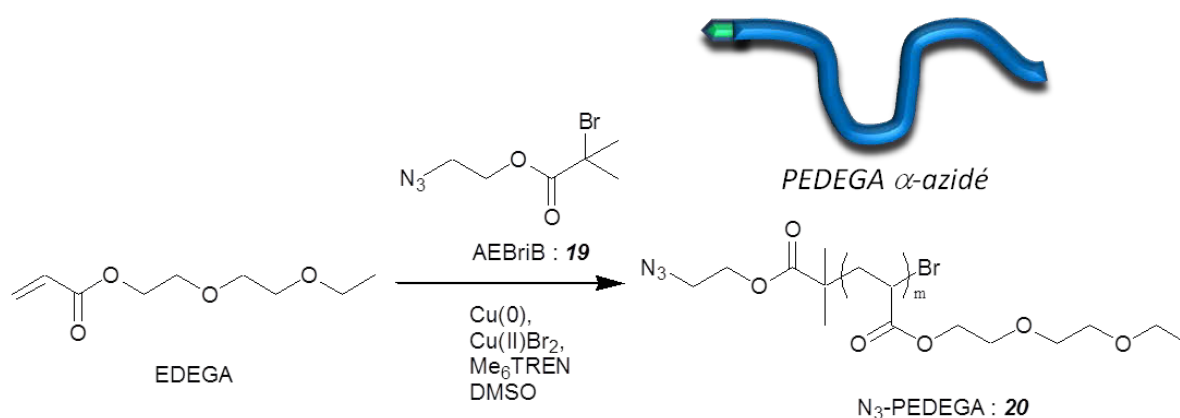


Figure 61 - Synthèse de PEDEGA « clickables » ω -azidé **20** par SET-LRP

La polymérisation a été suivie, de la même façon que pour le système modèle correspondant décrit dans la partie 2.2.2.1, par RMN ¹H et SEC MALLS (éluant THF) (voir Figure 62). On observe que là aussi l'évolution de $\ln [M]_0/[M]_t$ en fonction du temps est linéaire et présente un temps d'induction d'environ 15 min (Figure 62, (a)). Cette évolution est classiquement observée en SET-LRP et correspond à la formation de nanoparticules de Cu(0) dans le milieu¹³. Après le temps d'induction, on observe une cinétique classique d'ordre 1 en fonction de la concentration en monomère jusqu'à plus de 90 % de conversion. Cette évolution indique que la concentration en espèces propageantes reste constante durant cette période et donc que les réactions de terminaisons et de transferts sont négligeables. La \overline{M}_n déterminée par SEC MALLS croît linéairement avec la conversion et est légèrement en dessous de la \overline{M}_n théorique, en accord avec un phénomène d'amorçage quantitatif (Figure 62, (b)). La dispersité \mathcal{D} décroît en fonction de la conversion pour se stabiliser à 1,04, confirmant le contrôle de la polymérisation de l'EDEGA. Le PEDEGA α -azidé utilisé a été isolé à 90 % de conversion ($\overline{M}_{n(\text{SEC})} = 3\,400 \text{ g/mol}$, $\mathcal{D} = 1,04$), il est purifié puis analysé par RMN ¹H (voir Figure 63). Le spectre RMN est cohérent avec la structure chimique du PEDEGA mais ne permet pas de vérifier la masse molaire de celui-ci de façon précise car les signaux des bouts de chaînes ne sont pas isolés.

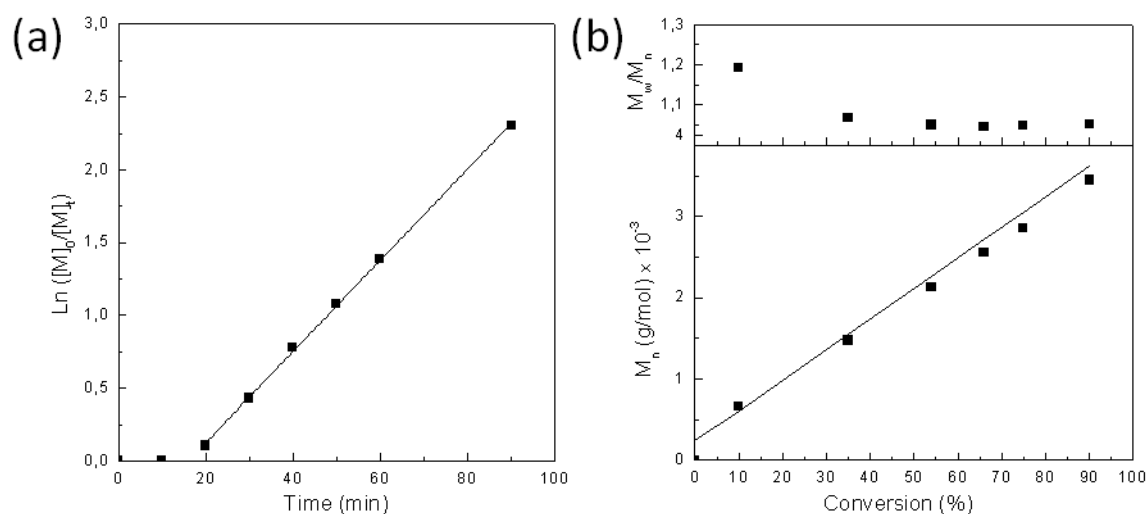


Figure 62 - SET-LRP de l'EDEGA avec un amorceur α -azidé et $[EDEGA]_0/[AEBiB]_0/[Me_6TREN]_0/[CuBr_2]_0 = 20/1/0,2/0,05$ dans le DMSO à 20°C. (a) Suivi cinétique de $\ln([M]_0/[M]_t)$ en fonction du temps. (b) Suivi de $\overline{M}_n(SEC)$, $\overline{M}_n(théo)$ (ligne) et $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ en fonction de la conversion.

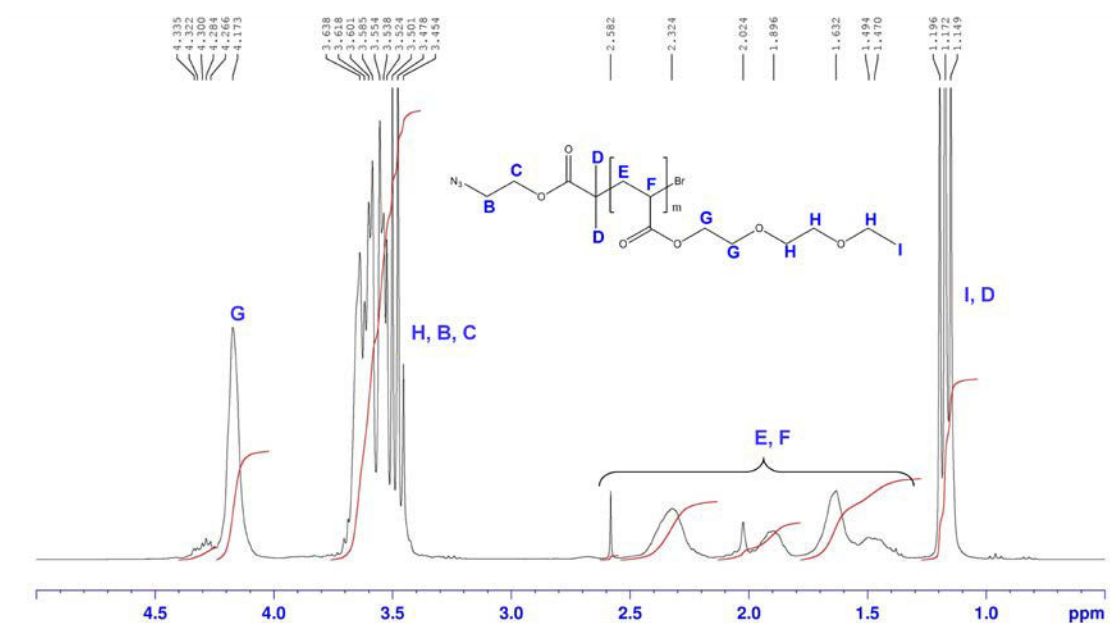


Figure 63 - Spectres RMN 1H ($CDCl_3$; 300MHz) du PEDEGA α -azidé **20**

Nous avons, à ce stade, à disposition les deux partenaires, PEDEGA α -azidé et pseudo-peptides ω -alcynés, pour le couplage en vue de l'obtention de bioconjugués.

2.2.3.3. Synthèse de bioconjugués pseudopeptides-PEDEGA par chimie « click » : CuAAC

Les deux partenaires PEDEGA α -azidé **20** et pseudopeptides dimère **17** et tétramère **18** ω -alcynés ont ensuite été couplés par chimie « click » CuAAC pour obtenir les bioconjugués, suivant le schéma réactionnel présenté sur la Figure 64. De façon classique, les espèces ont été couplées dans la DMF à l'aide du catalyseur Cu(I)Br, pendant 24 h à température ambiante et sous Argon. Il est important de noter qu'aucun ligand n'a été ajouté pour aider à solubiliser le Cu(I)Br. Ce choix a été fait pour éviter la formation d'une espèce radicalaire à l'extrémité de la chaîne PEDEGA par rupture de la liaison C-Br terminale suivant un mécanisme d'ATRP. De plus, cela a permis de simplifier l'extraction du Cu(I)Br à la précipitation. En effet, le ligand PMDETA a été dissous dans le milieu de précipitation (eau) ce qui limite l'effet de « piège » du Cu(I)Br dans le polymère final. Les bioconjugués ont été purifiés et récupérés avec de bons rendements de l'ordre de 90 % ; ce sont malgré tout des huiles légèrement verdâtre.

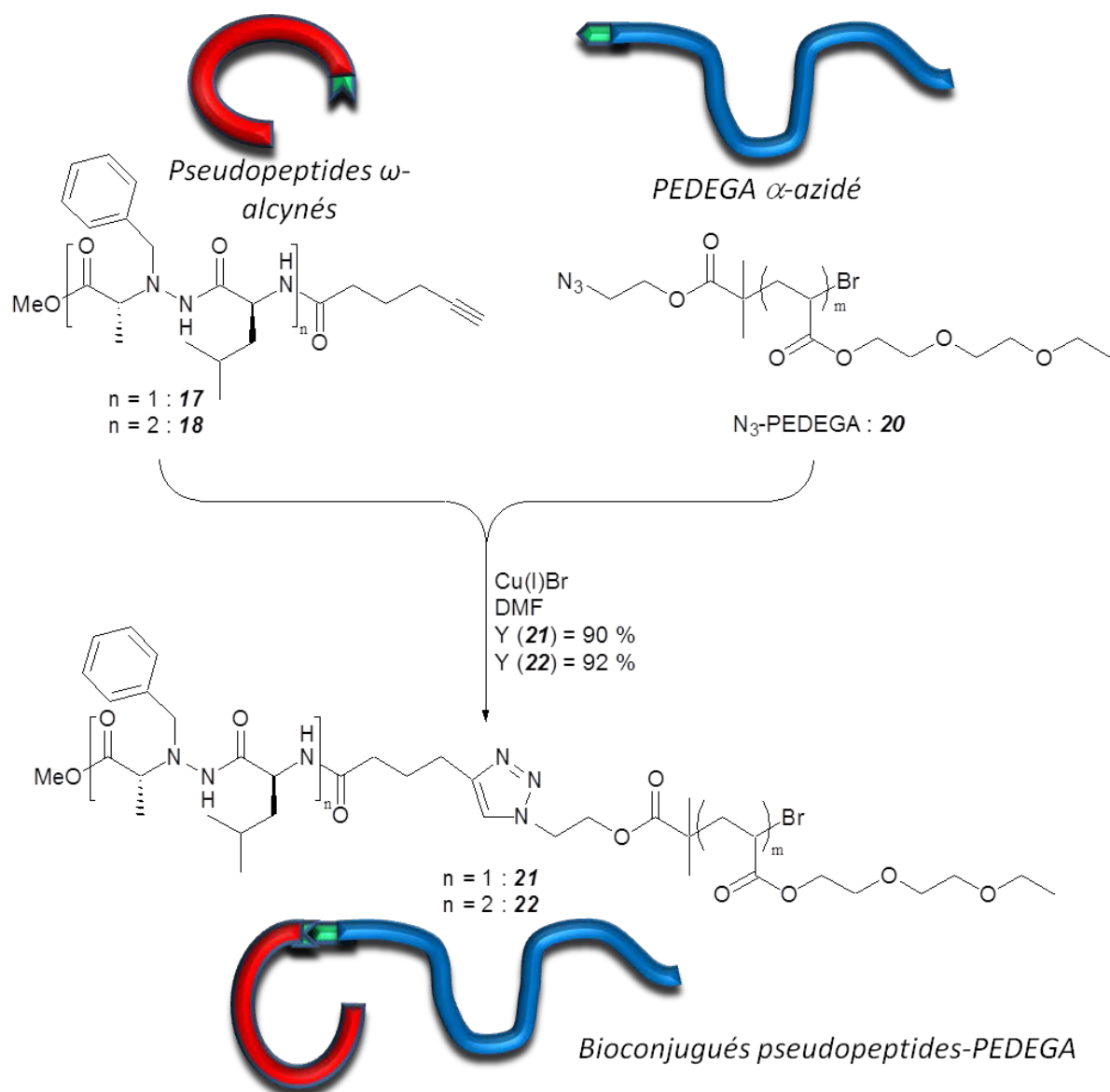


Figure 64 – Schéma réactionnel de la synthèse de bioconjugués dimère **21** et tétramère **22** selon une stratégie « grafting-onto »

La réaction de couplage par CuAAC a été suivie par SEC MALLS THF, RMN ^1H et HSQC. Le suivi par chromatographie nous permet de faire plusieurs conclusions. On voit en effet que dans le cas de chacun des pseudo-peptides dimère et du tétramère (voir Figure 65 (a) et (b)), un mélange pseudo-peptides + PEDEGA donne des signaux aux mêmes volumes d'élution que les constituant seuls. Cette information permet d'affirmer qu'avant le démarrage de la réaction de couplage (introduction du Cu(I)Br), il n'y a pas de réaction ni d'agrégation entre les pseudo-peptides et le PEDEGA. On voit qu'après une nuit de réaction de couplage par CuAAC, on n'observe quasiment plus de signaux dus aux pseudo-peptides (signaux « Bioconj dimer » et « Bioconj tetramer » Figure 65). De plus, le signal principal de chacun des deux bioconjugués dimère et tétramère, subit un léger déplacement vers les temps d'élution plus court ; signe que la masse molaire augmente :

Bioconjugué dimère : la masse molaire du bioconjugué déterminée par SEC MALLS est $\overline{M}_n = 3717$ g/mol, ce qui correspond assez bien avec le couplage du dimère ($\overline{M}_n = 415$ g/mol) et du polymère ($\overline{M}_n = 3444$ g/mol).

Bioconjugué tétramère : la masse molaire du bioconjugué déterminée par SEC MALLS est $\overline{M}_n = 4311$ g/mol, ce qui correspond assez bien avec le couplage du tétramère ($\overline{M}_n = 703$ g/mol) et du polymère ($\overline{M}_n = 3536$ g/mol).

Remarque : Les différences observées ci-dessus sur les masses molaires du PEDEGA sont dues au fait que nous les recalculons à chaque fois sur les chromatogrammes correspondants et témoignent en partie de l'erreur de la technique utilisée dans cette gamme de masses molaires.

Finalement, la SEC MALLS THF nous a permis d'observer le bon déroulement du couplage et de valider sa réalisation.

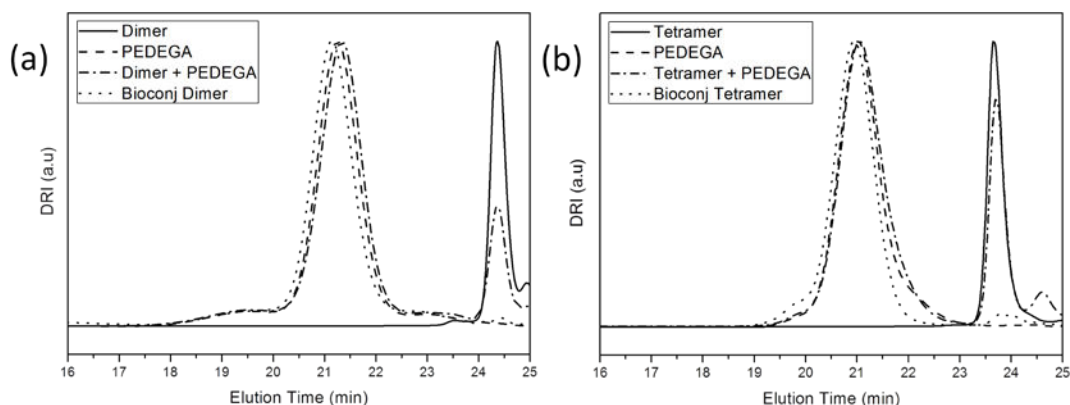


Figure 65 – Vérification des réactions de couplage conduisant aux bioconjugués dimère (a) et tétramère (b) par SEC MALLS dans le THF.

Les analyses RMN ont également permis de valider la formation des bioconjugués :

Bioconjugué dimère :

Le spectre du bioconjugué (Figure 66, (a)) permet d'observer que les groupements caractéristiques des deux précurseurs (Figure 66, (b) et (c)) sont présents. En effet, on note que les protons du groupe aromatique du peptide sont bien présents sur le spectre du bioconjugué dans un massif centré sur $\delta = 7.31$ ppm. De même pour les groupements méthyle venant de la leucine à $\delta < 1$ ppm. Les signaux du polymère sont aussi bien présents sur le spectre du bioconjugué, en témoigne le signal ayant un déplacement δ situé entre 3,4 et 3,7 ppm induit par les chaînes pendantes d'oxyde d'éthylène. De plus, on remarque l'apparition d'un nouveau signal ayant pour déplacement $\delta = 7.55$ ppm induit par la formation du triazole par chimie "click". L'attribution de ce signal au proton du cycle triazole peut se vérifier sur le spectre RMN 2D HSQC présenté sur la Figure 67. La fonction triazole est facilement

identifiable et nous permet donc de confirmer que le couplage covalent dimère-PEDEGA par CuAAC a fonctionné et donc que le bioconjugué souhaité a été obtenu.

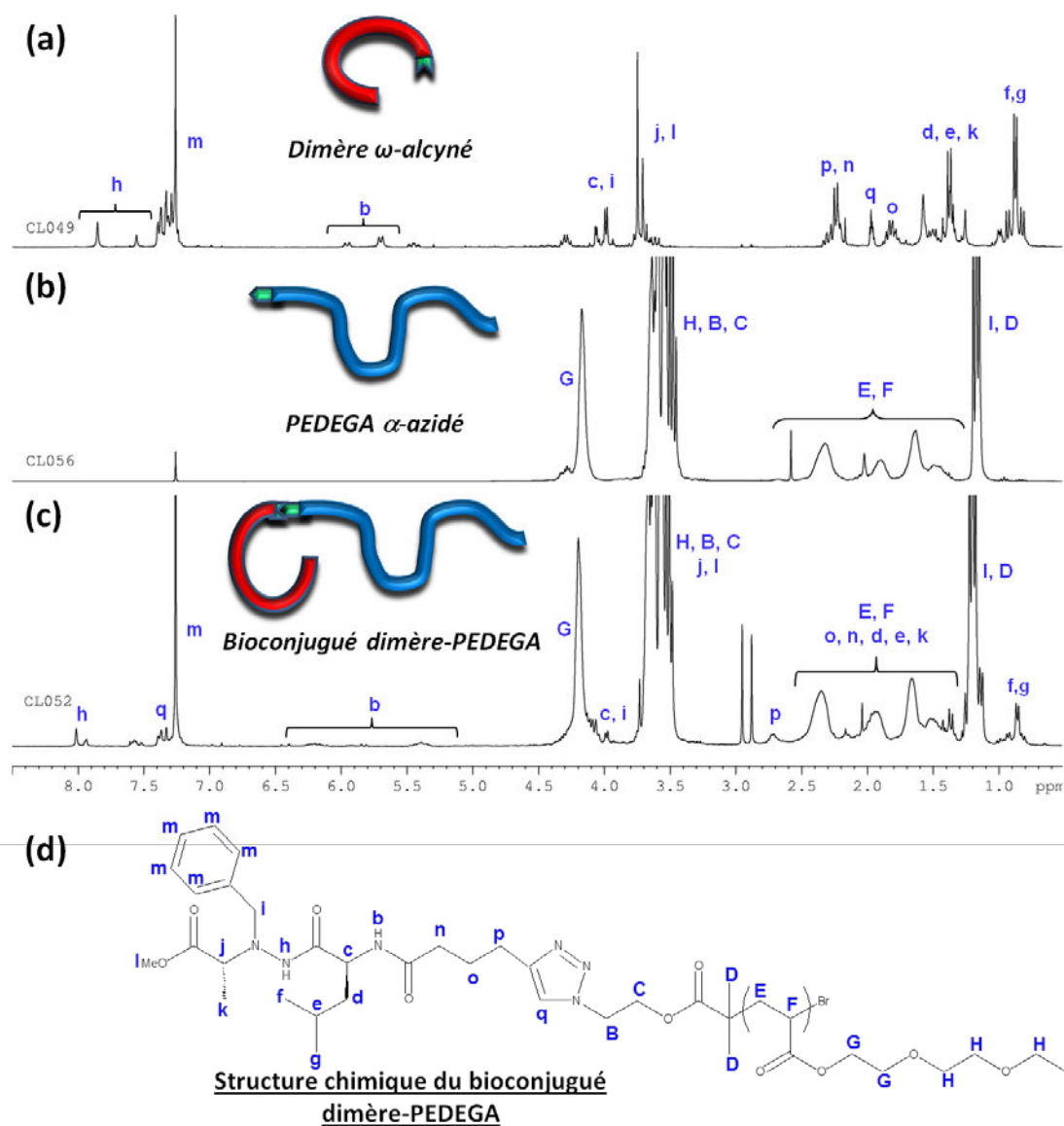


Figure 66 – Compilation des spectres RMN ^1H (CDCl_3 ; 300MHz) du dimère ω -alcyné **17** (a), du PEDEGA α -azidé **20** (b) et du bioconjugué dimère-PEDEGA **21** (c) ; indexation des protons (d)

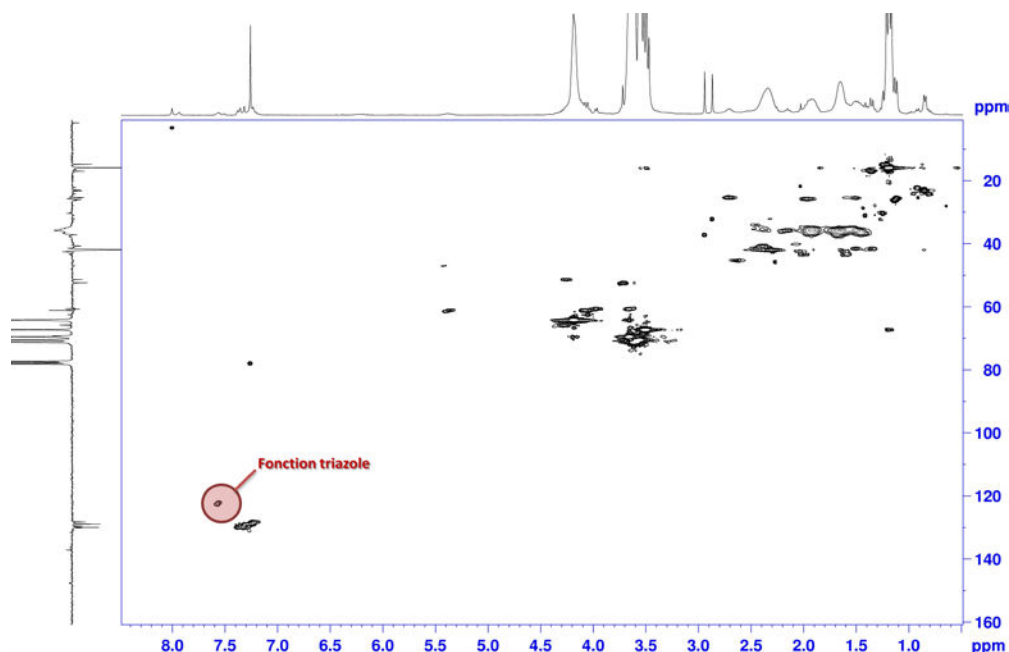


Figure 67 - Spectre RMN HSQC (CDCl₃ ; 300MHz) du bioconjugué dimère-PEDEGA

Bioconjugué tétramère :

Comme avec le dimère, le spectre du bioconjugué (Figure 68, (a)) nous permet d'observer que les groupements caractéristiques des deux précurseurs (Figure 68, (b) et (c)) sont présents. En effet, on note que les groupes aromatiques du peptide sont bien présents sur le spectre du bioconjugué avec un massif à $\delta = 7,30$ ppm, ainsi que les groupements méthyle venant de la Leucine induisant un signal dans une zone de déplacement $\delta < 1$ ppm. Les signaux du polymère sont aussi bien présents sur le spectre du bioconjugué, en témoigne le signal ayant un déplacement δ situé entre 3,4 et 3,7 ppm induit par les chaînes pendantes d'oxyde d'éthylène. Cependant, le signal du proton du cycle triazole n'est pas détectable sur le spectre RMN ¹H. La présence de la fonction triazole peut néanmoins se vérifier sur le spectre RMN 2D HSQC présenté sur la Figure 69.

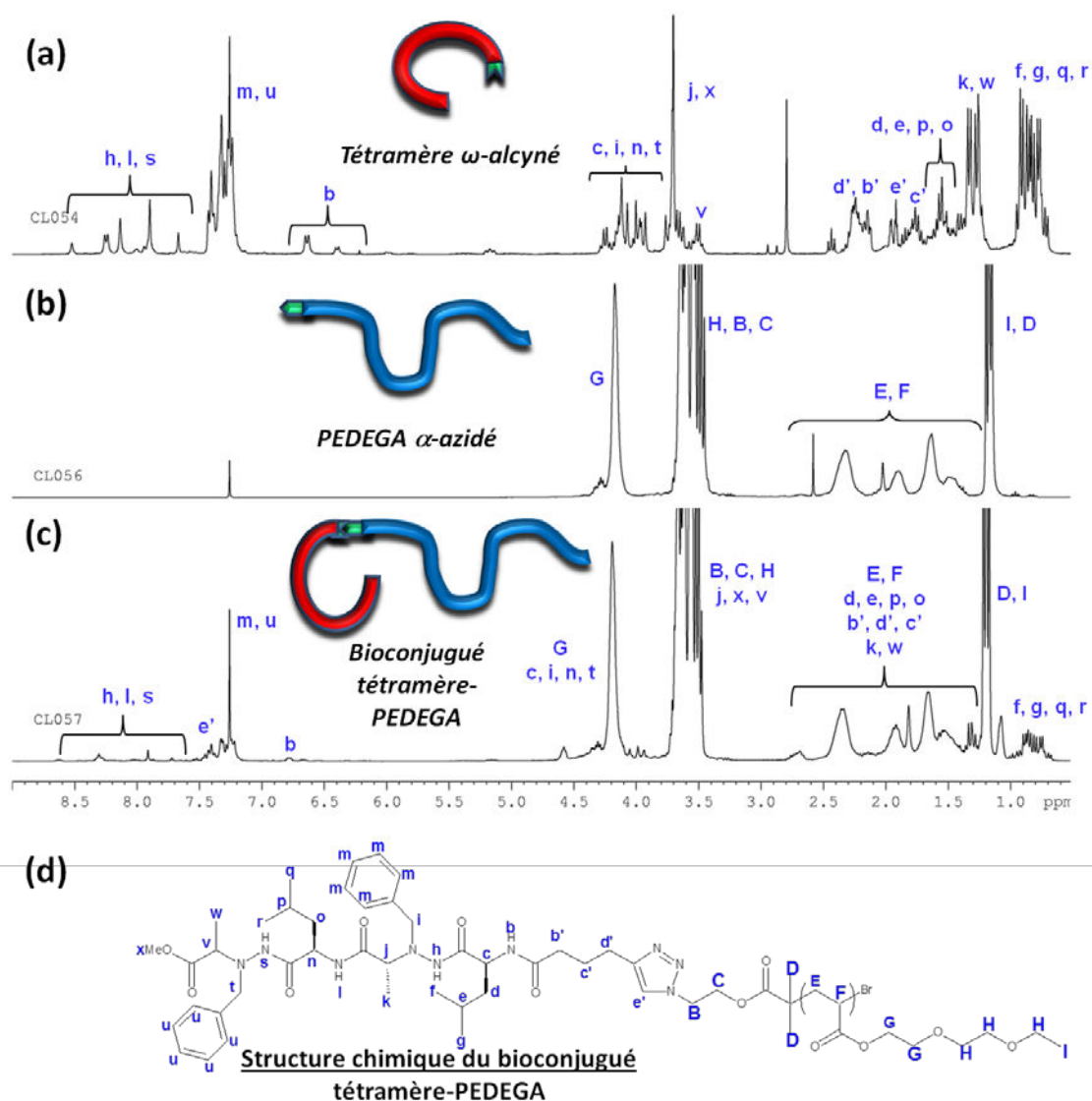
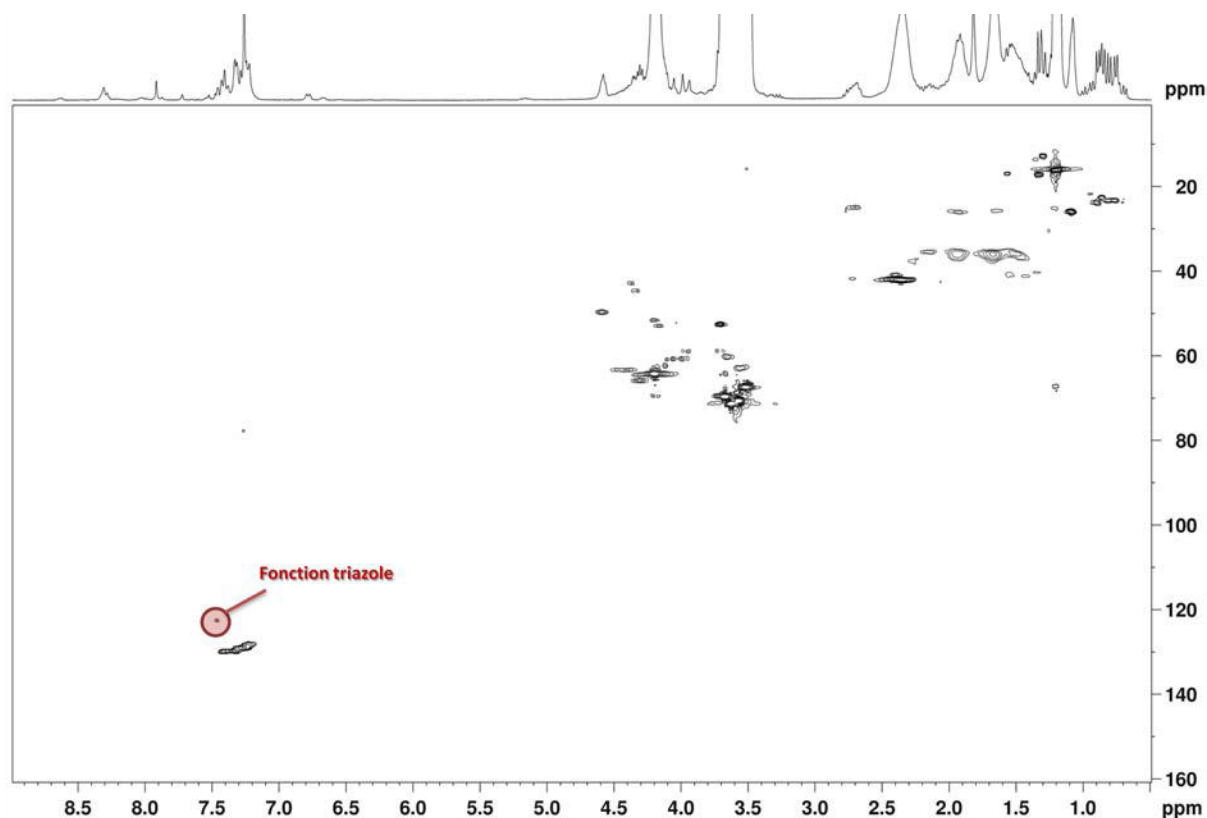


Figure 68 - Compilation des spectres RMN ^1H (CDCl_3 ; 300MHz) du tétramère ω -alcyné **18** (a), du PEDEGA α -azidé **20** (b) et du bioconjugué tétramère-PEDEGA **22** (c) ; indexation des protons (d)

Figure 69 - Spectre RMN HSQC (CDCl₃ ; 300MHz) du bioconjugué tétramère-PEDEGA

2.3. Conclusion sur la synthèse des additifs pseudo-peptidiques et leurs bioconjugués

La synthèse de pseudo-peptides dimère et tétramère 1:1[α/α -N ^{α} -Bn-hydrazino] et des bioconjugués pseudo-peptides-PEDEGA correspondants a été réalisée avec succès. La synthèse et la caractérisation des pseudo-peptides ont été effectuées en suivant des travaux réalisés par l'équipe de Brigitte Jamart-Grégoire¹. Les structures ont été vérifiées par RMN et les produits ont été obtenus avec de très bons rendements, en bon accord avec les données de la littérature.

Deux stratégies de synthèse, « grafting from » et « grafting onto », ont été développées pour synthétiser des bioconjugués à partir de ces pseudo-peptides. La stratégie « grafting from » a consisté à polymériser, par voie contrôlée, un monomère (EDEGA) à partir d'un amorceur pseudo-peptidique. Après avoir validé, par suivi cinétique, que l'EDEGA était polymérisable par SET-LRP de façon contrôlée avec un amorceur modèle, la synthèse d'un amorceur pseudo-peptidique a été réalisée. Néanmoins, il s'est avéré que cet amorceur ne permet pas de polymériser l'EDEGA de manière « contrôlée » par SET-LRP. Ainsi, avant même l'introduction du système catalytique, le monomère polymérise instantanément et on obtient des masses molaires bien au-delà des masses molaires attendues. Nous n'avons pas pour l'instant identifié la source du problème mais il semblerait que la structure de cet amorceur pseudo-peptidique soit en cause. Heureusement, la seconde stratégie « grafting-onto » a finalement permis d'obtenir les bioconjugués. Cette dernière a impliqué la

préparation indépendante d'un polymère et de pseudopeptides fonctionnalisés pour la chimie « click », pour ensuite les lier l'un à l'autre par CuAAC. Ainsi, la modification de pseudopeptides en pseudopeptides « clickables », couplée à la synthèse d'un oligomère (PEDEGA) « clickable », a permis de synthétiser les bioconjugués pseudopeptidiques dimère et tétramère. La RMN ^1H , HSQC 2D et la SEC THF nous ont permis de valider nos le bon déroulement de ces différentes réactions et la structure des différents produits obtenus.

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous nous proposons d'étudier l'influence des additifs pseudopeptidiques dans une membrane polymère de référence pour la séparation du CO_2 .

3. Additifs pseudopeptidiques pour membrane de séparation gazeuse

Nous avons identifié dans la partie bibliographique, que les pseudopeptides et bioconjugués associés ont une structure intéressante pour « doper » des membranes pour la séparation gazeuse du CO₂. Ainsi, cette partie traitera de l'effet de l'introduction de ces charges pseudopeptidiques, dans une membrane référence, sur les performances de séparation gazeuse. Nous choisissons une matrice de référence bien connue en perméation gazeuse de type Pebax®¹⁴⁵⁻¹⁴⁹. Les Pebax® possèdent de très bonnes propriétés intrinsèques pour la séparation des gaz, grâce notamment à leur composition chimique¹⁴⁹. De plus, leur nature chimique, composé de fonctions amides et éther (OE), laisse présager de bonnes interactions avec nos additifs. En effet, ces additifs possèdent des fonctions polaires compatibles avec la matrice référence ; à savoir des fonctions amides et esters pour les pseudopeptides, tandis que le PEDEGA est composé de fonctions éthers.

Les Pebax® possèdent néanmoins certaines limites morphologiques à leurs performances de séparation gazeuse. En effet, nous avons vu, dans le chapitre bibliographique, que leur structure semi-cristalline implique des zones imperméables aux gaz. Aussi, pour augmenter les propriétés de perméation, l'introduction d'additifs augmentant la FFV et/ou diminuant le taux de cristallinité s'est révélée être une stratégie très efficace, notamment pour augmenter le coefficient de diffusion¹⁴⁵. Enfin, l'introduction d'espèces à forte interaction avec le CO₂ permettent elles une augmentation des propriétés de séparation via une augmentation du coefficient de sorption¹⁵⁰. Ainsi, la structure pseudo-cyclique des nouveaux additifs pseudopeptidiques, combinée à la nature du PEDEGA (basé sur l'OE), semble être en accord avec ces deux stratégies d'amélioration.

Après avoir décrit la méthode de préparation des membranes additivées, cette partie s'articulera en trois temps :

- L'étude des propriétés morphologiques des additifs pseudopeptidiques et des membranes Pebax® additivées. Cette étude nous permettra de mieux comprendre l'impact des additifs dans la membrane référence en terme morphologique, c'est-à-dire l'influence sur le mécanisme de diffusion des gaz dans les membranes additivées.
- L'étude de la capacité de sorption au CO₂ des additifs développés. Cette étude nous permettra de prédire l'évolution du coefficient de sorption au CO₂ des membranes additivées.
- L'étude des performances de séparation gazeuse des membranes additivées. Ici, la mesure « time lag » nous permettra de calculer la perméabilité ainsi que les coefficients de diffusion et de sorption de différents gaz (CO₂, N₂ et CH₄) pour les membranes additivées.

Enfin, toutes ces informations nous serviront à conclure sur l'effet des charges pseudopeptidiques dans la membrane référence et leur impact sur la perméabilité et les composantes de diffusion et de sorption qui le gouvernent.

3.1.Préparation des membranes additivées

Les membranes ont été préparées par la technique *solvent-casting*. Cette technique est largement décrite dans la littérature et consiste à préparer une solution de polymère que l'on coule dans un moule en verre ou PTFE ; puis le solvant est évaporé lentement pour obtenir une membrane. Dans la littérature, différents mélanges de solvants très polaires sont utilisés pour solubiliser les Pebax®, en fonction de leur structure (voir Tableau 22). Ainsi, les mélanges alcools/eau sont utilisés pour solubiliser les Pebax® à base de PTMO (type 1657). En ce qui concerne les Pebax® à base de PEO, on voit que le n-butanol est largement utilisé.

Dans notre cas, nous avons travaillé avec le Pebax® 1074, soluble dans le n-butanol et la NMP (*N*-méthyl-2-pyrrolidone). Nous choisissons le n-butanol pour 3 raisons :

- Les additifs pseudo-peptidiques développés sont aussi solubles dans ce solvant.
- Le butanol s'évapore plus facilement que la NMP. En effet, le n-butanol possède une tension de vapeur 10 fois supérieure à celle de la NMP ($p_{\text{sat}}(\text{n-butanol}) = 600 \text{ Pa}$ à 20 °C et $p_{\text{sat}}(\text{NMP}) = 66 \text{ Pa}$ à 25 °C ; avec $T_{\text{eb}}(\text{n-butanol}) = 117 \text{ °C}$ et $T_{\text{eb}}(\text{NMP}) = 202 \text{ °C}$).
- La NMP est un CMR toxique (cancérogène, mutagène et reprotoxique) alors que le n-butanol n'est classé que inflammable et corrosif.

Tableau 22 – Solubilité de différents Pebax® dans les solvants organiques

	Structure	Solvant	Référence
Pebax® 1657	PTMO/PA12	propanol/eau (70/30)	Bernardo et al. ¹⁵¹ Car et al. ¹⁴⁶
		éthanol/eau (70/30)	Li et al. ¹⁵² Li et Chung ¹⁵³ Reijerkerk et al. ¹⁵⁰
Pebax® 2533	PEO/PA6	propanol/butanol (50/50) n-butanol	Bernardo et al. ¹⁵¹ Raman et al. ¹⁵⁴
Pebax® 1074	PEO/PA12	n-butanol	Feng et al. ¹⁵⁵
		NMP	Potreck et al. ¹⁵⁶

La préparation des membranes consiste donc à dissoudre les additifs pseudo-peptidiques et le Pebax® dans le n-butanol 2h à 80 °C pour obtenir une concentration totale de 2,5% w/v. Les solutions sont alors filtrées à travers de la fibre de verre pour ôter le maximum d'éventuelles impuretés. On coule ensuite ces solutions dans des moules en PTFE sur un support dont l'horizontalité est ajustée à l'aide de vis mécaniques. Le n-butanol est ensuite évaporé lentement à 40 °C pendant 48 h dans une étuve thermostatée. Une fois que le butanol est évaporé, la membrane est facilement retirée du moule et est mise à sécher sous vide dynamique à 60 °C pendant 12 h. Leur épaisseur est mesurée à l'aide d'une sonde de mesure d'épaisseur de revêtements et films secs (Elcometer 456, marge d'erreur des mesures $\pm 1 \%$) et se situe toujours autour de 80 μm avec une différence d'épaisseur maximale entre deux points de la membrane de 3 μm . Nous avons réalisé une série de membranes additivées en augmentant le pourcentage en additifs pseudo-peptidiques (voir Tableau 23).

Tableau 23 – Composition des différentes membranes additivées

Membrane	%wt eq pseudopeptides	%wt additifs	m (Pebax®) (g)	m (additif) (g)	Aspect
Pebax®	0	0	0,50	0,00	Transparent
Pebax® + dimère	2	2	0,49	0,01	Transparent
	3	3	0,49	0,02	Transparent
	4,6	4,6	0,48	0,02	Cristallisation macroscopique
Pebax® + bioconj dimère	2	17,9	0,41	0,09	Transparent
	3	26,8	0,37	0,13	Transparent
	4,6	41	0,30	0,21	Transparent
Pebax® + tétramère	2	2	0,49	0,01	Transparent
	3	3	0,49	0,02	Transparent
	4,6	4,6	0,48	0,02	Cristallisation macroscopique
Pebax® + bioconj tétramère	2	11,7	0,44	0,06	Transparent
	3	17,5	0,41	0,09	Transparent
	4,6	26,9	0,37	0,13	Transparent

A la mise en forme de nos matériaux membranaires, nous avons pu observer un phénomène de cristallisation macroscopique pour le taux le plus élevé (4,6 %wt) des membranes additivées avec les pseudopeptides dimère et tétramère. Ainsi, il semble que les pseudopeptides possèdent une limite rapide de solubilisation dans la matrice Pebax® et, dépassé 3 %wt de charges, ils s'agrègent pour former des cristallites macroscopiques (voir Figure 70 (b)). Il est important de noter qu'à taux équivalent de pseudopeptides, les membranes additivées avec les bioconjugués ne présentent pas de cristallisation macroscopique (voir Figure 70 (a)). La partie PEDEGA des bioconjugués semble donc jouer le rôle de compatibilisant des pseudopeptides dans la matrice Pebax®. De manière analogue mais sur des charges différentes, Li et Chung¹⁵⁷ observent une démixtion des charges POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) à partir de 2 %wt en les incorporant dans une matrice Pebax® par *solvent-casting*. D'un autre côté, Rahman et al.¹⁵⁴ incorporent des additifs PEG-POSS (POSS fonctionnalisés avec des chaînes PEG) jusqu'à 50 %wt sans reporter de séparation de phase.

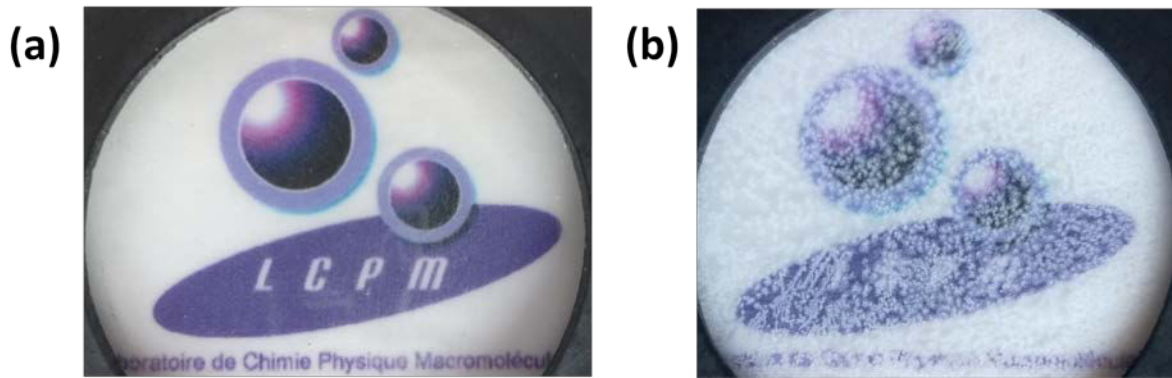


Figure 70 – Clichés de membranes additivées : (a) Pebax® + 4,6 %wteq bioconj dimère et (b) Pebax® + 4,6 %wt dimère.

Nous avons donc finalement obtenu une série de membranes additivées par les pseudopeptides et leurs bioconjugués pour la séparation du CO₂. Avant de décrire leurs performances de séparation gazeuse, nous allons étudier la morphologie de ces matériaux et leur capacité à sorber le CO₂. Ces deux paramètres nous serviront d'outils pour interpréter les tendances de séparation gazeuse dans la dernière partie de ce chapitre.

3.2. Etudes morphologiques

Ici, pour mieux comprendre le comportement de nos matériaux, nous avons réalisé une étude morphologique par DSC (Differential Scanning Calorimetry). L'étude des additifs purs puis des membranes additivées permettra une interprétation plus pointue des performances des membranes.

3.2.1. Morphologies des additifs purs

Dans cette partie, nous caractérisons la morphologie de nos additifs purs par DSC. La Figure 71 présente les thermogrammes des différents additifs et le Tableau 24 expose les données relatives à ces tests.

Pseudopeptides : Nous pouvons observer que les pseudopeptides purs présentent une structure semi-cristalline avec une T_g et une T_f . Ces deux températures de transition sont plus élevées pour le tétramère que pour le dimère (49 contre -10 °C pour T_g et 152 contre 56 °C pour T_f), ce qui démontre que le tétramère possède une structure plus rigide que le dimère mais aussi une structure cristalline plus difficile à détruire. Le taux de cristallinité du tétramère semble beaucoup plus élevé que le dimère (calculés à titre qualitatif). La meilleure habileté à cristalliser du tétramère est d'ailleurs mise en avant dans la Figure 72. En effet, nous avons réalisé 2 cycles à profils de température identiques sur le dimère et le tétramère. Au premier cycle, on observe effectivement la structure semi cristalline des additifs. En revanche, un deuxième cycle montre que le tétramère est capable d'opérer une cristallisation froide ($T_c = 98$ °C) quand la cristallisation du dimère est cinétiquement limitée par le profil de chauffe (10 °C/min). On peut relever que la température de fusion du tétramère au deuxième cycle est plus faible qu'au premier cycle ($T_f(1^{er} \text{ cycle}) = 152$ °C et $T_f(2^{e} \text{ cycle}) = 129$ °C) ; probablement dû au fait que la structure cristalline n'a eu que peu de temps pour s'organiser. La structure cristalline de ces pseudopeptides a également été mise en évidence par diffraction des

rayons X lors de précédents travaux de thèse réalisés au LCPM. Elle se présente sous la forme d'une structure hélicoïdale en feuillet β ¹³⁹.

PEDEGA : Le thermogramme du PEDEGA (Figure 71) montre que l'oligomère PEDEGA possède une structure non cristalline à très faible T_g (-49 °C). La stratégie des chaînes pendantes POE permet donc bien d'éviter la cristallisation du PEO, conformément à notre cahier des charges. La grande souplesse de cet oligomère est aussi liée à sa masse molaire relativement faible (3600 g/mol).

Bioconjugués : Après couplage covalent des pseudopeptides avec le PEDEGA, la Figure 71 nous montre que les thermogrammes des bioconjugués dimère et tétramère possèdent une structure biphasique non cristalline, caractérisée par deux températures de transition vitreuse (voir Tableau 24). Ainsi, une phase largement majoritaire est caractérisée par une T_g très proche de celle du PEDEGA (-48 °C et -44 °C pour les bioconjugués dimère et tétramère respectivement, contre -49 °C pour le PEDEGA) et semble donc composée en majorité d'une phase souple PEDEGA. On relève quand même une légère augmentation de cette température de transition vitreuse, significative d'une petite rigidification de ces blocs par les blocs pseudopeptidiques. Le phénomène est plus marqué dans le cas du bioconjugué tétramère, corrélant avec la structure plus rigide du tétramère. Enfin, une deuxième phase amorphe minoritaire (T_g d'environ -30 °C) est révélée et correspond probablement à une phase mixte pseudopeptides/PEDEGA avec une température de transition vitreuse intermédiaire.

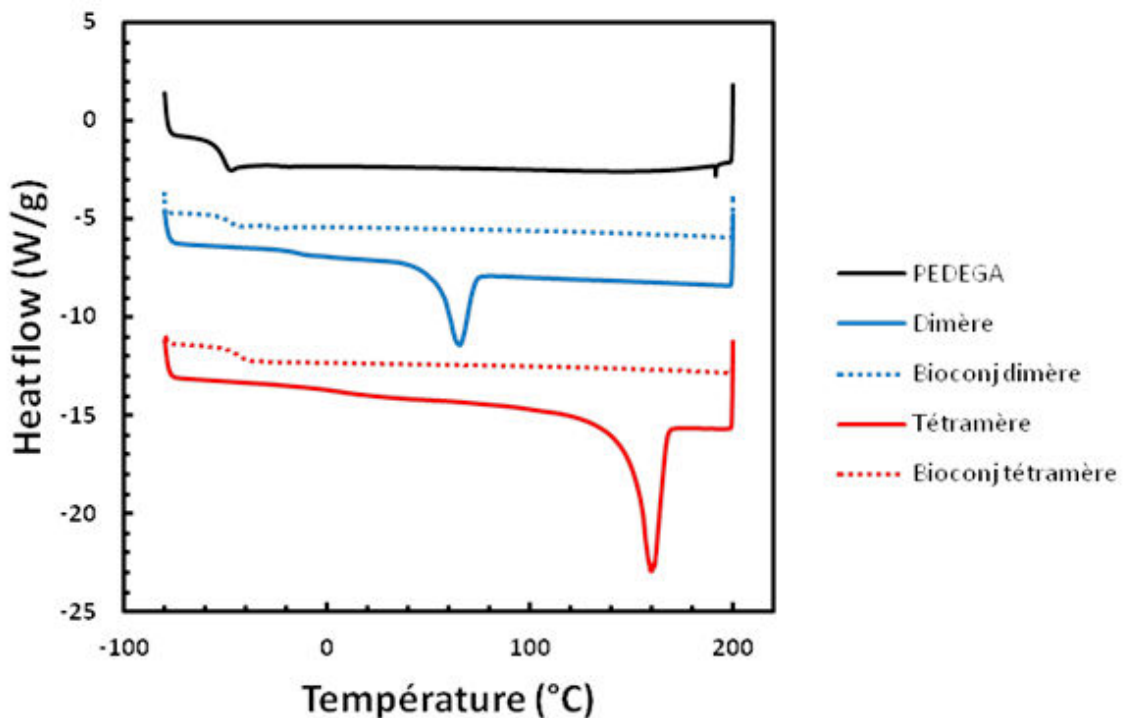


Figure 71 – Thermogrammes des additifs pseudopeptidiques et de l'oligomère PEDEGA. Chauffe à 10 °C/min de -80 °C à 200 °C (cycles 2).

Tableau 24 – Résultats de l'étude DSC des additifs pseudo-peptidiques et de l'oligomère PEDEGA.

Echantillons	T_g^1 (°C)	T_g^2 (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%wt)
PEDEGA	-49	-	-	-	-
Dimère	-10	-	56	37	38 ^a
Bioconj dimère	-48	-29	-	-	-
Tétramère	49	-	152	61	63 ^a
Bioconj tétramère	-44	-30	-	-	-

^a Ces résultats sont donnés à titre indicatif. Le ΔH_f^0 utilisé pour calculer le taux de cristallinité est de $96,4 \text{ J.g}^{-1}$. Cette valeur approximative est issue de la littérature pour des peptides ayant une structure la plus proche possible de notre dimère : N-acetyl-L-isoleucinamide¹⁵⁸ $\Delta H_f^0 = 41,8 \text{ kJ/mol}$ et N-acetyl-L-alanyl-L-alaninamide¹⁵⁹ $\Delta H_f^0 = 38,1 \text{ kJ/mol}$.

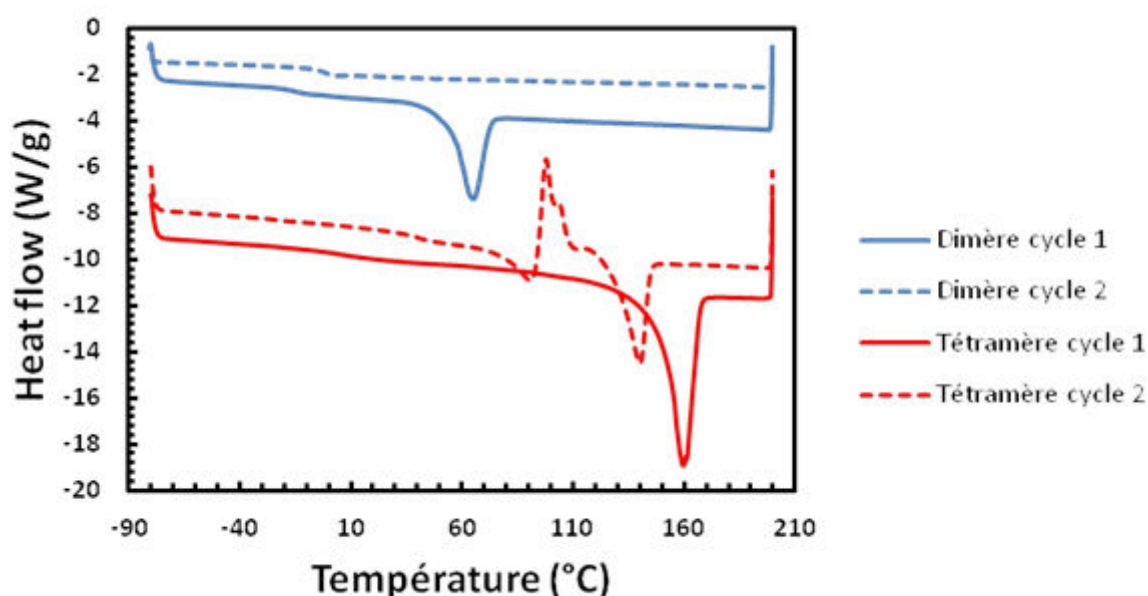


Figure 72 – Thermogrammes des pseudo-peptides dimère et tétramère. Cycle 1 et 2, chauffe à 10 °C/min de -80 °C à 200 °C.

Les pseudo-peptides dimère et tétramère présentent donc une structure cristalline, qui avait déjà été mise en évidence dans les travaux d'Eugénie Roméro¹³⁹ (ruban torsadé en feuillets β parallèles). Notons que cette structuration, dans les membranes additivées, ne devra pas avoir lieu puisque nous cherchons à disperser nos additifs dans la matrice pour obtenir des membranes homogènes. Nous avons également observé que le tétramère possède une structure plus rigide que le dimère ainsi qu'une plus grande capacité d'auto-structuration. Enfin, le couplage covalent des pseudo-peptides et

de l'oligomère PEDEGA nous permet d'obtenir des bioconjugués non cristallins, ce qui est un avantage important pour l'application visée de séparation membranaire.

3.2.2. Morphologies des membranes additivées

Dans cette partie, nous caractérisons la morphologie de nos membranes additivées par DSC. Plus particulièrement, nous étudions l'influence de l'introduction des additifs sur la morphologie de Pebax®. Compte-tenu de la faible quantité de pseudopeptides ou équivalents incorporés dans ces membranes, il n'a pas été possible de caractériser la morphologie des additifs dans les membranes additivées. Ici, l'étude est focalisée sur les membranes additivées avec les taux maximaux d'additifs, c'est-à-dire, 4,6 %wt de pseudopeptides et 4,6 %wteq de bioconjugués. La Figure 73 présente l'allure des thermogrammes obtenus pour les membranes additivées et le Tableau 26 résume les valeurs caractéristiques de leur morphologie. Y sont exposées les températures des transitions (T_g et T_f) des différentes phases présentes. Enfin, l'évolution des taux de cristallinité des phases souple mixte (PEO et PEDEGA) et rigide (PA12 et pseudopeptides) est étudié en le calculant de manière globale, puis en fonction de la matrice seule et enfin en fonction des phases respectives (voir Tableau 26).

Hypothèse sur la localisation des additifs dans les membranes additivées: Regardant la nature chimique de nos additifs, on peut logiquement faire l'hypothèse que les pseudopeptides, possédant nombre de fonctions interagissant par liaisons H avec les groupes amides des blocs rigides du Pebax®, auront tendance à se localiser auprès de ces blocs rigides. En effet, les dimère/(tétramère) possèdent 1/(3) fonctions amides, 1/(1) fonctions carbamates (Boc), 1/(2) fonctions hydrazino et 1/(1) fonction ester. Ainsi, entre carbonyles et doublets non liants d'atome d'azote, les pseudopeptides possèdent de nombreux sites susceptibles d'interagir avec les groupements amides du Pebax® par liaisons H. Enfin, la partie oligomérique PEDEGA étant composé de motifs EO, on peut en déduire que ces parties interagiront fortement avec la phase souple PEO du Pebax®. Ainsi, la probabilité que les bioconjugués pseudopeptides-PEDEGA se placent aux interphases PEO-PA12 du Pebax® semble très élevée.

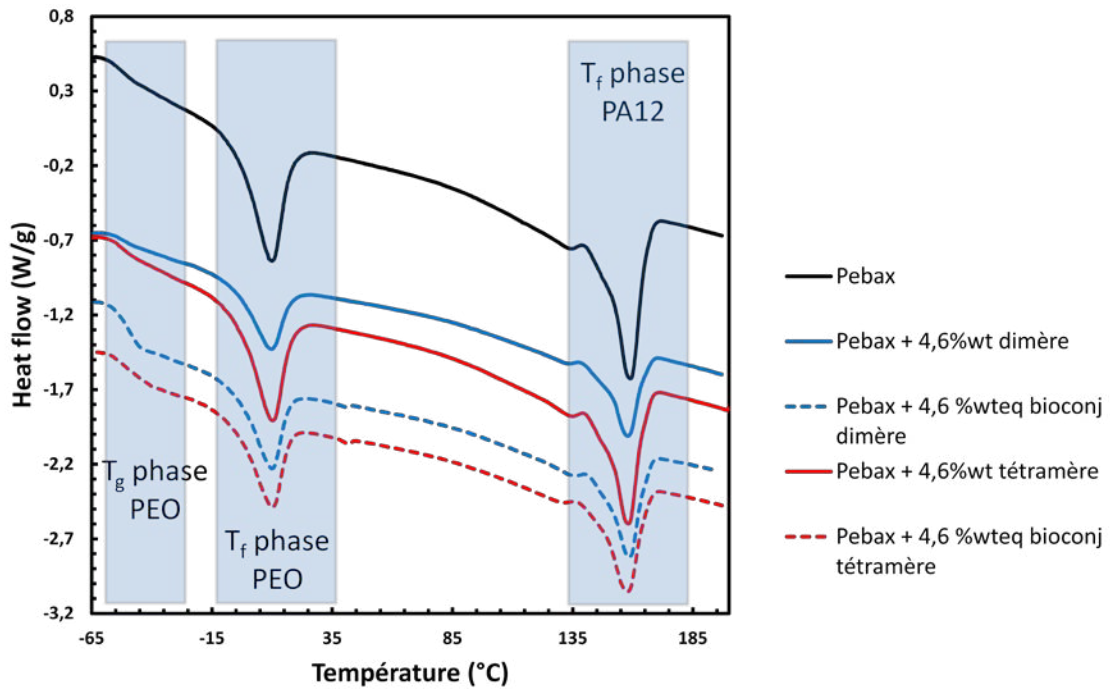


Figure 73 – Thermogrammes des membranes Pebax® additivées avec taux maximal d'additifs pseudopeptidiques. Chauffé à 10 °C/min de -80 °C à 200 °C (cycle 2).

Pebax® : La matrice Pebax® que nous utilisons (grade 1074) possède une morphologie complexe triphasique. Ce copolymère PEO-PA12 (55/45%wt) possède deux phases cristallines ; une relative à la phase souple PEO (T_f autour de 10 °C) et l'autre à la phase PA12 (T_f autour de 160 °C). Enfin, la troisième phase est une phase souple PEO élastomère (T_g autour de -55 °C). Le Tableau 25 montre que les caractéristiques morphologiques observées par DSC pour le Pebax 1074® sont en parfait accord avec les données que l'on peut trouver dans la littérature.

Tableau 25 – Caractéristiques morphologiques du Pebax 1074® : comparaison avec la littérature.

Références	T_g (°C)	T_f (PEO) (°C)	T_f (PA12) (°C)	X_c (PA12) (%wt)
Nos travaux	-53	10	160	40 ^a
Bondar et al. (1999) ¹⁴⁷	-55	11	156	40
Feng et al. (2013) ¹⁵⁵	-56	6	157	NC

NC : Non communiqué, ^a ΔH_{f_0} (PA12) = 95 J/g : Bernardo et al. (2012)¹⁵¹.

Pebax® additivé : Ici, le premier constat est que l'on n'observe pas de changement des températures de transition du Pebax® lorsqu'il est additivé avec les pseudopeptides ou les bioconjugués (voir Tableau 26). L'additivation ne permet donc pas d'observer de nouvelles phases indépendantes ou

mixtes. On peut aussi noter que les taux de cristallinité, **rapportés à la fraction de Pebax®** n'évoluent pas, ce qui signifie que l'introduction des additifs ne perturbe pas la cristallisation des phases souples et rigides du Pebax®. La constance du taux de cristallinité (40 ± 2 %wt) dans la phase rigide confirme que l'introduction des additifs n'influe pas sur la cristallisation des blocs rigides. Enfin, si on s'attarde sur l'évolution du taux de cristallinité de la phase souple, on voit que, rapporté à la fraction Pebax® (8 ± 1 %wt), il n'y a pas de changement ; c'est-à-dire pas d'influence des additifs sur la cristallisation là non plus. En revanche, rapporté à l'échantillon global ou à la fraction de phase souple qui est constituée d'une phase mixte PEO + PEDEGA, on observe que le taux de cristallinité chute quand on incorpore des bioconjugués (de 15 %wt à 7 %wt pour le bioconj dimère et de 15 %wt à 11 %wt pour le bioconj tétramère). Cette évolution est due à la forte augmentation du taux de phase souple amenée par la partie PEDEGA des bioconjugués (+ 14 %wt et + 8 %wt pour les bioconjugués dimère et tétramère, respectivement). Ainsi, l'introduction des bioconjugués permet d'augmenter significativement les taux de phase souple PEO + PEDEGA sans conduire à une augmentation de la cristallinité. Ces bioconjugués permettent donc de s'affranchir d'une limitation classique pour les membranes contenant du PEO pour lesquelles une augmentation de la phase PEO s'accompagne généralement d'une augmentation de la cristallinité.

Enfin, l'étude DSC des matériaux présentant une cristallisation macroscopique (Pebax® + 4,6 %wt pseudopeptides) ne permet pas d'observer la fusion des pseudopeptides. En effet, visuellement, il semble clair que la séparation de phase Pebax®/pseudopeptides conduit à la formation de cristallites pseudopeptidiques (voir Figure 70 page 125). Néanmoins, la faible quantité (4,6 %wt) de pseudopeptides dimère et tétramère dans le Pebax® ne permet pas de détecter leur fusion par DSC ($T_f(\text{dimère}) = 56$ °C et $T_f(\text{tétramère}) = 152$ °C, déterminées dans la Partie 3.2.1).

Tableau 26 – Résultats de l'étude DSC des membranes Pebax® additivées avec taux maximal d'additifs pseudopeptidiques.

Membrane	Taux d'additifs (%wt)	Taux de phase souple ^a (%wt)	T _g (°C)	T _f (PEO) (°C)	ΔH _f (PEO) (J/g)	Xc (PEO) (%wt) ^b			T _f (PA12) (°C)	ΔH _f (PA12) (J/g)	Xc (PA12) (%wt) ^c		
						Dans l'échantillon	Dans la fraction Pebax	Dans la phase souple			Dans l'échantillon	Dans la fraction Pebax	Dans la phase rigide
Pebax®	0	55	-53	10	16	8	8	15	160	17	18	18	40
Pebax® + 4,6 %wt dimère	4,6	52	-51	9	17	9	9	16	158	19	20	21	42
Pebax® + 4,6 %wteq bioconj dimère	41	69	-50	10	10	5	8	7	159	12	13	21	42
Pebax® + 4,6 %wt tétramère	4,6	52	-53	10	17	9	9	16	159	17	18	19	38
Pebax® + 4,6 %wteq bioconj tétramère	26,9	63	-50	10	13	7	9	11	158	14	15	20	40

^aLa phase souple correspond à une phase mixte PEO (Pebax®) et PEDEGA (bioconjugués) et la phase rigide au PA12 (Pebax®) et pseudopeptides (bioconjugués) ; ^bΔH_{f0} (PEO) = 197 J/g : Husken et al. (2010)¹⁶⁰ et ^cΔH_{f0} (PA12) = 95 J/g : Bernardo et al. (2012)¹⁵¹

3.2.3. Conclusion sur l'étude morphologique

L'étude morphologique par DSC des additifs purs et des membranes additivées a permis de mettre en avant plusieurs points :

- Les pseudo-peptides possèdent une structure cristalline, qui est heureusement détruite lorsqu'ils sont couplés à l'oligomère amorphe PEDEGA.
- Le pseudo-peptide tétramère possède une plus forte capacité à cristalliser que le dimère.
- Les bioconjugués montrent une structure biphasique non cristalline, largement dominée par une phase à très basse T_g issue de la partie oligomérique PEDEGA.
- L'introduction d'additifs dans la matrice ne change en rien la morphologie du Pebax®. Il semble en effet que ces additifs n'interfèrent pas avec les structures cristallines des blocs souples et rigides du Pebax®.
- La cristallinité éventuelle des pseudo-peptides dans les matériaux additivés n'a pas pu être détectée par la technique DSC en raison de leur faible teneur dans le matériau (4,6%wt maximum).
- L'introduction des bioconjugués dans le Pebax® permet d'augmenter fortement le taux de phase souple global (de 55 jusqu'à 69 %wt) sans induire de cristallisation supplémentaire.

Toutes ces conclusions serviront à mieux comprendre et étayer nos interprétations en termes de performances de séparation des gaz des membranes additivées.

3.3. Mesure des coefficients de sorption des additifs pseudo-peptidiques

L'étude de la capacité de sorption au CO_2 des additifs pseudo-peptidiques permet de prédire l'évolution du coefficient de sorption au CO_2 des membranes additivées. On utilise, pour mesurer la capacité d'absorption du CO_2 de nos composés, une microbalance Rubotherm (2720, 3A / 165 / 155497). On place sous pression contrôlée de CO_2 (pCO_2) nos échantillons. Quand l'équilibre est atteint (entre 2000 et 10 000 s), on calcule le gain de masse selon l'Équation XXVIII. Toutes les expériences ont été réalisées à 35 °C.

$$\%wt CO_2 \text{ sorbé} = \frac{w_{eq} - w_{t0}}{w_{t0}} * 100$$

Équation XXVIII

Avec w_{eq} la masse de l'échantillon à l'équilibre et w_{t0} la masse avant sorption.

Les isothermes de sorption ont été déterminées pour les additifs purs, la matrice Pebax® et l'oligomère PEDEGA. Leur capacité d'interaction avec le CO_2 sera significative de la composante « sorption » des membranes additivées. Ici, on mesure un coefficient de sorption massique (en $gCO_2 \cdot g^{-1} \cdot bar^{-1}$) que l'on appellera K_H pour coefficient de Henry. En effet, la Figure 74 nous montre que l'évolution de la masse de CO_2 sorbée en fonction de pCO_2 est linéaire. Cette linéarité est classiquement attribuée à une sorption dite de « Henry » où les molécules de gaz n'interagissent pas

entre elles ; elle est significative du mécanisme de solubilité des gaz dans les composés étudiés. Le coefficient de Henry est déterminé en calculant la pente des isothermes de sorption (en $\text{gCO}_2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$).

Remarque : Classiquement, pour les matériaux polymères, le coefficient de Henry est calculé en $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{MPa}^{-1}$; c'est-à-dire en volume de CO_2 absorbé par volume de matériaux en fonction de $p\text{CO}_2$. Ici, nous n'avons pas pu mesurer les densités de tous nos produits et donc nous ne pouvons calculer le coefficient de sorption « volumique ». Ainsi, dans un souci de comparaison, nous utilisons uniquement le coefficient massique pour témoigner de la sorption du CO_2 .

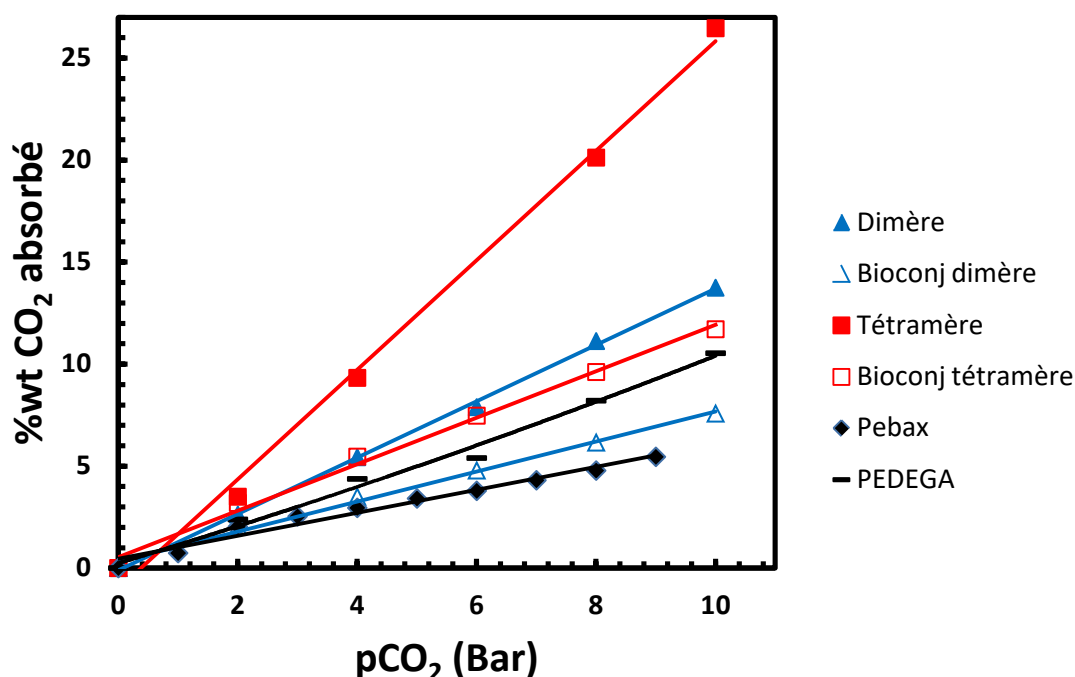


Figure 74 – Isothermes de sorption au CO_2 des additifs pseudo-peptidiques, de la matrice Pebax® et de l'oligomère PEDEGA

Le Tableau 28 expose les valeurs des coefficients de sorption des échantillons étudiés. Ainsi, nous pouvons constater que la matrice Pebax® possède une capacité de sorption du CO_2 inférieure à nos additifs. Ce constat permet de prévoir que l'additivation des membranes doit conduire à une augmentation de leur sorption des gaz à séparer lors des expériences de perméation gazeuse. **Le Pebax® 1074** possède un K_H de $0,56 \text{ gCO}_2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$; soit $1,3 \text{ cm}^3_{\text{STP}}/\text{cm}^3\text{bar}$ (calculé avec $\rho(\text{Pebax}^{\circledR}1074) = 1,09^{147}$). Cette valeur est en accord avec la littérature où Rabiee et al. rapportent eux aussi $1,3 \text{ cm}^3_{\text{STP}}/\text{cm}^3\text{bar}^{149}$.

Le greffon oligomérique PEDEGA, composé de motifs OE pendants, possède un K_H intermédiaire entre le Pebax® et les additifs pseudo-peptidiques. Sa valeur de K_H est deux fois supérieure à celle du Pebax®. Cette grandeur peut s'évaluer par le fait que le Pebax est composé à environ 50 % de blocs PEO ; le PEDEGA possède donc environ (car la fonction acrylate est aussi présente) deux fois plus de site OE susceptible d'interagir avec le CO_2 .

Les pseudo-peptides possèdent une très bonne affinité avec le CO₂ (K_H dimère = 2,5 * K_H Pebax® et K_H tétramère = 4,8 * K_H Pebax®). La capacité de sorption de CO₂ de ces additifs se situe entre les performances des zéolites, matière carbonisée, ZIF et les MOFs qui elles possèdent une capacité de sorption exceptionnelle (voir Tableau 28). On observe que le tétramère possède une capacité de sorption environ double à celle du dimère. Ici, on fait deux hypothèses pouvant expliquer cette surprenante différence :

- *La nature des pseudo-peptides* : Le Tableau 27 expose la basicité et le nombre de fonctions pouvant interagir avec le CO₂. On voit qu'en rapport massique, le tétramère possède plus de fonctions hydrazino (la plus basique) et amides que le dimère. Dans le dimère, les fonctions terminales amides et esters sont plus représentés que dans le tétramère. Le tétramère est globalement plus basique, ce qui peut expliquer sa meilleure capacité de sorption du CO₂. Cependant, les différences liées à la nature de ces fonctions est minimale, c'est pourquoi nous faisons une deuxième hypothèse.

- *La structure cristalline des pseudo-peptides* : La structure des pseudo-peptides peut avoir une grande influence sur la sorption du CO₂. En effet, la porosité de la structure cristalline peut énormément influencer la capacité de sorption comme le montre Li et al.¹⁶¹ sur des MOFs à porosité variable (effet d'ouverture dû à la pression en gaz). Néanmoins, la structure cristalline hélicoïdale en feuillet β du dimère ne peut être comparée à celle du tétramère qui n'a pas pu être étudiée.

Il semblerait que les différences de sorption du CO₂ pour le tétramère et dimère soient liées aux deux phénomènes car, après couplage avec l'oligomère PEDEGA, où la structure cristalline est perdue, le bioconjugué tétramère conserve un K_H plus grand que le bioconjugué dimère.

Tableau 27 – Basicité et effectif des fonctions présentes dans les pseudo-peptides dimère et tétramère.

Fonctions	pK _A	Dimère		Tétramère	
		nombre de fonctions par molécule	nombre de fonctions par g de molécule (mmol/g)	nombre de fonctions par molécule	nombre de fonctions par g de molécule (mmol/g)
amides	17	2	4,8	4	5,7
hydrazino	28-37 ¹⁶²	1	2,4	2	2,8
ester	24	1	2,4	1	1,4

Les bioconjugués pseudo-peptides-PEDEGA possèdent des K_H inférieurs à ceux des pseudo-peptides. On remarque que l'évolution du coefficient de sorption ne suit pas une règle simple de mélange pseudo-peptides/PEDEGA. En effet, on peut noter que K_H (bioconj dimère) est même inférieur à K_H (PEDEGA). Le couplage entre pseudo-peptides et PEDEGA conduit donc à une évolution de K_H complexe. On peut imaginer que la proximité des motifs pseudo-peptidiques et EO du PEDEGA leur permet d'interagir, ce qui laisse moins de fonctions disponibles pour interagir avec le CO₂.

Tableau 28 – Coefficients de sorption des additifs pseudo-peptidiques, de la matrice Pebax® et de l'oligomère PEDEGA et comparaison à d'autres additifs.

Echantillons	$K_H\text{CO}_2$ (gCO ₂ .g ⁻¹ .bar ⁻¹)	Références
Dimère	1,38	Nos travaux
Bioconj dimère	0,69	
Tétramère	2,69	
Bioconj tétramère	1,06	
Pebax®	0,56	
PEDEGA	1,01	
Zéolite 13X	0,21	Bezerra et al. (2011) ¹⁶³
Carbone activé	0,08	
Fibres creuses carbonées	0,2	He et Hägg (2012) ¹⁶⁴
ZIF-8	0,04	McEwen et al. (2013) ¹⁶⁵
MOF : Zn ₈ (bhfip) ₃₃	4,5	Fernandez et al. (2010) ¹⁶⁶
MOF : Cu ₂ (hbptb)(H ₂ O) ₂	12,6	Wu et al. (2009) ¹⁶⁷
MOF : Cu ₂ (bpndc) ₂ (4,4'-bipy)	114	Park et Suh (2008) ¹⁶⁸

En conclusion, tous les additifs pseudo-peptidiques possèdent une meilleure capacité de sorption du CO₂ que la matrice Pebax® 1074. Ce comportement valide l'intérêt de ces additifs pour la séparation de ce gaz acide ; où l'on peut prédire que l'additivation augmentera la composante « sorption » (coefficient S) au CO₂ de la perméabilité.

Les pseudo-peptides, grâce à leur nature, possèdent un coefficient de sorption au CO₂ très élevé. En ce qui concerne les bioconjugués, il semble que la proximité des motifs pseudo-peptidiques et EO du PEDEGA conduit à des interactions pseudo-peptides ⇌ PEDEGA qui semblent se faire au détriment d'interactions bioconjugués ⇌ CO₂.

3.4.Séparation gazeuse du CO₂ avec membranes additivées

Après avoir caractérisé la morphologie et la capacité de sorption du CO₂ des additifs pseudo-peptidiques et des membranes additivées, on réalise ici l'étude des performances de perméation gazeuse pour la séparation du CO₂. Pour ce faire, nous avons utilisé l'expérience du « time lag » (voir chapitre 4, partie 1.1.7) qui permet de déterminer la perméabilité P des membranes et d'en obtenir les composantes de diffusion D et de sorption S. Ces expériences ont été réalisées au Laboratoire Réactions et Génies des Procédés (LRGP, Nancy) dans l'équipe de Denis Roizard. On réalise donc une étude systématique des membranes additivées, dans laquelle nous interpréterons l'évolution des perméabilités, sélectivités CO₂/N₂ et CO₂/CH₄ et des coefficients de sorption S et de diffusion D ; en comparaison avec la membrane Pebax® de référence, dont le comportement sera initialement décrit dans la partie 3.4.1.

A la vue des résultats très différents pour les additifs pseudo-peptidiques basés sur le dimère et le tétramère, nous analyserons leur comportement dans deux parties distinctes.

Ensuite, après avoir mis à jour les tendances apportées par les additifs pseudopeptidiques, nous investiguerons la contribution de la partie oligomérique PEDEGA dans les bioconjugués aux performances de séparation du CO₂.

Toutes ces expériences permettront de conclure sur l'influence des nouveaux additifs pseudopeptidiques pour la séparation gazeuse.

3.4.1. Membrane Pebax® pur

La famille des copolymères Pebax®, composés de segments souples POE ou poly(oxyde de tétraméthylène) (PTMO) et de segments rigides polyamides, est depuis le début des années 2000, incontournable dans la science des séparations membranaires de gaz. Les segments PEO et dans une moindre mesure PTMO, par leur nature, possède une grande affinité pour le CO₂ ce qui permet d'obtenir des sélectivités de sorption élevées. De plus, leur souplesse leur confère une grande perméabilité aux gaz. Les segments polyamides rigides sont eux responsables de la tenue mécanique du matériau par réticulation physique, mais sont considérés comme imperméables aux gaz.

Les propriétés de séparation des gaz peuvent être adaptées en variant la structure chimique et le taux des blocs polyethers et polyamides. Le Tableau 29 présente des propriétés de transport de gaz de Pebax® avec différentes structures chimiques variant PTMEO ou PEO pour les blocs souples et PA6 ou PA12 à différents taux. De plus, les conditions opératoires ont une grande influence sur le transport des gaz. On peut ainsi relever plusieurs grandes tendances :

- L'utilisation d'un bloc polyéther à chaîne carbonée plus longue (PTMO) que celle du PEO entraîne une forte diminution de la sélectivité. Ce phénomène s'explique par une diminution de la concentration en fonction éthers, qui sont majoritairement responsable de la sélectivité, plus faible qu'avec des motifs EO.¹⁴⁸
- En augmentant la longueur de la chaîne carbonée du groupement rigide (de PA6 vers PA12), on diminue la densité de réticulation physique (liaisons H amidiques) et on obtient une plus grande FFV. On observe une augmentation de la perméabilité et une légère diminution de la sélectivité.¹⁴⁸
- Plus le taux de phase souple augmente, plus le matériau aura une perméabilité élevée car la phase souple est l'actrice du transport.
- Plus la température et/ou la pression d'expérience sont élevées, plus la perméabilité est élevée.¹⁴⁹

Remarque : Dans l'écrasante majorité des cas, la tendance inverse perméabilité/sélectivité est respectée.

Nous avons utilisé le Pebax® 1074, copolymère PEO/PA12 (55/45), comme matrice de référence. Les performances que nous avons mesurées par « time lag » sont en bon accord avec les valeurs de la littérature (voir Tableau 29).

Tableau 29 – Propriétés de transport de gaz de différents grades de copolymères Pebax®

Structure chimique	Taux de phase polyether (%wt)	Taux de phase polyamide (%wt)	P (CO ₂) (Barrer)	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	Conditions	Références	
<i>Pebax® « hydrophobes » avec bloc souple PTMO</i>								
Pebax 2533	PTMO/PA12	80	20	221	23,4	35 °C /10 atm	Bondar et al. (2000) ¹⁴⁸	
Pebax 4033	PTMO/PA12	53	47	113	20,4	35 °C /10 atm		
Pebax 2533	PTMO/PA12	80	20	350		35 °C /10 atm	Wilks et al. (2002) ¹⁶⁹	
Pebax 3533	PTMO/PA12	73	27	230		35 °C /10 atm		
Pebax 3533	PTMO/PA12	73	27	132	61	25 °C /4 atm	Kim et al. (2001) ¹⁷⁰	
Pebax 2533	PTMO/PA12	80	20	254	33	25 °C /3,4 atm	Liu et al. (2013) ¹⁴⁵	
Pebax 2533	PTMO/PA12	80	20	260	32	25 °C /6,8 atm		
<i>Pebax® « hydrophiles » avec bloc souple PEO</i>								
Pebax 4011	PEO/PA6	57	43	66	56,4	35 °C /10 atm	Bondar et al. (2000) ¹⁴⁸	
Pebax 1657	PEO/PA12	60	40	122	71	25 °C /3 atm	Kim et al. (2001) ¹⁷⁰	
Pebax 1657	PEO/PA12	60	40	232	29	65 °C /3 atm		
Pebax 4011	PEO/PA6	57	43	185	68	20 °C	Liu et al. (2013) ¹⁴⁵	
Pebax 1074	PEO/PA12	55	45	120	51,4	35 °C /10 atm	Bondar et al. (2000) ¹⁴⁸	
Pebax 1074	PEO/PA12	55	45	123	60	18	35 °C /4 atm	Rabiee et al. (2015) ¹⁴⁹
Pebax 1074	PEO/PA12	55	45	165	50	14,4	35 °C /5 atm	Feng et al. (2013) ¹⁵⁵
Pebax 1074	PEO/PA12	55	45	133	43	14	35 °C /2 atm	Nos travaux

3.4.2. Membrane Pebax® avec additifs pseudopeptidiques dimère et bioconjugué correspondant

Ici, les performances de séparation gazeuse des membranes Pebax® avec additifs pseudopeptidiques dimère et bioconjugué correspondant sont étudiées (voir Figure 75 et Tableau 30 p.143). On suit les évolutions en fonction du taux équivalent en pseudopeptides pour les membranes Pebax® + **dimère** et Pebax® + **bioconj dimère** (avec les compositions décrites dans le Tableau 23 p. 124).

Remarque : les composantes D et S des perméabilités relatives au CH₄ et N₂ ne sont pas utilisées pour décrire le transport de ces gaz car leurs variations se trouvent dans l'incertitude de mesure.

En augmentant le taux de **dimère** dans le Pebax®, on voit que la perméabilité au CO₂ augmente légèrement jusqu'à atteindre + 17 % avec 3 %wt de dimère, tout en conservant, voir en améliorant, les sélectivités au N₂ et au CH₄. Rappelons qu'au dessus de 3 %wt de pseudopeptides, nous obtenons des membranes hétérogènes à cristaux macroscopiques. Pour expliquer ces évolutions, nous utilisons les composantes D et S au CO₂ (voir Figure 75 (b)). Il semble que l'augmentation de P est guidée par l'évolution de D alors que S semble plutôt décroître. Le maintien des sélectivités signifie que les perméabilités aux CH₄ et N₂ évoluent de la même façon que celle au CO₂. L'additivation avec le dimère influe donc le transport des gaz d'un point de vue diffusionnel. Ce résultat peut surprendre dans le sens où nous avons caractérisé le dimère comme étant un additif à forte interaction avec le CO₂ (Partie 3.3 p.132). L'effet majoritaire pour la perméabilité au CO₂ semble tout de même être l'augmentation de FFV par l'ajout de dimère dans la matrice Pebax®.

L'ajout de **bioconj dimère** dans le Pebax® permet d'augmenter, encore plus qu'avec le dimère, la perméabilité au CO₂. Ainsi, l'ajout de bioconj dimère nous permet d'atteindre + 55 % de perméabilité par rapport au Pebax®. On voit quand même que les sélectivités diminuent légèrement ; effet classique du compromis perméabilité/sélectivité¹⁴⁵. Les valeurs obtenues pour les composantes D et S nous montrent des tendances plus fortes qu'avec le dimère. On voit, là aussi, que l'évolution du transport de gaz par ajout de bioconj dimère est guidée par D. La diminution de S est ici aussi surprenante.

Pour conclure, les additifs pseudopeptidiques à base de dimère permettent d'augmenter sensiblement les performances de séparation gazeuse. Cependant, l'additivation par le simple dimère est très vite limitée par la cristallisation, ce dont permet de s'affranchir le bioconj dimère. Ces deux additifs agissent sur la composante diffusionnelle du transport, c'est-à-dire sur l'organisation du matériau matrice. Ainsi, il semble que l'additivation augmente la FFV dans la matrice Pebax®. L'étude morphologique réalisée dans la Partie 3.2 (p. 125) nous a permis de montrer que les additifs agissent à l'interface des blocs souples et rigides de la matrice Pebax®. L'étude des propriétés de sorption des additifs nous a conduit à faire l'hypothèse logique que l'additivation augmenterait le coefficient de sorption des membranes (voir Partie 3.3 p.132). L'effet inverse a finalement été observé en perméation gazeuse. En effet, les additifs, une fois dans la matrice Pebax®, n'ont pas la même capacité d'interagir avec le CO₂ qu'en masse. D'après les résultats de coefficients de sorption obtenus en perméation gazeuse (voir Tableau 30), il semblerait qu'il y ait des interactions additifs \rightleftharpoons Pebax® qui se font au détriment des interactions additifs \rightleftharpoons CO₂, limitant ainsi la capacité de ces charges à absorber le CO₂ durant la séparation gazeuse.

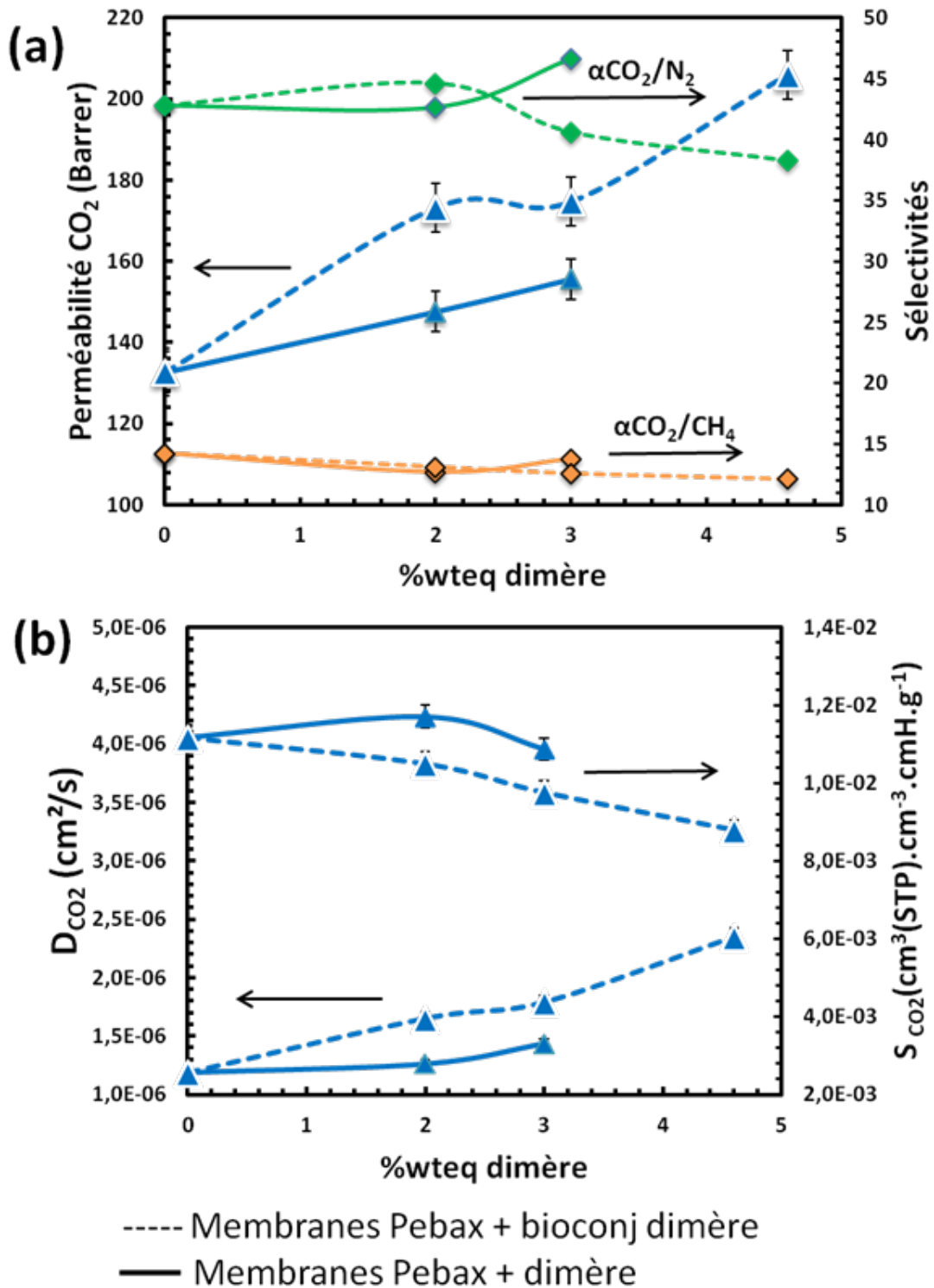


Figure 75 – Perméabilités au CO₂ et sélectivités αCO₂/N₂ et αCO₂/CH₄ (a) et coefficients de diffusion et de sorption pour le CO₂ (b) déterminés par « time lag » pour le Pebax® avec additifs pseudopeptidiques dimère et bioconjugué correspondant.

3.4.3. Membrane Pebax® avec additifs pseudopeptidiques tétramère

On étudie dans cette partie les performances de séparation gazeuse des membranes Pebax® additivées avec les pseudopeptidiques basés sur le tétramère (voir résultats Figure 76 et Tableau 30 p.143). On suit les évolutions en fonction du taux équivalent en pseudopeptides pour les membranes Pebax® + **tétramère** et Pebax® + **bioconj tétramère** (avec les compositions décrites dans le Tableau 23 p. 124).

L'additivation des membranes Pebax® avec le **tétramère** conduit à des effets complexes. En effet, la Figure 76 (a) montre que l'évolution de la perméabilité en fonction du taux de tétramère suit une évolution en cloche passant par un maximum pour 2%wt de tétramère. D'après la Figure 76 (b), P suit l'évolution de D et on a donc bien à faire, comme observé avec le dimère, à un contrôle diffusionnel du CO₂. La diminution de D au dessus de 2%wt de tétramère est significative d'une perte de mobilité du CO₂ dans la membrane. Cette perte de mobilité peut s'expliquer par la forte capacité d'autostructuration du tétramère lui permettant, au dessus de 2%wt, de commencer à se structurer, créant des zones moins perméables. A 2%wt en tétramère, on obtient une augmentation de 8% de P, tout en conservant les sélectivités. Cette faible augmentation peut s'expliquer par la légère augmentation de FFV induite par l'ajout de tétramère dans la structure de la matrice provoquant une légère « désorganisation ». Au dessus de 2%wt, l'autostructuration des molécules de tétramère conduit à une chute de P et entache même les sélectivités. La diminution de ces deux paramètres en même temps est généralement liée à la création de défauts entre les additifs et la matrice¹⁷¹. Enfin, l'augmentation de S est en accord avec les expériences de sorption qui ont montré une très forte capacité des tétramère à sorber le CO₂.

L'ajout de **bioconj tétramère** dans la matrice Pebax® conduit, comme dans le cas du dimère, à des évolutions exacerbées de P, D et S comparativement au tétramère seul. Ainsi, l'évolution en cloche de P permet d'atteindre un maximum à 2%wteq de bioconj tétramère (soit 11,7%wt d'additifs) avec une augmentation importante de 49% de P et une diminution de seulement 7% des sélectivités. La Figure 76 (b) permet, là aussi, d'observer que la composante diffusionnelle guide l'évolution des propriétés de transport. Les diminutions de P et D, au dessus de 2%wteq, s'expliquent par la perte de mobilité de la structure induite par la structuration de la partie tétramère du bioconjugué. En ce qui concerne le coefficient S, l'évolution est surprenante. L'additif possédant une bien meilleure capacité de sorption au CO₂ que la matrice, on s'attendait à une augmentation de S. Néanmoins, l'évolution de S est complexe et passe par un minimum. Comme pour le bioconjugué dimère, elle semble être en partie contrôlée par la disponibilité des fonctions basiques aptes à interagir avec le CO₂. En effet, les expériences de sorption au CO₂ (Partie 3.3) ont été réalisées sur les bioconj tétramère en masse. Une fois incorporés dans l'environnement « matrice Pebax® », on peut imaginer qu'une partie des fonctions qui interagissent avec le CO₂ est occupée à interagir avec la matrice, ce qui diminue leur capacité de sorption dans un premier temps. Le début d'autostructuration de la partie tétramère, pour des teneurs plus élevées en additif, conduit alors à une légère augmentation de S ; comme attendu d'après les très bonnes propriétés de sorption du CO₂ obtenues pour le tétramère seul.

En conclusion, l'additivation des membranes Pebax® avec les additifs pseudo-peptidiques tétramère et bioconjugué correspondant conduit à des évolutions complexes des performances de séparation gazeuse des membranes. L'évolution en cloche de P est observée lors de l'auto-association d'additifs à partir d'un certain taux^{154,172,173}. On notera que l'apport de la partie oligomérique PEDEGA est très important en termes de performances, puisqu'il permet d'atteindre, comme attendu, des perméabilités beaucoup plus élevées avec le bioconj tétramère qu'avec le tétramère seul.

La suite des travaux consiste à évaluer de façon plus précise la contribution de la partie PEDEGA dans les bioconjugués. Enfin, l'effet de la liaison covalente entre pseudo-peptides et PEDEGA sera étudié.

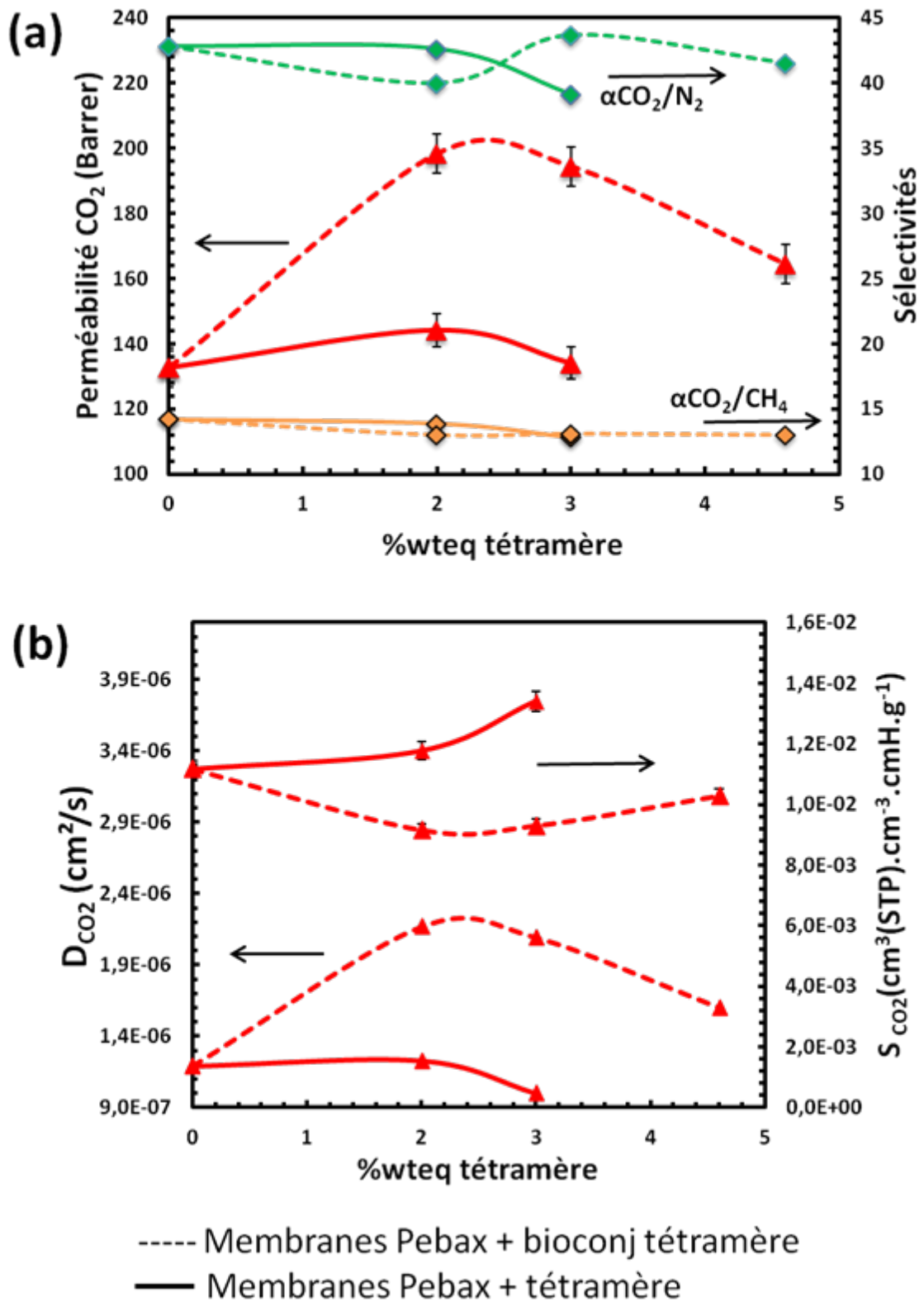


Figure 76 - Perméabilités au CO₂ et sélectivités α_{CO_2/N_2} et α_{CO_2/CH_4} (a) et coefficients de diffusion et de sorption du CO₂ (b) déterminés par « time lag » pour le Pebax® avec des additifs pseudopeptidiques tétramère et bioconjugué correspondant.

Tableau 30 – Récapitulatif des coefficients de Henry des additifs pseudopeptidiques et des performances de séparation des membranes additivées.

Additif	K_{H-CO_2} (gCO ₂ .g ⁻¹ .bar ⁻¹)	Eq.wt% pseudopeptides	wt% additif dans le Pebax	P_{CO_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	$D_{CO_2} \times 10^6$ (cm ² /s)	$S_{CO_2} \times 10^2$ (cm ³ (STP).cm ⁻³ .cmHg ⁻¹)
Référence Pebax®	0,56	0	0	132,7 ± 4,3	43	13	1,19 ± 0,02	1,12 ± 2E-02
Dimère	1,38	2	2	147,6 ± 4,7	43	13	1,26 ± 0,05	1,17 ± 4E-02
		3	3	155,7 ± 4,9	47	14	1,43 ± 0,02	1,08 ± 2E-02
		4,6	4,6	Cristallisation macroscopique				
Bioconj dimère	0,69	2	17,9	173,2 ± 6,1	45	13	1,65 ± 0,04	1,05 ± 2E-02
		3	26,8	174,7 ± 5,4	41	13	1,79 ± 0,05	0,98 ± 2E-02
		4,6	41	205,9 ± 6,4	38	12	2,35 ± 0,11	0,88 ± 4E-02
Tétramère	2,69	2	2	144,1 ± 5,6	43	13	1,22 ± 0,04	1,18 ± 4E-02
		3	3	134,0 ± 4,6	39	13	1,00 ± 0,02	1,34 ± 2E-02
		4,6	4,6	Cristallisation macroscopique				
Bioconj tétramère	1,06	2	11,7	198,3 ± 6,3	40	13	2,17 ± 0,05	0,91 ± 2E-02
		3	17,5	194,3 ± 6,6	44	13	2,09 ± 0,06	0,93 ± 2E-02
		4,6	26,9	164,4 ± 5,2	42	13	1,60 ± 0,04	1,03 ± 3E-02

3.4.4. Influence de la partie oligomérique PEDEGA dans les bioconjugués pseudo-peptidiques sur les propriétés de séparation du CO₂

Pour mettre à jour la contribution de la partie oligomérique PEDEGA dans les bioconjugués, nous comparerons 3 types de membranes, aux même taux d'additifs, selon la stratégie schématisée en Figure 77.

-Comparaison des performances des cas **B** et **M** : **influence de la liaison covalente entre pseudo-peptides et PEDEGA**

-Comparaison des performances de **B** et **M** avec **P** : **influence de la partie oligomérique PEDEGA**

Les résultats de perméation gazeuse obtenus par « time lag » sont exposés pour les membranes à base de dimère et tétramère sur les Figure 78 et Figure 79, respectivement.

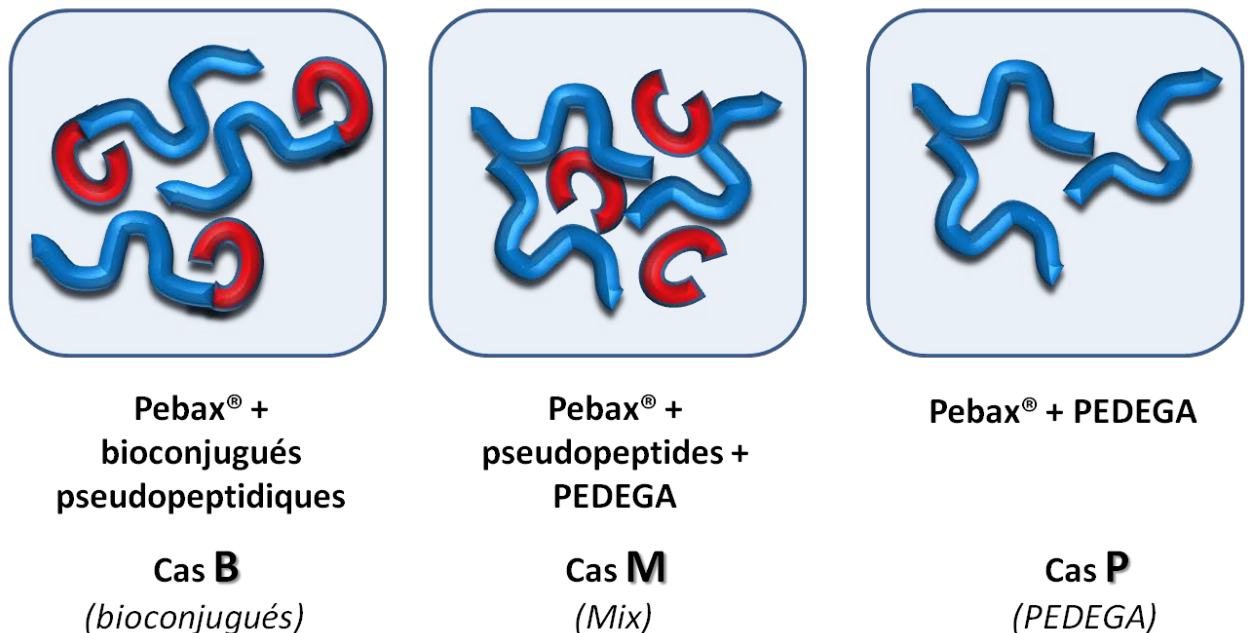


Figure 77 – Schématisation de la composition des membranes additivées utilisées pour étudier l'influence de la liaison covalente entre pseudo-peptides et PEDEGA et du bloc PEDEGA.

➤ **Effet de la liaison covalente (comparaison de B et M) :**

Pour le **bioconj dimère** (Figure 78), on observe que les différences des performances, entre les membranes de type **B** et **M** sont très faibles. Pour des pourcentages de PEDEGA inférieurs à 20%wt, il semble que la tendance est meilleure pour **B** (P et sélectivités supérieures). Au dessus de 20%wt de PEDEGA, la tendance s'inverse pour les membranes **M** qui ont une perméabilité plus élevée. La Figure 78 (b) nous montre que cette inversion est guidée par le coefficient S. La sélectivité αCO₂/N₂ reste meilleure avec l'utilisation de bioconj dimère (cas **B**) qu'avec le mélange des partenaires (cas **M**). La partie PEDEGA du bioconjugué favorisant la compatibilité dimère-Pebax[®], la liaison covalente permet ici de limiter l'auto-association du dimère dans la membrane. Cependant, en termes de propriétés de perméation, les cas **B** et **M** ne semblent en conclusion pas très différents.

Pour le **bioconj tétramère** (Figure 79), là aussi, les différences entre **B** et **M** sont peu marquées. L'évolution de la perméabilité reste, dans les deux cas, guidée par la diffusion. Les valeurs de sélectivités sont plus élevées pour **B** que pour **M**. Cette différence est probablement liée au fait que la partie oligomérique PEDEGA améliore la compatibilité du tétramère avec la matrice Pebax®; dans le cas **M**, le tétramère doit être plus ségrégué que dans le cas **B**.

En conclusion, la liaison covalente pseudopeptide-PEDEGA permet essentiellement de limiter la démixtion et la recristallisation éventuelle des parties pseudopeptidiques ; c'est-à-dire d'améliorer la compatibilité pseudopeptides-Pebax®. Néanmoins, cette liaison ne semble pas avoir une grande influence sur les propriétés de séparation gazeuse.

➤ **Effet de la partie oligomérique PEDEGA (comparaison de B,M et P) :**

Les tendances complexes des performances de séparation gazeuse obtenues avec les additifs pseudopeptidiques laissent penser à des effets antagonistes dus aux parties pseudopeptidiques. On étudie ici l'influence de l'oligomère PEDEGA seul (cas **P**) en préparant des membranes avec PEDEGA comme seul additif. Les performances de séparation gazeuse de ces membranes sont exposées et comparées aux membranes obtenues avec des additifs pseudopeptidiques dans les Figure 78 et Figure 79.

Les perméabilités montrent qu'on obtient des meilleurs résultats avec le PEDEGA seul (cas **P**) qu'avec les cas **B** et **M**. Cette tendance confirme les effets antagonistes apportés par les parties pseudopeptidiques. On peut distinguer le cas du dimère, où le simple mélange de Pebax® et PEDEGA (cas **P**) est plus performant dès les bas taux de PEDEGA, du cas du tétramère où les mélanges **B**, **M** et **P** possèdent des perméabilités semblables jusqu'à environ 10%wt de PEDEGA. L'augmentation de perméabilité du cas **P** est principalement gouvernée par le coefficient D. Aux vues des propriétés de sorption au CO₂ du PEDEGA, on pourrait s'attendre à une augmentation du coefficient S en augmentant le taux de PEDEGA dans la membrane (c'est-à-dire le taux de motifs EO). Pourtant, c'est ici le phénomène diffusionnel, caractérisé par l'augmentation du coefficient D et la légère diminution des sélectivités, qui prédomine.

En utilisant l'oligomère PEDEGA seul en tant qu'additif, il semble qu'on s'affranchisse des effets antagonistes complexes dus aux parties pseudopeptidiques ; ce qui permet d'obtenir des propriétés supérieures à celles des membranes avec additifs pseudopeptidiques.

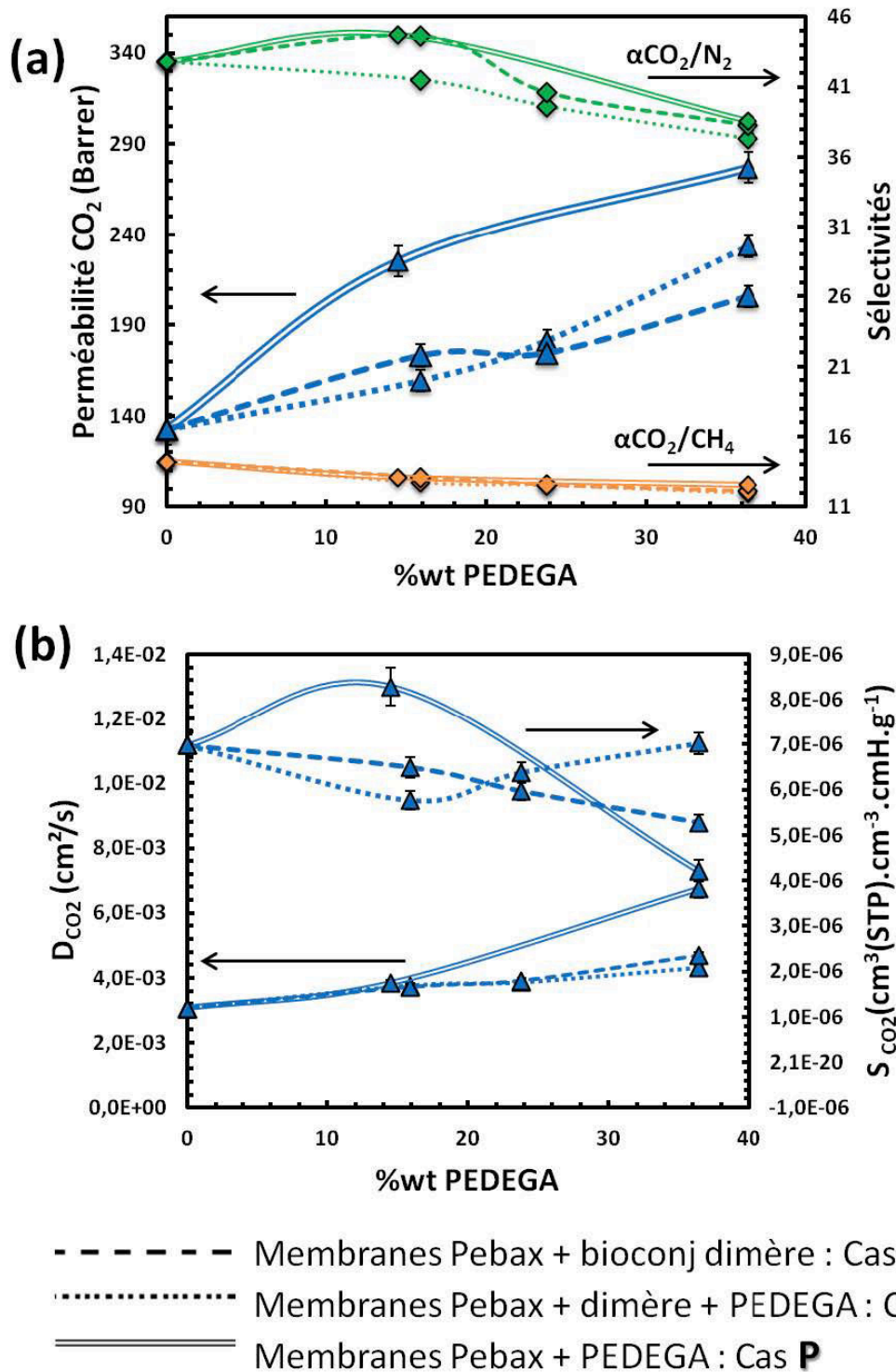


Figure 78 - Perméabilités et sélectivités α_{CO_2/N_2} et α_{CO_2/CH_4} (a) et coefficients de diffusion et de sorption du CO₂ (b) déterminés par « time lag » pour le Pebax® avec des additifs pseudopeptidiques dimère, bioconjugué dimère et PEDEGA.

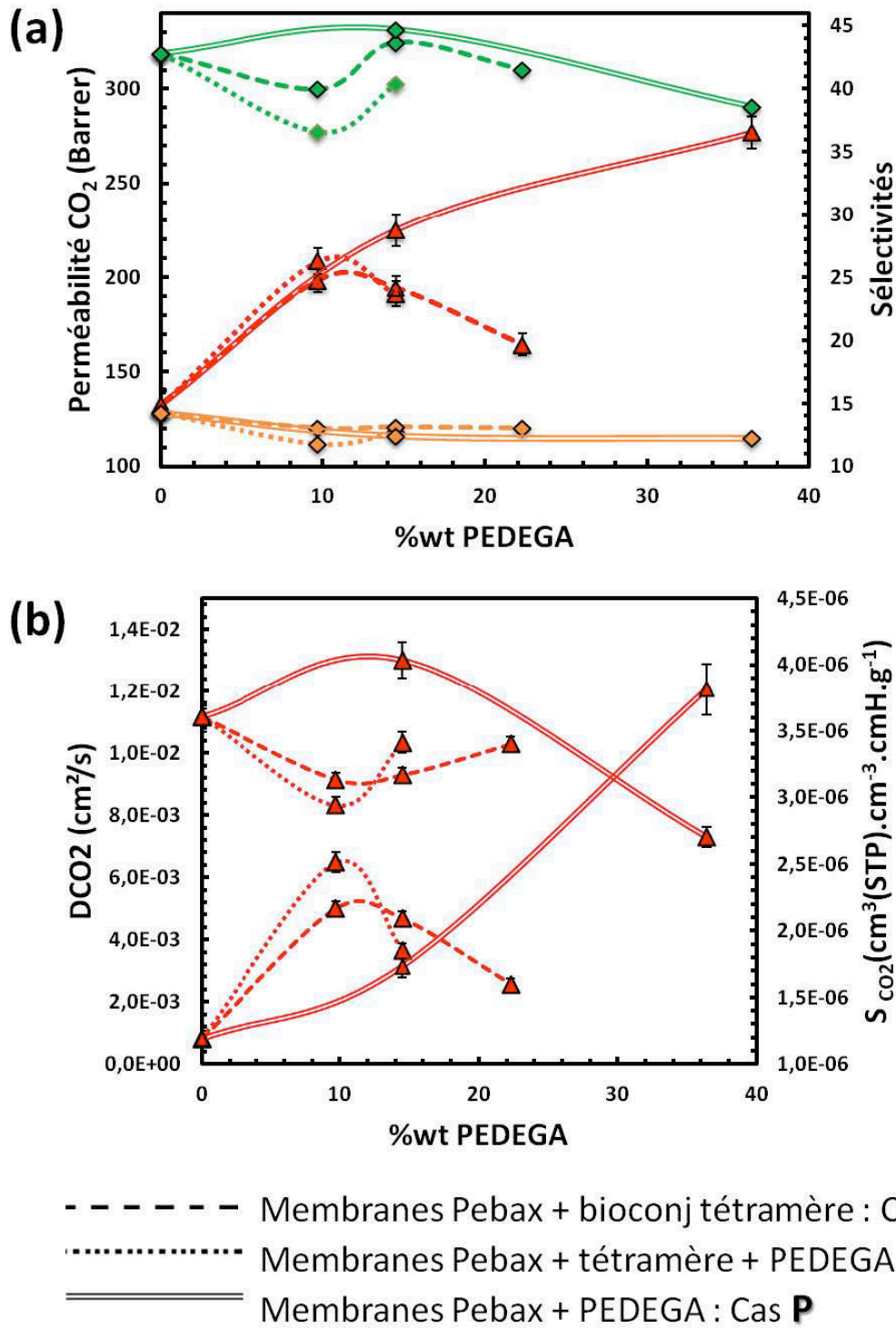


Figure 79 - Perméabilités et sélectivités α_{CO_2/N_2} et α_{CO_2/CH_4} (a) et coefficients de diffusion et de sorption du CO₂ (b) déterminés par « time lag » pour le Pebax® avec des additifs pseudopeptidiques tétramère, bioconjugué tétramère et PEDEGA.

4. Conclusion

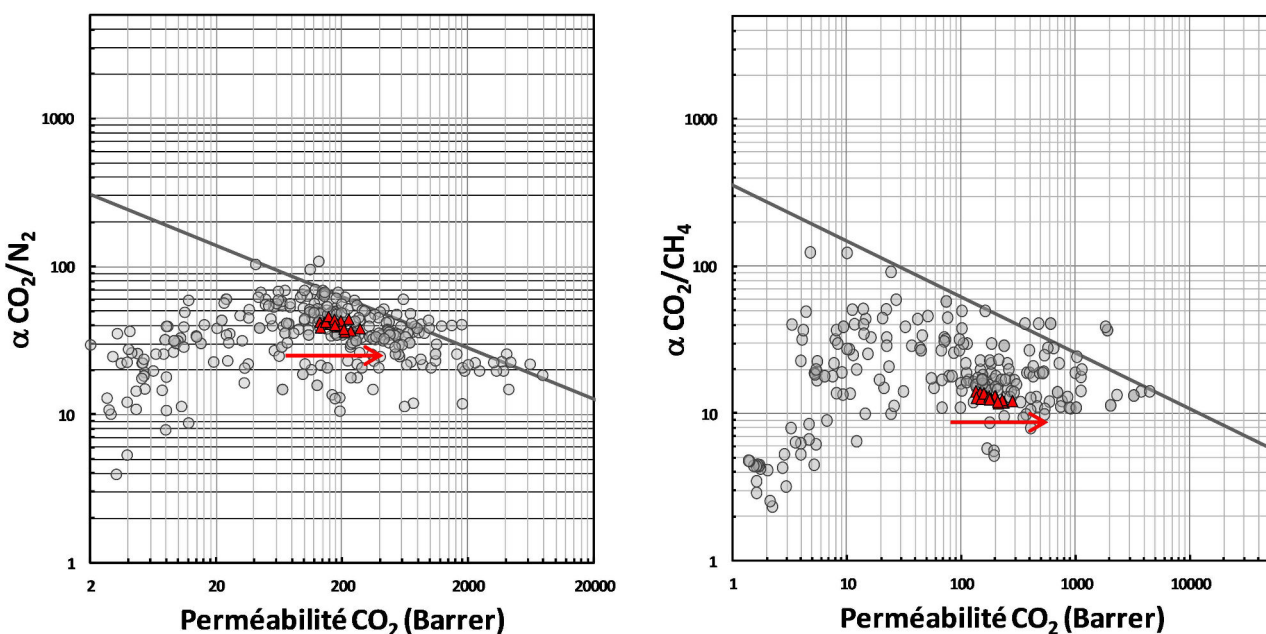
Les pseudopeptides 1:1[α/α -N ^{α} -Bn-hydrazino] dimère et tétramère, par leur nature, leur structure et leur bonne capacité de sorption du CO₂, semblent être de bons candidats à l'additivation de membranes pour la séparation gazeuse. Néanmoins, leur forte capacité d'auto-association limite très rapidement (autour de 4%wt) l'additivation à cause de leur démixtion et leur cristallisation macroscopique dans la matrice Pebax®. L'utilisation de bioconjugués pseudopeptides-PEDEGA permet de dépasser cette limite, notamment pour le dimère. Le tétramère, qui possède une capacité d'auto-association plus élevée que le dimère, conserve plus fortement cette aptitude même après conjugaison avec l'oligomère PEDEGA ; auto-association qui s'exprime au travers de l'apparition d'un optimum pour les performances de séparation gazeuse.

Par ailleurs, l'incorporation des additifs pseudopeptidiques dans la matrice référence n'influence pas la morphologie de cette dernière. Cependant, l'incorporation de bioconjugués non cristallins permet de diminuer le taux de cristallinité de la phase souple perméable dans ces matériaux sans toucher à la morphologie du Pebax® (même à des taux d'additifs avoisinant les 40%wt). La diminution de cette cristallinité globale, favorable à la séparation gazeuse, s'accompagne aussi de la bonne capacité de sorption au CO₂ de ses additifs qui sorbent 1,2 à 4,8 fois plus de CO₂ que la matrice référence.

Malgré les caractéristiques prometteuses des additifs pseudopeptidiques, une fois incorporés dans la matrice Pebax®, on voit que les effets sont complexes et soumis à des interactions compétitives additifs \rightleftharpoons Pebax® qui se font au détriment des interactions additifs \rightleftharpoons CO₂. On montre même que l'utilisation seule de l'oligomère PEDEGA en tant qu'additif permet d'obtenir des tendances plus classiques et des propriétés supérieures à celles obtenues avec les additifs pseudopeptidiques.

Il est cependant important de noter que tous les additifs pseudopeptidiques améliorent tout de même très significativement les performances de séparation gazeuse de la membrane référence Pebax® et ce, dès des taux qui restent bas. Avec ces nouveaux additifs, les meilleures propriétés sont obtenues avec 3%wt de bioconjugué tétramère avec une perméabilité au CO₂ de 194 Barrer (+ 46% par rapport au Pebax® de référence) et des sélectivités constantes ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 44$ et $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 13$), qui restent bonnes pour la capture du CO₂ (voir Figure ci-dessous).

Les résultats obtenus avec les additifs pseudopeptidiques et bioconjugués ont fait l'objet d'une publication publiée dans *Polymer International*¹⁷⁴.



5. Références

- (1) Moussodia, R.-O.; Acherar, S.; Bordessa, A.; Vanderesse, R.; Jamart-Grégoire, B. An Expedient and Short Synthesis of Chiral α -Hydrazinoesters: Synthesis and Conformational Analysis of 1:1 [A/ α -N α -Hydrazino]mers. *Tetrahedron* 2012, 68, 4682–4692.
- (2) Shu, J. Y.; Panganiban, B.; Xu, T. Peptide-Polymer Conjugates: From Fundamental Science to Application. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2013, 64, 631–657.
- (3) Gauthier, M. A.; Klok, H.-A. Peptide/protein–polymer Conjugates: Synthetic Strategies and Design Concepts. *Chem. Commun.* 2008, 23 : 2591–2611.
- (4) Wilke, P.; Börner, H. G. Revealing the Impact of Poly(ethylene Oxide) Blocks on Enzyme Activable Coatings from Peptide–polymer Conjugates. *Eur. Polym. J.* 2015, 62, 374–379.
- (5) Zhao, W.; Liu, F.; Chen, Y.; Bai, J.; Gao, W. Synthesis of Well-Defined Protein–polymer Conjugates for Biomedicine. *Polymer* 2015, 66, A1–A10.
- (6) Johnson, R. P.; John, J. V.; Kim, I. Recent Developments in Polymer–block–polypeptide and Protein–polymer Bioconjugate Hybrid Materials. *Eur. Polym. J.* 2013, 49, 2925–2948.
- (7) Klok, H.-A. Peptide/Protein–Synthetic Polymer Conjugates: Quo Vadis. *Macromolecules* 2009, 42, 7990–8000.
- (8) Xu, T.; Zhao, N.; Ren, F.; Hourani, R.; Lee, M. T.; Shu, J. Y.; Mao, S.; Helms, B. A. Subnanometer Porous Thin Films by the Co-Assembly of Nanotube Subunits and Block Copolymers. *ACS Nano* 2011, 5, 1376–1384.
- (9) Dado, G. P.; Gellman, S. H. Intramolecular Hydrogen Bonding in Derivatives of .beta.-Alanine and .gamma.-Amino Butyric Acid; Model Studies for the Folding of Unnatural Polypeptide Backbones. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 1054–1062.
- (10) Cheng, R. P.; Gellman, S. H.; DeGrado, W. F. β -Peptides: From Structure to Function. *Chem. Rev.* 2001, 101, 3219–3232.
- (11) Falatach, R.; Li, S.; Sloane, S.; McGlone, C.; Berberich, J. A.; Page, R. C.; Averick, S.; Konkolewicz, D. Why Synthesize Protein–polymer Conjugates? The Stability and Activity of Chymotrypsin-Polymer Bioconjugates Synthesized by RAFT. *Polymer* 2015, 72, 382–386.
- (12) Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization. *Prog. Polym. Sci.* 2001, 26, 337–377.
- (13) Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. Controlled/living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives. *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 93–146.
- (14) Wilson, P.; Nicolas, J.; Haddleton, D. M. Polymer–Protein/Peptide Bioconjugates. In *Chemistry of Organo-Hybrids*; Charleux, B.; Copéret, C.; Lacôte, E., Eds.; John Wiley & Sons, Inc., 2014; Hoboken, NJ, USA, pp. 466–502.

- (15) Menzel, H. Polypeptide–Polymer Conjugates. In *Bio-synthetic Polymer Conjugates*; Schlaad, H., Ed.; *Advances in Polymer Science*; Springer Berlin Heidelberg, 2012; pp. 1–36.
- (16) Moad, G.; Chong, Y. K.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Advances in RAFT Polymerization: The Synthesis of Polymers with Defined End-Groups*. *Polymer* 2005, 46, 8458–8468.
- (17) Lutz, J.-F.; Börner, H. G. *Modern Trends in Polymer Bioconjugates Design*. *Prog. Polym. Sci.* 2008, 33, 1–39.
- (18) Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H. *Selectivity of the Reaction of Free Radicals with Styrene*. *Macromolecules* 1982, 15, 909–914.
- (19) Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process*. *Macromolecules* 1993, 26, 2987–2988.
- (20) Kharasch, M. S.; Jensen, E. V.; Urry, W. H. *Addition of Carbon Tetrachloride and Chloroform to Olefins*. *Science* 1945, 102, 128–128.
- (21) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Controlled/“Living” Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process*. *Macromolecules* 1995, 28, 7901–7910.
- (22) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Atom Transfer Radical Polymerization*. *Chem. Rev.* 2001, 101, 2921–2990.
- (23) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization*. *Chem. Rev.* 2001, 101, 3689–3746.
- (24) Percec, V.; Guliashvili, T.; Ladislaw, J. S.; Wistrand, A.; Stjerndahl, A.; Sienkowska, M. J.; Monteiro, M. J.; Sahoo, S. *Ultrafast Synthesis of Ultrahigh Molar Mass Polymers by Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization of Acrylates, Methacrylates, and Vinyl Chloride Mediated by SET at 25 °C*. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 14156–14165.
- (25) Feng, C.; Shen, Z.; Gu, L.; Zhang, S.; Li, L.; Lu, G.; Huang, X. *Synthesis and Characterization of PNIPAM-B-(PEA-G-PDEA) Double Hydrophilic Graft Copolymer*. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2008, 46, 5638–5651.
- (26) Feng, C.; Shen, Z.; Li, Y.; Gu, L.; Zhang, Y.; Lu, G.; Huang, X. *PNIPAM-B-(PEA-G-PDMAEA) Double-Hydrophilic Graft Copolymer: Synthesis and Its Application for Preparation of Gold Nanoparticles in Aqueous Media*. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2009, 47, 1811–1824.
- (27) Gu, L.; Shen, Z.; Feng, C.; Li, Y.; Lu, G.; Huang, X. *Synthesis of Double Hydrophilic Graft Copolymer Containing Poly(ethylene Glycol) and Poly(methacrylic Acid) Side Chains via Successive ATRP*. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2008, 46, 4056–4069.
- (28) Nguyen, N. H.; Rosen, B. M.; Jiang, X.; Fleischmann, S.; Percec, V. *New Efficient Reaction Media for SET-LRP Produced from Binary Mixtures of Organic Solvents and H₂O*. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2009, 47, 5577–5590.

- (29) Whittaker, M. R.; Urbani, C. N.; Monteiro, M. J. Synthesis of Linear and 4-Arm Star Block Copolymers of Poly(methyl Acrylate-*B*-Solketal Acrylate) by SET-LRP at 25 °C. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2008, 46, 6346–6357.
- (30) Percec, V. Catalytic Effect of Ionic Liquids in the Cu₂O/2,2'-Bipyridine Catalyzed Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated with Arenesulfonyl Chlorides. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2005, 43, 5609–5619.
- (31) Zhang, Z.; Wang, W.; Xia, H.; Zhu, J.; Zhang, W.; Zhu, X. Single-Electron Transfer Living Radical Polymerization (SET-LRP) of Methyl Methacrylate (MMA) with a Typical RAFT Agent as an Initiator. *Macromolecules* 2009, 42, 7360–7366.
- (32) Wang, W.; Zhang, Z.; Zhu, J.; Zhou, N.; Zhu, X. Single Electron Transfer-Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Fluoroalcohol: Dual Control over Molecular Weight and Tacticity. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2009, 47, 6316–6327.
- (33) Jing, R.; Wang, G.; Zhang, Y.; Huang, J. One-Pot Synthesis of PS-*B*-PEO-*B*-PtBA Triblock Copolymers via Combination of SET-LRP and “Click” Chemistry Using Copper(0)/PMDETA as Catalyst System. *Macromolecules* 2011, 44, 805–810.
- (34) Wang, G. Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Mediated by Copper (0)/2,2'-Bipyridine in the Presence and Absence of Phenol. *J. Macromol. Sci. Part A* 2012, 49, 55–59.
- (35) Wang, G.; Lu, M. Fe-Mediated SET-LRP of MMA and St in the Presence of Air. *Polym. Int.* 2012, 61, 1279–1283.
- (36) Chen, H.; Lv, G.; Liang, Y.; Sun, J. Synthesis of High Performance Polyacrylonitrile by RASA SET-LRP in the Presence of Mg Powder. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2013, 51, 3328–3332.
- (37) Chen, H.; Zong, G.; Chen, L.; Zhang, M.; Wang, C.; Qu, R. Samarium Powder as Catalyst for SET-LRP of Acrylonitrile in 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-Propanol for Control of Molecular Weight and Tacticity. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2011, 49, 2924–2930.
- (38) Hao, Z.; Chen, H.; Liu, D.; Fan, L. SET-LRP of Acrylonitrile Catalyzed by Tin Powder. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2012, 50, 4995–4999.
- (39) Hao, Z.; Zhang, J.; Chen, H.; Liu, D.; Wang, D.; Qu, H.; Lang, J. Preparation of Polyacrylonitrile via SET-LRP Catalyzed by Lanthanum Powder in the Presence of VC. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2013, 51, 4088–4094.
- (40) Liu, X.-H.; Zhang, G.-B.; Li, B.-X.; Bai, Y.-G.; Li, Y.-S. Copper(0)-Mediated Living Radical Polymerization of Acrylonitrile: SET-LRP or AGET-ATRP. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2010, 48, 5439–5445.
- (41) Ma, J.; Chen, H.; Zhang, M.; Yu, M. SET-LRP of Acrylonitrile in Ionic Liquids without Any Ligand. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2012, 50, 609–613.
- (42) Samanta, S. R.; Anastasaki, A.; Waldron, C.; Haddleton, D. M.; Percec, V. SET-LRP of Hydrophobic and Hydrophilic Acrylates in Tetrafluoropropanol. *Polym. Chem.* 2013, 4, 5555–5562.

- (43) Samanta, S. R.; Levere, M. E.; Percec, V. SET-LRP of Hydrophobic and Hydrophilic Acrylates in Trifluoroethanol. *Polym. Chem.* 2013, 4, 3212–3224.
- (44) Samanta, S. R.; Percec, V. Synthesis of High Molar Mass Poly(*n*-Butyl Acrylate) and poly(2-Ethylhexyl Acrylate) by SET-LRP in Mixtures of Fluorinated Alcohols with DMSO. *Polym. Chem.* 2013, 5, 169–174.
- (45) Lligadas, G.; Percec, V. Alkyl Chloride Initiators for SET-LRP of Methyl Acrylate. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2008, 46, 4917–4926.
- (46) Lligadas, G.; Percec, V. A Comparative Analysis of SET-LRP of MA in Solvents Mediating Different Degrees of Disproportionation of Cu(I)Br. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2008, 46, 6880–6895.
- (47) Wright, P. M.; Mantovani, G.; Haddleton, D. M. Polymerization of Methyl Acrylate Mediated by copper(0)/Me₆-TREN in Hydrophobic Media Enhanced by Phenols; Single Electron Transfer-Living Radical Polymerization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2008, 46, 7376–7385.
- (48) Fleischmann, S.; Percec, V. Copolymerization of Methacrylic Acid with Methyl Methacrylate by SET-LRP. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2010, 48, 4884–4888.
- (49) Haridharan, N.; Ponnusamy, K.; Dhamodharan, R. Controlled Polymerization of Methacrylates at Ambient Temperature Using Trithiocarbonate Chain Transfer Agents via SET-RAFT–cyclohexyl Methacrylate: A Model Study. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2010, 48, 5329–5338.
- (50) Hatano, T.; Rosen, B. M.; Percec, V. SET-LRP of Vinyl Chloride Initiated with CHBr₃ and Catalyzed by Cu(0)-wire/TREN in DMSO at 25 °C. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2010, 48, 164–172.
- (51) Nguyen, N. H.; Rosen, B. M.; Percec, V. SET-LRP of *N,N*-Dimethylacrylamide and of *N*-Isopropylacrylamide at 25 °C in Protic and in Dipolar Aprotic Solvents. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2010, 48, 1752–1763.
- (52) Voepel, J.; Edlund, U.; Albertsson, A.-C. A Versatile Single-Electron-Transfer Mediated Living Radical Polymerization Route to Galactoglucomannan Graft-Copolymers with Tunable Hydrophilicity. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2011, 49, 2366–2372.
- (53) Nguyen, N. H.; Rosen, B. M.; Lligadas, G.; Percec, V. Surface-Dependent Kinetics of Cu(0)-Wire-Catalyzed Single-Electron Transfer Living Radical Polymerization of Methyl Acrylate in DMSO at 25 °C. *Macromolecules* 2009, 42, 2379–2386.
- (54) Liu, D.; Ma, J.; Chen, H.; Yin, P.; Ji, N.; Zong, G. Single Electron Transfer-Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Catalyzed by Ytterbium Powder. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2011, 49, 5109–5115.
- (55) Levere, M. E.; Nguyen, N. H.; Sun, H.-J.; Percec, V. Interrupted SET-LRP of Methyl Acrylate Demonstrates Cu(0) Colloidal Particles as Activating Species. *Polym. Chem.* 2013, 4, 686–694.
- (56) Nguyen, N. H.; Rodriguez-Emmenegger, C.; Brynda, E.; Sedlakova, Z.; Percec, V. SET-LRP of *N*-(2-Hydroxypropyl)methacrylamide in H₂O. *Polym. Chem.* 2013, 4, 2424–2427.

- (57) Samanta, S. R.; Anastasaki, A.; Waldron, C.; Haddleton, D. M.; Percec, V. SET-LRP of Methacrylates in Fluorinated Alcohols. *Polym. Chem.* 2013, 4, 5563–5569.
- (58) Monge, S.; Darcos, V.; Haddleton, D. M. Effect of DMSO Used as Solvent in Copper Mediated Living Radical Polymerization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2004, 42, 6299–6308.
- (59) Rosen, B. M.; Percec, V. Single-Electron Transfer and Single-Electron Transfer Degenerative Chain Transfer Living Radical Polymerization. *Chem. Rev.* 2009, 109, 5069–5119.
- (60) Guliashvili, T.; Percec, V. A Comparative Computational Study of the Homolytic and Heterolytic Bond Dissociation Energies Involved in the Activation Step of ATRP and SET-LRP of Vinyl Monomers. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2007, 45, 1607–1618.
- (61) Rosen, B. M.; Percec, V. Implications of Monomer and Initiator Structure on the Dissociative Electron-Transfer Step of SET-LRP. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2008, 46, 5663–5697.
- (62) Lee, G. M.; Weinreb, S. M. Transition Metal Catalyzed Intramolecular Cyclizations of (Trichloromethyl)alkenes. *J. Org. Chem.* 1990, 55, 1281–1285.
- (63) Nagashima, H.; Seki, K.; Ozaki, N.; Wakamatsu, H.; Itoh, K.; Tomo, Y.; Tsuji, J. Transition-Metal-Catalyzed Radical Cyclization: Copper-Catalyzed Cyclization of Allyl Trichloroacetates to Trichlorinated γ -Lactones. *J. Org. Chem.* 1990, 55, 985–990.
- (64) Chiefari, J.; Chong, Y. K. (Bill); Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; et al. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromolecules* 1998, 31, 5559–5562.
- (65) Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Thang, S. H. Thiocarbonylthio Compounds (SC(Z)S–R) in Free Radical Polymerization with Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Effect of the Activating Group Z. *Macromolecules* 2003, 36, 2273–2283.
- (66) Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Thiocarbonylthio Compounds [SC(Ph)S–R] in Free Radical Polymerization with Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Role of the Free-Radical Leaving Group (R). *Macromolecules* 2003, 36, 2256–2272.
- (67) Larnaudie, S. C.; Brendel, J. C.; Jolliffe, K. A.; Perrier, S. Cyclic Peptide–polymer Conjugates: Grafting-to vs Grafting-From. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2016, 54 : 1003–1011.
- (68) Trimaille, T.; Mabrouk, K.; Monnier, V.; Charles, L.; Bertin, D.; Gimes, D. SG1-Functionalized Peptides as Precursors for Polymer–Peptide Conjugates: A Straightforward Approach. *Macromolecules* 2010, 43, 4864–4870.
- (69) Becker, M. L.; Liu, J.; Wooley, K. L. Functionalized Micellar Assemblies Prepared via Block Copolymers Synthesized by Living Free Radical Polymerization upon Peptide-Loaded Resins. *Biomacromolecules* 2005, 6, 220–228.

- (70) Becker, M. L.; Liu, J.; Wooley, K. L. Peptide-Polymer Bioconjugates: Hybrid Block Copolymers Generated via Living Radical Polymerizations from Resin-Supported Peptides. *Chem. Commun.* 2003, 180–181.
- (71) Chenal, M.; Boursier, C.; Guillaneuf, Y.; Taverna, M.; Couvreur, P.; Nicolas, J. First Peptide/protein PEGylation with Functional Polymers Designed by Nitroxide-Mediated Polymerization. *Polym. Chem.* 2011, 2, 1523–1530.
- (72) Le Droumaguet, B.; Velonia, K. In Situ ATRP-Mediated Hierarchical Formation of Giant Amphiphile Bionanoreactors. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 6263–6266.
- (73) Nicolas, J.; Miguel, V. S.; Mantovani, G.; Haddleton, D. M. Fluorescently Tagged Polymer Bioconjugates from Protein Derived Macroinitiators. *Chem. Commun.* 2006, 4697–4699.
- (74) Heredia, K. L.; Bontempo, D.; Ly, T.; Byers, J. T.; Halstenberg, S.; Maynard, H. D. In Situ Preparation of Protein-“Smart” Polymer Conjugates with Retention of Bioactivity. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 16955–16960.
- (75) Mei, Y.; Beers, K. L.; Byrd, H. C. M.; VanderHart, D. L.; Washburn, N. R. Solid-Phase ATRP Synthesis of Peptide-Polymer Hybrids. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 3472–3476.
- (76) Rettig, H.; Krause, E.; Börner, H. G. Atom Transfer Radical Polymerization with Polypeptide Initiators: A General Approach to Block Copolymers of Sequence-Defined Polypeptides and Synthetic Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* 2004, 25, 1251–1256.
- (77) Lele, B. S.; Murata, H.; Matyjaszewski, K.; Russell, A. J. Synthesis of Uniform Protein-Polymer Conjugates. *Biomacromolecules* 2005, 6, 3380–3387.
- (78) Siegwart, D. J.; Oh, J. K.; Gao, H.; Bencherif, S. A.; Perineau, F.; Bohaty, A. K.; Hollinger, J. O.; Matyjaszewski, K. Biotin-, Pyrene-, and GRGDS-Functionalized Polymers and Nanogels via ATRP and End Group Modification. *Macromol. Chem. Phys.* 2008, 209, 2179–2193.
- (79) Jones, M. W.; Strickland, R. A.; Schumacher, F. F.; Caddick, S.; Baker, J. R.; Gibson, M. I.; Haddleton, D. M. Highly Efficient Disulfide Bridging Polymers for Bioconjugates from Radical-Compatible Dithiophenol Maleimides. *Chem. Commun.* 2012, 48, 4064–4066.
- (80) Broyer, R. M.; Quaker, G. M.; Maynard, H. D. Designed Amino Acid ATRP Initiators for the Synthesis of Biohybrid Materials. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 1041–1047.
- (81) Magnusson, J. P.; Bersani, S.; Salmaso, S.; Alexander, C.; Caliceti, P. In Situ Growth of Side-Chain PEG Polymers from Functionalized Human Growth Hormone—A New Technique for Preparation of Enhanced Protein-Polymer Conjugates. *Bioconjug. Chem.* 2010, 21, 671–678.
- (82) Paira, T. K.; Banerjee, S.; Raula, M.; Kotal, A.; Si, S.; Mandal, T. K. Peptide-Polymer Bioconjugates via Atom Transfer Radical Polymerization and Their Solution Aggregation into Hybrid Micro/Nanospheres for Dye Uptake. *Macromolecules* 2010, 43, 4050–4061.
- (83) Peeler, J. C.; Woodman, B. F.; Averick, S.; Miyake-Stoner, S. J.; Stokes, A. L.; Hess, K. R.; Matyjaszewski, K.; Mehl, R. A. Genetically Encoded Initiator for Polymer Growth from Proteins. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 13575–13577.

- (84) Loschonsky, S.; Couet, J.; Biesalski, M. Synthesis of Peptide/Polymer Conjugates by Solution ATRP of Butylacrylate Using an Initiator-Modified Cyclic D-Alt-L-Peptide. *Macromol. Rapid Commun.* 2008, 29, 309–315.
- (85) Couet, J.; Samuel, J. D. J. S.; Kopyshv, A.; Santer, S.; Biesalski, M. Peptide–Polymer Hybrid Nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 3297–3301.
- (86) Liu, J.; Bulmus, V.; Herlambang, D. L.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P. In Situ Formation of Protein–Polymer Conjugates through Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 3099–3103.
- (87) Boyer, C.; Bulmus, V.; Liu, J.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. Well-Defined Protein–Polymer Conjugates via in Situ RAFT Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 7145–7154.
- (88) De, P.; Li, M.; Gondi, S. R.; Sumerlin, B. S. Temperature-Regulated Activity of Responsive Polymer–Protein Conjugates Prepared by Grafting-from via RAFT Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 11288–11289.
- (89) Hong, C.-Y.; Pan, C.-Y. Direct Synthesis of Biotinylated Stimuli-Responsive Polymer and Diblock Copolymer by RAFT Polymerization Using Biotinylated Trithiocarbonate as RAFT Agent. *Macromolecules* 2006, 39, 3517–3524.
- (90) Bathfield, M.; Daviot, D.; D’Agosto, F.; Spitz, R.; Ladavière, C.; Charreyre, M.-T.; Delair, T. Synthesis of Lipid- α -End-Functionalized Chains by RAFT Polymerization. Stabilization of Lipid/Polymer Particle Assemblies. *Macromolecules* 2008, 41, 8346–8353.
- (91) Hentschel, J.; ten Cate, M. G. J.; Börner, H. G. Peptide-Guided Organization of Peptide–Polymer Conjugates: Expanding the Approach from Oligo- to Polymers. *Macromolecules* 2007, 40, 9224–9232.
- (92) ten Cate, M. G. J.; Börner, H. G. Synthesis of ABC-Triblock Peptide-Polymer Conjugates for the Positioning of Peptide Segments within Block Copolymer Aggregates. *Macromol. Chem. Phys.* 2007, 208, 1437–1446.
- (93) Zhao, Y.; Perrier, S. Synthesis of Well-Defined Conjugated Copolymers by RAFT Polymerization Using Cysteine and Glutathione-Based Chain Transfer Agents. *Chem. Commun.* 2007, 41, 4294–4296.
- (94) Lecolley, F.; Tao, L.; Mantovani, G.; Durkin, I.; Lautru, S.; Haddleton, D. M. A New Approach to Bioconjugates for Proteins and Peptides (“pegylation”) Utilising Living Radical Polymerisation. *Chem. Commun.* 2004, 18, 2026–2027.
- (95) McDowall, L.; Chen, G.; Stenzel, M. H. Synthesis of Seven-Arm Poly(vinyl Pyrrolidone) Star Polymers with Lysozyme Core Prepared by MADIX/RAFT Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* 2008, 29, 1666–1671.

- (96) Pound, G.; McKenzie, J. M.; Lange, R. F. M.; Klumperman, B. Polymer–protein Conjugates from ω -Aldehyde Endfunctional poly(N-Vinylpyrrolidone) Synthesised via Xanthate-Mediated Living Radical Polymerisation. *Chem. Commun.* 2008, 27, 3193–3195.
- (97) Bentley, M. D.; Roberts, M. J.; Harris, J. M. Reductive Amination Using Poly(Ethylene Glycol) Acetaldehyde Hydrate Generated in Situ: Applications to Chitosan and Lysozyme. *J. Pharm. Sci.* 1998, 87, 1446–1449.
- (98) Tao, L.; Mantovani, G.; Lecolley, F.; Haddleton, D. M. α -Aldehyde Terminally Functional Methacrylic Polymers from Living Radical Polymerization: Application in Protein Conjugation “Pegylation.” *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 13220–13221.
- (99) Ryan, S. M.; Wang, X.; Mantovani, G.; Sayers, C. T.; Haddleton, D. M.; Brayden, D. J. Conjugation of Salmon Calcitonin to a Combed-Shaped End Functionalized Poly(poly(ethylene Glycol) Methyl Ether Methacrylate) Yields a Bioactive Stable Conjugate. *J. Controlled Release* 2009, 135, 51–59.
- (100) Samanta, D.; McRae, S.; Cooper, B.; Hu, Y.; Emrick, T.; Pratt, J.; Charles, S. A. End-Functionalized Phosphorylcholine Methacrylates and Their Use in Protein Conjugation. *Biomacromolecules* 2008, 9, 2891–2897.
- (101) ten Cate, M. G. J.; Severin, N.; Börner, H. G. Self-Assembling Peptide–Polymer Conjugates Comprising (D-Alt-L)-Cyclopeptides as Aggregator Domains. *Macromolecules* 2006, 39, 7831–7838.
- (102) Hentschel, J.; Börner, H. G. Peptide-Directed Microstructure Formation of Polymers in Organic Media. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 14142–14149.
- (103) Heredia, K. L.; Tolstyka, Z. P.; Maynard, H. D. Aminoxy End-Functionalized Polymers Synthesized by ATRP for Chemoselective Conjugation to Proteins. *Macromolecules* 2007, 40, 4772–4779.
- (104) Vázquez-Dorbatt, V.; Tolstyka, Z. P.; Maynard, H. D. Synthesis of Aminoxy End-Functionalized pNIPAAm by RAFT Polymerization for Protein and Polysaccharide Conjugation. *Macromolecules* 2009, 42, 7650–7656.
- (105) Bontempo, D.; Li, R. C.; Ly, T.; Brubaker, C. E.; Maynard, H. D. One-Step Synthesis of Low Polydispersity, Biotinylated poly(N-Isopropylacrylamide) by ATRP. *Chem. Commun.* 2005, 37, 4702–4704.
- (106) Kulkarni, S.; Schilli, C.; Müller, A. H. E.; Hoffman, A. S.; Stayton, P. S. Reversible Meso-Scale Smart Polymer–Protein Particles of Controlled Sizes. *Bioconjug. Chem.* 2004, 15, 747–753.
- (107) Huisgen, R. 1,3-Dipolar Cycloadditions. Past and Future. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1963, 2, 565–598.
- (108) Kiick, K. L.; Saxon, E.; Tirrell, D. A.; Bertozzi, C. R. Incorporation of Azides into Recombinant Proteins for Chemoselective Modification by the Staudinger Ligation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2002, 99, 19–24.

- (109) Saxon, E.; Bertozzi, C. R. Cell Surface Engineering by a Modified Staudinger Reaction. *Science* 2000, 287, 2007–2010.
- (110) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes. *Angew. Chem.* 2002, 114, 2708–2711.
- (111) Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. *J. Org. Chem.* 2002, 67, 3057–3064.
- (112) Himo, F.; Lovell, T.; Hilgraf, R.; Rostovtsev, V. V.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles. DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 210–216.
- (113) Blackman, A. G.; Tolman, W. B. Copper-Dioxygen and Copper-Oxo Species Relevant to Copper Oxygenases and Oxidases. In *Metal-Oxo and Metal-Peroxy Species in Catalytic Oxidations*; Meunier, P. D. B., Ed.; Springer Berlin Heidelberg, 2000; 97, pp. 179–211.
- (114) Schatz, M.; Becker, M.; Walter, O.; Liehr, G.; Schindler, S. Reactivity towards Dioxygen of a copper(I) Complex of tris(2-Benzylaminoethyl)amine. *Inorganica Chim. Acta* 2001, 324, 173–179.
- (115) Rodionov, V. O.; Fokin, V. V.; Finn, M. G. Mechanism of the Ligand-Free CuI-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 2210–2215.
- (116) Bock, V. D.; Hiemstra, H.; van Maarseveen, J. H. CuI-Catalyzed Alkyne–Azide “Click” Cycloadditions from a Mechanistic and Synthetic Perspective. *Eur. J. Org. Chem.* 2006, 1, 51–68.
- (117) Dirks, A. J. (Ton); Berkel, S. S. van; Hatzakis, N. S.; Opsteen, J. A.; Delft, F. L. van; Cornelissen, J. J. L. M.; Rowan, A. E.; Hest, J. C. M. van; Rutjes, F. P. J. T.; Nolte, R. J. M. Preparation of Biohybrid Amphiphiles via the Copper Catalysed Huisgen [3 + 2] Dipolar Cycloaddition Reaction. *Chem. Commun.* 2005, 33, 4172–4174.
- (118) Agut, W.; Taton, D.; Lecommandoux, S. A Versatile Synthetic Approach to Polypeptide Based Rod–Coil Block Copolymers by Click Chemistry. *Macromolecules* 2007, 40, 5653–5661.
- (119) Li, M.; De, P.; Gondi, S. R.; Sumerlin, B. S. Responsive Polymer-Protein Bioconjugates Prepared by RAFT Polymerization and Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Click Chemistry. *Macromol. Rapid Commun.* 2008, 29, 1172–1176.
- (120) Sun, X.-L.; Stabler, C. L.; Cazalis, C. S.; Chaikof, E. L. Carbohydrate and Protein Immobilization onto Solid Surfaces by Sequential Diels–Alder and Azide–Alkyne Cycloadditions. *Bioconjug. Chem.* 2006, 17, 52–57.
- (121) Boyer, C.; Liu, J.; Bulmus, V.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M. H. Direct Synthesis of Well-Defined Heterotelechelic Polymers for Bioconjugations. *Macromolecules* 2008, 41, 5641–5650.

- (122) You, Y.-Z.; Oupický, D. Synthesis of Temperature-Responsive Heterobifunctional Block Copolymers of Poly(ethylene Glycol) and Poly(N-Isopropylacrylamide). *Biomacromolecules* 2007, 8, 98–105.
- (123) Wang, X.; Liu, L.; Luo, Y.; Shi, H.; Li, J.; Zhao, H. Comb-Shaped Glycopolymer/Peptide Bioconjugates by Combination of RAFT Polymerization and Thiol-Ene “Click” Chemistry. *Macromol. Biosci.* 2012, 12, 1575–1582.
- (124) Wallat, J. D.; Rose, K. A.; Pokorski, J. K. Proteins as Substrates for Controlled Radical Polymerization. *Polym. Chem.* 2014, 5, 1545–1558.
- (125) Shaytan, A. K.; Schillinger, E.-K.; Khalatur, P. G.; Mena-Osteritz, E.; Hentschel, J.; Börner, H. G.; Bäuerle, P.; Khokhlov, A. R. Self-Assembling Nanofibers from Thiophene–Peptide Diblock Oligomers: A Combined Experimental and Computer Simulations Study. *ACS Nano* 2011, 5, 6894–6909.
- (126) Shaytan, A. K.; Schillinger, E.-K.; Mena-Osteritz, E.; Schmid, S.; Khalatur, P. G.; Bäuerle, P.; Khokhlov, A. R. Self-Organizing Bioinspired Oligothiophene-Oligopeptide Hybrids. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2011, 2, 525–544.
- (127) Wigenius, J.; Björk, P.; Hamedi, M.; Aili, D. Supramolecular Assembly of Designed α -Helical Polypeptide-Based Nanostructures and Luminescent Conjugated Polyelectrolytes. *Macromol. Biosci.* 2010, 10, 836–841.
- (128) Díez, I.; Hahn, H.; Ikkala, O.; Börner, H. G.; Ras, R. H. A. Controlled Growth of Silver Nanoparticle Arrays Guided by a Self-Assembled Polymer–peptide Conjugate. *Soft Matter* 2010, 6, 3160–3162.
- (129) Aubry, A.; Bayeul, D.; Mangeot, J. P.; Vidal, J.; Sterin, S.; Collet, A.; Lecoq, A.; Marraud, M. X-Ray Conformational Study of Hydrazino Peptide Analogues. *Biopolymers* 1991, 31, 793–801.
- (130) Marraud, M.; Dupont, V.; Grand, V.; Zerkout, S.; Lecoq, A.; Boussard, G.; Vidal, J.; Collet, A.; Aubry, A. Modifications of the Amide Bond and Conformational Constraints in Pseudopeptide Analogues. *Biopolymers* 1993, 33, 1135–1148.
- (131) Lecoq, A.; Marraud, M.; Aubry, A. Hydrazino and N-Amino Peptides. Chemical and Structural Aspects. *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 2765–2768.
- (132) Günther, R.; Hofmann, H.-J. Hydrazino Peptides as Foldamers: An Extension of the β -Peptide Concept. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 247–255.
- (133) Lelais, G.; Seebach, D. Synthesis, CD Spectra, and Enzymatic Stability of β 2-Oligoazapeptides Prepared from (S)-2-Hydrazino Carboxylic Acids Carrying the Side Chains of Val, Ala, and Leu. *Helv. Chim. Acta* 2003, 86, 4152–4168.
- (134) Salaün, A.; Potel, M.; Roisnel, T.; Gall, P.; Le Grel, P. Crystal Structures of Aza- β 3-Peptides, A New Class of Foldamers Relying on a Framework of Hydrazinoturns. *J. Org. Chem.* 2005, 70, 6499–6502.

- (135) Mocquet, C.; Salaün, A.; Claudon, P.; Grel, B. L.; Potel, M.; Guichard, G.; Jamart-Grégoire, B.; Le Grel, P. Aza- β -Cyclopeptides: A New Way of Controlling Nitrogen Chirality. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 14521–14525.
- (136) Busnel, O.; Bi, L.; Dali, H.; Cheguillaume, A.; Chevance, S.; Bondon, A.; Muller, S.; Baudy-Floc'h, M. Solid-Phase Synthesis of "Mixed" Peptidomimetics Using Fmoc-Protected Aza- β -Amino Acids and α -Amino Acids. *J. Org. Chem.* 2005, 70, 10701–10708.
- (137) Gellman, S. H. Foldamers: A Manifesto. *Acc. Chem. Res.* 1998, 31, 173–180.
- (138) Moussodia, R.-O. Synthèse et Études Conformationnelles de 1:1-[Alpha-Alpha-Nalpha-Bn-Hydrazino]mères Linéaires et Cycliques, Thèse de doctorat (PhD Thesis) de l'Université de Lorraine, France, 2012.
- (139) Romero, E. Synthèse et Étude Conformationnelle D' α -Hydrazinopeptides Linéaires et Cycliques, Thèse de doctorat (PhD Thesis) de l'Université de Lorraine, France, 2015.
- (140) Melendez, R. E.; Lubell, W. D. Aza-Amino Acid Scan for Rapid Identification of Secondary Structure Based on the Application of N-Boc-Aza1-Dipeptides in Peptide Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 6759–6764.
- (141) Hoffman, R. V.; Hwa-Ok, K. The Preparation of 2-Hydrazinyl Esters in High Optical Purity from 2-Sulfonyloxy Esters. *Tetrahedron Lett.* 1990, 31, 2953–2956.
- (142) Khabibullin, A.; Bhangaonkar, K.; Mahoney, C.; Lu, Z.; Schmitt, M.; Sekizkardes, A. K.; Bockstaller, M. R.; Matyjaszewski, K. Grafting PMMA Brushes from α -Alumina Nanoparticles via SI-ATRP. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 5458–5465.
- (143) Chmielarz, P.; Park, S.; Sobkowiak, A.; Matyjaszewski, K. Synthesis of β -Cyclodextrin-Based Star Polymers via a Simplified Electrochemically Mediated ATRP. *Polymer* 2016, 88, 36–42.
- (144) Pan, P.; Fujita, M.; Ooi, W.-Y.; Sudesh, K.; Takarada, T.; Goto, A.; Maeda, M. DNA-Functionalized Thermo-responsive Bioconjugates Synthesized via ATRP and Click Chemistry. *Polymer* 2011, 52, 895–900.
- (145) Liu, S. L.; Shao, L.; Chua, M. L.; Lau, C. H.; Wang, H.; Quan, S. Recent Progress in the Design of Advanced PEO-Containing Membranes for CO₂ Removal. *Prog. Polym. Sci.* 2013, 38, 1089–1120.
- (146) Car, A.; Stropnik, C.; Yave, W.; Peinemann, K.-V. Pebax (R)/Polyethylene Glycol Blend Thin Film Composite Membranes for CO₂ Separation: Performance with Mixed Gases. *Sep. Purif. Technol.* 2008, 62, 110–117.
- (147) Bondar, V. I.; Freeman, B. D.; Pinnau, I. Gas Sorption and Characterization of Poly(ether-B-Amide) Segmented Block Copolymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 1999, 37, 2463–2475.
- (148) Bondar, V. I.; Freeman, B. D.; Pinnau, I. Gas Transport Properties of Poly(ether-B-Amide) Segmented Block Copolymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2000, 38, 2051–2062.

- (149) Rabiee, H.; Meshkat Alsadat, S.; Soltanieh, M.; Mousavi, S. A.; Ghadimi, A. Gas Permeation and Sorption Properties of Poly(amide-12-B-ethyleneoxide)(Pebax1074)/SAPO-34 Mixed Matrix Membrane for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ Separation. *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, 27, 223–239.
- (150) Reijerkerk, S. R.; Knoef, M. H.; Nijmeijer, K.; Wessling, M. Poly(ethylene Glycol) and Poly(dimethyl Siloxane): Combining Their Advantages into Efficient CO₂ Gas Separation Membranes. *J. Membr. Sci.* 2010, 352, 126–135.
- (151) Bernardo, P.; Jansen, J. C.; Bazzarelli, F.; Tasselli, F.; Fuoco, A.; Friess, K.; Izák, P.; Jarmarová, V.; Kačírková, M.; Clarizia, G. Gas Transport Properties of Pebax[®]/room Temperature Ionic Liquid Gel Membranes. *Sep. Purif. Technol.* 2012, 97, 73–82.
- (152) Li, B.; Duan, Y.; Luebke, D.; Morreale, B. Advances in CO₂ Capture Technology: A Patent Review. *Appl. Energy* 2013, 102, 1439–1447.
- (153) Chen, H.; Xiao, Y.; Chung, T.-S. Synthesis and Characterization of Poly (Ethylene Oxide) Containing Copolyimides for Hydrogen Purification. *Polymer* 2010, 51, 4077–4086.
- (154) Rahman, M. M.; Filiz, V.; Shishatskiy, S.; Abetz, C.; Neumann, S.; Bolmer, S.; Khan, M. M.; Abetz, V. PEBAX[®] with PEG Functionalized POSS as Nanocomposite Membranes for CO₂ Separation. *J. Membr. Sci.* 2013, 437, 286–297.
- (155) Feng, S.; Ren, J.; Hua, K.; Li, H.; Ren, X.; Deng, M. Poly(amide-12-B-Ethylene Oxide)/polyethylene Glycol Blend Membranes for Carbon Dioxide Separation. *Sep. Purif. Technol.* 2013, 116, 25–34.
- (156) Potreck, J.; Nijmeijer, K.; Kosinski, T.; Wessling, M. Mixed Water Vapor/gas Transport through the Rubbery Polymer PEBAX[®] 1074. *J. Membr. Sci.* 2009, 338, 11–16.
- (157) Li, Y.; Chung, T.-S. Molecular-Level Mixed Matrix Membranes Comprising Pebax[®] and POSS for Hydrogen Purification via Preferential CO₂ Removal. *Int. J. Hydrog. Energy* 2010, 35, 10560–10568.
- (158) Abate, L.; Pałecz, B.; Giancola, C.; Della Gatta, G. Heat Capacities, and Enthalpies and Entropies of Fusion of Some Uncharged Small Peptides (N-Acetylamino Acid Amides and 2,5-Diketopiperazines). *J. Chem. Thermodyn.* 1997, 29, 359–368.
- (159) Barone, G.; Giancola, C.; Lilley, T. H.; Mattia, C. A.; Puliti, R. Enthalpies and Entropies of Fusion of Some Substituted Dipeptides. *J. Therm. Anal.* 1992, 38, 2771–2778.
- (160) Husken, D.; Visser, T.; Wessling, M.; Gaymans, R. J. CO₂ Permeation Properties of Poly(ethylene Oxide)-Based Segmented Block Copolymers. *J. Membr. Sci.* 2010, 346, 194–201.
- (161) Li, J.-R.; Ma, Y.; McCarthy, M. C.; Sculley, J.; Yu, J.; Jeong, H.-K.; Balbuena, P. B.; Zhou, H.-C. Carbon Dioxide Capture-Related Gas Adsorption and Separation in Metal-Organic Frameworks. *Coord. Chem. Rev.* 2011, 255, 1791–1823.
- (162) Raju, M.; Mäeorg, S.; Tšubrik, O.; Mäeorg, U. Efficient Solventless Technique for Boc-Protection of Hydrazines and Amines. *ARKIVOC*, 2009, 6, 291-297.

- (163) Bezerra, D. P.; Oliveira, R. S.; Vieira, R. S.; Jr, C. L. C.; Azevedo, D. C. S. Adsorption of CO₂ on Nitrogen-Enriched Activated Carbon and Zeolite 13X. *Adsorption* 2011, 17, 235–246.
- (164) He, X.; Hägg, M.-B. Structural, Kinetic and Performance Characterization of Hollow Fiber Carbon Membranes. *J. Membr. Sci.* 2012, 390–391, 23–31.
- (165) McEwen, J.; Hayman, J.-D.; Ozgur Yazaydin, A. A Comparative Study of CO₂, CH₄ and N₂ Adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL Activated Carbon. *Chem. Phys.* 2013, 412, 72–76.
- (166) Fernandez, C. A.; Thallapally, P. K.; Motkuri, R. K.; Nune, S. K.; Sumrak, J. C.; Tian, J.; Liu, J. Gas-Induced Expansion and Contraction of a Fluorinated Metal–Organic Framework. *Cryst. Growth Des.* 2010, 10, 1037–1039.
- (167) Wu, S.; Ma, L.; Long, L.-S.; Zheng, L.-S.; Lin, W. Three-Dimensional Metal-Organic Frameworks Based on Functionalized Tetracarboxylate Linkers: Synthesis, Structures, and Gas Sorption Studies. *Inorg. Chem.* 2009, 48, 2436–2442.
- (168) Park, H. J.; Suh, M. P. Mixed-Ligand Metal–Organic Frameworks with Large Pores: Gas Sorption Properties and Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation on Guest Exchange. *Chem. – Eur. J.* 2008, 14, 8812–8821.
- (169) Wilks, B.; Rezac, M. E. Properties of Rubbery Polymers for the Recovery of Hydrogen Sulfide from Gasification Gases. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 85, 2436–2444.
- (170) Kim, J. H.; Ha, S. Y.; Lee, Y. M. Gas Permeation of Poly(amide-6-B-Ethylene Oxide) Copolymer. *J. Membr. Sci.* 2001, 190, 179–193.
- (171) Chung, T.-S.; Jiang, L. Y.; Li, Y.; Kulprathipanja, S. Mixed Matrix Membranes (MMMs) Comprising Organic Polymers with Dispersed Inorganic Fillers for Gas Separation. *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 483–507.
- (172) Ordoñez, M. J. C.; Balkus Jr., K. J.; Ferraris, J. P.; Musselman, I. H. Molecular Sieving Realized with ZIF-8/Matrimid® Mixed-Matrix Membranes. *J. Membr. Sci.* 2010, 361, 28–37.
- (173) Li, T.; Pan, Y.; Peinemann, K.-V.; Lai, Z. Carbon Dioxide Selective Mixed Matrix Composite Membrane Containing ZIF-7 Nano-Fillers. *J. Membr. Sci.* 2013, 425–426, 235–242.
- (174) Solimando, X.; Lherbier, C.; Babin, J.; Arnal-Herault, C.; Romero, E.; Acherar, S.; Jamart-Gregoire, B.; Barth, D.; Roizard, D.; Jonquieres, A. Pseudopeptide Bioconjugate Additives for CO₂ Separation Membranes. *Polym. Int.* 2016, DOI : 10.1002/pi.5240.

CHAPITRE 3 – Synthèse de copoly (éther-urée-imide) multisegmentés et greffés: application à la séparation du CO₂

Dans ce chapitre, nous présentons de nouveaux matériaux membranaires pour la séparation gazeuse, basée sur les copolymères multi-blocs souples et rigides poly(éther-urée-imide)s PUIs. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1 –Bibliographique, les copolymères multi-blocs linéaires avec des blocs souples de polyoxyéthylène (POE) ou apparentés sont très sélectifs pour le CO₂ mais leur flux est limité par la cristallisation du POE. Ici, on se propose de développer des copolymères multi-blocs greffés originaux permettant d'augmenter très fortement la proportion de phase souple très perméable de type POE, tout en évitant sa cristallisation, grâce à la morphologie originale des matériaux polymères développés, pour conduire à d'excellentes propriétés membranaires.

Une brève étude bibliographique autour de la synthèse des PUIs est réalisée en première partie de ce chapitre. La deuxième partie décrira, quant à elle, le design, la synthèse de nos matériaux ainsi que leur caractérisation par différentes techniques complémentaires. Enfin, nous évaluerons dans la dernière partie leurs performances à séparer le CO₂ de l'azote et du méthane.

1. Synthèse des PUIs : étude bibliographique

Les PUIs sont des copolymères obtenus par polymérisation par étape. Ils sont habituellement composés des mêmes blocs souples, à l'exception des extrémités fonctionnelles, que les polyuréthanes (PUs) et de blocs rigides contenant les fonctions uréthanes, urées et imides¹⁻⁷. Les fonctions imides engendrent une meilleure réticulation physique des matériaux par rapport aux PUs, notamment grâce à leur polarité et la présence de cycle aromatiques (π - π stacking), ce qui augmente sensiblement leurs résistances mécanique, thermique et aux solvants. La plupart des PUIs possèdent également une très bonne capacité filmogène et une forte adhésion sur une large gamme de substrats, y compris le verre et le silicium qui sont des avantages certains pour des applications telles que les micro-capteurs⁸.

Différentes stratégies de synthèse sont rapportées dans la bibliographie, conduisant à une large gamme de PUIs linéaires, réticulés et plus récemment hyper-ramifiés. La voie de synthèse la plus courante pour les PUIs implique la réaction de prépolymères PU à terminaison isocyanate NCO avec des dianhydrides aromatiques commerciaux^{1,3,6,7,9-14}. Dans ces travaux, la réaction des dianhydrides avec les diisocyanates, après dégagement de CO₂, conduit à la formation de cycles imides à température modérée. Il existe plusieurs variantes à la stratégie de synthèse des PUIs. Ainsi, des PUIs linéaires sont aussi obtenus par réaction de prépolymères PU fonctionnalisés NCO avec des monomères diols ou diacides contenant des fonctions imides^{12,15-17}.

Un autre schéma de synthèse rapporte l'utilisation d'oligoimides à fonctionnalités amine ou anhydride et conduit à de nouvelles possibilités de blocs rigides⁴. La synthèse de PUIs linéaires à base de prépolymères polyimides fonctionnalisés NCO (ou dérivés) est rapportée dans une bien moindre mesure que l'utilisation de prépolymères PU fonctionnalisés NCO^{1,6,18-20}. Patel et al. rapportent une stratégie originale de synthèse de PUIs linéaires basée sur une polymérisation par Diels-Alder de monomères bisfuranes terminés amine avec différents bismaléimides^{21,22}.

Des réseaux réticulés PUIs plus complexes ont également été obtenus à partir de prépolymères PU contenant des fonctions terminales maléimides^{23,24}, époxy¹⁵ ou acrylates^{5,25}. La réaction de prépolymères PU (avec NCO terminaux) et dérivés avec des oligomères poly(acide amique) a été développée pour l'obtention de PUIs réticulés très résistants²⁶⁻²⁸.

Les PUIs fonctionnels sont des matériaux polymères très prometteurs, bien que leur synthèse ait été relativement rarement rapportée jusqu'à présent. La plupart des travaux connexes ont mis l'accent sur la conception de PUIs optiquement actifs sur la base de monomères fonctionnels^{6,14,19,29,30}. Dans d'autres travaux, l'utilisation de groupements sulfone et thiourée conduit à une amélioration de la stabilité thermique^{7,17}. Oprea et al. ont rapporté des PUIs insaturés qui présentent une solubilité améliorée dans des solvants organiques et une bonne capacité à former des films souples avec de bonnes propriétés mécaniques³¹. L'incorporation de particules d'oxyde de phosphine dans des PUIs a également été décrite pour l'ignifugation^{20,32}. Suite aux travaux de synthèse de PUIs cationiques de Al Salah³³, notre équipe a rapporté la synthèse de PUI fonctionnels contenant des groupes ammoniums quaternaires pour la purification de biocarburants par un procédé de séparation membranaire³⁴⁻³⁷. C'est dans ce contexte que nous développons, dans ces travaux, des PUIs au design adapté à la séparation du CO₂.

2. « Design » des PUIs

Ici, notre but est de développer des copolymères PUIs multi-blocs souples et rigides pour la séparation du CO₂ et des copolymères greffés dérivés qui correspondent à des architectures polymères nouvelles pour cette application. Nous avons vu dans le Chapitre Bibliographique que les blocs souples à base de PEO sont très performants pour cette séparation. Ainsi, nous avons réalisé une gamme de matériaux à taux de phase souple PEO modulable sur une gamme très étendue entre 41 et 85%*m*. Pour atteindre notre objectif, nous avons développé deux familles de PUIs (voir Figure 80).

- 1- **PUIs multisegmentés ou multiblocs linéaires** : Ici, le taux de phase souple base PEO a été varié entre 41 et 70%*m* en utilisant trois longueurs de bloc souple différentes (JFAED600, 900 et 2000) (voir Figure 81). L'utilisation de bloc souple JFAED (copolymère PEO-PPO) permet de limiter la cristallisation par rapport au PEO seul.
- 2- **PUIs greffés** : Ici, la longueur du bloc souple a été fixée (JFAED2000). L'utilisation d'un bloc rigide fonctionnalisé a permis le couplage d'un greffon souple de type polyacrylate contenant

des unités éthoxy connues pour leur bonne affinité avec le CO₂. Le taux de greffage, combiné à trois longueurs différentes de greffon souple poly(acrylate de diéthylène glycol éthyle) (PEDEGA2000, 3600 et 5000) a offert une amplitude de taux de phase souple allant de 57 à 85%_m (voir Figure 81) et donc permis d'accroître fortement le taux de phase souple comparativement à leurs homologues PUIs linéaires . Ainsi, on remarque que trois matériaux de structures différentes possèdent un taux de phase souple d'environ 70%_{massique} ; la comparaison des performances entre ces matériaux permettra d'observer l'influence de la structure des copolymères développés et de la longueur des greffons souples des PUIs sur les propriétés de séparation du CO₂.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, dans les copolymères multi-blocs souples et rigides, les blocs rigides sont quasiment imperméables et assurent la tenue mécanique du matériau par réticulation physique quand la phase souple sera l'actrice principale du transport des gaz.

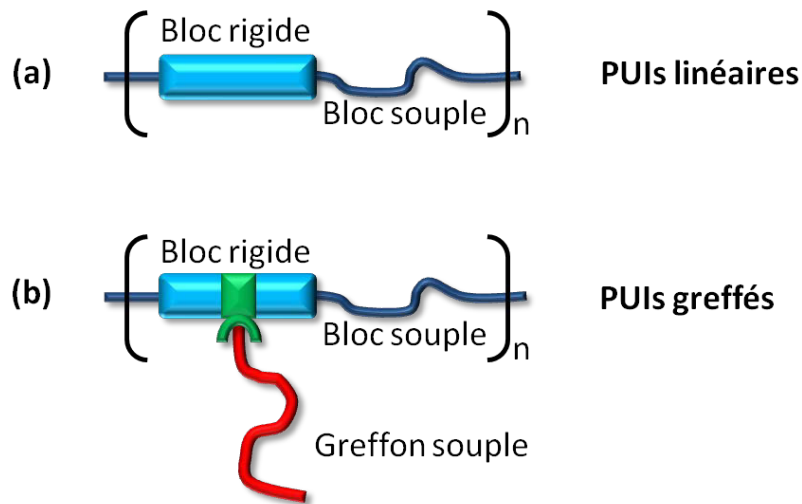


Figure 80 – « Design » des copolymères multi-blocs (a) PUIs linéaires et (b) PUIs greffés.

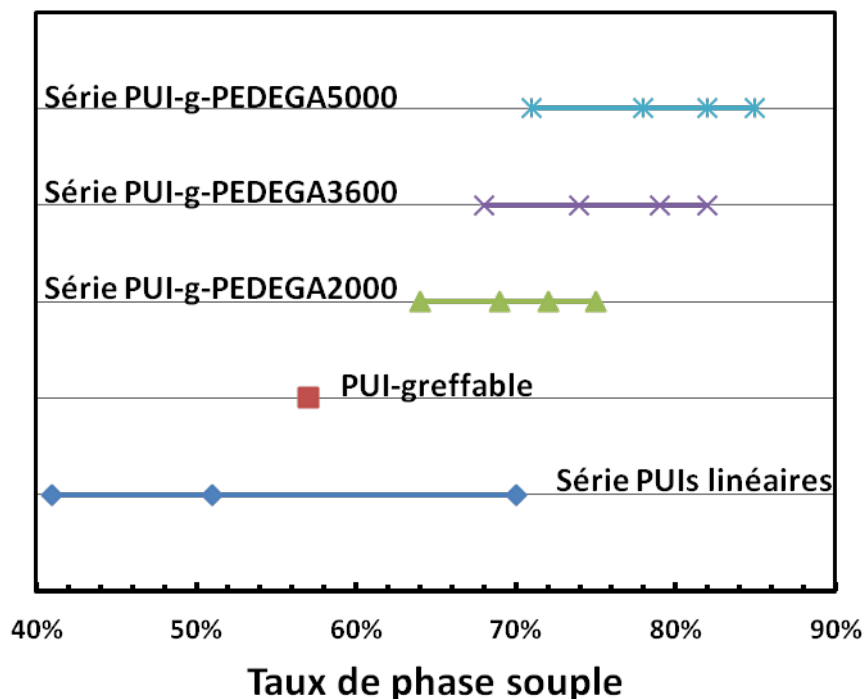


Figure 81 – Taux de phase souple théorique atteignable en fonction des familles de PUIS et de la longueur des greffons PEDEGA ; avec PUI-g : PUI greffable (taux de greffage = 0%).

3. Synthèse et caractérisation des PUIS linéaires

Dans cette partie, nous détaillerons les synthèses qui ont permis d'obtenir les PUIS multiblocs linéaires ainsi que leur caractérisation par IRTF, RMN ^1H et HSQC (pour certains), SEC, DSC et SAXS.

3.1. Synthèse des PUIS linéaires

Les PUIS linéaires ont été synthétisés par polycondensation en deux étapes selon une stratégie initialement développée au laboratoire par notre équipe pour des membranes de séparation de mélanges liquides par pervaporation^{11,38} (voir Figure 3). Premièrement, on obtient des macrodiisocyanates en faisant réagir le MDI avec la Jeffamine. Notre choix s'est porté sur un bloc souple à base de Jeffamine JFAED car, comme nous l'avons souligné dans le chapitre bibliographique, cette espèce à base de motif EO possède un taux de cristallisation limité grâce aux enchaînements de blocs PEO/PPO (poly(oxyde de propylène)). Le ratio molaire diamine/diisocyanate (JFAED/MDI) de $\frac{1}{2}$ nous permet de former des macrodiisocyanates. Cette première réaction est responsable de la formation des fonctions urées par addition des fonctions amines terminales de la Jeffamine sur les fonctions isocyanates du MDI. Dans la deuxième phase de synthèse, la réaction des macrodiisocyanates avec le dianhydride 6FDA (catalysée par la triéthylamine NEt_3) conduit à la

formation des fonctions imides, accompagnée d'un dégagement de CO_2 . Le 6FDA a été préféré à l'anhydride pyroméllitique utilisé dans les précédents travaux en raison de la bien meilleure solubilité qu'il confère aux PUIs, ce qui facilite l'élaboration des membranes. Ainsi, on obtient des PUIs avec blocs rigides MDI-6FDA et blocs souples JFAED600, 900 ou 2000. Les polymères obtenus ont ensuite été précipités dans l'eau distillée. La cyclisation des cycles imides a été achevée par traitement thermique des polymères à 130°C sous vide pendant 18 h, après leur séchage sous vide à 60°C pendant 6 h. Les PUIs linéaires ont été obtenus avec de très bons rendements pour de la polycondensation multi-étapes ($Y_{\text{PUIJFAED 600}} = 89\%$, $Y_{\text{PUIJFAED 900}} = 90\%$, $Y_{\text{PUIJFAED 2000}} = 87\%$).

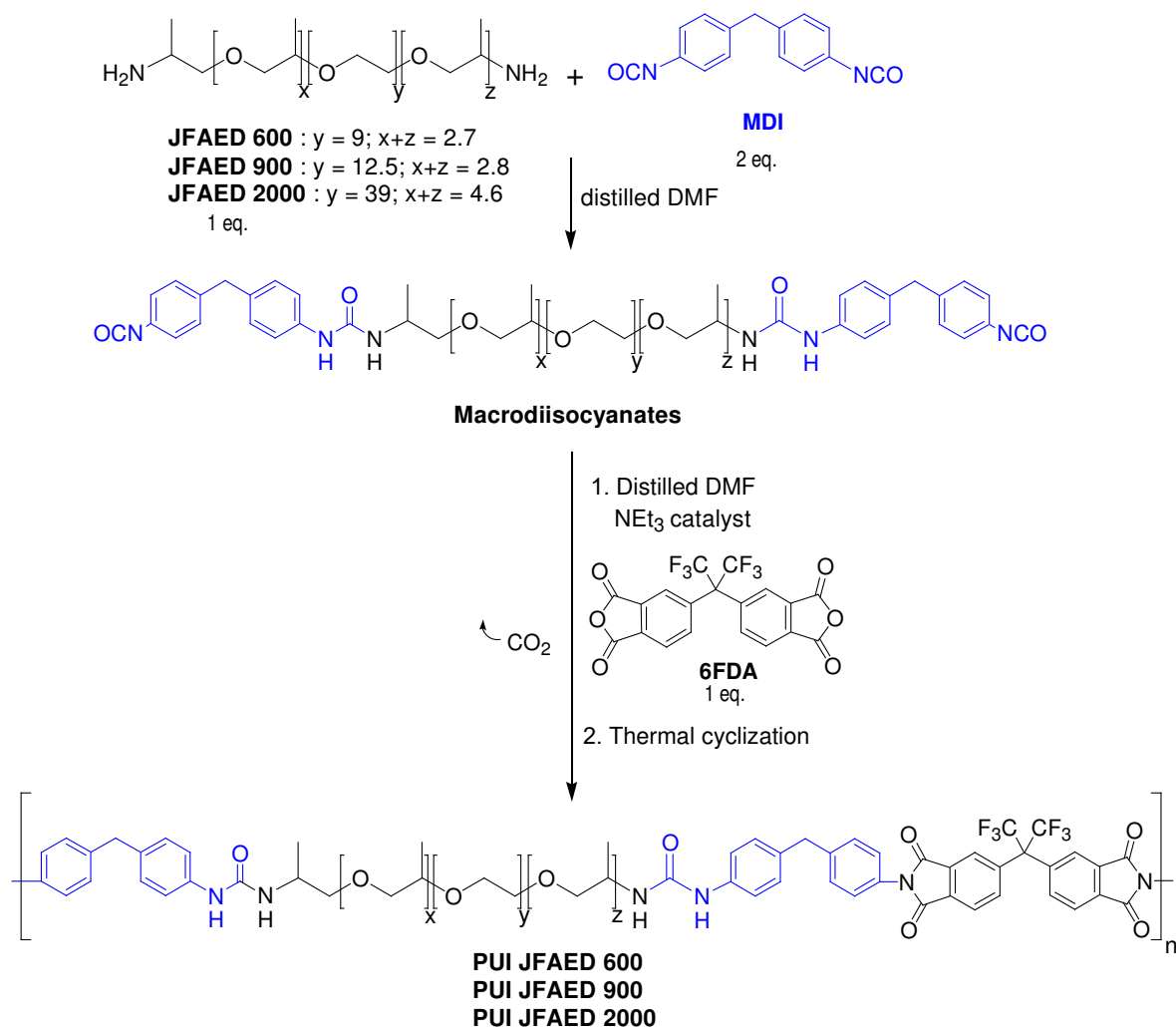


Figure 82 – Schéma de synthèse des PUIs linéaires PUIJFAED 600, PUIJFAED 900 et PUIJFAED 2000.

3.2.Caractérisation des PUIs linéaires

Dans cette partie, nous détaillerons toutes les techniques de caractérisation mises en œuvre pour assurer le suivi de la réaction et valider la structure des trois PUIs linéaires obtenus dans cette première série.

3.2.1. Suivi de la réaction par IRTF

La validation de la première étape a été réalisée par IRTF, à partir d'un film obtenu sur une pastille de KBr, où l'on peut observer l'apparition des pics d'absorbance relatifs aux fonctions urées formées ($\nu_{\text{NH}} = 3268 \text{ cm}^{-1}$) par la réaction entre les amines des JFAED et les isocyanates du MDI (voir Figure 83). Par ailleurs, on constate en fin de première étape la conservation d'un pic intense caractéristique des fonctions isocyanates ($\nu_{\text{NCO}} = 2275 \text{ cm}^{-1}$) aux extrémités des macrodiisocyanates.

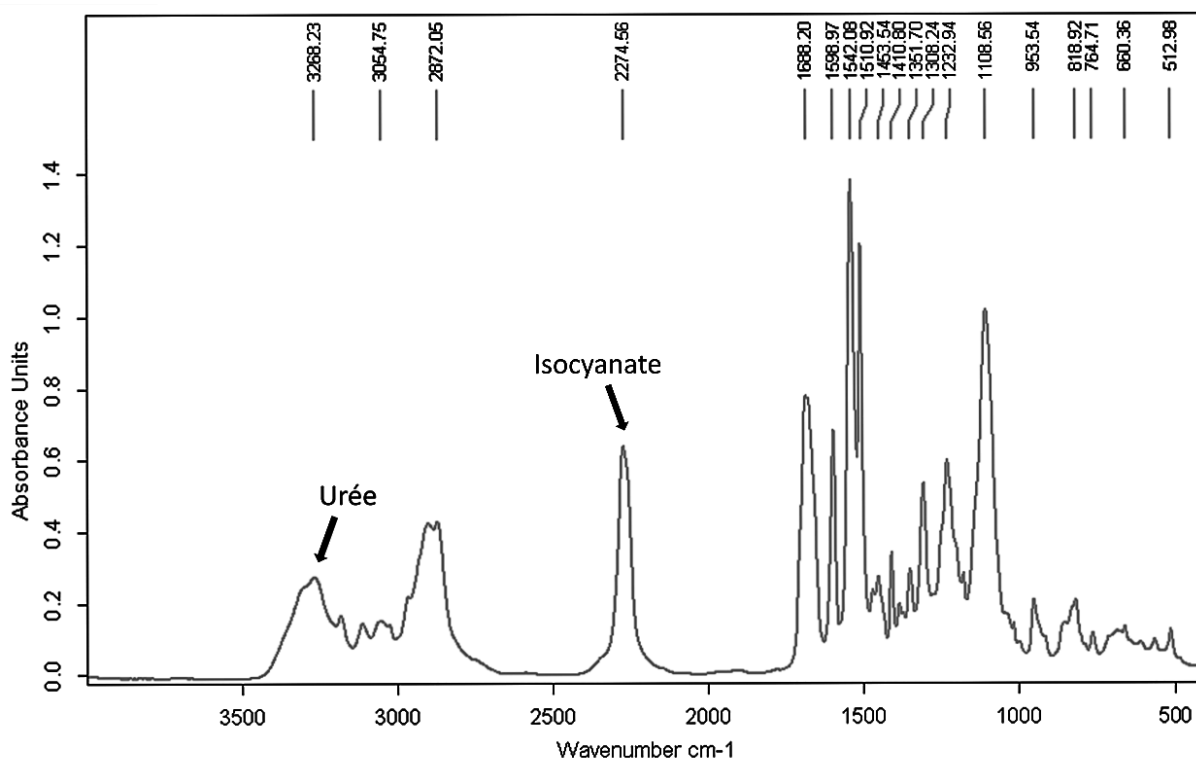


Figure 83 – Spectre IRTF obtenu à la fin de la première étape de synthèse des PUIs linéaires.

Une fois que la réaction des macrodiisocyanates avec le 6FDA a eu lieu (et avant cyclisation thermique), une nouvelle analyse IR (Figure 84, (a)) montre que les fonctions isocyanates ont disparu et donc qu'elles ont bien réagi. Nous pouvons noter cinq bandes caractéristiques des fonctions imides formées à 1784 cm^{-1} (ν_{CO}), 1726 cm^{-1} (bande type amide I), 1512 cm^{-1} (bande type amide II), 1378 cm^{-1} (ν_{CN}) et 721 cm^{-1} (ν_{CO}). Les bandes caractéristiques des fonctions urées sont également bien identifiées à 3261 cm^{-1} (ν_{NH}), 1676 cm^{-1} (amide I) et 1542 cm^{-1} (amide II). On peut relever la présence d'un faible signal à 1855 cm^{-1} , qui correspond aux groupements carbonyles des fonctions anhydrides du 6FDA résiduel.

La Figure 84 (b) nous montre qu'après précipitation et cyclisation thermique, le 6FDA libre résiduel a bien été éliminé puisque son signal caractéristique a disparu.

Ainsi, la spectroscopie IR nous permet de valider le bon déroulement des étapes de synthèse des PUIs linéaires.

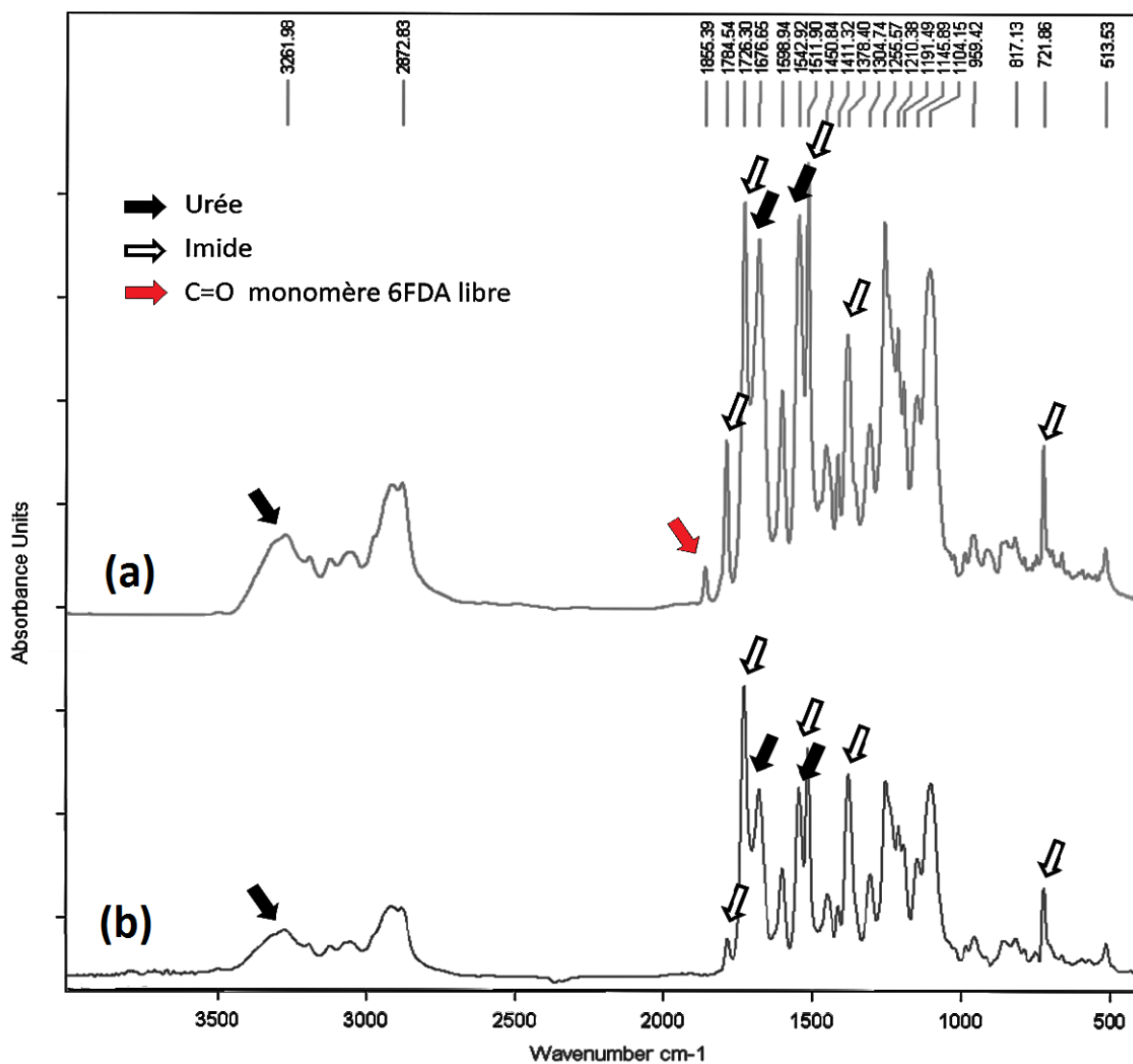


Figure 84 – Spectres IRTF des PUIs linéaires (a) avant et (b) après précipitation et cyclisation thermique.

3.2.2. Spectroscopie RMN ¹H

La spectroscopie RMN ¹H permet de vérifier la structure de nos PUIs linéaires et de déterminer la stœchiométrie d'incorporation des monomères (voir Figure 85). Ainsi, théoriquement, on devrait retrouver les ratios stœchiométriques JFAED/MDI/6FDA 1/2/1. Avant de réaliser ces analyses, nous avons préalablement vérifié la composition exacte des Jeffamine par RMN ¹H, ce qui constitue un pré-requis à la détermination des rapports des différents monomères incorporés dans les PUIs synthétisés.

Pour les Jeffamines JFAED, le fournisseur Huntsman nous donne le nombre des motifs PEO et PPO pour les trois différents grades. Le tableau ci-dessous compare les valeurs du fournisseur et celles que nous avons déterminées par RMN ^1H (voir structure des JFAED sur la Figure 3) :

Jeffamine	Huntsman		Ré-évaluation par RMN	
	y	x + z	y	x + z
JFAED600	≈ 9	≈ 3,6	9	2,7
JFAED900	≈ 12,5	≈ 6	12,5	2,8
JFAED2000	≈ 39	≈ 6	39	4,6

Ainsi, pour tous nos calculs expérimentaux, nous utiliserons les valeurs que nous avons déterminées par RMN ^1H .

Dans le Tableau 31, nous comparons le nombre de protons théoriques au nombre de protons expérimentaux dans les trois PUIs synthétisés, afin de déterminer si les monomères y ont été incorporés selon les bons ratios. Pour améliorer la précision, nous avons travaillé avec des gammes de déplacements chimiques où seul le signal d'un des monomères est exprimé (voir « Zone d'étude » dans le Tableau 31). Il est estimé que l'erreur d'intégration en RMN des polymères complexes peut varier entre 5 et 10%. Nous avons fait apparaître dans le Tableau 31 les erreurs à 10%. On note que les valeurs expérimentales sont proches des théoriques, ce qui permet de conclure que les monomères sont incorporés avec la bonne stœchiométrie JFAED/MDI/6FDA ; 1/2/1.

Zone d'étude	PUIJFAED600		PUIJFAED900		PUIJFAED2000	
	Nb de H théo.	Nb de H exp.	Nb de H théo.	Nb de H exp.	Nb de H théo.	Nb de H exp.
Aromatiques MDI : 7-7,5ppm	16	16 ±1,6	16	16 ±1,6	16	16 ±1,6
Méthyles JFAED : 0,8-1,5ppm	11,1	11,1 ±1,1	11,4	11,9 ±1,2	16,8	17,8 ±1,8
Aromatiques 6FDA : 7,6-8,3ppm	6	6,7 ±0,7	6	7 ±0,7	6	6,6 ±0,7

Tableau 31 – Vérification de la stœchiométrie d'incorporation des monomères dans les PUIs linéaires par comparaison des aires de leurs signaux RMN respectifs.

Pour exemple de spectre RMN ^1H de PUI linéaire, la Figure 85 montre le spectre RMN du PUIJFAED 600 et nous donne la structure chimique des PUIs avec l'indexation des protons.

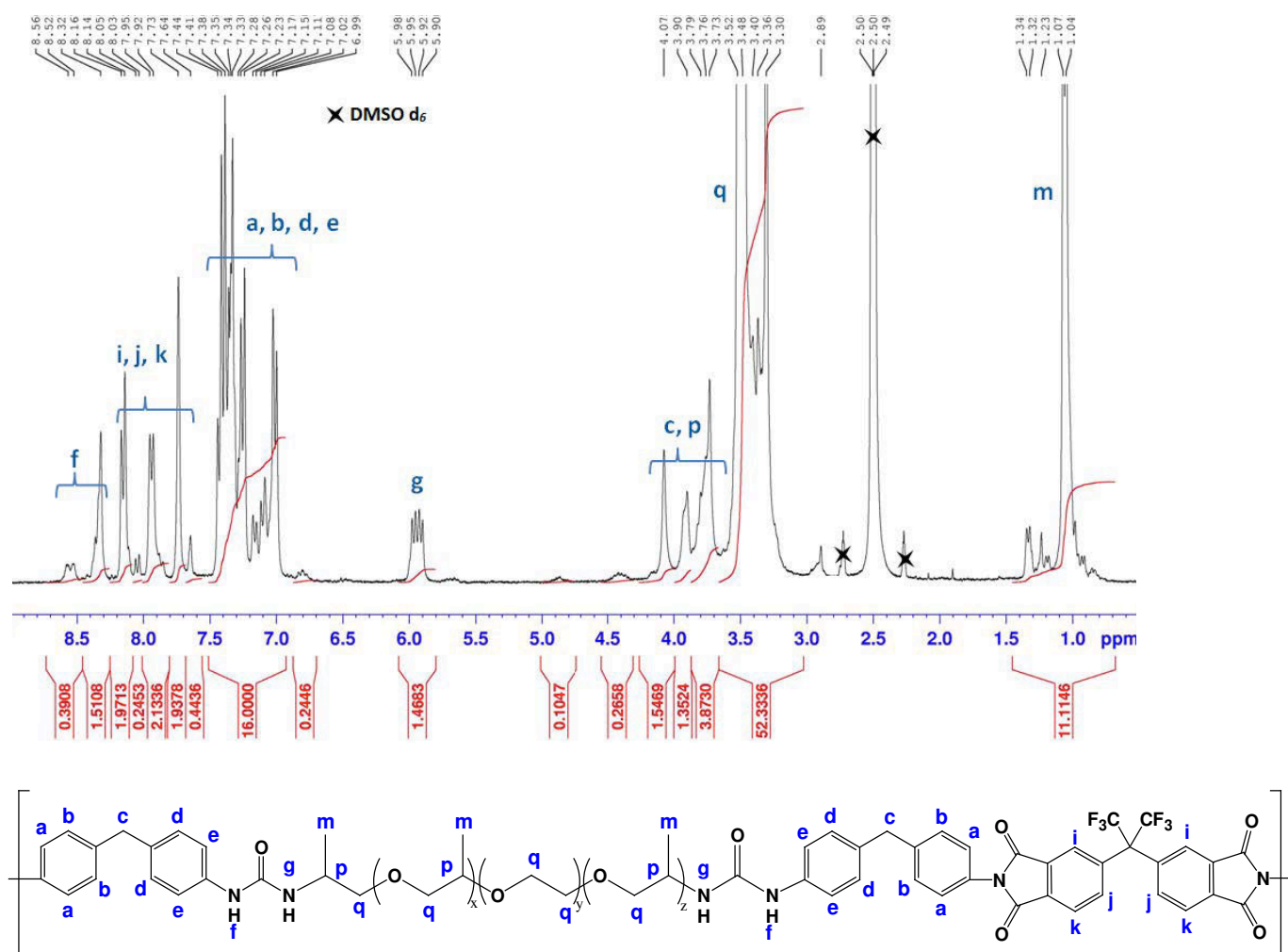


Figure 85 – Spectre RMN ^1H (300MHz) du PUIJFAED 600 dans le $\text{DMSO}-d_6$ et attribution des protons (dessus) et structure chimique des PUIs linéaires et indexation des protons (dessous).

La liste des déplacements chimiques des protons des différents PUIs linéaires est disponible dans le chapitre 4, partie 2.2.1.

3.2.3. Chromatographie SEC-MALLS

Les masses molaires moyennes en nombre et en masse (\overline{Mn} et \overline{Mw}) et la dispersité \mathcal{D} des PUIs linéaires ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique avec double détection (réfractomètre différentiel et diffusion de la lumière multi-angles) SEC-MALLS avec pour éluant une solution de LiCl (2% m/v) dans la DMF. La présence du sel de lithium permet d'écranter au maximum les interactions inter-chaînes et donc de limiter considérablement l'agrégation. On utilise l'incrément d'indice de réfraction dn/dc (mesuré expérimentalement avec le PUIJFAED 600) égal à 0,12 mL/g. L'expérience acquise au laboratoire sur les PUIs démontre que la variation du dn/dc en fonction de la longueur du bloc souple est généralement négligeable³⁹. Le Tableau 32 expose les résultats des masses molaires moyennes et dispersités des PUIs linéaires données par SEC-MALLS. Ainsi, on observe qu'on parvient à atteindre des masses molaires relativement élevées pour des polycondensations multi-étapes ainsi que des dispersités comprises entre 1,9 et 2,8.

Les masses molaires moyennes les plus faibles, bien qu'encore élevées, sont obtenues pour la Jeffamine de plus grande masse molaire (JFAED 2000), probablement en raison de sa plus faible réactivité due à une plus faible concentration massique en fonctions amines.

Echantillon	\overline{Mn} (g/mol)	\overline{Mw} (g/mol)	\overline{D}
PUIJFAED 600	125 800	243 000	1,9
PUIJFAED 900	267 600	705 600	2,6
PUIJFAED 2000	51 650	149 500	2,8

Tableau 32 – Masses molaires moyennes et dispersités des PUIs linéaires obtenues par SEC-MALLS pour des solutions de polymère dans la DMF + 2% m/v LiCl.

L'expérience dans notre laboratoire a montré qu'une \overline{Mw} de 100 000 g/mol était suffisante pour apporter une tenue mécanique à des films de PUIs. Ici, les valeurs de \overline{Mw} sont toutes bien supérieures à 100 000 g/mol et, si on anticipe un peu la suite de l'étude, devraient démontrer de bonnes capacités filmogène et tenue mécanique.

3.2.4. Caractérisations morphologiques : DSC et SAXS

La relation importante entre structure et propriétés des matériaux requiert de bien en connaître leur morphologie. En effet, la littérature rapporte plusieurs phénomènes qui ont un fort impact sur les propriétés de séparation gazeuse. Notamment, la réduction du taux de cristallinité et le contrôle de la séparation de phases entre blocs souples et rigides sont deux enjeux de taille pour le développement de membranes pour la séparation gazeuse⁴⁰⁻⁴³. Les phases cristallines sont considérées comme étant imperméables aux gaz et la séparation de phase impacte fortement les performances de séparation des gaz. Il est rapporté qu'une séparation de phase nette conduit à des perméabilités et sélectivités élevées ; alors que pour les séparations de phases mal définies, où l'on a des interphases interpénétrées, la perte de mobilité locale des chaînes conduit très souvent à une diminution de la perméabilité^{40,44,45}.

Ici, on étudie la morphologie des PUIs linéaires en utilisant deux techniques de caractérisation qui en donne une estimation indirecte: la DSC et le SAXS.

DSC (Calorimétrie différentielle à balayage)

Grâce à la DSC, nous observons les transitions de phase des blocs souples (voir Figure 86 et Tableau 33). Néanmoins, comme il a été reporté dans la littérature, nous ne pouvons observer les transitions liées aux blocs rigides car ces transitions interviennent à des températures supérieures à la température de dégradation des blocs souples⁴⁵⁻⁴⁷. Nous pouvons observer que, malgré leur structure alternant PEO et PPO, les oligomères Jeffamines présentent une structure cristalline. Plus leur masse molaire est élevée (de 600 à 2000 g/mol), plus leur température de fusion est élevée (variant de -11,4 à 36,7 °C) ; démontrant la présence de cristallites qui possèdent une structure plus compacte et mieux définie. Le point important à relever pour l'application visée est, qu'après

incorporation dans les copolymères PUIs, cette structure cristalline disparaît, ce qui est un avantage important pour des membranes de séparation, dans lesquelles les phases cristallines jouent le rôle de zones imperméables.

Comme nous l'avons prédit, le bloc souple le plus long (JFAED2000) conduit à une phase souple très mobile, caractérisée par une T_g très basse ($-31,1\text{ }^\circ\text{C}$). A l'inverse, le PUI JFAED600, qui possède le taux de phase souple le plus bas, a la T_g la plus haute ($40,1\text{ }^\circ\text{C}$). Il est reporté dans la littérature qu'un faible taux de phase souple conduit à une faible séparation de phase, créant une interphase souple-rigide interpénétrée conduisant à une faible mobilité et donc une T_g élevée^{40,44,45}. Ainsi, sur les trois PUIs linéaires obtenus, deux (avec les blocs souples JFAED 900 ET 2000) ont des T_g s inférieures à $20\text{ }^\circ\text{C}$ et correspondent donc à des élastomères thermoplastiques. Le troisième PUI, avec le bloc souple le plus court (JFAED 600), est un matériau amorphe, dont les propriétés physiques sont donc différentes des deux autres.

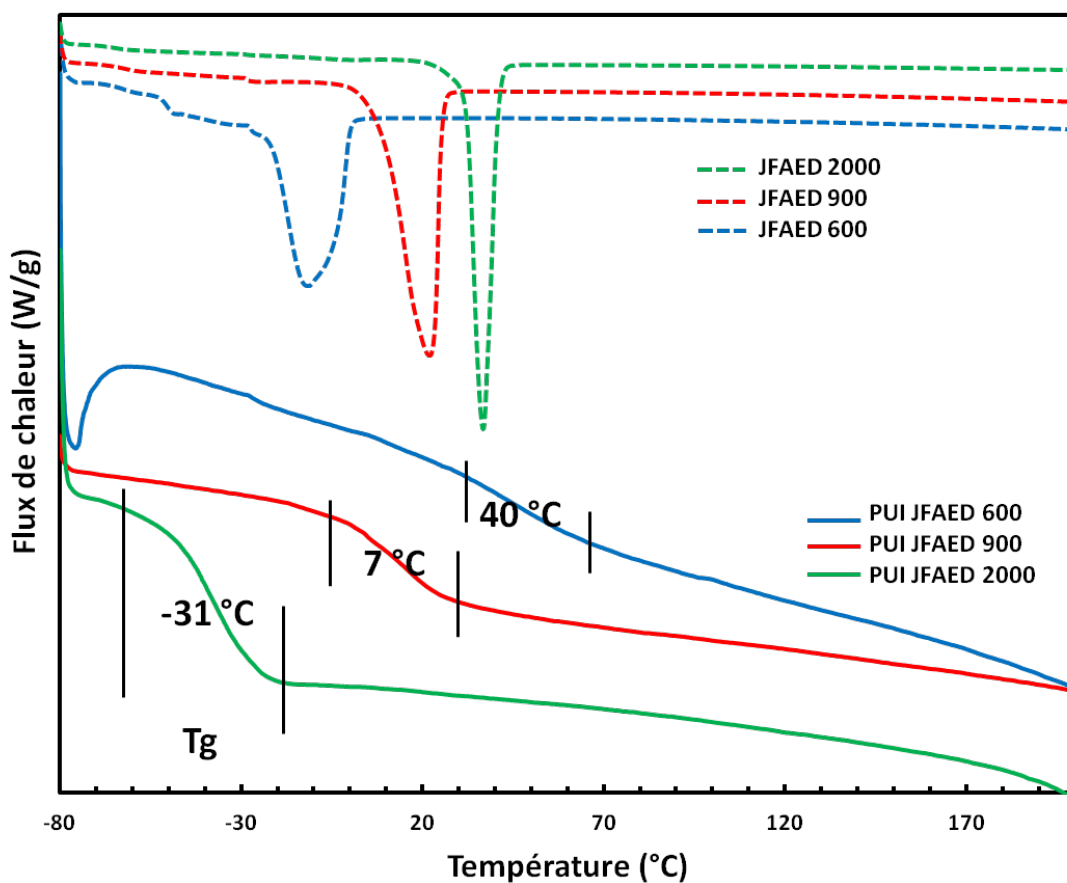


Figure 86 - Thermogrammes des PUIs linéaires obtenus par DSC (2^{ème} cycle de chauffe (10 °C/min))

Echantillons	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)
JFAED 600	-49,3	-11,4	60,7
JFAED 900	<i>nd</i>	21,8	112,8
JFAED 2000	<i>nd</i>	36,7	114,8
PUI JFAED 600	40,1		
PUI JFAED 900	7,6		
PUI JFAED 2000	-31,1		

Tableau 33 – Résultats des thermogrammes obtenus par DSC pour les différents oligomères

Jeffamines et les PUIs linéaires ; avec *nd* : non détecté.

SAXS (Diffraction des rayons X aux petits angles)

Les analyses des copolymères par diffraction des rayons X ont été réalisées par le Professeur Laurent David de l'Université Lyon 1 à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) de Grenoble. Les expériences de SAXS ont été effectuées avec des échantillons relativement épais (200 μm environ) afin d'obtenir un signal suffisant sous le faisceau incident de la ligne BM2-D2AM à une énergie de 16 keV, à la température ambiante, sans traitement thermique supplémentaire.

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive qui permet de déterminer les propriétés structurales d'un matériau. Un faisceau monochromatique de rayons X est envoyé sur l'échantillon à analyser. Des photons du faisceau incident interagissent alors avec des électrons du matériau et créent un faisceau diffusé qui est recueilli par un détecteur de rayons X à deux dimensions placé derrière l'échantillon perpendiculairement au rayon incident. Les inhomogénéités de l'échantillon créent des densités électroniques différentes dans le matériau et donnent des caractéristiques particulières au faisceau diffusé. L'étude aux petits ou grands angles permet d'obtenir des informations différentes sur la structure. Aux grands angles (angles supérieurs à 10° , WAXS), on peut accéder à la structure cristalline, au taux de cristallinité et à l'orientation des chaînes du polymère étudié. Aux petits angles (angles inférieurs à 10° , SAXS), on obtient des informations sur la structure nanométrique du matériau : forme, taille et distribution des inhomogénéités. Dans notre étude, nous nous intéressons aux analyses aux petits angles afin de préciser la nanostructuration (blocs rigides-blocs souples) des copolymères préparés.

Pour le **PUI JFAED 600**, la Figure 87 montre deux régimes différents. Le premier régime diffusionnel obéissant à une loi d'échelle $q^3-q^{3,2}$ aux faibles q (au dessus de $2.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$) correspondant à une loi de Porod étendue à des interfaces rugueuses et un deuxième proche d'une loi en $1/q$ (attendue pour les structures macromoléculaires rigides en bâtons) dans la plage de vecteur d'onde q inférieure à $2.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. La loi de Guignier (voir Équation XXIX), permettant de calculer la taille des nanodomains dans les matériaux ségrégués, n'est pas applicable au PUI JFAED 600, démontrant qu'il ne présente pas de séparation de phase. On peut relier le manque d'organisation de ce matériau à la faible taille de ses blocs souples à base de PEO, favorisant l'interpénétration des deux blocs, en bon accord avec les résultats obtenus par DSC.

Le **PUI JFAED 900** montre un début de structuration avec une loi de Guignier applicable qui conduit à un rayon de giration R_g proche de 12,7 nm. La morphologie de ce matériau reste tout de même grossière.

Pour le **PUI JFAED 2000**, la morphologie est encore plus structurée que celle du PUI JFAED 900 avec apparition d'un épaulement aux grands q ($3 \cdot 10^{-2}$ à 10^{-1} \AA^{-1}) correspondant à une structuration à l'échelle nano avec une taille moyenne d'environ 2 nm d'après la loi de Guignier. Il existe visiblement une distribution de tailles car la régression correspondante ne passe sur la courbe que dans une zone limitée de l'épaulement. Si on avait voulu approfondir l'étude ; l'utilisation d'une série de régressions permettant de prendre en compte une distribution de tailles aurait pu être envisagée. Par ailleurs, la remontée du signal aux très faibles q , montre également une structuration à plus grande échelle mais le domaine de q accessible en SAXS ne permet pas d'explorer complètement cette structuration ; la loi de Guignier ne peut donc pas y être appliquée. Des mesures TEM sont envisagées, dans le cadre d'une collaboration en cours, pour la caractérisation directe de la morphologie de ce matériau ségrégué.

$$I(q) = N \cdot V_p^2 \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot \exp\left(-\frac{R_g^2}{3} q^2\right) \text{ avec } q \cdot R_g < 1$$

Équation XXIX – Equation de la loi de Guignier permettant de calculer la taille des nanodomains dans des matériaux structurés.

Avec N le nombre de nanodomains dans le volume considéré, V_p le volume du nanodomaine, $\Delta\rho$ la différence de densité électronique entre les nanodomains et la matrice environnante et R_g le rayon de giration moyen des nanodomains.

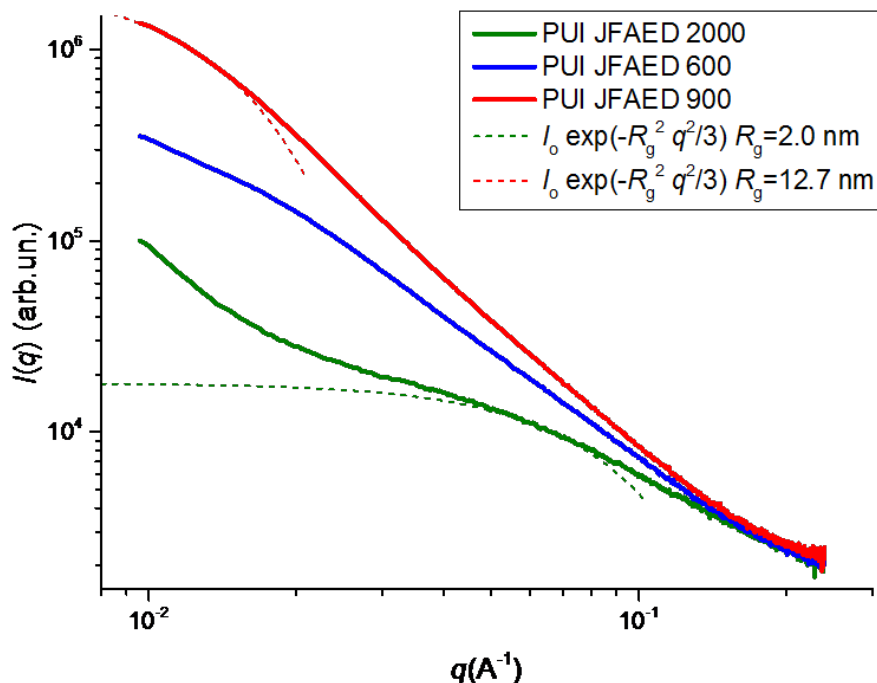


Figure 87 – Spectres SAXS des PUIs linéaires

En conclusion, une nanostructuration franche des PUIs linéaires n'est observée que pour le PUI avec le bloc souple le plus long (JFAED 2000), qui est le seul permettant une séparation de phase bien définies, en bon accord avec la faible T_g (-31,1 °C) déterminée par DSC. Le début de structuration observé avec le bloc souple JFAED 900 correspond à une morphologie grossière associée à une faible séparation de phase, comme l'a montré la T_g beaucoup plus élevée pour ce matériau (7,6 °C). Le bloc souple JFAED 600 ne permet pas une bonne séparation de phase. L'interpénétration des blocs rigides et souples au sein de ce matériau conduit donc à une T_g élevée (40,1 °C). Comme nous l'avons relevé dans le chapitre 1, pour les copolymères multi-blocs en séparation gazeuse, une séparation de phase bien marquée conduit à une perméabilité élevée.

4. Synthèse et caractérisation des PUIs multi-blocs greffés

Dans cette partie, nous développerons la synthèse et la caractérisation des PUIs multi-blocs greffés à taux de phase souple modulable entre 57 et 85%*m*, ce qui permet d'augmenter ce taux de 15 points par rapport aux PUIs linéaires décrits précédemment. Après avoir exposé dans la Partie 4.1 la stratégie de synthèse des PUIs greffés, nous décrirons pas à pas sa réalisation.

4.1.Stratégie de synthèse

La Figure 88 présente la stratégie de synthèse des PUIs multi-blocs greffés. Afin d'obtenir une plateforme PUI (PUI-g) sur laquelle on pourrait greffer des greffons souples pour moduler le taux de phase souple, il a fallu introduire un motif pour le couplage. Comme nous l'avons déjà décrit dans le chapitre 2, la chimie « click » CuAAC, qui est simple à mettre en œuvre et offre des rendements quasi-quantitatifs, a aussi été utilisée dans cette partie. Ainsi, nous avons utilisé un motif « clickable » pour préparer le précurseur PUI-g dont la synthèse sera décrite ci-dessous (Partie 4.2). Pour le bloc souple du PUI-g, nous avons choisi la JFAED 2000 qui a conduit à la meilleure perméabilité pour la série des PUIs multi-blocs linéaires, comme nous le verrons dans la dernière partie de ce chapitre. Pour les greffons souples, nous avons choisi d'utiliser le PEDEGA dont la synthèse a été maîtrisée lors de la préparation des bioconjugués décrits dans le chapitre 2. Pour permettre une plus grande amplitude du taux de phase souple que celle autorisée par les PUIs multi-blocs linéaires, nous avons synthétisé et greffé des oligomères PEDEGA « clickables » avec trois masses molaires différentes (2000, 3600 et 5000 g/mol).

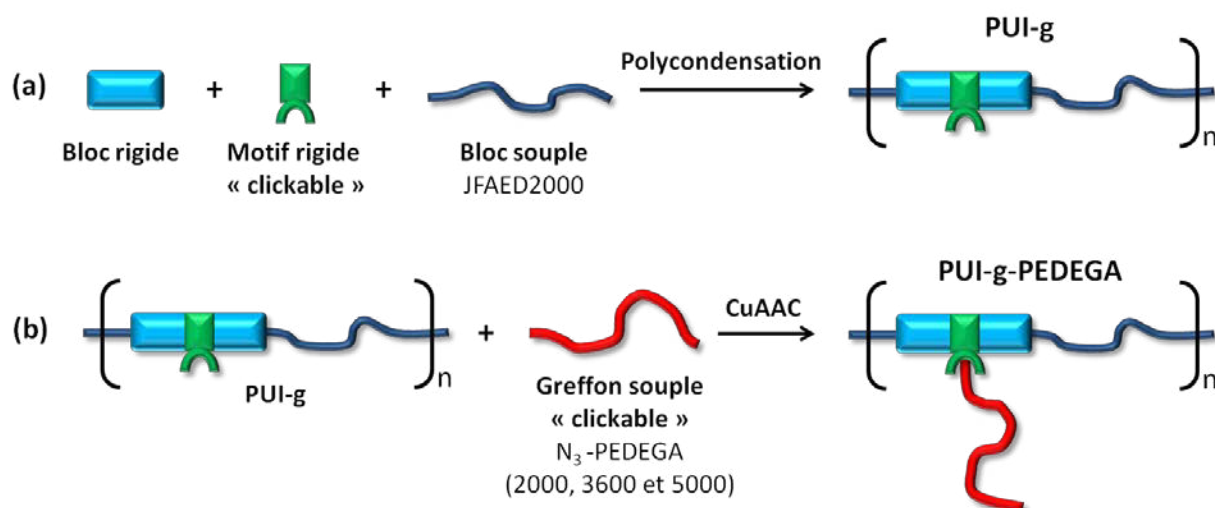


Figure 88 – Principe de la stratégie de synthèse des PUIs multi-blocs greffés en deux étapes : (a) synthèse de la plateforme PUI-g « clickable » par polycondensation et (b) greffage des oligomères souples N₃-PEDEGA 2000, 3600 et 5000.

Dans la suite de cette partie, nous décrivons la synthèse et la caractérisation du motif « clickable », des oligomères N₃-PEDEGA « clickable », de la plateforme PUI-g « clickable » et enfin des PUI greffés.

4.2.Synthèse et caractérisation du motif « clickable »

Pour rappel, les oligomères N₃-PEDEGA ont été synthétisés avec une fonction initiale azido. Ainsi, le motif « clickable » incorporé dans le PUI-g doit être fonctionnalisé avec des fonctions alcynes complémentaires afin de pouvoir les coupler par CuAAC.

La synthèse du motif « clickable » que nous avons choisi est décrit dans la littérature par Xu et al.⁴⁸ et exposé dans la Figure 89. La synthèse s'est faite donc ici en deux étapes : d'abord la substitution du bromure de propargyle par le malonate du diéthyle et enfin la réduction des fonctions esters par LiAlH₄. Le produit (cristaux blancs) est purifié par recristallisation dans le toluène et est obtenu avec un rendement de 68%, cohérent avec celui décrit dans la littérature (70%).

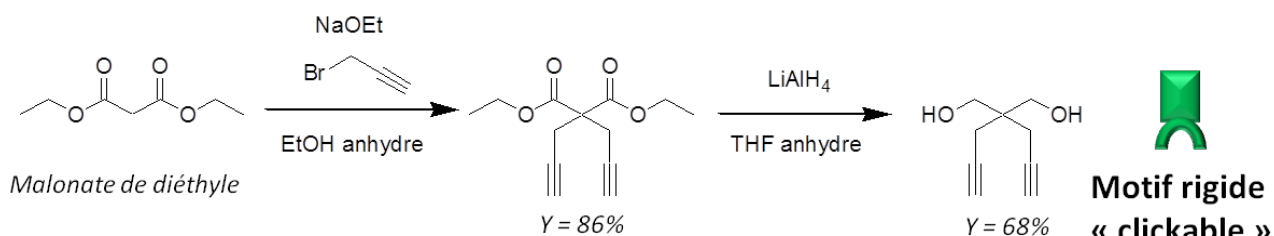


Figure 89 – Synthèse du motif rigide « diol clickable »

Remarquons dès maintenant que ce motif « clickable » est doté de deux fonctions alcynes. La structure du motif rigide « diol clickable » a été vérifiée par RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 3,7 ppm (4H, CH_2) ; 3 ppm (2H, OH) ; 2,3 ppm (4H, CH_2) ; 2 ppm (2H, CH). Ces signaux RMN sont en accords avec les résultats obtenus par Xu et al.⁴⁸.

4.3.Synthèse des greffons souples PEDEGA « clickables »

De façon logique, nous avons choisi d'utiliser la même nature de greffons souples que dans le chapitre 2 (PEDEGA, voir Figure 90). En effet, nous avons déjà maîtrisé leur synthèse pour la préparation des bioconjugués dans le chapitre 2 et la nature de ces greffons souples (dérivés du POE) est particulièrement bien adaptée à la séparation du CO_2 .

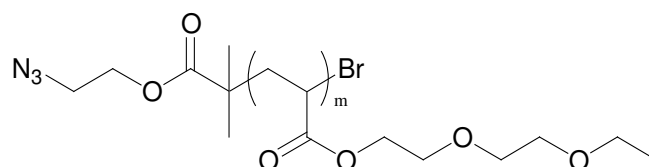


Figure 90 – Structure chimique du greffon souple « clickable » N_3 -PEDEGA.

Comme déjà évoqué, nous avons préparé trois tailles de greffons, PEDEGA 2000, 3600 et 5000. Les oligomères ont été synthétisés selon les conditions de SET-LRP décrites dans le Chapitre 2 avec les espèces $\text{AEBriB/EDEGA/Cu(0)}$, $\text{Cu(II)Br}_2/\text{Me}_6\text{TREN}$ (amorceur fonctionnalisé par un groupe azoture/monomère/catalyseur, modérateur/ligand). Le Tableau 34 montre la stœchiométrie adoptée pour la synthèse des différents greffons ainsi que la masse molaire moyenne en nombre visée théorique à 100% de conversion. On compare ces masses molaires théoriques aux expérimentales obtenues par SEC (THF) (conversion expérimentale proche de 100% déterminée par RMN ^1H). Il y a une très bonne corrélation entre ces deux masses molaires, signe que la polymérisation est très bien contrôlée ; même pour des très faibles masses molaires (2000 g/mol) où la polymérisation se fait au monomère près. La nature et la structure de ces oligomères ont été vérifiées par RMN ^1H (voir l'identification des protons dans le chapitre 4, partie 2.1.9).

Ratio A/M/Mo/L	\overline{Mn} théo. (g/mol)	\overline{Mn} exp. (g/mol)
1/9,5/0,05/0,2	2000	2100
1/18/0,05/0,2	3600	3400
1/25/0,05/0,2	5000	4800

Tableau 34 – Stœchiométrie de polymérisation des greffons PEDEGA avec masses molaires moyennes en nombre visées théorique et expérimentales (SEC THF), avec A/M/Mo/L :
Amorceur/Monomère/Modérateur/Ligand.

4.4.Synthèse de la plateforme PUI multi-blocs « clickable » : PUI-g

Dans cette partie, nous allons décrire la synthèse de la plateforme PUI-g (voir Figure 91). La stratégie de synthèse est apparentée à celle utilisée pour les PUIs linéaires, mais on y incorpore en plus le motif « diol clickable » qui permettra de greffer, dans un second temps, les oligomères souples PEDEGA. Ainsi, on a préparé, de manière indépendante, deux types de macrodiisocyanates : d'un côté, celui issu de la JFAED 2000 et du MDI et de l'autre, celui issu du « diol clickable » et du MDI. Cette méthode permet de s'affranchir des problèmes liés à la différence de nucléophilie entre les fonctions amines primaires de la Jeffamine et les fonctions alcools du monomère « diol clickable » ; ce dernier étant nettement moins réactif vis-à-vis des fonctions isocyanates.

Remarque : Il est possible d'utiliser un catalyseur type DBTDN (dilaurate de dibutylétain) pour augmenter la nucléophilie des alcools ; néanmoins, sa nature toxique nous a poussé à nous en affranchir et à réaliser la première étape de synthèse en deux réacteurs distincts.

Les macrodiisocyanates ont ensuite été rassemblés puis on a ajouté l'extenseur de chaîne dianhydride 6FDA, conduisant à la formation des groupes imides (catalysé par NEt_3 et accompagné d'un dégagement de CO_2). Contrairement à ce qui avait été fait lors de la synthèse des PUIs linéaires, on a réalisé dans ce cas une cyclisation chimique (avec la NEt_3) et non thermique pour éviter la réticulation du matériau par les fonctions alcynes à haute température. Après précipitation dans l'eau, rinçage et séchage, la plateforme « clickable » PUI-g est obtenue avec un rendement de 70%. Notons que nous avons choisi les rapports molaires pour obtenir 0,4 motifs « clickables » par motif global à l'aide d'une simulation permettant de trouver le bon compromis entre étendue de la gamme de variation du taux de phase souple et réticulation physique suffisante pour assurer une bonne tenue mécanique des membranes élaborées. Comme le motif « clickable » possède deux fonctions alcynes, nous avons donc 0,8 fonctions « clickables » par motif global. Pour mémoire, le taux de phase souple du PUI-g est de 57%.

Le PUI-g a été caractérisé par RMN ^1H (voir spectre et identification des protons sur la Figure 93). Le Tableau 35 expose les résultats de masses molaires moyennes et dispersité obtenues par SEC-MALLS dans la DMF (avec 2% m/v de LiCl). Ainsi, on obtient des valeurs de masses molaires suffisantes pour les propriétés filmogènes ($\overline{M}_w > 100\,000$ g/mol) et une dispersité dans la gamme habituelle des polycondensations qui reste malgré tout relativement élevée, vraisemblablement à cause de la synthèse en trois étapes distinctes.

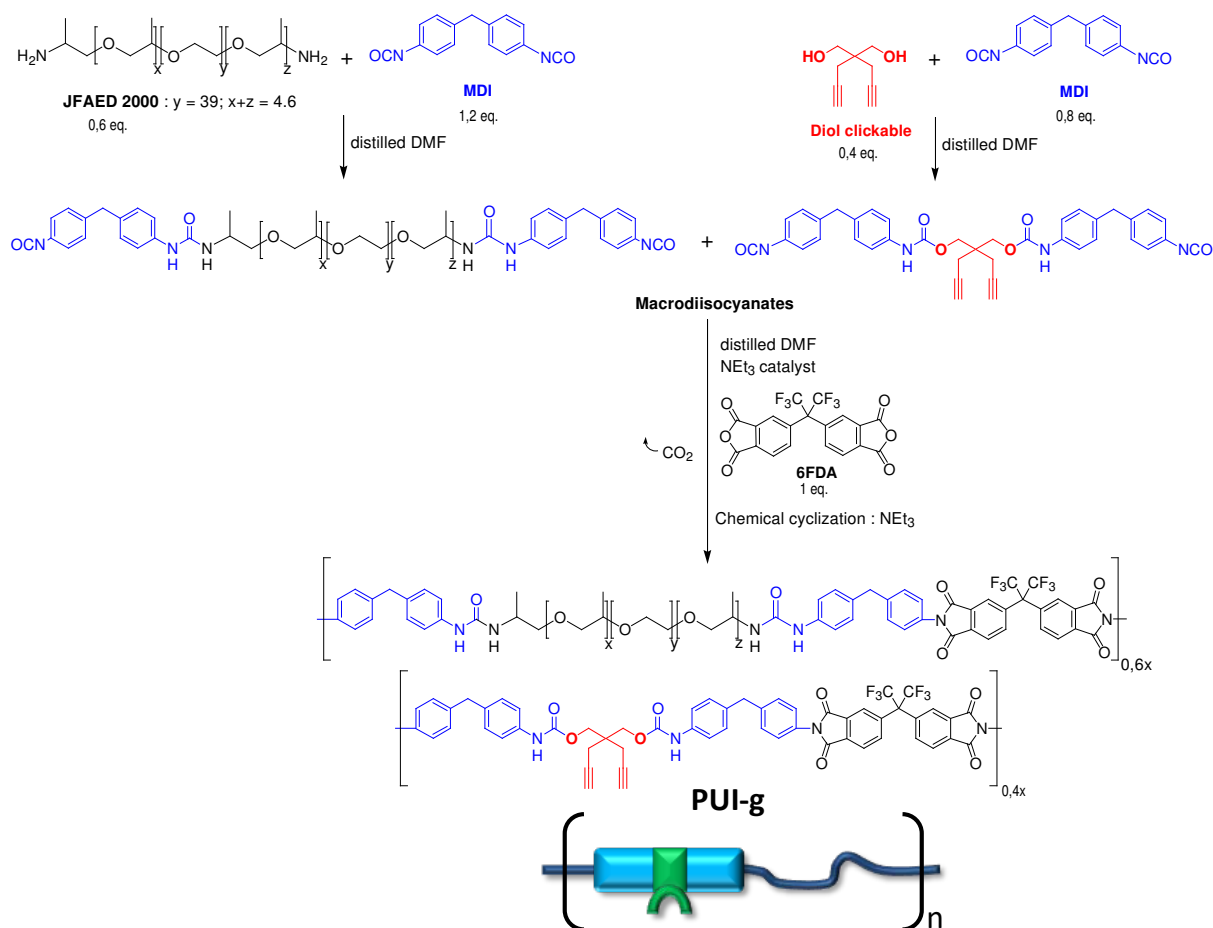


Figure 91 – Schéma réactionnel de la synthèse de la plateforme PUI « clickable » : PUI-g

Echantillon	\overline{M}_n (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	\overline{D}
PUI-g	94 380	266 400	2,8

Tableau 35 - Masses molaires moyennes et dispersité du PUI-g mesurées par SEC-MALLS pour des solutions de polymères dans la DMF + 2%*m/v* LiCl.

4.5.Synthèse des PUIs greffés : greffage par chimie « click » CuAAC

Ayant à disposition tous les partenaires nécessaires à la préparation des PUIs greffés (c'est-à-dire les greffons souples PEDEGA « clickables » et la plateforme PUI-g « clickable »), nous avons alors entrepris leur couplage covalent. Comme dans le chapitre 2, nous utilisons le couplage par CuAAC qui a largement démontré, dans la littérature et durant cette thèse, son efficacité. La Figure 92 expose le schéma réactionnel du couplage entre le PUI-g et les trois différents PEDEGA « clickables ». Les réactions se sont faites selon les conditions opératoires que l'on a déjà utilisées, c'est-à-dire

catalysées par Cu(I)Br; dans la DMF anhydre (en présence de Cu(0)), en visant quatre taux de greffage différents (25, 50, 75 et 100%) de chaque PEDEGA (2000, 3600 et 5000) sur la plateforme PUI-g. Les stœchiométries de réaction selon les taux de couplage visés sont exposées dans le Tableau 36. Dans ce tableau, on considère toujours 1 eq. de plateforme PUI-g et la stœchiométrie pour le PEDEGA est calculée en eq.≡ (équivalent alcynes), c'est-à-dire rapportée au nombre de fonctions alcynes par motif de PUI-g (0,4*2 fonctions alcynes). Le couplage a été validé par RMN ¹H et par SEC (DMF avec 2% m/v de LiCl). La Figure 93 montre un exemple des spectres RMN validant le couplage entre le PEDEGA5000 et le PUI-g. Ainsi, on observe qu'après couplage, on retrouve sur le spectre du PUI-g-PEDEGA5000 les signaux provenant des deux partenaires. Cependant, il n'est pas possible d'observer le proton du cycle triazole issu du couplage à cause des nombreux signaux aromatiques provenant du PUI-g dans la même zone de déplacement chimique (autour de 7 ppm). C'est dans ce contexte que le suivi par SEC (DMF/LiCl) nous a permis de valider qu'il y ait bien eu couplage, et non pas un simple mélange des espèces (voir exemple Figure 94). On voit sur ces chromatogrammes qu'avant le lancement de la réaction (par introduction du catalyseur), on a les signaux provenant du mélange des deux espèces (PUI-g et PEDEGA). Après 48h de réaction, on constate que le PEDEGA « libre » a été consommé et que le pic correspondant au PUI-g est légèrement déplacé vers les plus hautes masses molaires ; ce qui indique que le couplage covalent a effectivement eu lieu.

Dans le Tableau 36, le taux de greffage a été calculé avec les signaux méthyliques entre 1,24 et 0,8 ppm (voir spectre Figure 93). Ici, on a les signaux provenant de la plateforme PUI-g : 9,6H et les signaux venant des méthyles des PEDEGA:

$$\text{-PEDEGA2000 } (\overline{DP}_n(\text{SEC}) = 9,9) : 6\text{H} + 9,9 \cdot 3\text{H} = 35,7\text{H}$$

$$\text{-PEDEGA3600 } (\overline{DP}_n(\text{SEC}) = 16,8) : 6\text{H} + 16,8 \cdot 3\text{H} = 56,4\text{H}$$

$$\text{-PEDEGA5000 } (\overline{DP}_n(\text{SEC}) = 24,1) : 6\text{H} + 24,1 \cdot 3\text{H} = 78,3\text{H}$$

L'Équation XXX a été utilisée pour calculer l'efficacité de greffage expérimentale des PUIs greffés. On voit dans le Tableau 36 que l'efficacité de greffage peut dépasser les 100% (de 2% maximum) mais, les erreurs d'intégration de la RMN ¹H étant comprises entre 5 et 10%, on peut estimer que tous les PUIs sont greffés avec une efficacité de 100%.

$$\text{Efficacité de greffage (\%)} = \frac{\text{Nombre de H méthyliques du PEDEGA (expérimental)}}{\text{Nombre de H méthyliques du PEDEGA (théorique)}} * 100$$

Équation XXX – Calcul du taux de greffage expérimental des PUIs greffés.

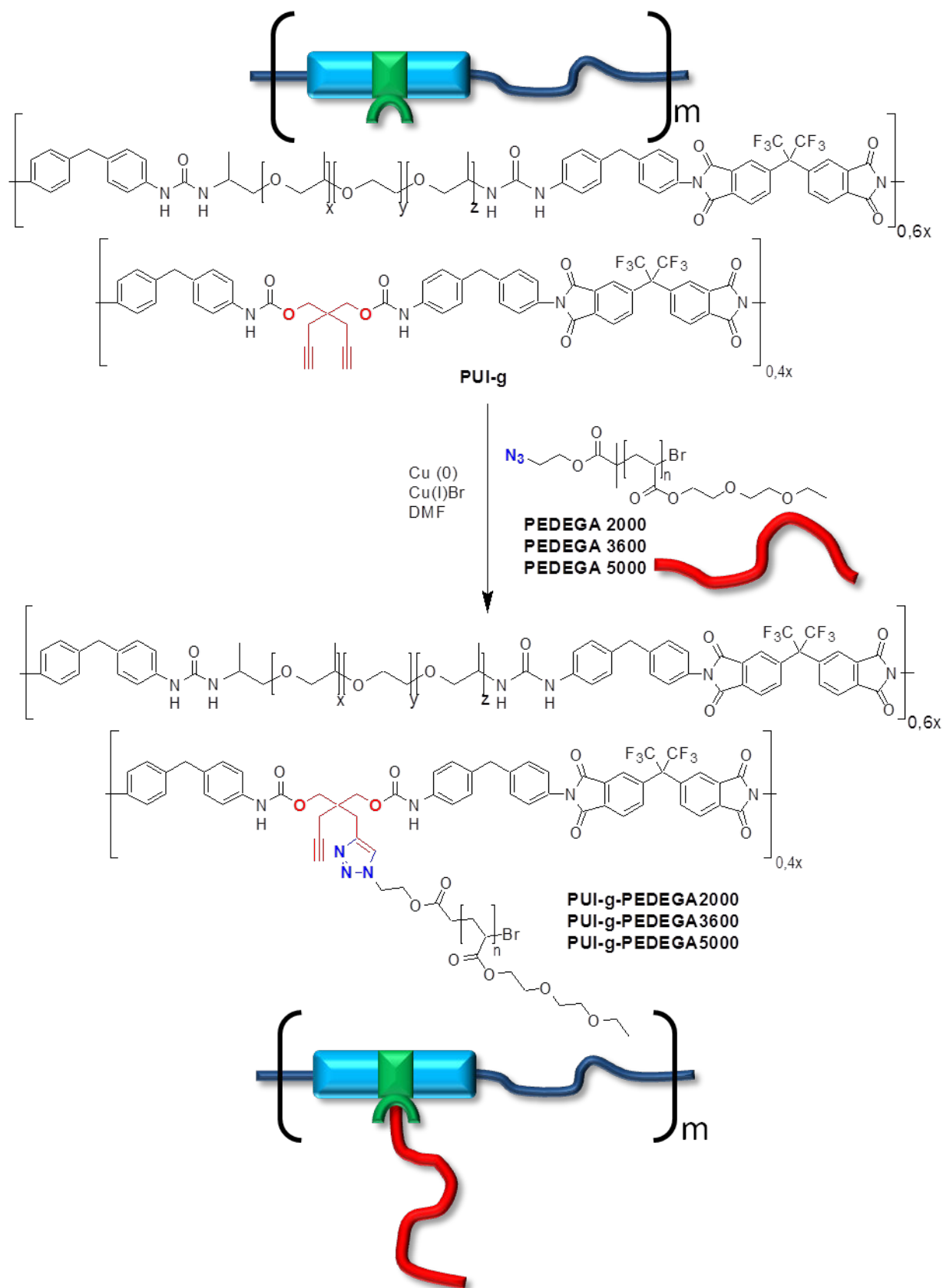


Figure 92 – Schéma réactionnel de la synthèse des PUIs multi-blocs greffés.

Echantillon	Stœchiométrie		Taux de greffage théo. (%)	Efficacité de greffage exp. (%)	Rdt (%)
	PUI-g	PEDEGA			
PUI-g-0,25PEDEGA2000	1 eq.	0,25 eq.≡	25	97	75
PUI-g-0,5PEDEGA2000	1 eq.	0,5 eq.≡	50	98	91
PUI-g-0,75PEDEGA2000	1 eq.	0,75 eq.≡	75	101	85
PUI-g-1PEDEGA2000	1 eq.	1 eq.≡	100	101	74
PUI-g-0,25PEDEGA3600	1 eq.	0,25 eq.≡	25	98	60
PUI-g-0,5PEDEGA3600	1 eq.	0,5 eq.≡	50	101	72
PUI-g-0,75PEDEGA3600	1 eq.	0,75 eq.≡	75	100	69
PUI-g-1PEDEGA3600	1 eq.	1 eq.≡	100	100	73
PUI-g-0,25PEDEGA5000	1 eq.	0,25 eq.≡	25	102	68
PUI-g-0,5PEDEGA5000	1 eq.	0,5 eq.≡	50	99	66
PUI-g-0,75PEDEGA5000	1 eq.	0,75 eq.≡	75	99	70
PUI-g-1PEDEGA5000	1 eq.	1 eq.≡	100	100	72

Tableau 36 – Stœchiométries utilisée pour la synthèse de la série des PUIs multi-blocs greffés avec des taux de greffage théoriques compris entre 25 et 100% et efficacités de greffage expérimentales déterminées par RMN ¹H et rendements.

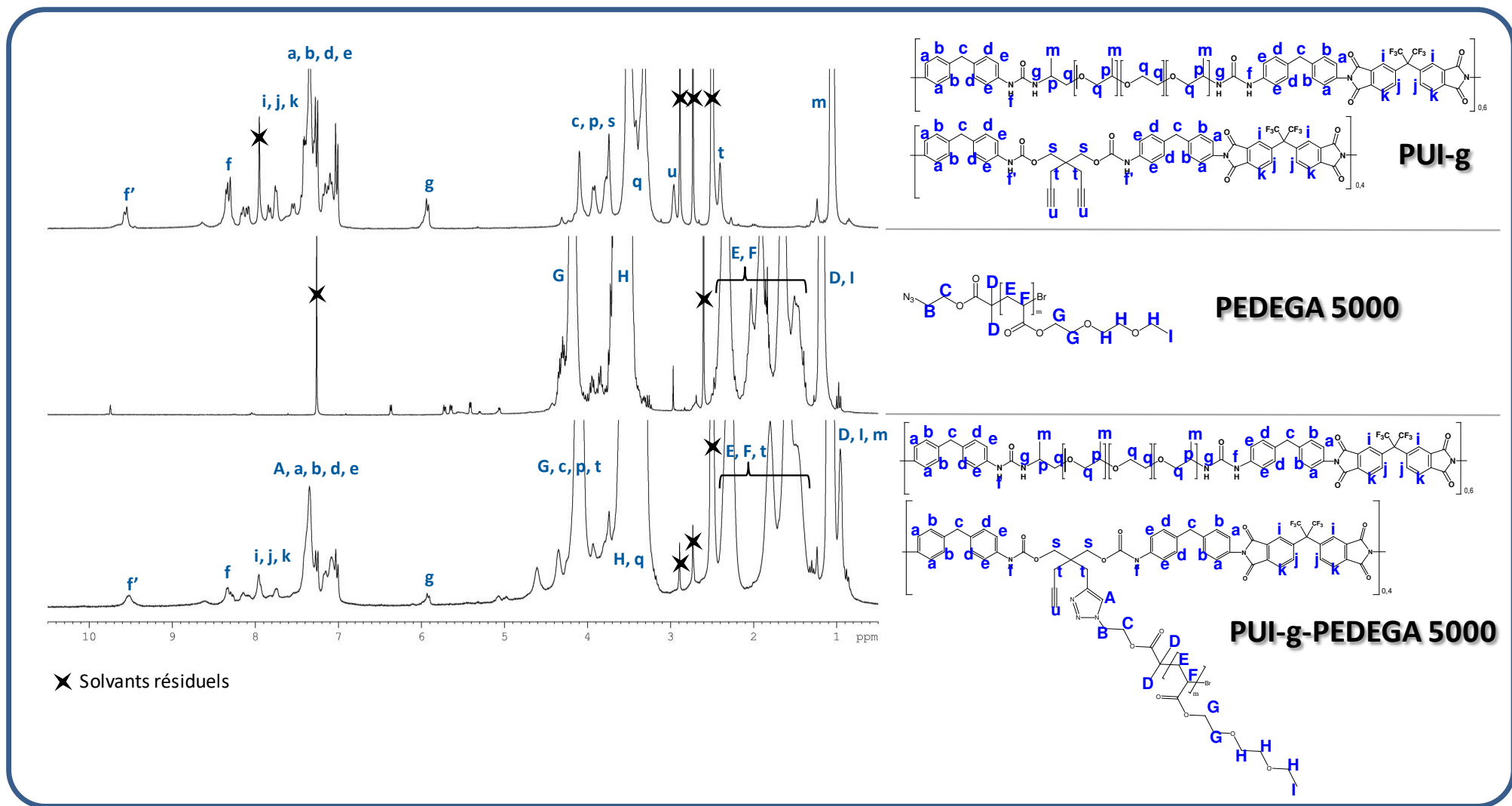


Figure 93 – Comparaison des spectres RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) du PUI-g, du PEDEGA 5000 et du PUI-g-PEDEGA5000 correspondant après couplage avec indexation et identification des protons.

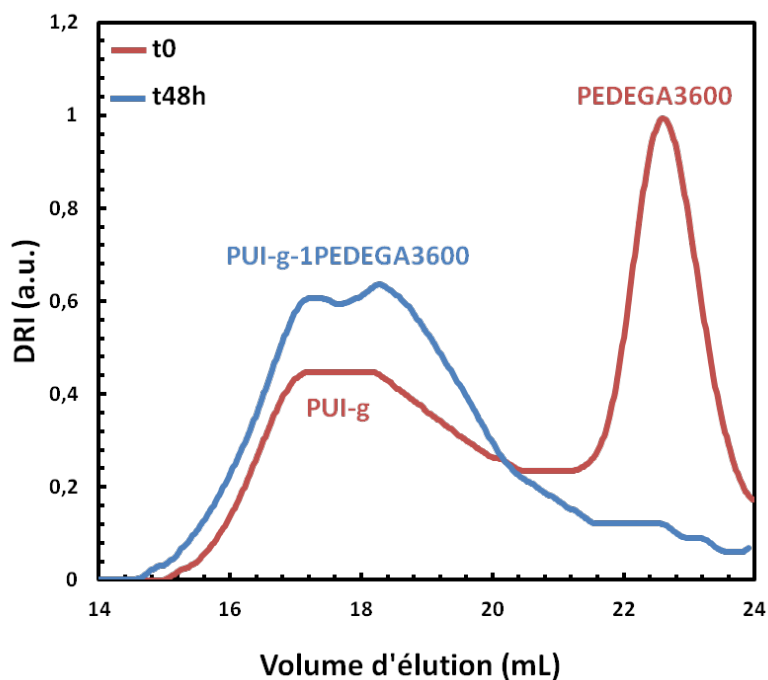


Figure 94 – Chromatogrammes (DMF/LiCl) du milieu réactionnel de la réaction de couplage avant (en rouge) et 48h après (en bleu) le lancement de la réaction.

4.6. Caractérisation morphologique des PUIs multi-blocs greffés

La morphologie des PUIs greffés, qui est un paramètre influençant fortement les propriétés de séparation du CO_2 , est étudiée dans cette partie par DSC. La Figure 95 présente les thermogrammes du PUI-g et des PUIs greffés obtenus par DSC. Sur ces thermogrammes, on observe une T_g unique à basse température, bien inférieure à la température ambiante. Les copolymères greffés présentent donc une phase souple mixte élastomère JFAED 2000 + PEDEGA. De plus, on voit que plus le greffon PEDEGA ($T_{g(\text{PEDEGA})} = -50\text{ °C}$, voir résultats Tableau 37) est long, plus la T_g des copolymères multi-blocs greffés diminue. Ainsi, on obtient une gamme de phases souples très mobiles avec des T_g variant de -25 à -47 °C . Ce phénomène n'est d'ailleurs pas visible avec le greffon PEDEGA le plus court (PEDEGA 2000) qui n'induit pas de changement de T_g par rapport au PUI-g. Ce n'est qu'à partir du PEDEGA 3600 que la chute de T_g est significative (-15 °C par rapport à $T_{g(\text{PUI-g})}$); l'augmentation de la masse molaire du greffons à 5000 g/mol n'induit ensuite qu'une diminution de 7 °C . Notons ici que les T_g de la JFAED 2000 et des PEDEGA sont très voisines, ce qui ne permet pas de valider une loi de mélange pour la phase souple mixte.

Par ailleurs, on voit que plus le greffon PEDEGA est long et greffé en grande quantité, plus l'amplitude de saut de capacité calorifique (ΔC_p) à la transition vitreuse est importante. La Figure 96 montre même que le ΔC_p évolue linéairement en fonction du taux de phase souple.

En conclusion, la stratégie de greffage du PUI-g avec des greffons souples PEDEGA a permis d'obtenir des matériaux avec une très large gamme de taux de phase souple basée sur le PEO, bien supérieure

à celle obtenue avec les PUIs linéaires étudiés précédemment. De plus, la structure greffée des nouveaux matériaux a conduit à une phase souple non cristalline, même pour des taux très élevés de PEO. Ainsi, la morphologie originale de ces matériaux permet de s'affranchir des problèmes de cristallisation généralement observés pour des matériaux plus simples à haute teneur en PEO. Elle se révèle particulièrement adaptée à la séparation du CO₂ en conjuguant une forte proportion de phase très mobile à base de PEO à une absence de cristallinité devant conduire à une perméabilité au CO₂ très élevée.

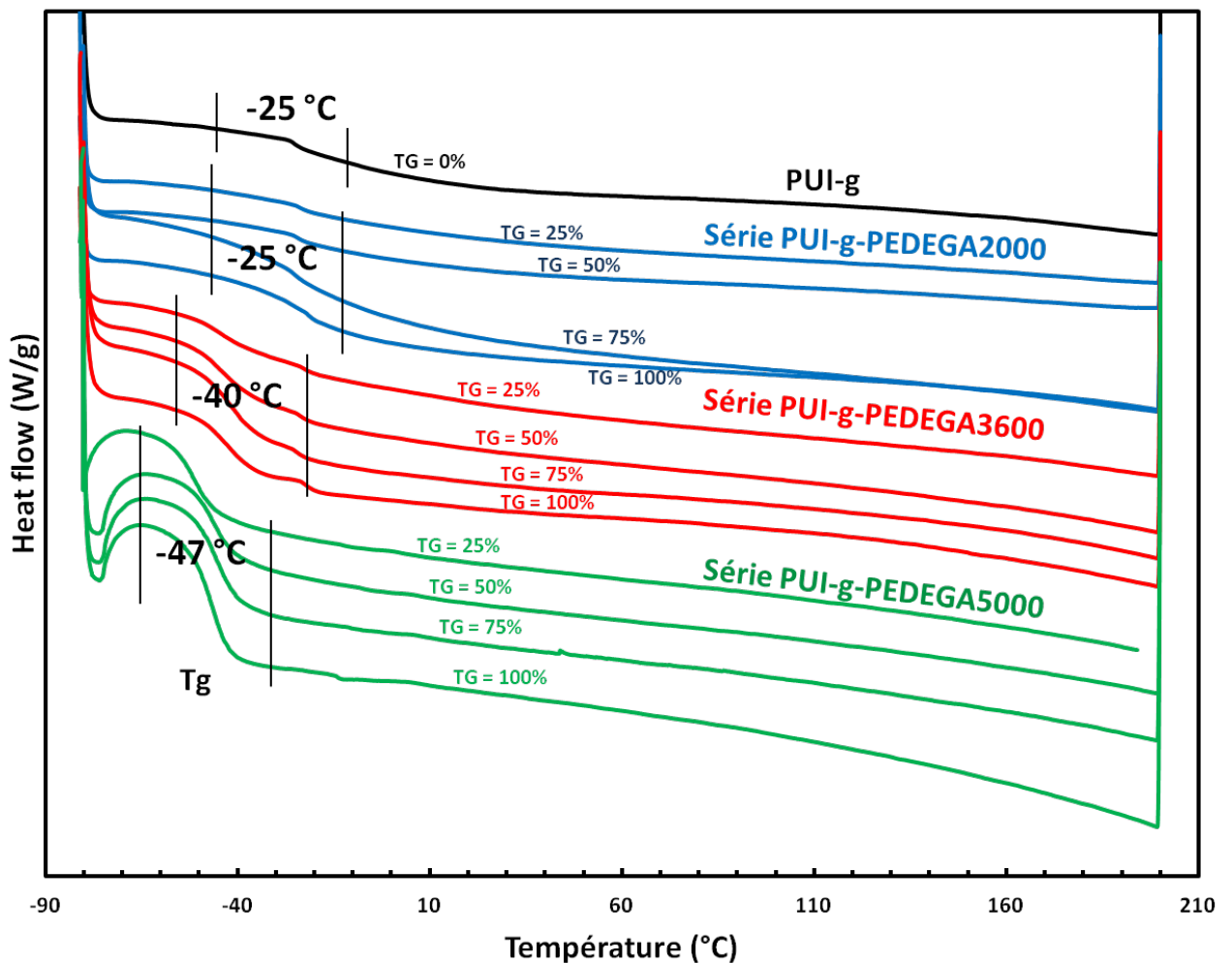


Figure 95 – Thermogrammes du PUI-g et de la série des PUIs multi-blocs greffés obtenus par DSC (2^{ème} cycle de chauffe (10 °C/min) ; avec TG : taux de greffage).

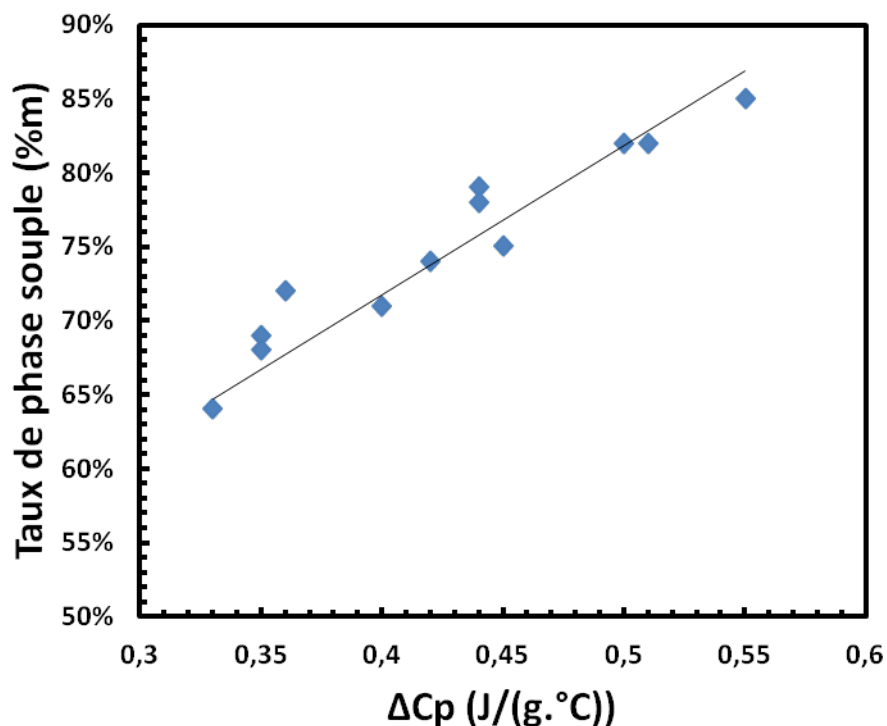


Figure 96 – Evolution des ΔC_p des transitions vitreuses pour la série des PUIs multi-blocs greffés en fonction du taux de phase souple du matériau.

Echantillon	Tg (°C)	ΔC_p (J/(g.°C))	Taux de phase souple (%wt)
PUI-g	-25	0,33	57%
PUI-g-0,25PEDEGA2000	-23	0,33	64%
PUI-g-0,5PEDEGA2000	-24	0,35	69%
PUI-g-0,75PEDEGA2000	-25	0,36	72%
PUI-g-1PEDEGA2000	-25	0,45	75%
PUI-g-0,25PEDEGA3600	-45	0,35	68%
PUI-g-0,5PEDEGA3600	-45	0,42	74%
PUI-g-0,75PEDEGA3600	-41	0,44	79%
PUI-g-1PEDEGA3600	-42	0,5	82%
PUI-g-0,25PEDEGA5000	-46	0,4	71%
PUI-g-0,5PEDEGA5000	-47	0,44	78%
PUI-g-0,75PEDEGA5000	-46	0,51	82%
PUI-g-1PEDEGA5000	-46	0,55	85%
PEDEGA 2000	-50	0,66	-
PEDEGA 3600	-49	0,74	-
PEDEGA 5000	-51	0,75	-

Tableau 37 - Résultats des thermogrammes obtenus par DSC pour les PUIs multi-blocs greffés et les oligomères PEDEGA 2000, 3600 et 5000.

5. Propriétés de séparation du CO₂ des membranes PUIs multi-blocs linéaires et greffés

Dans cette partie, nous avons adopté la même méthodologie d'étude de la perméation du CO₂ que dans le chapitre 2. Nous commençons ainsi par évaluer la capacité de sorption des PUIs multi-blocs linéaires et greffés sur la base d'isothermes de sorption correspondants déterminés à l'aide d'une microbalance. Les performances de séparation du CO₂ sont ensuite évaluées à partir des résultats obtenus par les expériences « time-lag ». Enfin, nous discuterons des évolutions de performances de séparation du CO₂ en nous référant au modèle de sorption-diffusion et à des relations de structure-morphologie-propriétés faisant le lien entre les propriétés et structure de ces matériaux aux différentes échelles.

5.1. Préparation des membranes PUIs linéaires et greffés

Comme dans le chapitre 2, la technique utilisée pour préparer les membranes est la technique de *solvent-casting*. Cette technique largement décrite dans la littérature consiste à préparer une solution de polymère qui est ensuite coulée dans un moule en verre ou PTFE ; puis le solvant est évaporé lentement pour obtenir une membrane. L'expérience au sein de notre équipe nous oriente sur l'utilisation de la DMF pour réaliser la solubilisation des matériaux qui, à cause de la nature des blocs rigides, est difficile³⁴. Les membranes PUIs obtenues sont transparentes et légèrement jaunes, comme attendu pour ce type de polymère qui contient des groupes imides (voir Figure 97). Le détail de la préparation des membranes PUIs multi-blocs linéaires et greffés est donné dans le chapitre 4, partie 2.2.5.



Figure 97 – Exemple de cliché de membrane PUI obtenue après préparation par « solvent-casting »
(cas du PUI-g).

5.2. Mesure des coefficients de sorption au CO₂ des membranes PUIs multi-blocs linéaires et greffés

Selon le modèle de sorption-diffusion décrivant la perméabilité à travers des membranes denses, l'étude de la capacité de sorption au CO₂ des différents PUIs permettra de prédire l'évolution du coefficient de sorption au CO₂ (S_{CO_2}) des membranes à différents taux de phase souple et architecture (linéaire ou greffée) lors de la séparation du CO₂. Une microbalance Rubotherm (2720, 3A / 165 / 155497) a été utilisée pour mesurer la capacité d'absorption du CO₂ des différents matériaux sous pression contrôlée de CO₂ (p_{CO_2}) à 35 °C. Quand l'équilibre est atteint (entre 2000 et 10 000 s), on calcule le gain de masse. Les isothermes de sorption du CO₂ ont été déterminés pour les PUIs linéaires (Figure 99 (a)) et les PUIs greffés pour chaque taille de greffons au taux de greffage maximum (100%) (Figure 99 (b)). Pour les copolymères greffés, le choix de limiter la détermination des isothermes de sorption pour le taux de greffage maximal a été motivé par 1) les meilleures performances de perméabilité de ces matériaux pour chacune des trois séries étudiées et 2) une économie de temps et de disponibilité de la microbalance très utilisée par ailleurs. En observant les isothermes de sorption obtenus (Figure 99 (a) et (b)), on se rend compte qu'il existe un léger écart à la linéarité pour certains isothermes (par exemple pour le PUI JFAED 2000 ou encore le PUI-g). Ce type d'écart à la linéarité est significatif d'un double mode de sorption appelé « mode de sorption duale ». Comme nous l'avons évoqué dans le Chapitre 1 – Bibliographie, il existe plusieurs mécanismes de sorption des gaz au sein des matériaux polymères. Classiquement, la sorption dans les polymères caoutchoutiques ou pour les couples polymère-gaz présentant de faibles interactions, est décrite par un isotherme de sorption linéaire (correspondant à une dissolution de Henry). Dans les polymères vitreux ou pour les couples polymère-gaz présentant de fortes interactions, on observe la combinaison d'une dissolution de Henry et d'une adsorption de Langmuir selon un mode de sorption duale (voir Figure 98)⁴⁹. Le premier mécanisme de la sorption duale consiste en la saturation des sites de sorption de Langmuir, où le coefficient de sorption (la pente sur l'isotherme) sera maximal. En augmentant la pression en gaz, ce coefficient va diminuer progressivement jusqu'à atteindre, au moment où tous les sites de Langmuir sont saturés, une évolution linéaire type « dissolution de Henry ». Ainsi, Teo et al.⁵⁰ synthétisent des copolymères segmentés poly(urée-uréthane) avec motif souple PEG400 qui montrent une sorption type Henry au dessus de la Tg des phases souples (caoutchoutiques) et des isothermes de sorption double mode en dessous de la Tg (phase souple vitreuse). Des isothermes de sorption au CO₂ type duale sont également rapportés dans la littérature pour des matériaux vitreux tels que le polytéréphtalate d'éthylène (PET) et la polysulfone⁵¹ (PSF) ou encore des polyimides à base de 6FDA⁵². Par ailleurs, des isothermes de sorption de type Henry ont été décrits pour le PDMS⁵³ ou encore le Pebax^{®54}.

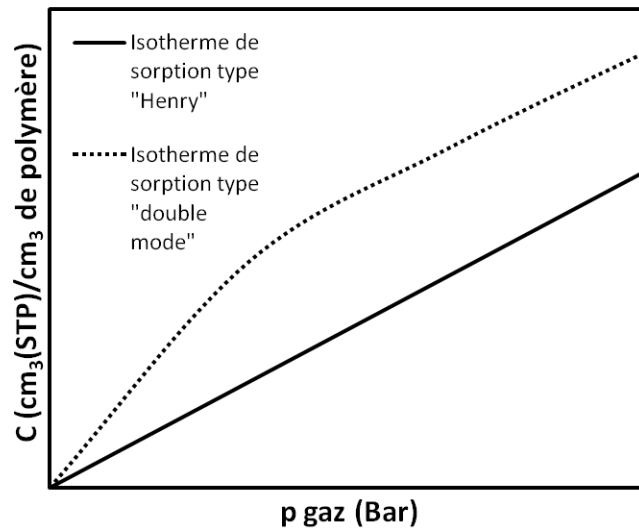


Figure 98 – Tendances des isothermes de sorption de type « dissolution de Henry » et « double mode de sorption ».

Pour rappel, le mode de sorption duale (Équation XXXIII) est décrit par la coexistence des modes de sorption de Henry (Équation XXXI) et de Langmuir (Équation XXXII).

$$C = K_H \cdot p$$

Équation XXXI – Rappel de l'équation de l'isotherme de sorption de Henry

$$C = \frac{C'_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p}$$

Équation XXXII – Equation de la sorption de Langmuir

$$C = \left[K_H + \frac{C'_H \cdot b}{1 + b \cdot p} \right] \cdot p$$

Équation XXXIII – Rappel de l'équation de l'isotherme de sorption duale

Avec K_H le coefficient de sorption de Henry ($\text{gCO}_2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$), C'_H concentration de saturation moyenne des sites de Langmuir ($\text{gCO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$) et b la constante d'affinité pour les sites de Langmuir (bar^{-1}).

On modélise alors les isothermes de sorption en utilisant le modèle de dissolution de Henry et le mode de sorption duale afin de déterminer lequel de ces modèles est le plus pertinent pour chacun des matériaux. L'étude via le modèle de Henry consiste juste à relever la pente de la pseudo-droite de l'isotherme de sorption pour déterminer le coefficient de sorption K_H . Pour la sorption duale, on utilise un modèle non linéaire multiparamètres (C'_H , b et K_H , voir Équation XXXIII) pour témoigner au mieux des données expérimentales. On commence par estimer la valeur des paramètres C'_H , b et K_H en appliquant les modèles correspondant aux deux régimes différents ; c'est-à-dire le régime de

Langmuir pour les basses pressions (0-4 bar, voir Équation XXXII) et le régime linéaire de Henry pour les plus hautes pressions (6-10 bar). On utilise ces données comme valeurs initiales pour la modélisation multiparamètre du double mode de sorption.

Afin de déterminer quel modèle décrit au mieux chaque isotherme, on applique les deux modèles et on compare les coefficients de corrélation R et les erreurs calculées selon l'Équation XXXIV dans le Tableau 38.

$$\text{Erreur (\%)} = \frac{\sum(\text{valeurs}_{\text{calculées}} - \text{valeurs}_{\text{expérimentales}})^2}{\text{Nombre de valeurs}}$$

Équation XXXIV – Calcul de l'erreur relative des modèles appliqués pour les isothermes de sorption

Echantillon	Modèle de Henry		Sorption duale	
	R	Erreur (%)	R	Erreur (%)
PUI-g	0,999	0,26	1,000	0,16
PUI-g-1PEDEGA2000	1,000	0,13	0,999	0,45
PUI-g-1PEDEGA3600	1,000	0,09	1,000	0,10
PUI-g-1PEDEGA5000	1,000	0,35	1,000	0,18
PUI JFAED 600	1,000	0,02	0,999	0,14
PUI JFAED 900	0,999	0,30	1,000	0,10
PUI JFAED 2000	0,999	0,78	1,000	0,31

Tableau 38 – Comparaison des erreurs relatives et des coefficients de détermination des modèles de sorption

Ainsi, on observe que les isothermes de sorption, pour l'ensemble **des PUIs linéaires** (PUI JFAEDX et le PUI-g), sont décrits très légèrement mieux par la théorie de sorption duale alors que pour les **PUIs greffés**, les isothermes suivent une évolution linéaire type « dissolution de Henry ».

Néanmoins, même si la régression utilisant le mode de sorption duale corrèle bien les points expérimentaux, la faible contribution de la sorption selon le mécanisme de Langmuir fait que les paramètres calculés pour b, et dans une moindre mesure pour C_H, sont parfois aberrants. En effet, la très faible courbure des isothermes aux basses pressions fait que la régression multiparamètre duale converge alors vers des valeurs de b qui n'ont pas de sens. Pour discuter de la capacité de sorption du CO₂ des PUIs, nous considérerons donc les isothermes comme étant quasi-linéaires et négligerons donc la très faible déviation à la loi de Henry.

Ainsi, la Figure 99 (c) et (d) expose l'évolution des coefficients de sorption de Henry, déterminés en utilisant le modèle linéaire, en fonction du taux de phase souple de chaque matériau.

Pour les **PUIs linéaires** et le **PUI-g** (qui est aussi linéaire) présentant une séparation de phase aux hauts taux de phase souple, comme nous l'avons observé grâce au SAXS, on observe que Ln(K_H) évolue linéairement avec le taux de phase souple, comme le démontre la Figure 99 (c). On peut observer ce type d'augmentation exponentielle dans la littérature, notamment pour la sorption de l'eau⁸ dans des copolymères multi-blocs de différentes nature qui présentent également une séparation de phase à haute teneur en phase souple.

Pour les **PUIs greffés**, l'évolution du K_H en fonction du taux de phase souple semble suivre une évolution linéaire. Cette tendance est à relier très certainement à la dispersion des blocs rigides causée par le greffage des oligomères. La séparation de phase est alors moins marquée que chez les PUIs linéaires ou le PUI-g (non greffés) conduisant à une augmentation linéaire (et non plus exponentielle) de la quantité de CO₂ sorbée en fonction du taux de phase souple.

En conclusion, dans tous les cas, plus le taux de phase souple est élevé, plus la capacité de sorption du CO₂ augmente. Ainsi, en termes de séparation du CO₂, on s'attend à une augmentation du coefficient de sorption S en fonction du taux de phase souple.

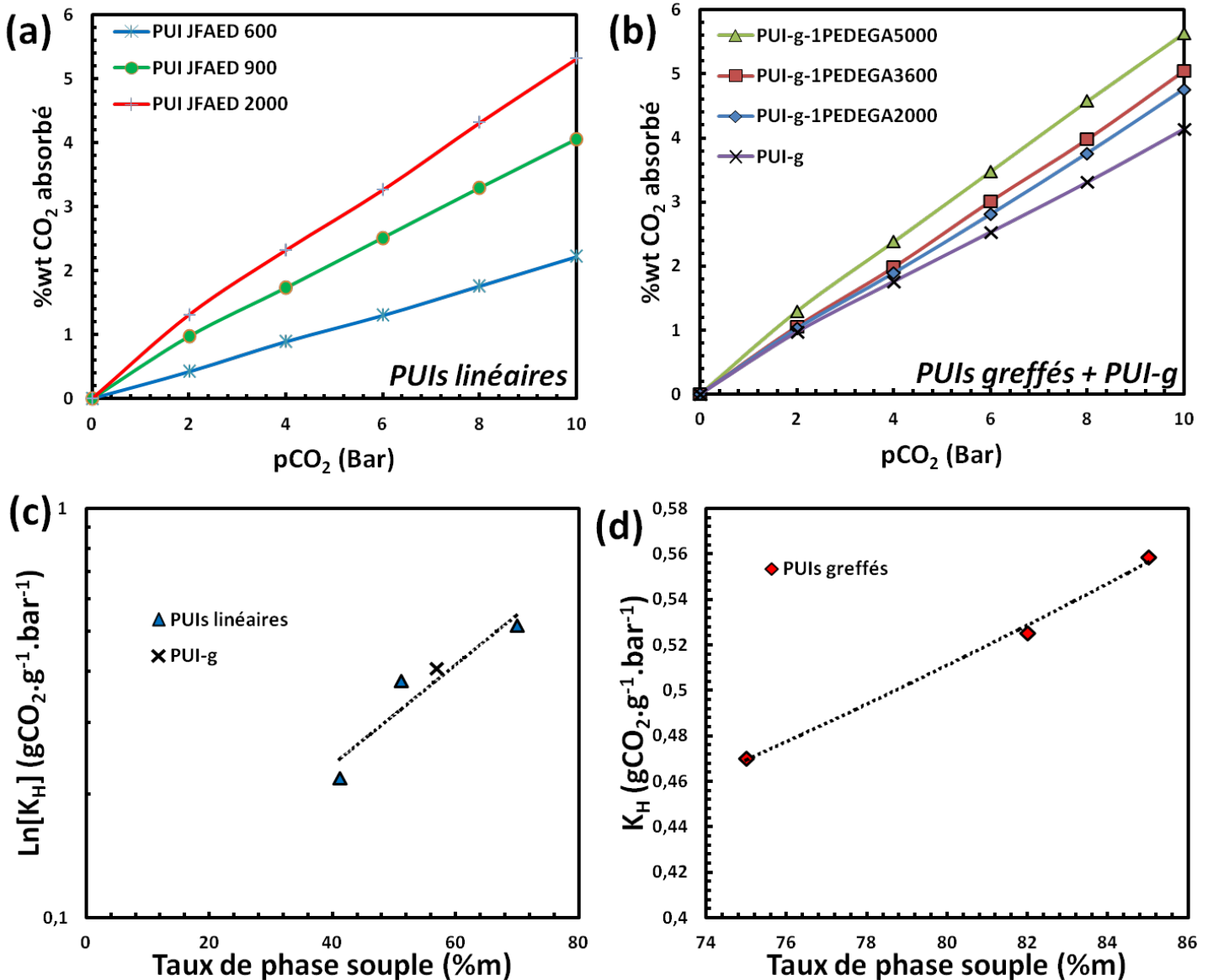


Figure 99 – Isothermes de sorption au CO₂ des PUIs linéaires (a) et greffés (b) et évolution des coefficients de sorption de Henry en fonction du taux de phase souple pour les PUIs linéaires (échelle log) (c) et les PUIs greffés (d).

5.3. Séparation gazeuse du CO₂ avec membranes PUIs linéaires et greffés

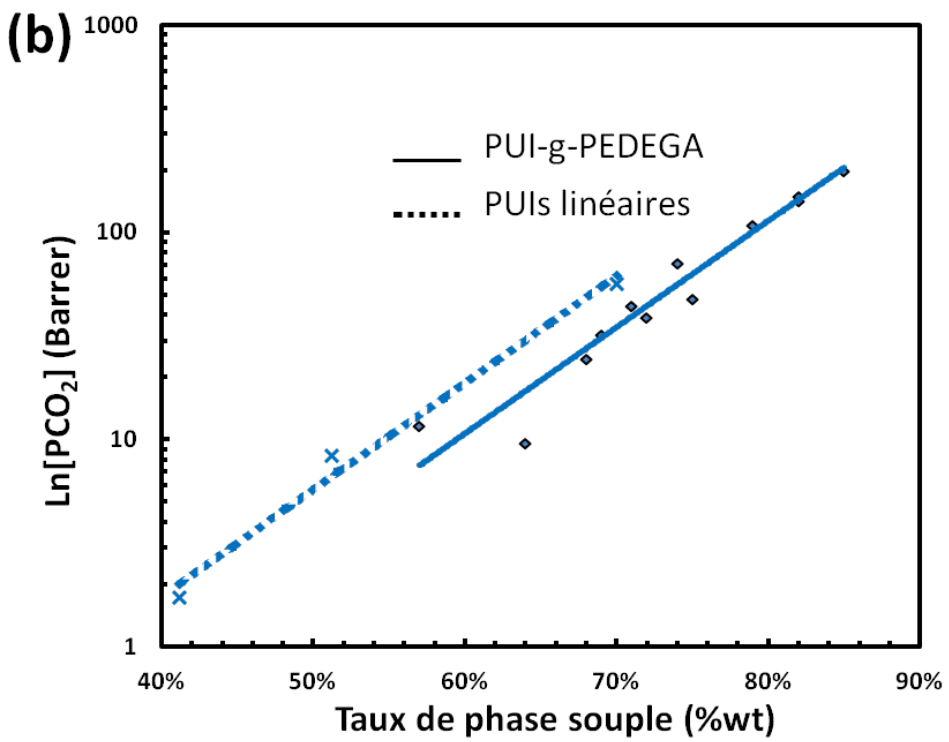
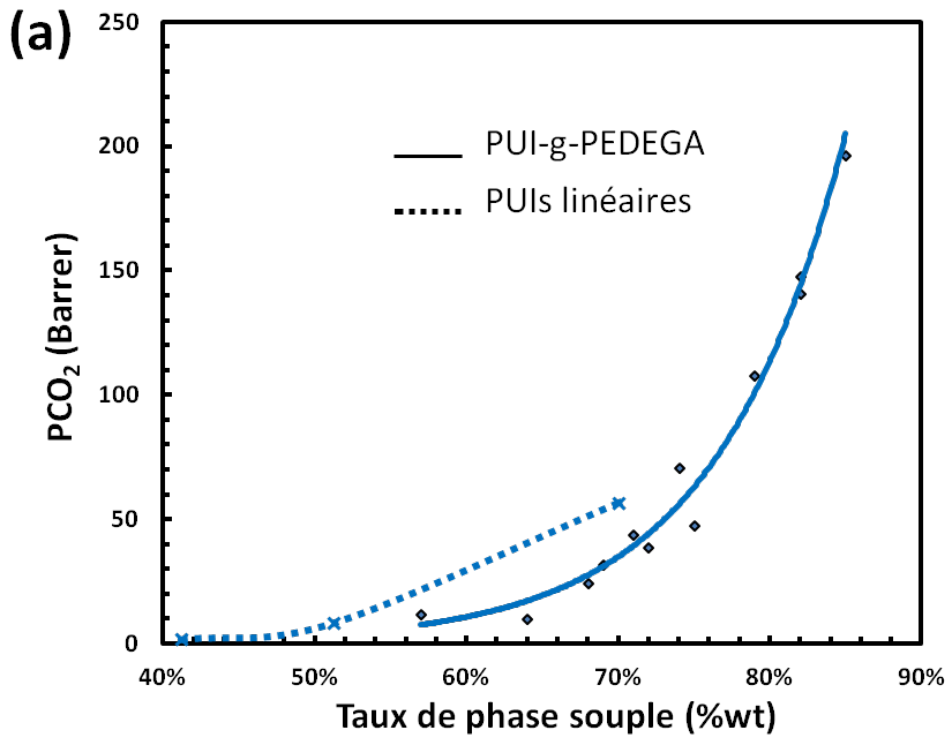
Après avoir caractérisé le comportement des matériaux en termes morphologiques et d'interaction avec le CO₂, l'expérience « time-lag » (voir chapitre 4, partie 1.1.7) a été utilisée pour en déterminer leurs performances de séparation du CO₂. Nous discuterons dans un premier temps les performances « brutes » (c'est-à-dire perméabilité et sélectivités $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ et $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$) à partir de mesures de perméation réalisées sur les gaz purs CO₂, N₂ et CH₄; puis nous investiguerons la contribution des composantes de sorption (S) et de diffusion (D) aux évolutions de performances.

La Figure 100 présente l'évolution de la perméabilité et des sélectivités en fonction du taux de phase souple pour les deux familles de PUIs linéaires et greffés. On note premièrement que, comme pour tous les copolymères multi-blocs à base de PEO, la sélectivité $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ est supérieure à $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ (Figure (c)). La perméabilité au CO₂ augmente fortement en fonction du taux de phase souple et suit une loi exponentielle (Figures (a) et (b)). Les performances suivent le compromis perméabilité/sélectivité classique avec des sélectivités qui diminuent en fonction du taux de phase souple. Les PUIs linéaires permettent d'investiguer des taux de phase souple variant entre 41 et 70% et montrent qu'à faible taux, les matériaux deviennent très sélectifs et peu perméables (jusqu'à $P_{\text{CO}_2} = 1,7$ Barrer ; $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 207$ et $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 37$ pour 40% de phase souple contre $P_{\text{CO}_2} = 57$ Barrer ; $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 50$ et $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 15$ pour 70% de phase souple).

Pour les PUIs greffés, au taux maximal de phase souple obtenu avec le PUI-g-1PEDEGA5000 (85% m), on obtient des performances très élevées ($P_{\text{CO}_2} = 196$ Barrer ; $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 39$ et $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 12$). Ainsi, par rapport au PUI-g « clickable » précurseur, le greffage de l'oligomère PEDEGA5000 (TG = 100%) permet de multiplier la perméabilité par 17 en maintenant la valeur élevée de $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ constante et avec une diminution de 30% de $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$. La stratégie d'augmentation du taux de phase souple par greffage des oligomères PEDEGA est donc, en conclusion, exceptionnellement efficace pour améliorer les performances des copolymères multi-blocs PUI pour la capture du CO₂. Le Tableau 39 compare les performances du PUI-g-1PEDEGA5000 à d'autres copolymères multi-blocs décrits dans la littérature. Ainsi, on voit que le PUI-g-1PEDEGA5000 possède des performances de séparation du même ordre de grandeur que celles de copolymères multiblocs PEO-polyester, polyuréthane et polyamide. Ses propriétés sont supérieures aux Pebax 1074 et au PU-PEO décrits par Park et al.⁵⁵, comparables au Pebax 2533 et PEO₂₀₀₀-T6T6T décrits par Husken et al.⁵⁶ et inférieures au PEI très récemment décrits par Krea et al.⁵⁷. La perméabilité exceptionnellement élevée de ce dernier pourrait être liée aux différents traitements thermiques (jusqu'à 200 °C) effectués avant les tests de perméation.

Echantillons	P (CO ₂) (Barrer)	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$	Références
PEO ₂₀₀₀ -T6T6T	180	49	Husken et al. (2010) ⁵⁶
PEI	622	44	Krea et al. (2016) ⁵⁷
PU-PEO	36	22	Park et al. (2002) ⁵⁵
Pebax 2533 (PTMO/PA12)	260	32	Liu et al. (2013) ⁴⁰
Pebax 1074 (PEO-PA12)	133	43	Nos travaux
PUI-g-1PEDEGA5000	196	39	

Tableau 39 – Comparaison des performances de séparation gazeuse du CO₂ de différent copolymères multi-blocs décrits dans la littérature ; avec T6T6T : bisester tétraamide, PEI : poly(ether imide), PU : polyuréthane.



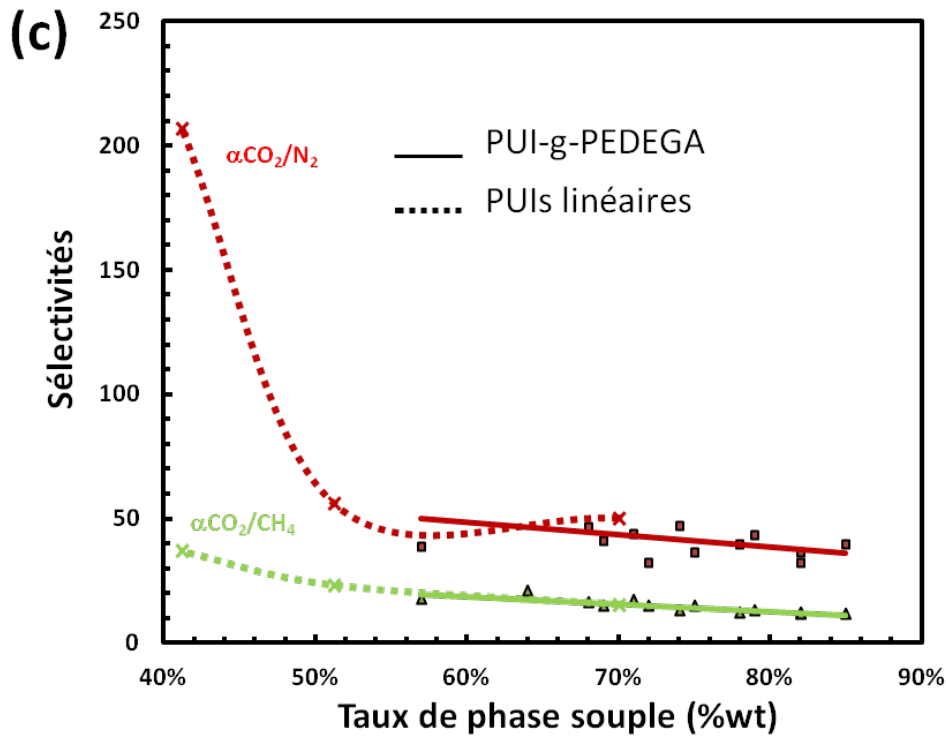


Figure 100 – Evolution de la perméabilité au CO₂ ((a) et (b)) et des sélectivités α_{CO_2/N_2} et α_{CO_2/CH_4} (c) en fonction du taux de phase souple pour les PUIs multi-blocs linéaires (pointillés) et greffés (traits pleins).

Selon le modèle de sorption-diffusion, on étudie maintenant la contribution des coefficients de sorption S_{CO_2} et de diffusion D_{CO_2} à l'évolution des performances de séparation du CO₂. La Figure 101 montre l'évolution de ces coefficients pour chacun des gaz purs CO₂, N₂ et CH₄ en fonction du taux de phase souple des PUIs multi-blocs linéaires et greffés.

L'évolution des coefficients de sorption montre que, comme nous l'avions prédit d'après les isothermes de sorption déterminés précédemment, l'augmentation du taux de phase souple PEO s'accompagne de celle de S_{CO_2} (d'un facteur 2,3 dans la gamme considérée). Par ailleurs, on remarque que S_{CH_4} augmente légèrement (+35%) alors que S_{N_2} reste constant. L'augmentation du taux de phase souple à base de PEO (CO₂-phile) contribue donc directement à augmenter le coefficient de sorption au CO₂ de la membrane avec une influence très modérée ou nulle sur ceux des deux autres gaz considérés ; ce qui est un avantage considérable pour les applications visées de séparation du CO₂.

On observe ensuite que les coefficients de diffusion pour les trois gaz augmentent très fortement avec le taux de phase souple en suivant, de manière analogue à la perméabilité, une loi exponentielle (voir Figure 102). La tendance similaire d'évolution de ces deux grandeurs montre que l'augmentation très importante de perméabilité au CO₂ en fonction du taux de phase souple est régie majoritairement par la diffusion. L'augmentation des coefficients de diffusion est ainsi reliée

directement au taux de phase souple global où la diffusion a lieu. Considérant la morphologie des matériaux, cette augmentation des coefficients de diffusion est également corrélée à une plus forte mobilité de la phase souple mixte, qui est associée à une Tg plus faible pour les taux de greffage et longueurs de greffons les plus élevés.

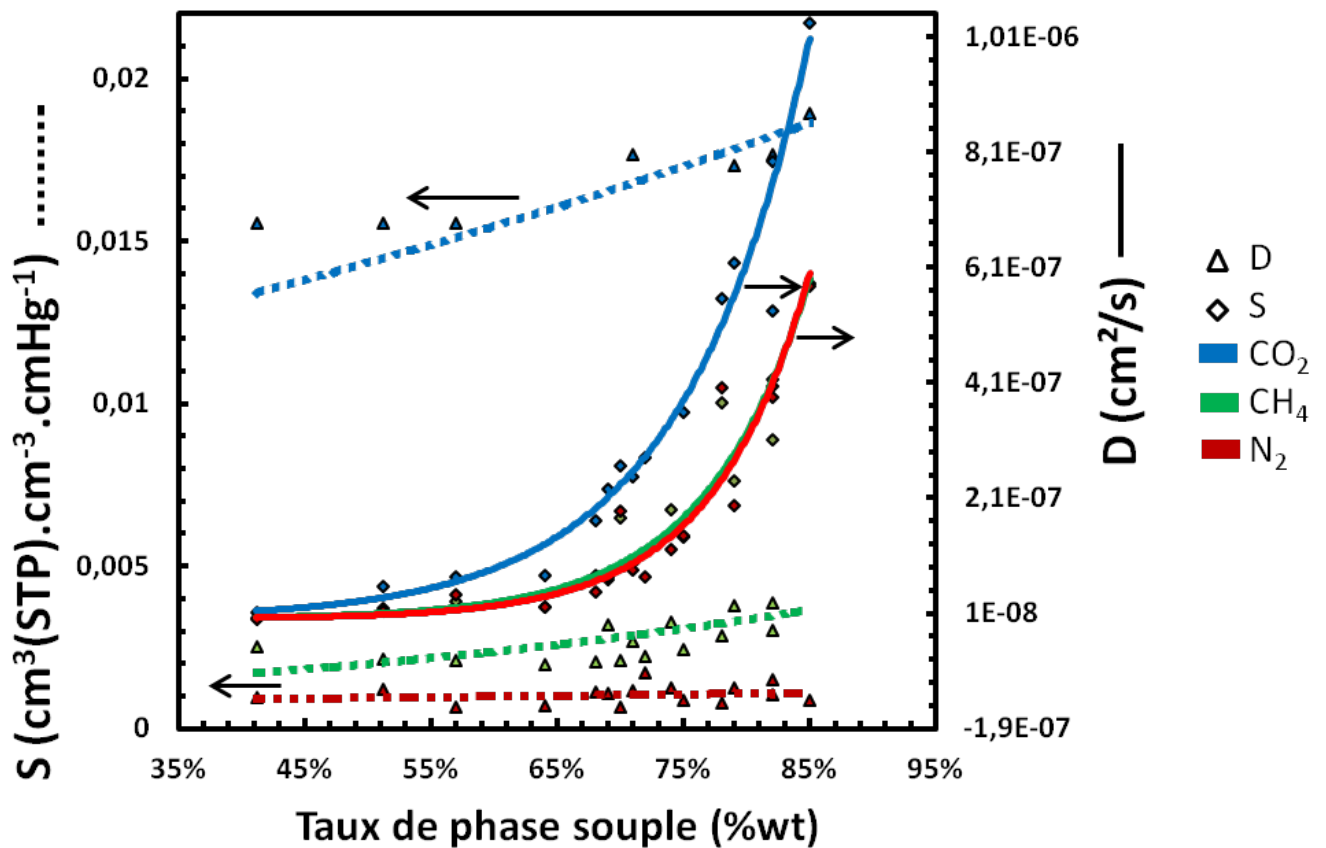


Figure 101 – Evolution des coefficients de sorption (pointillés) et de diffusion (traits pleins) en fonction du taux de phase souple pour les PUIs multi-blocs linéaires et greffés pour les gaz CO₂ (bleu), N₂ (rouge) et CH₄ (vert).

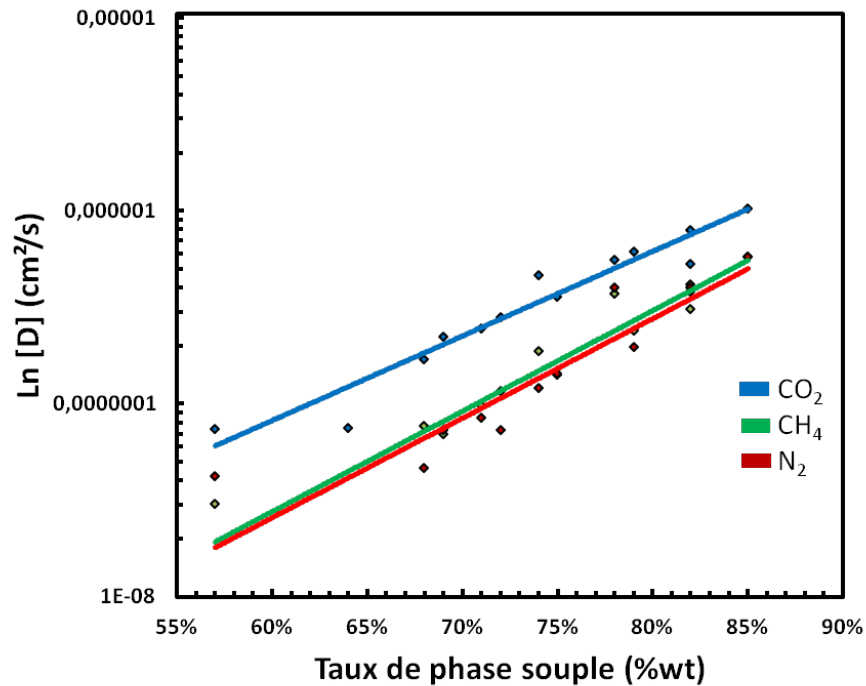


Figure 102 – Evolution des coefficients de diffusion en fonction du taux de phase souple pour les PUIs multi-blocs linéaires et greffés pour les gaz CO₂ (bleu), N₂ (rouge) et CH₄ (vert) en échelle logarithmique.

Ainsi, la stratégie de greffage des PUIs permet d'obtenir des matériaux à taux de phase souple et à performances de séparation modulables. Le greffage des oligomères PEDEGA sur la plateforme linéaire PUI-g permet d'en augmenter drastiquement les performances en augmentant de façon très importante les coefficients de diffusion et, dans une moindre mesure, le coefficient de sorption au CO₂ des matériaux membranaires.

6. Conclusion

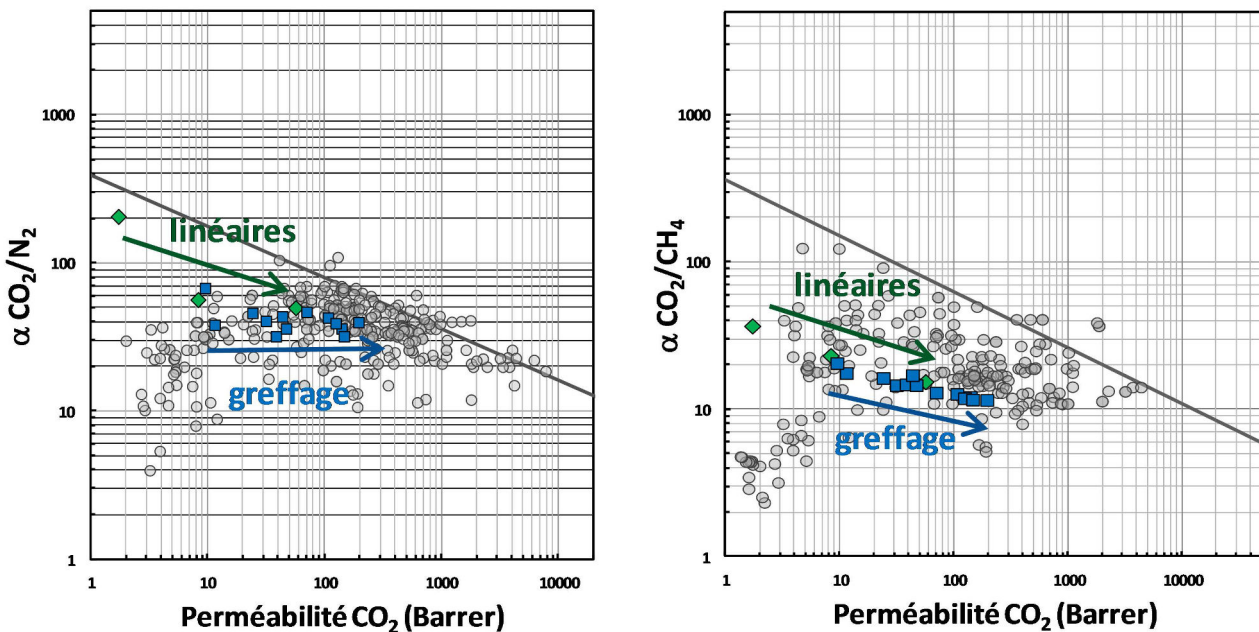
Nous avons développé des copolymères multi-blocs PUIs linéaires et greffés à taux de phase souple (base PEO) et performances de séparation du CO₂ modulables sur une très large gamme. La stratégie de greffage a permis d'augmenter de façon importante le taux de phase souple des nouveaux matériaux jusqu'à la valeur très élevée de 85% tout en conservant un bon caractère filmogène. Ainsi, une synthèse rapide par polycondensation a été mise en œuvre pour l'obtention de PUIs multi-blocs linéaires avec différentes longueurs de blocs souples JFAED. Deuxièmement, une stratégie de synthèse multi-étapes a été développée pour obtenir des copolymères multi-blocs greffés par une méthode de « grafting-to ». Pour cela, une plateforme PUI linéaire avec motif greffable a tout d'abord été obtenue par polycondensation ; puis greffée avec des oligomères polyacrylates souples,

préalablement synthétisés par SET-LRP, avec trois masses molaires différentes (PEDEGA2000, 3600 et 5000). Le greffage à différents taux a permis de moduler le taux de phase souple jusqu'à une valeur exceptionnellement élevée (85%*m*), comparativement au taux maximal de phase souple obtenu avec les PUIs linéaires correspondants (70%*m*).

La caractérisation de la morphologie de ces matériaux par DSC a montré qu'ils sont tous non cristallins et donc parfaitement adaptés à la séparation du CO₂. La stratégie de greffage des copolymères multi-blocs est donc une technique très efficace pour augmenter très fortement le taux de phase souple à base de PEO tout en empêchant sa cristallisation. Cette stratégie permet ainsi d'associer un taux de phase souple à base de PEO très élevé à une excellente mobilité de cette phase, et de s'affranchir de la limitation liée à la cristallisation du PEO dans d'autres matériaux polymères. Par ailleurs, la réalisation d'isothermes de sorption du CO₂ nous permet d'étayer notre interprétation de l'évolution de S_{CO_2} en fonction du taux de phase souple.

Enfin, l'évaluation des performances de séparation du CO₂ par « time-lag » a montré que la perméabilité du matériau augmente exponentiellement avec le taux de phase souple, tout en conservant efficacement les sélectivités. En étudiant l'évolution des coefficients S et D, on voit que la stratégie d'augmentation du taux de phase souple permet d'augmenter D très fortement et beaucoup plus faiblement S, et que l'étape de diffusion gouverne donc majoritairement l'évolution de P.

La stratégie de modulation du taux de phase souple est donc très efficace et le greffage d'une plateforme PUI multi-blocs linéaire par des oligomères souples polyacrylates à base de PEO permet d'augmenter les performances de séparation du CO₂ de manière exceptionnelle (P_{CO_2} multiplié par 17, α_{CO_2/N_2} constant et diminution de 30% de α_{CO_2/CH_4} , voir Figure ci-dessous).



7. Références

- (1) Masiulani, B.; Zieliński, R. Mechanical, Thermal, and Electric Properties of Polyurethaneimide Elastomers. *J. Appl. Polym. Sci.* 1985, 30, 2731–2741.
- (2) Radhakrishnan Nair, P.; Reghunadhan Nair, C. P.; Francis, D. J. Imide-Modified Polyurethanes, Syntheses, Thermal, and Mechanical Characteristics. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 70, 1483–1491.
- (3) Yeganeh, H.; Barikani, M.; Noei Khodabadi, F. Synthesis and Properties of Novel Thermoplastic Poly(urethane-Imide)s. *Eur. Polym. J.* 2000, 36, 2207–2211.
- (4) Takeichi, T.; Ujiie, K.; Inoue, K. High Performance Poly(urethane-Imide) Prepared by Introducing Imide Blocks into the Polyurethane Backbone. *Polymer* 2005, 46, 11225–11231.
- (5) Park, M.-H.; Jang, W.; Yang, S.-J.; Shul, Y.; Han, H. Synthesis and Characterization of New Functional Poly(urethane-Imide) Crosslinked Networks. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 100, 113–123.
- (6) Mallakpour, S.; Rafiemanzelat, F. Synthesis and Characterization of New Optically Active Poly(amide-imide-urethane) Thermoplastic Elastomers, Derived from Bis(p-Amido Benzoic Acid)-N-Trimellitylimido-L-Leucine and Polyoxyethylene-MDI. *React. Funct. Polym.* 2005, 62, 153–167.
- (7) Kausar, A.; Zulfiqar, S.; Yavuz, C. T.; Sarwar, M. I. Investigation on Novel Thermoplastic Poly(urethane-Thiourea-Imide)s with Enhanced Chemical and Heat Resistance. *Polym. Degrad. Stab.* 2011, 96, 1333–1341.
- (8) Jonquière, A.; Clément, R.; Lochon, P. Permeability of Block Copolymers to Vapors and Liquids. *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27, 1803–1877.
- (9) de Visser, A. C.; Driessen, A. A.; Wolke, J. G. C. Segmented Copolyether-Imides, 2. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1980, 1, 177–181.
- (10) Sendijarević, A.; Sendijarević, V.; Frisch, K. C.; Koruga-Lazarević, B.; Torlić, E. Synthesis and Properties of Urethane-Modified Polyimides. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 1990, 28, 3603–3615.
- (11) Jonquière, A.; Roizard, D.; Cuny, J.; Vicherat, A.; Lochon, P. Polarity Measurements in Block Copolymers (Polyurethaneimides) and Correlation with Their Pervaporation Features. *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, 56, 1567–1579.
- (12) Wang, T.-L.; Huang, F.-J. Synthesis and Properties of Poly(amide-Imide-Urethane) Thermoplastic Elastomers. *Polym. Int.* 1998, 46, 280–284.
- (13) Liu, J.; Ma, D.; Li, Z. FTIR Studies on the Compatibility of Hard-soft Segments for Polyurethane-imide Copolymers with Different Soft Segments. *Eur. Polym. J.* 2002, 38, 661–665.
- (14) Qiu, F.; Yang, D.; Cao, G.; Zhang, R.; Li, P. Synthesis, Characterization, Thermal Stability and Thermo-Optical Properties of Poly(urethane-Imide). *Sens. Actuators B Chem.* 2009, 135, 449–454.

- (15) Yeganeh, H.; Atai, M.; Hojati Talemi, P.; Jamshidi, S. Synthesis, Characterization and Properties of Novel Poly(urethane-Imide) Networks as Electrical Insulators with Improved Thermal Stability. *Macromol. Mater. Eng.* 2006, 291, 883–894.
- (16) Lee, T.-J.; Lee, D.-J.; Kim, H.-D. Synthesis and Properties of Liquid Crystalline Polyurethane Elastomers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 77, 577–585.
- (17) Qin, X.; Yang, X.; Wang, X.; Wang, M. Synthesis and Characterization of Poly(imide-Urethane) Based on Novel Chain-Extender Containing Both Imide and Sulphone Functions. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2005, 43, 4469–4477.
- (18) Jiang, B.; Hao, J.; Wang, W.; Jiang, L.; Cai, X. Synthesis and Thermal Properties of Poly(urethane-Imide). *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 81, 773–781.
- (19) Mallakpour, S.; Khani, M.; Rafiemanzelat, F. Synthesis and Characterization of New Optically Active Segmented Poly(amide Imide Urethane)s Based on Different Diacids via an Isocyanate Route. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 108, 2975–2982.
- (20) Özarslan, Ö.; Bayazit, M. K.; Çatiker, E. Preparation and Properties of Flame Retardant Poly(urethane-Imide)s Containing Phosphine Oxide Moiety. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, 114, 1329–1338.
- (21) Patel, H. S.; Shah, V. J.; Vyas, H. S. Synthesis Characterization and Glass Reinforcement of Poly(urethane-Imide)s-III. *High Perform. Polym.* 1992, 4, 247–257.
- (22) Patel, H. S.; Mathur, A. B.; Bhardwaj, I. S. Synthesis and Characterization of Modified Polyimides: Poly(Urethane-Imide). *J. Macromol. Sci. Part A* 1995, 32, 2025–2034.
- (23) Liao, D. C.; Hsieh, K. H.; Kao, S. C. Synthesis and Characterization of Bismaleimide–polyurethane Crosslinked Copolymers. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 1995, 33, 481–491.
- (24) Liao, D. C.; Hsieh, K. H. Synthesis and Characterization of Bismaleimides Derived from Polyurethanes. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 1994, 32, 1665–1672.
- (25) Lee, M. H.; Choi, H. Y.; Jeong, K. Y.; Lee, J. W.; Hwang, T. W.; Kim, B. K. High Performance UV Cured Polyurethane Dispersion. *Polym. Degrad. Stab.* 2007, 92, 1677–1681.
- (26) Zuo, M.; Takeichi, T. Novel Method for the Preparation of Poly(urethane–imide)s and Their Properties. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 1997, 35, 3745–3753.
- (27) Zuo, M.; Xiang, Q.; Takeichi, T. Preparation and Properties of Novel Poly(urethane-Imide)s. *Polymer* 1998, 39, 6883–6889.
- (28) Tsai, M.-H.; Huang, S.-L.; Liu, S.-J.; Chen, C.-J.; Chen, P.-J.; Chen, S.-H. Synthesis and Properties of Poly(urethane-Imide) Interpenetrating Network Membranes. *Desalination* 2008, 233, 191–200.
- (29) Qiu, F.; Yang, D.; Li, P. Synthesis, Characterizations, and Thermo-Optical Properties of Poly(urethane-Imide) Based on Azo-Disperse Dye in Its Side Chains. *Iran. Polym. J.* 2009, 18.

- (30) Hajipour, A. R.; Omidian, F. Synthesis and Characterization of Novel Chiral Poly(imide-Urethane) Derived from N,N'-(4,4'-Carbonyl-Diphthaloyl)-Bis-(L-Phenylalanine)diol with Different Diisocyanates. *High Perform. Polym.* 2010, 22, 550–566.
- (31) Oprea, S. Synthesis and Properties of Unsaturated Poly(Urethane-Imide)s. *High Perform. Polym.* 2003, 15, 291–299.
- (32) Chattopadhyay, D. K.; Webster, D. C. Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyurethanes. *Prog. Polym. Sci.* 2009, 34, 1068–1133.
- (33) Al-Salah, H. A. Synthesis and Characterization of Ion-Containing Poly(Urethane-Urea-Imide) Block Copolymers. *J. Macromol. Sci. Part A* 1998, 35, 763–780.
- (34) Wang, M.; Arnal-Herault, C.; Rousseau, C.; Palenzuela, A.; Babin, J.; David, L.; Jonquieres, A. Grafting of Multi-Block Copolymers: A New Strategy for Improving Membrane Separation Performance for Ethyl Tert-Butyl (ETBE) Bio-Fuel Purification by Pervaporation. *J. Membr. Sci.* 2014, 469, 31–42.
- (35) Anne Jonquière; Michel Awkal; Robert Clément; Pierre Lochon. New Ion-Containing Polyimides for the Purification of Bio-Fuels by a Membrane Separation Process. In *Polyimides and Other High Temperature Polymers*; CRC Press, 2009; pp. 339–351.
- (36) Awkal, M.; Jonquière, A.; Creffier, G.; Clément, R.; Lochon, P. New Film-Forming Polyurethaneimide Cationomers Containing Quaternary Ammonium Groups. *Macromolecules* 2004, 37, 684–687.
- (37) Awkal, M.; Jonquieres, A.; Clement, R.; Lochon, P. Synthesis and Characterization of Film-Forming Poly(urethaneimide) Cationomers Containing Quaternary Ammonium Groups. *Polymer* 2006, 47, 5724–5735.
- (38) Jonquière, A.; Roizard, D.; Lochon, P. Polymer Design for Pervaporation Membranes: Influence of the Soft Segment Size of Block Copolymers (Polyurethaneimides or Polyureaimides) on Their Pervaporation Features. *J. Membr. Sci.* 1996, 118, 73–84.
- (39) Wang, M. Nouveaux Polycondensats Greffés À Perméabilité Contrôlée : Application À La Purification D'un Biocarburant Par Un Procédé de Séparation Membranaire; Université de Lorraine, 2014.
- (40) Liu, S. L.; Shao, L.; Chua, M. L.; Lau, C. H.; Wang, H.; Quan, S. Recent Progress in the Design of Advanced PEO-Containing Membranes for CO₂ Removal. *Prog. Polym. Sci.* 2013, 38, 1089–1120.
- (41) Lin, H.; Freeman, B. D. Materials Selection Guidelines for Membranes That Remove CO₂ from Gas Mixtures. *J. Mol. Struct.* 2005, 739, 57–74.
- (42) Bondar, V. I.; Freeman, B. D.; Pinnau, I. Gas Transport Properties of Poly(ether-B-Amide) Segmented Block Copolymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2000, 38, 2051–2062.
- (43) Reijerkerk, S. R.; Arun, A.; Gaymans, R. J.; Nijmeijer, K.; Wessling, M. Tuning of Mass Transport Properties of Multi-Block Copolymers for CO₂ Capture Applications. *J. Membr. Sci.* 2010, 359, 54–63.

- (44) Metz, S. J.; Mulder, M. H. V.; Wessling, M. Gas-Permeation Properties of Poly(ethylene Oxide) Poly(butylene Terephthalate) Block Copolymers. *Macromolecules* 2004, 37, 4590–4597.
- (45) Chen, H.; Xiao, Y.; Chung, T.-S. Synthesis and Characterization of Poly (Ethylene Oxide) Containing Copolyimides for Hydrogen Purification. *Polymer* 2010, 51, 4077–4086.
- (46) Tena, A.; Marcos-Fernández, A.; Lozano, A. E.; de la Campa, J. G.; de Abajo, J.; Palacio, L.; Prádanos, P.; Hernández, A. Thermally Treated Copoly(ether-Imide)s Made from BPDA and Alifatic plus Aromatic Diamines. Gas Separation Properties with Different Aromatic Diamines. *J. Membr. Sci.* 2012, 387–388, 54–65.
- (47) Tena, A.; Marcos-Fernández, A.; Palacio, L.; Prádanos, P.; Lozano, A. E.; de Abajo, J.; Hernández, A. On the Influence of the Proportion of PEO in Thermally Controlled Phase Segregation of Copoly(ether-Imide)s for Gas Separation. *J. Membr. Sci.* 2013, 434, 26–34.
- (48) Xu, L. Q.; Yao, F.; Fu, G.-D.; Shen, L. Simultaneous “Click Chemistry” and Atom Transfer Radical Emulsion Polymerization and Prepared Well-Defined Cross-Linked Nanoparticles. *Macromolecules* 2009, 42, 6385–6392.
- (49) Vieth, W. R.; Howell, J. M.; Hsieh, J. H. Dual Sorption Theory. *J. Membr. Sci.* 1976, 1, 177–220.
- (50) Teo, L.-S.; Kuo, J.-F.; Chen, C.-Y. Permeation and Sorption of CO₂ through Amine-Contained Polyurethane and Poly(urea–urethane) Membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 59, 1627–1638.
- (51) Ghosal, K.; Freeman, B. D. Gas Separation Using Polymer Membranes: An Overview. *Polym. Adv. Technol.* 1994, 5, 673–697.
- (52) Askari, M.; Chua, M. L.; Chung, T.-S. Permeability, Solubility, Diffusivity, and PALS Data of Cross-Linkable 6FDA-Based Copolyimides. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 2449–2460.
- (53) Sadrzadeh, M.; Saljoughi, E.; Shahidi, K.; Mohammadi, T. Preparation and Characterization of a Composite PDMS Membrane on CA Support. *Polym. Adv. Technol.* 2010, 21, 568–577.
- (54) Bondar, V. I.; Freeman, B. D.; Pinnau, I. Gas Sorption and Characterization of Poly(ether-B-Amide) Segmented Block Copolymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 1999, 37, 2463–2475.
- (55) Park, H. B.; Kim, C. K.; Lee, Y. M. Gas Separation Properties of Polysiloxane/polyether Mixed Soft Segment Urethane Urea Membranes. *J. Membr. Sci.* 2002, 204, 257–269.
- (56) Husken, D.; Visser, T.; Wessling, M.; Gaymans, R. J. CO₂ Permeation Properties of Poly(ethylene Oxide)-Based Segmented Block Copolymers. *J. Membr. Sci.* 2010, 346, 194–201.
- (57) Krea, M.; Roizard, D.; Favre, E. Copoly(alkyl Ether Imide) Membranes as Promising Candidates for CO₂ Capture Applications. *Sep. Purif. Technol.* 2016, 161, 53–60.

Chapitre 4 – Partie expérimentale

1. Matériel et méthodes expérimentales de caractérisation

1.1.Méthode de caractérisation et dispositifs expérimentaux

1.1.1. *Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : IRTF*

Les spectres IR ont été enregistrés en transmission avec un spectromètre FTIR Bruker Tensor 27 en utilisant des films sur des pastilles de bromure de potassium (KBr). La préparation est réalisée par évaporation d'une goutte de solution concentrée de produit à analyser sur une pastille de KBr dont le spectre infrarouge est préalablement enregistré (background). La pastille est séchée pendant 5 minutes à 50 °C sous vide avant analyse.

Le traitement des spectres est effectué par le logiciel OPUS 5.0 de Bruker.

1.1.2. *Résonance magnétique nucléaire : RMN*

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker Avance 300 à 300 MHz. Les analyses RMN sont réalisées à partir de solutions homogènes : soit dans du diméthyl sulfoxyde deutéré (DMSO- d_6 , Euriso-top), soit dans du chloroforme deutéré (CDCl_3 , Sigma-Aldrich). Les solutions contiennent 15 mg de produit dans 0,6 mL de solvant deutéré pour les analyses en proton ^1H . Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par référence au tétraméthylsilane (TMS) ou à partir des impuretés isotopiques résiduelles du solvant deutéré. L'attribution des signaux dans certains cas est complétée par l'analyse RMN 2D HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence), corrélation hétéronucléaire entre un carbone et un proton liés par liaison covalente.

Le traitement des spectres obtenus est effectué par le logiciel TopSpin 3.2 de Bruker.

1.1.3. *Chromatographie d'exclusion stérique : SEC*

Les masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en masse (M_w), ainsi que les dispersités (\mathcal{D}), ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) équipée de deux détecteurs en série. Le premier est un détecteur de diffusion de la lumière (MALLS : Multi-Angle Laser Light Scattering) Wyatt Technology miniDAWN et le second est un réfractomètre différentiel dynamique (DR : Differential Refractometry) Waters 410. Le premier détecteur donne des résultats proportionnels à la masse molaire des macromolécules éluées tandis que le second donne des résultats proportionnels à la concentration du polymère dans la solution. La séparation des différents

produits présents dans la solution a été réalisée à l'aide de deux colonnes identiques successives PL gel 5 μ m Mixed-D300 \times 7,5mm après le passage sur une précolonne PL gel 5 μ m Guard 50 \times 7,5mm. Le débit de la phase mobile est de 1 mL/min sous une pression de 100 bars.

Le polymère étudié est dissous dans un solvant identique à la phase mobile : de la DMF (HPLC grade), de la DMF contenant 2% m/v LiCl ou du THF (HPLC grade). Ces solutions dont la concentration en polymère est de 15 mg/mL sont filtrées avant injection sur une membrane PTFE (Alltech, porosité 0,2 μ m).

La détermination du coefficient (dn/dc en mL/g) s'effectue avec le réfractomètre différentiel dynamique à 690 nm. L'aire du pic est proportionnelle à la concentration en polymère dans la solution (dc). L'indice de réfraction différentiel (dn/dc en mL/g) du polymère dans la solution est alors déterminé en effectuant des mesures de Δn avec des solutions diluées de différentes concentrations ; avec $\Delta n = n - n_0$ avec n l'indice de réfraction de la solution de polymère et n_0 l'indice de réfraction du solvant pur (valeur mesurée directement par le réfractomètre différentiel).

Les résultats sont traités avec le logiciel Astra pour Windows version 5.0.

1.1.4. Calorimétrie différentielle à balayage : DSC

Les analyses thermiques ont été réalisées avec un calorimètre différentiel à balayage (DSC, TA Instruments DSC Q2000) permettant l'étude des transitions de phase. Pour chaque analyse, deux cycles de mesures ont été réalisés de -80 °C à 200°C sous un flux continu d'azote avec des vitesses de chauffe et refroidissement de 10 et 5 °C/min, respectivement.

Les échantillons se présentent sous la forme de films polymères et 10 mg sont introduits dans des creusets en aluminium (TA instrument) et sont placés dans le passeur automatique avec un autre creuset vide de référence.

Les thermogrammes obtenus sont traités par le logiciel Q2000. Les résultats rapportés dans ce manuscrit de thèse correspondent aux températures de transition vitreuse enregistrées pendant la chauffe de second cycle pour assurer la reproductibilité des résultats, puisque les transitions thermiques de premier cycle sont beaucoup influencées par l'histoire thermique du matériau et les traces d'eau résiduelle dans les échantillons. Notons que les échantillons sont initialement secs mais qu'il se produit une absorption de l'humidité ambiante pour ces matériaux lors du temps nécessaire à la préparation des creusets pour la DSC.

1.1.5. Diffraction des rayons X aux petits angles : SAXS

La morphologie de certains copolymères PUIs a été étudiée à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble sur une ligne de diffusion aux petits angles dans le cadre d'une collaboration avec le Professeur Laurent David du laboratoire IMP Lyon 1 (Ingénierie des Matériaux Polymères).

Les expériences de SAXS ont été effectuées sur des membranes de polymères d'une épaisseur de 200 μm sous un faisceau incident de BM2-D2AM à une énergie de faisceau de 16 keV, à température ambiante, sans traitement thermique supplémentaire. La calibration des valeurs « q » a été réalisée en utilisant l'intensité diffusée par le behenate d'argent (AgBe), étalon de calibration des mesures.

1.1.6. Mesure des coefficients de sorption du CO_2 : microbalance

Une microbalance Rubotherm (2720, 3A / 165 / 155497) a été utilisée pour mesurer la capacité d'absorption du CO_2 des différents matériaux sous pression contrôlée de CO_2 ($p\text{CO}_2$) à 35 °C dans le cadre d'une collaboration avec le professeur Danielle Barth au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) à Nancy. Quand l'équilibre est atteint pour une pression donnée (entre 2000 et 10 000 s), on calcule le gain de masse. On réalise ensuite les isothermes de sorption sur la gamme de pression 0-10 bar.

1.1.7. Mesure des performances de séparation du CO_2 des membranes : dispositif « time-lag »

Ces mesures ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec le Dr Denis Roizard, Directeur de Recherche au CNRS, au Laboratoire Réactions et Génie des procédés (LRGP) à Nancy. Avant de mesurer les performances des membranes avec l'expérience « time-lag », elles sont séchées une nuit à 40 °C sous vide primaire. La Figure 1 montre un schéma du dispositif expérimental « time-lag ». La membrane à tester est placée entre les compartiments amont et aval sur un fritté métallique. Pour les membranes PUIs, plus souples que les Pebax[®], on utilise un non tissé pour soutenir la membrane et éviter qu'elle ne craque à cause des aspérités du fritté. La membrane est ensuite surmontée d'un joint en caoutchouc ($e = 1 \text{ mm}$). On scelle ensuite les deux compartiments en vissant en quinconce des boulons tout autour de la chambre de perméation.

Déroulement d'une expérience

Tout le dispositif est thermostaté à 35 °C et le volume amont est rempli du gaz à tester à la pression de 2 Bar (contrôlé avec P_1). Le système est placé sous vide primaire au moins 12h avant la première expérience sur une membrane. Au départ d'une expérience, le système est sous vide dynamique avec les électrovannes 1 et 2 fermées et les 3 et 4 ouvertes. A t_0 , on ferme 3 et 4 et on lance l'acquisition. On mesure alors le taux de fuite du système complet sous vide (qui fera office de ligne de base pour traiter les données). Au bout de 150 s, l'électrovanne 2 est ouverte et le compartiment amont se retrouve alors sous pression de gaz de 2 Bar. On mesure alors la remontée en pression du compartiment aval avec la sonde de pression P_2 .

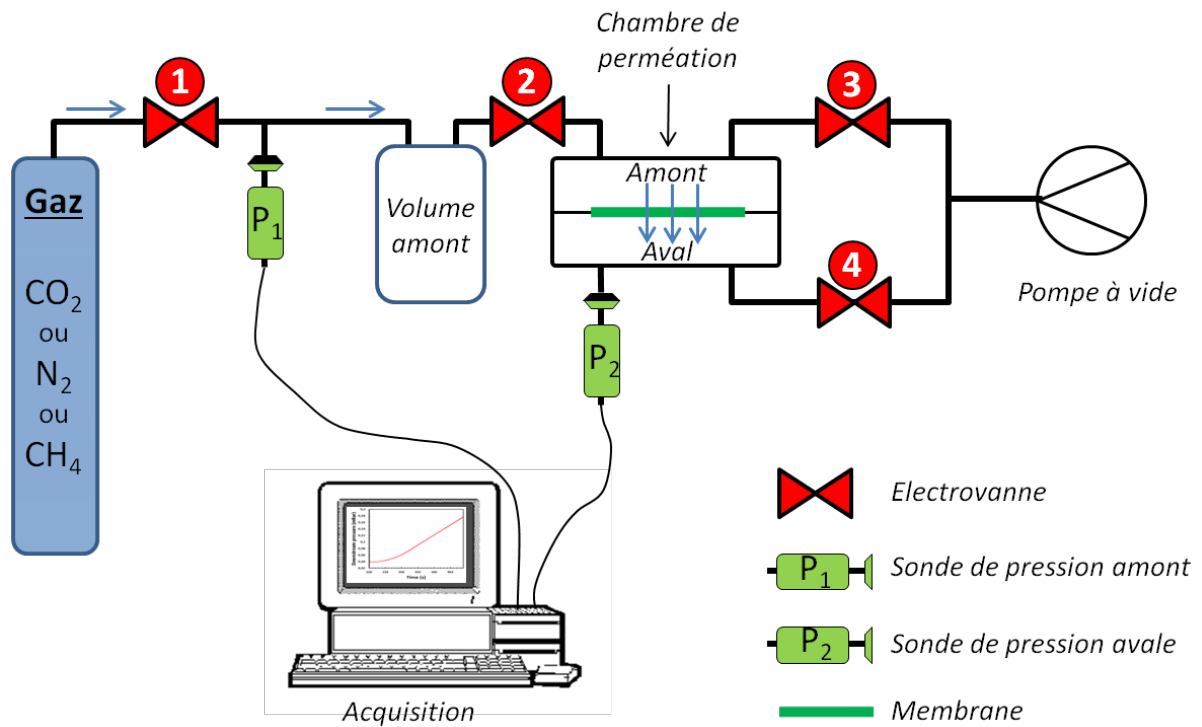


Figure 103 – Schéma du dispositif expérimental « time-lag ».

Traitement des données

La Figure 2 montre l'allure classique de la remontée en pression du compartiment aval obtenue lors de l'expérience « time-lag ». L'évolution présente deux régimes différents, transitoire et stationnaire. Le régime transitoire permet de mesurer le « time-lag » θ (permettant la détermination du coefficient de diffusion D) et le régime stationnaire (obtenu après $5 \cdot \theta$) permet de déterminer, grâce à sa pente, la perméabilité P .

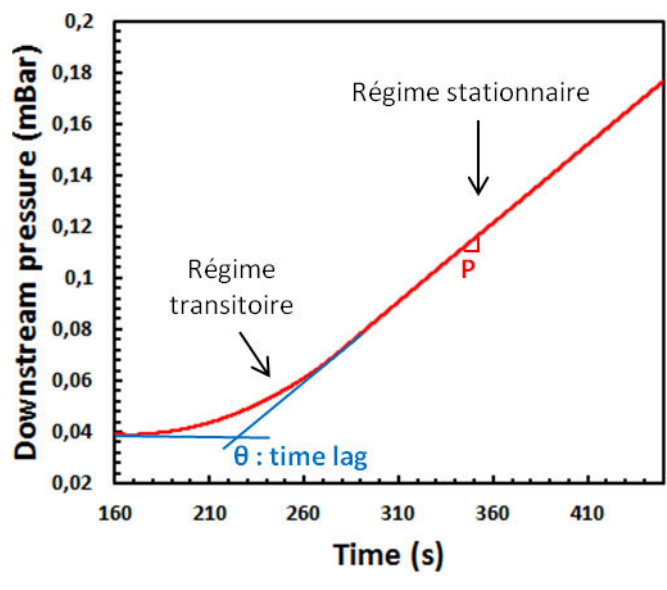


Figure 104 – Allure classique de la remontée de la pression aval lors d'une expérience de « time-lag ».

1.2. Réactifs et solvants utilisés pour la synthèse

Nom/Pureté	Abréviation	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur	Température de stockage (°C)
(S)-lactate de méthyle, 98%		104,1	Sigma-Aldrich	4
1-(3-Diméthylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide Hydrochloride, 98%	EDC	191,7	TCI Chemicals	4
1-butanol, 99,4%		74,12	Sigma-Aldrich	Ambiante
2,6-Lutidine, >99%		107,15	Sigma-Aldrich	
2-bromoisobutanoate d'éthyle, 98%	EiBr	195,05	Sigma-Aldrich	4
3,3'-Diamino-N-méthylpropylamine, 99%	DMAP	145,25	Sigma-Aldrich	Ambiante
4,4'-Méthylènebis(phényl isocyanate), 99%	MDI	250,25	Sigma-Aldrich	-20
4,4'-Hexafluoroisopropylidène-bis-(anhydride phtalique), 99%	6FDA	444,24	Sigma-Aldrich	Ambiante
4-Méthylmorpholine, 99%	NMM	101,15	Sigma-Aldrich	4
Acétate d'éthyle, 99,8%		88,11	Sigma-Aldrich	Ambiante
Acide hexynoïque, 97%		112,13	Sigma-Aldrich	4

Acide trifluoroacétique, 99%	TFA	114,02	Sigma-Aldrich	
Acrylate de diéthylène glycol éthyle, >90%	EDEGA	188,22	Sigma-Aldrich	-20
Anhydride triflique, >99%	Tf ₂ O	282,14	Sigma-Aldrich	4
Benzaldéhyde, >99%		106,12	Sigma-Aldrich	Ambiante
Boc-L-leucine, >99%	Boc-L-Leu	231,29	Sigma-Aldrich	4
Bromure de cuivre (I), 98%	CuBr	143,45	Sigma-Aldrich	Ambiante
Bromure de cuivre (II), 99%	CuBr ₂	223,35	Sigma-Aldrich	Ambiante
Bromure de propargyle		118,96	TCI Chemicals	4
Dichlorométhane, 99,9%	DCM, CH ₂ Cl ₂	84,93	Sigma-Aldrich	Ambiante
Diméthylsulfoxyde, 99,7%	DMSO	78,13	Fischer Scientific	Ambiante
Ethanol 96°	EtOH	46,07	Carlo Erba	Ambiante
Ethanolate de sodium, 95%	EtONa	68,05	Sigma-Aldrich	Ambiante
Ether de pétrole			Sigma-Aldrich	Ambiante
Ether diéthylique, 99,5%	Et ₂ O	74,12	Sigma-Aldrich	Ambiante
Ethyl 2-bromo isobutyrate, 99%	EBriB	229,9	Sigma-Aldrich	4
Hydroxyde de sodium, >98%	NaOH	40	Labosi	Ambiante
Jeffamine® ED-2000	JFAED2000	2000	Sigma-Aldrich	4
Jeffamine® ED-600	JFAED600	600	Sigma-Aldrich	4
Jeffamine® ED-900	JFAED900	900	Sigma-Aldrich	4
Malonate de diéthyle, 99%		160,17	Sigma-Aldrich	Ambiante
Méthanol, pure	MeOH	32,04	Carlo Erba	Ambiante
N,N,N',N'-Tetramethyl-O-(1H-benzotriazol-1-yl)uronium hexafluorophosphate, O-(Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium hexafluorophosphate, >98%	HBTU	379,24	Sigma-Aldrich	4
N,N-diméthyl formamide, 99,8%	DMF	73,09	Sigma-Aldrich	Ambiante
Sodium cyanoborohydride, 95%	NaBH ₃ CN	62,84	Sigma-Aldrich	Ambiante
Tert-Butyl carbazate, 98%		132,16	Sigma-Aldrich	4
Tétrahydrofurane, 99,7%	THF	72,11	VWR	Ambiante

Tétrahydroaluminat de lithium, 95%	LiAlH ₄	37,95	Sigma-Aldrich	4
Triéthylamine, >99%	NEt ₃	101,19	Sigma-Aldrich	Ambiante
Tris[2-(diméthylamino) éthyl] amine, 97%	Me ₆ TREN	230,39	Sigma-Aldrich	4

Tableau 40 – Solvants et réactifs utilisés dans ces travaux.

Certains des produits ou solvants sont purifiés avant utilisation :

- La DMF est purifiée par distillation fractionnée sur de l'hydrure de calcium (CaH₂) sous vide primaire à 35°C et est conservée sur tamis moléculaire.
- Les Jeffamines® ED600, 900 et 2000 sont dégazées et déshydratées sous vide primaire à 40°C.
- Le MDI est distillé sous vide primaire à 175 °C à l'aide d'un montage particulier avec une "queue de cochon" adapté à la distillation d'un produit solide à température ambiante.
- Le 6FDA est purifié par sublimation dans un appareil de sublimation de Sigma-Aldrich dans un four à 220 °C.
- Le EDEGA est distillé sur paroi froide sur du 4-méthoxyphénol sous vide primaire à 80 °C.
- Tous les autres solvants utilisés dans des conditions anhydres sont placés sur tamis moléculaire et stockés sous atmosphère inerte d'azote ou d'argon sec pour éviter tous types de dégradation et contamination.

2. Modes opératoires

2.1. Protocoles expérimentaux du Chapitre 2

2.1.1. Déprotection du méthyle ester

Ce protocole s'applique de manière générale à la déprotection des fonctions terminales méthyle ester. Dans nos travaux, il s'applique à la déprotection du pseudopeptide dimère **9**. A une solution du dimère méthyle ester-protégé **9** (1.0 equiv., 22 mmol) dans du MeOH (80 mL), on ajoute à 0 °C une solution de NaOH 1N (2.0 equiv., 44 mmol) et on laisse le milieu réactionnel sous agitation pendant 3-6h à température ambiante jusqu'à l'achèvement de la réaction (vérifié par CCM)). Après l'évaporation du MeOH, la phase aqueuse est lavée au cyclohexane (2 fois 10mL). La phase aqueuse est ensuite refroidie jusqu'à 0°C et acidifiée avec une solution de HCl 1N jusqu'à pH = 1 et extraite avec de l'EtOAc (3*20mL). La phase organique est ensuite séchée sur MgSO₄, filtrée puis le solvant est évaporé sous vide pour donner l'acide carboxylique correspondant qui est utilisé sans autre purification.

2.1.2. Déprotection du Boc

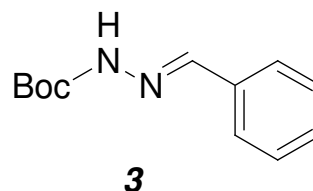
Ce protocole s'applique de manière générale à la déprotection des fonctions terminales Boc. Dans nos travaux, il s'applique à la déprotection du α -N ^{α} -Bn-hydrazinoester **6** et du pseudopeptide dimère **9**. A une solution du α -N ^{α} -Bn-hydrazinoester **6** (1.0 equiv, 9mmol) solubilisé dans du CH₂Cl₂, on ajoute une quantité d'acide trifluoroacétique (TFA ; 10 equiv, 90mmol) à 0°C et sous agitation. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation et l'avancement de la réaction est suivi par CCM. L'achèvement de la réaction est vérifié par CCM puis le CH₂Cl₂ est évaporé sous-vide. Le TFA est ensuite co-évaporé au MeOH plusieurs fois puis co-évaporé au Et₂O, ce qui permet d'obtenir le sel de trifluoroacetate sous forme d'une mousse blanchâtre. Le rendement est quantitatif.

2.1.3. Synthèse de la Boc-Bn-hydrazone **3**

Le *tert*-butyl-carbazate (1.0 equiv., 75mmol) est solubilisé dans du Et₂O (150mL) puis est ajouté le benzaldéhyde (1.0 equiv., 75mmol). Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant toute une nuit et l'avancement de la réaction est vérifié par CCM (éluant EtOAc/ EdP (50:50)). Une fois la réaction terminée, on filtre le précipité blanc obtenu sur Buchner. Le produit obtenu est lavé à l'Et₂O préalablement refroidi à 0° puis on le filtre de nouveau sur Buchner. Le produit obtenu est ensuite placé à l'étuve à 40°C sous vide afin d'éliminer toutes traces de solvant.

Boc-Bn-hydrazone **3**

C₁₂H₁₆N₂O₂
M = 220 g.mol⁻¹
Précipité blanc, Y = 86%



Données RMN ¹H :

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.56 (s, 9H, Boc), 7.36-7.42 (m, 3H, 3*CH), 7.70-7.77 (m, 2H, 2*CH), 7.87 (s, 1H, CH), 7.95 (s, 1H, NH).

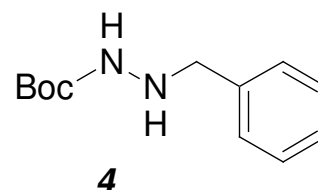
2.1.4. Synthèse du N'- Bn *tert*-butyl-carbazate **4**

La benzylhydrazone (1.0 equiv., 90mmol) est solubilisée dans de l'EtOH (500mL). Le milieu réactionnel est placé sous agitation. L'ajout de NaBH₃CN provoquant une réaction fortement exothermique, le ballon est placé dans un bain d'eau froide (0°C). Le NaBH₃CN est introduit progressivement par petite quantité. Le milieu réactionnel est ensuite laissé dans le bain pendant 15

min sous agitation puis le bain est retiré afin de laisser réagir toute une nuit à température ambiante et sous agitation. L'achèvement de la réaction est vérifié par CCM (éluant EtOAc/ éther de pétrole (30:70)). Le milieu est ensuite acidifié avec HCl 2N jusqu'à atteindre un pH=4 pour détruire le NaBH₃CN restant. Il est ensuite acidifié avec NaOH jusqu'à pH=9 puis est évaporé sous-vide. Une extraction eau/CH₂Cl₂ (2*50mL) est ensuite réalisée. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée, et le solvant est évaporé sous-vide. Le produit est ensuite caractérisé.

N'*- Bn *tert*-butyl carbazate **4*

C₁₂H₁₈N₂O₂
M = 222 g.mol⁻¹
Huile jaune, Y = 90%



Données RMN ¹H :

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.48 (s, 9H, Boc), 4.00 (s, 2H, CH₂), 4.10 (s1, 1H, NH), 6.20 (s1, 1H, NH), 7.30-7.40 (m, 5H, C₆H₅).

2.1.5. Synthèse du α -N ^{α} -Bn-hydrazinoester 6

Une solution de (S)- α -hydroxyester (1.0 equiv., 30 mmol) et 2,6-lutidine (2.3 equiv. 69mmol) dans du CH₂Cl₂ (40 mL) à 0°C, sous atmosphère d'azote, est traitée avec de l'anhydride triflique (1.1 equiv., 33mmol). Après 15 min, une solution de BocNHNHR' (1.0 equiv., 30 mmol) dans CH₂Cl₂ (30 mL) est ajoutée au goutte à goutte pendant 30 min et le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 4-6 h à 0°C jusqu'à ce que la réaction soit terminée, ce qui est vérifié par CCM (silice, éluant CH₂Cl₂ / EtOAc (90:10)). Après évaporation du solvant, Et₂O (50mL) est ajouté et le sel de 2,6-lutidinium triflate est précipité en plaçant le milieu réactionnel toute une nuit au congélateur. Le sel de 2,6-lutidinium triflate est filtré et le filtrat est dilué dans du Et₂O (100 mL) et lavé à l'eau (20 mL), la phase organique est alors séchés sur MgSO₄, filtrée, et le solvant est évaporé sous vide. Le produit brut obtenu est purifié par une chromatographie sur colonne de silice avec l'éluant CH₂Cl₂ / EtOAc (90:10) et caractérisé.

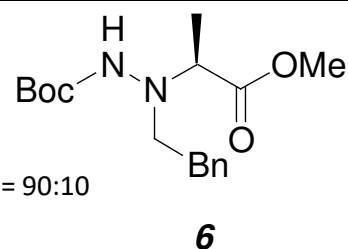
α -N ^{α} -Bn-hydrazinoester 6

C₁₆H₂₄N₂O₄

M = 308,17 g.mol⁻¹

Huile jaune, Y = 80%

Purification par chromatographie : silice, éluant éther de pétrole/EtOAc = 90:10



Données RMN ¹H :

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.28 (s, 9H, Boc), 1.31 (d, 3H, J = 7.2 Hz, β CH₃ Ala), 3.56 (q, 1H, J = 7.2 Hz, α CH Ala), 3.66 (s, 3H, O-CH₃) 3.82-4.01 (m, 2H, CH₂, N α -Bn), 6.48 (br s, 1H, NH), 7.13-7.36 (m, 5H, Ar.).

2.1.6. Synthèse du dimère ester hétérochiral 1:1-[α/α -N ^{α} -Bnhydrazino] 9

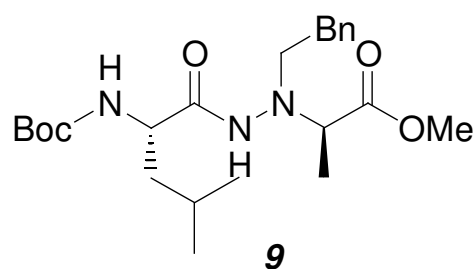
Dans un premier temps, le HBTU (1.0 equiv., 15mmol) et le produit Boc-Leu (composé **6**, 1.1 equiv., 17mmol) sont solubilisés dans de la DMF (80mL), puis est ajouté du NMM (2.0 equiv., 30mmol). Le milieu réactionnel est placé sous agitation pendant une heure à température ambiante. Pendant ce temps, dans un second contenant, on solubilise le sel trifluoroacétate (1.0 equiv., 15mmol) dans du CH₂Cl₂ (30mL) et on y ajoute du NMM (3.0 equiv., 45mmol). On mélange les solutions des deux contenants puis le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 48h et l'avancement de la réaction est vérifié par CCM (silice, éluant EtOAc/éther de pétrole (70:30)). Une fois la réaction terminée, on évapore sous vide le CH₂Cl₂ puis on effectue différents lavages : eau+NaHSO₄ / CH₂Cl₂ (2*25mL), eau+NaHCO₃ / CH₂Cl₂ (2*25mL) puis eau / CH₂Cl₂. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO₄ puis concentrée par évaporation sous vide afin de subir une purification sur colonne de silice avec un éluant EtOAc/ éther de pétrole (70:30). Le produit obtenu est ensuite caractérisé.

Dimère ester hétérochiral 1:1-[α/α -N ^{α} -Bnhydrazino] 9

C₂₂H₃₅N₃O₅

M = 421,26 g.mol⁻¹

Poudre blanche, Tf = 65 °C, Y = 96%



Purification par chromatographie : silice, éluant EtOAc/ éther de pétrole = 70:30

Données RMN ¹H :

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 0.86 (d, 6H, J = 6.6 Hz, 2 δ CH₃ Leu), 1.38 (d, 3H, J = 7.2 Hz, β CH₃ Ala), 1.43 (s, 9H, Boc), 1.46-1.79 (m, 3H, β CH₂ Leu, γ CH Leu), 3.63-3.78 (m, 1H, α CH Ala), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 3.88-4.09 (m, 3H, CH₂, N ^{α} -Bn, α CH Leu), 4.77 (br d, J = 6.0 Hz, NHBoc), 7.23-7.43 (m, 5H, Ar.), 7.98 (s, 1H, NH hydrazidic).

2.1.7. Synthèse du tétramère ester hétérochiral 1:1-[α/α -N ^{α} -Bn-hydrazino] 12

Dans un premier temps, le HBTU (1.0 equiv., 15mmol) et le composé **10** sont solubilisés dans de la DMF (80mL), puis est ajouté du NMM (2.0 equiv., 30mmol). Le milieu réactionnel est placé sous agitation pendant une heure à température ambiante. Pendant ce temps, dans un second contenant, on solubilise le composé **11** dans du CH₂Cl₂ (30mL) et on y ajoute du NMM (3.0 equiv., 45mmol). On mélange les solutions des deux contenants puis le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 72h et l'avancement de la réaction est vérifié par CCM. Une fois la réaction terminée, on évapore sous vide le CH₂Cl₂ puis on effectue différentes extractions : eau+NaHSO₄ / CH₂Cl₂ (2*25mL),

eau+NaHCO₃ / CH₂Cl₂ (2*25mL) puis eau / CH₂Cl₂. La phase organique est ensuite séchée au MgSO₄ puis concentrée par évaporation sous vide. Enfin, on solidifie le produit à l'azote liquide puis on évapore sous vide le produit afin d'obtenir le tétramère hétérochiral sous forme d'une poudre blanchâtre.

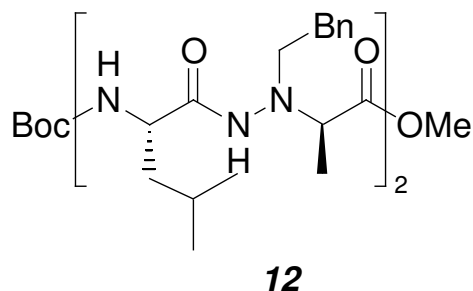
Tétramère ester hétérochiral 1:1-[α/α -N ^{α} -Bn-hydrazino] **12**

C₃₈H₅₈N₆O₇

M = 710,44 g.mol⁻¹

Poudre blanche, Y = 87%

Tf = 160°C

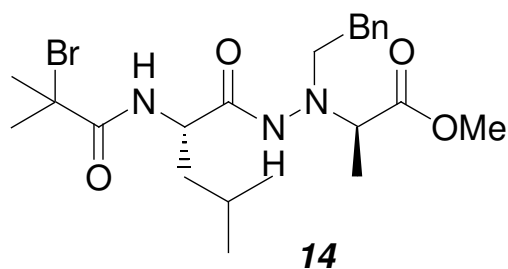


Données RMN ¹H :

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 0.81 (d, 3H, J = 6.6 Hz, δ CH₃ Leu), 0.83 (d, 3H, J = 6.6 Hz, δ CH₃ Leu), 0.85 (d, 3H, J = 6.6 Hz, δ CH₃ Leu), 0.90 (d, 3H, J = 6.6 Hz, δ CH₃ Leu), 1.29 (d, 3H, J = 7.2 Hz, β CH₃ Ala), 1.34 (d, 3H, J = 7.2 Hz, β CH₃ Ala), 1.41 (s, 9H, Boc), 1.50-1.73 (m, 6H, 2 β CH₂ Leu, 2 γ CH Leu), 3.51 (q, 1H, J = 7.2 Hz, α CH Ala), 3.68 (q, 1H, J = 7.2 Hz, α CH Ala), 3.71 (s, 3H, OCH₃), 3.69-3.88 (m, 1H, α CH Leu), 3.91-4.28 (m, 5H, 2 CH₂, N α -Bn, α CH Leu), 5.54 (br d, 1H, J = 7.5 Hz, NHBoc), 7.22-7.48 (m, 10H Ar.), 7.83 (s, 1H, NH), 7.91 (br s, 1H, NH), 8.34 (br d, 1H, J = 7.5 Hz, NH).

2.1.8. Synthèse du dimère hétérochiral amorceur pour la SET-LRP.

Le sel trifluoroacetate (composé **11**, 1.0 equiv., 6mmol) est solubilisé dans du CH₂Cl₂ anhydre (30mL). La triéthylamine (3.0 equiv., 18mmol) est ensuite introduite puis le milieu réactionnel est refroidi à 0°C afin d'introduire au goutte à goutte le bromure de 2-bromoisobutyryl (composé **13**, 1.2 equiv., 7.2mmol). Une fois la totalité du bromure de 2-bromoisobutyryl introduite, le milieu réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 1h et l'avancement de la réaction est vérifié par CCM (silice, EtOAc/ éther de pétrole (50:50)). Une fois la réaction terminée, une extraction est réalisée au CH₂Cl₂ (50mL) et la phase organique est lavée à l'eau (3*50mL) légèrement acidifiée (pH=5). La phase organique est ensuite séchée sur MgSO₄, filtrée puis concentrée par évaporation sous vide. Le produit est ensuite purifié sur colonne de silice avec l'éluant EtOAc/ éther de pétrole (40:60). Enfin, le produit est caractérisé.

Dimère hétérochiral amorceur pour la SET-LRP. $C_{21}H_{32}N_3O_4Br$ $M = 470 \text{ g.mol}^{-1}$ Cristaux blancs, $Y = 64\%$ 

Purification chromatographique: silice, éluant éther de pétrole /EtOAc = 60:40

Données RMN 1H :

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.90 (d, 6H, CH_{3e}, CH_{3f}), 1.20-1.51 (m, 6H, CH_{2d}, CH_e, CH_{3k}), 1.88-1.96 (m, 6H, $2 \cdot CH_{3a}$), 3.72 (s, 4H, CH_j, CH_l), 3.90-4.20 (m, 3H, CH_c, CH_{2i}), 6.87 (br d, NH_b), 7.22-7.39 (m, 5H, C_6H_{5m}), 7.88 (br d, 1H, NH_h).

2.1.9. Synthèse du polymère PEDEGA-N₃ « clickable » par réaction SET-LRP avec amorceur azoture

Le protocole employé pour la synthèse du polymère PEDEGA par réaction SET-LRP avec amorceur conventionnel est similaire à celui employé pour la synthèse du polymère PEDEGA-N₃ « clickable » par réaction SET-LRP avec amorceur azoture. On ne détaillera ici que le cas du polymère PEDEGA-N₃ « clickable » par réaction SET-LRP avec amorceur azoture.

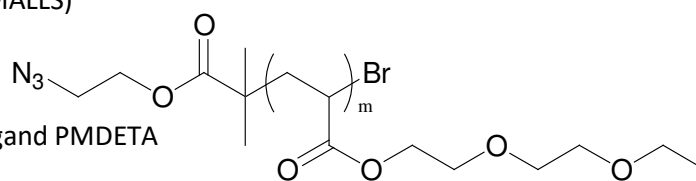
Dans un tube Schlenk inerté, le monomère EDEGA (20 equiv., 53mmol), le Me₆tren (0.2 equiv., 0.53mmol) puis le azido éthyl-2-bromo isobutyrate (1.0 equiv., 2.6mmol) sont introduits. Le Cu(II)Br₂ (0.05 equiv., 0.13mmol) et le DMSO (10mL) sont ensuite introduits. Cinq cycles de dégazage « Argon/vide » sont ensuite effectués puis le milieu réactionnel est scellé sous atmosphère d'Argon sec. Un morceau de fil de Cu(0) (3cm*1.5mm) préalablement activé par l'hydrazine est introduit dans le tube sous balayage d'Argon. Le tube Schlenk est ainsi laissé sous agitation vigoureuse pendant 1h30 à température ambiante. Le milieu réactionnel est ensuite précipité dans l'eau à 30°C dans laquelle fut introduit de la PMDETA pour complexer les sels de cuivre résiduels. Le polymère est lavé deux fois à l'eau + PMDETA. Le polymère final est obtenu sous forme d'huile légèrement verdâtre et très visqueuse après un séchage sous vide à une température de 40°C pendant une nuit.

Polymère PEDEGA-N₃ « clickable »

M_n = 3444 g.mol⁻¹ (déterminée par SEC MALLS)

Huile verdâtre, Y = 95%

Purification : précipitation dans l'eau + ligand PMDETA



PEDEGA-N₃ : **20**

Données RMN ¹H :

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 1.15-1.20 (m, 9H, CH_{3a}, CH_{3f}, CH_{3g}), 1.30-2.51 (m, 3H*n, CH_d, CH_{2e}), 3.45-3.63 (m, 4H, CH_{2h}, CH_{2i}), 3.45-3.63 (m, 6H*n, 3*CH_{2b}), 4.10-4.25 (s, 4H*n, 2*CH_{2c}).

2.1.10. Synthèse des pseudopeptides dimère et tétramère « clickables »

La synthèse est la même pour le pseudopeptide dimère et tétramère. Dans un monocol, le pseudopeptide (1.0 equiv., 2mmol) préalablement déprotégé en milieu acide (TFA) est solubilisé dans du CH₂Cl₂ (20mL). L'EDC (1.3 equiv., 2.6mmol) et le DMAP (0.1 equiv., 0.2mmol) sont introduits. Enfin, l'acide hexynoïque (1.2 equiv., 2.4mmol) est introduit puis le milieu réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 24h. L'avancement de la réaction est vérifié par CCM (éluant éther de pétrole/EtOAc (50 :50)). Une fois la réaction terminée, on effectue un premier lavage eau+NaHCO₃ / CH₂Cl₂ (25mL) puis un second à l'eau acidifiée par HCl (pH=3). Enfin, on effectue un dernier lavage à l'eau. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO₄, filtrée puis les solvants évaporés sous vide. Afin d'éliminer tous les solvants, le produit est placé toute une nuit à sécher sous vide à 40°C. Le rendement est de 97% pour le dimère et 95% pour le tétramère. Le produit est ensuite caractérisé.

Pseudopeptide hétérochiral « clickable »

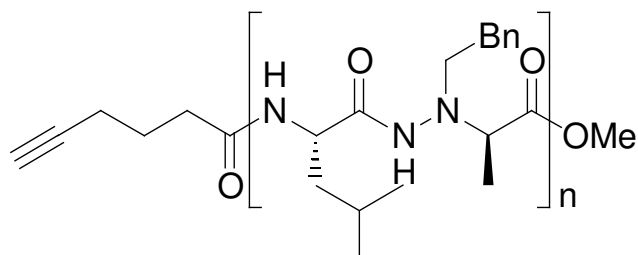
C₂₃H₃₃N₃O₄

M = 415 g.mol⁻¹

Pâte jaunâtre

Y dimère = 97%

Y tétramère = 95%



n = 1 : **17**

n = 2 : **18**

Données RMN ¹H :

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 0.90 (d, 6H, CH_{3i}, CH_{3j}), 1.25-1.58 (m, 6H, CH_{3o}, CH_{2g}, CH_h), 1.79 (d, 2H, CH_{2c}), 1.96 (s, 1H, CH_a), 2.17-2.31 (m, 4H, CH_{2b}, CH_{2d}), 3.67-3.74 (m, 4H, CH_m, CH_{3p}), 3.97-4.07 (m, 3H, CH_f, CH_{2l}), 5.94 (d br, NH_e), 7.24-7.37 (m, 5H, C₆H_{5m}), 7.85 (br d, 1H, NH_k).

2.1.11. Synthèse des bioconjugués pseudopeptidiques dimère et tétramère

Le protocole employé pour la synthèse du bioconjugué dimère-PEDEGA par chimie « click » CuAAC est similaire au protocole employé pour la synthèse du bioconjugué tétramère-PEDEGA par chimie « click ». On ne détaillera ici que le protocole concernant la synthèse du bioconjugué dimère-PEDEGA.

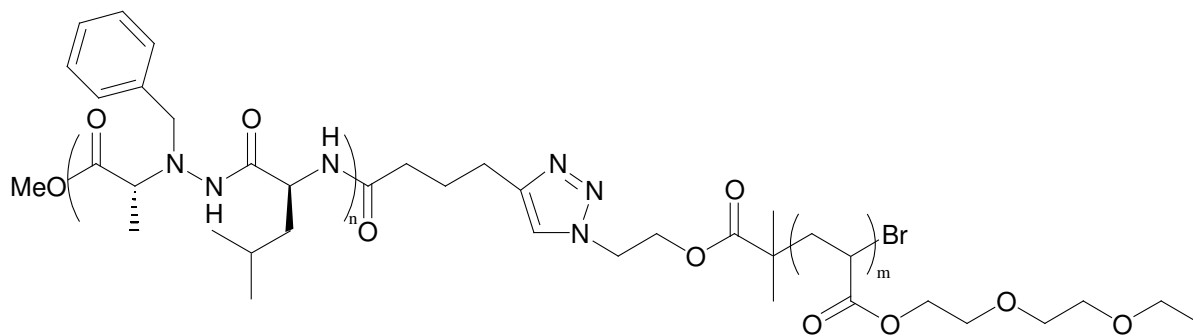
Le pseudopeptide « clickable » (composé **17**, 1 equiv., 1mmol) et l'oligomère fonctionnalisé PEDEGA-N₃ (composé **20**, 1.0equiv., 1mmol) préalablement séché sous vide à 40°C pendant une nuit sont dissous dans de la DMF anhydre (15mL) dans un tube Schlenk sec. Le milieu réactionnel est ensuite dégazé par trois cycles successifs de « Argon/vide » puis scellé sous atmosphère d'argon sec. Au milieu réactionnel est ajouté, par canule, une solution dégazée par bullage d'argon de CuBr (1 equiv., 1mmol). Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 24 h sous atmosphère d'argon sec et à température ambiante. Le bioconjugué pseudopeptide-polymère est précipité dans de l'eau+PMDTA, lavé deux fois avec de l'eau et séché sous vide à 40 °C pendant une nuit. Le rendement est de 90% pour le bioconjugué dimère-PEDEGA et de 92% pour le bioconjugué tétramère-PEDEGA.

Bioconjugués pseudopeptidiques

Mn = 3717 g.mol⁻¹ (déterminée par SEC-MALLS)

Huile verdâtre, Y_{bioconj dimère} = 90% et Y_{bioconj tétramère} = 92%

Purification : précipitation dans l'eau + ligand PMDETA



n = 1 : Bioconj dimère; n = 2 : Bioconj tétramère

Données RMN ¹H :

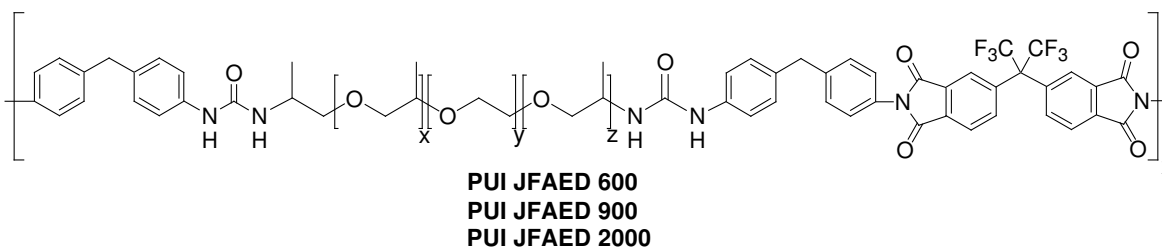
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 0.90 (d, 6H, CH_{3l}, CH_{3m}), 1.15-1.20 (m, 9H, CH_{3a}, CH_{3f}, CH_{3g}), 1.30-2.51 (m, 3H*n, CH_d, CH_{2e}), 2.70 (s, 2H, CH_{2k}), 3.45-3.63 (m, 4H, CH_{2h}, CH_{2i}), 3.45-3.63 (m, 6H*n, 3*CH_{2b}), 4.10-4.25 (s, 4H*n, 2*CH_{2c}), 7.24-7.37 (m, 5H, C₆H_{5n}) 7.55 (s, 1H, CH_j, triazole).

2.2. Protocoles expérimentaux du Chapitre 3

2.2.1. Synthèse des PUIs linéaires

Pour ces polycondensations, on travaille toujours avec de la verrerie séchée à l'étuve à 100 °C. Ici, on décrira la synthèse du PUI JFAED600, sachant que les mêmes stœchiométries et procédure ont été utilisées pour le PUI JFAED900 et 2000. Dans un tricol, sous N₂ sec, on pèse la JFAED600 (1 eq./4,118 g) et on la dissout dans 18 mL de DMF. On pèse ensuite le MDI (2 eq./3,435 g) que l'on pile pour l'avoir sous forme de poudre fine et on l'ajoute d'un coup sur la solution de JFAED600. On laisse ensuite 30 min à Tamb pour que la solution soit bien homogène. On chauffe ensuite à 40 °C pendant 3h, la viscosité de la solution augmente. On laisse ensuite 1h à 60 °C. On réalise le suivi IRTF pour valider la formation de macrodiisocyanates puis on dilue la solution en ajoutant 70 mL de DMF. Deux gouttes de catalyseur NEt₃ sont ajoutées. On pèse ensuite le 6FDA (1 eq./3,049 g) qui est préalablement broyé sous forme d'une poudre fine, puis ajouté d'un coup dans la solution. On place le système à 60 °C pendant 1h30, puis à 80 °C pendant 2h30. Pendant cette période de chauffe, on observe un dégagement de CO₂. On obtient une solution visqueuse jaunâtre. On précipite ensuite le polymère goutte à goutte dans 500 mL d'eau distillée sous agitation. Le polymère obtenu est rincé 3 fois supplémentaires dans 500 mL d'eau distillée. On filtre le polymère que l'on laisse sécher une nuit à l'air ambiant. On réalise ensuite la cyclisation thermique sous vide primaire dynamique à 60 °C pendant 6h puis 130 °C pendant 18h. Le polymère est alors récupéré sec, pesé et caractérisé.

Précipités dans l'eau, polymères transparents jaunâtres



PUI	\overline{Mn} (g/mol)	\overline{D}	Rendement
PUIJFAED600	125 800	1,9	89%
PUIJFAED900	267 600	2,6	90%
PUIJFAED2000	51 650	2,8	87%

Tableau 41 – Masses molaires moyennes et dispersité déterminées par SEC-MALLS DMF + 2% LiCl et rendements de synthèse des PUIs linéaires.

RMN ¹H (DMSO-*d*₆, 300 MHz) PUI JFAED **600** : δ : 1,05-1,4 ppm (s, 11,1 H, CH_{3m}); 3,37-3,52 ppm (m, 46,8 H, CH_{2q}); 3,7-4,1 ppm (m, 6,7 H, CH_{2c}, CH_p); 5,9-6 ppm (q, 2 H, NH_g), 7-7,5 ppm (m, 16 H, CH_{a,b,d,e}); 7,6-8,2 ppm (d, 6 H, CH_{i,j,k}); 8,3-8,7 ppm (s, 2 H, NH_f).

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) PUI JFAED **900** : δ : 1,05-1,4 ppm (s, 11,4 H, $\text{CH}_{3\text{m}}$); 3,37-3,52 ppm (m, 61,2 H, $\text{CH}_{2\text{q}}$); 3,7-4,1 ppm (m, 6,8 H, $\text{CH}_{2\text{c}}$, CH_{p}); 5,9-6 ppm (q, 2 H, NH_{g}), 7-7,5 ppm (m, 16 H, $\text{CH}_{\text{a,b,d,e}}$); 7,6-8,2 ppm (d, 6 H, $\text{CH}_{\text{i,j,k}}$); 8,3-8,7 ppm (s, 2 H, NH_{f}).

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) PUI JFAED **2000** : δ : 1,05-1,4 ppm (s, 16,8 H, $\text{CH}_{3\text{m}}$); 3,37-3,52 ppm (m, 174,4 H, $\text{CH}_{2\text{q}}$); 3,7-4,1 ppm (m, 8,6 H, $\text{CH}_{2\text{c}}$, CH_{p}); 5,9-6 ppm (q, 2 H, NH_{g}), 7-7,5 ppm (m, 16 H, $\text{CH}_{\text{a,b,d,e}}$); 7,6-8,2 ppm (d, 6 H, $\text{CH}_{\text{i,j,k}}$); 8,3-8,7 ppm (s, 2 H, NH_{f}).

2.2.2. Synthèse du « diol clickable »

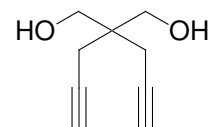
Dans un ballon tricol de 250 mL sous azote anhydre, on pèse l'éthoxyde de sodium (2,15 eq./9,14 g), on y ajoute 75 mL d'éthanol anhydre et enfin le diéthylmalonate (1 eq./9,48 mL). On installe ensuite un réfrigérant avec une garde chargée de CaCl_2 . On laisse le système sous reflux pendant 30 minutes puis on ajoute la solution de bromure de propargyle à 80% dans le toluène (2,15 eq./14,95 mL) goutte à goutte pendant 10 minutes ; la réaction est exothermique et on observe la formation de sels (NaBr). On laisse ensuite sous reflux pour une nuit. La fin de la réaction est vérifiée par CCM (éluant DCM/éther de pétrole 70/30). On évapore ensuite l'éthanol sous vide, on ajoute de l'eau distillée pour dissoudre les sels (environ 30 mL) puis on extrait cette solution aqueuse avec trois fois 20 mL d'éther diéthylique. La phase organique obtenue est séchée sur MgSO_4 , filtrée et placée sous vide pour évaporer le solvant. On obtient, après séchage sous vide, un solide jaunâtre ($m = 12,67$ g, Rdt = 86 %).

Pour l'étape de réduction, on prépare dans un ballon tricol de 1 L une dispersion de LiAlH_4 (2,5 eq./5,1 g) dans 200 mL de THF sec fraîchement distillé. Sous N_2 , on ajoute goutte à goutte une solution du produit obtenu ci-dessus (1eq./12,67 g) dans 40 mL de THF distillé. Après, 5h de réaction, la fin de la réaction est validée par CCM (silice, éluant CH_2Cl_2). On ajoute alors avec précaution de l'eau goutte à goutte en prenant garde au dégagement de H_2 . Le milieu est désactivé lorsque 400 mL y a été introduit (sa couleur passe alors de gris à blanc). Le THF du système est évaporé sous vide et on extrait le produit de la phase aqueuse avec 3 fois 50 mL d'éther diéthylique. Le produit obtenu est séché et purifié par recristallisation dans le toluène. Les cristaux blancs obtenus sont filtrés et séchés ($m = 6,46$ g, Rendement total de la réaction = 68%).

M = 152,19 g/mol

Recristallisé dans le toluène

Cristaux blancs, Y = 68%



Données RMN ^1H : (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 3,7 ppm (4H, CH_2) ; 3 ppm (2H, OH) ; 2,3 ppm (4H, CH_2) ; 2 ppm (2H, CH).

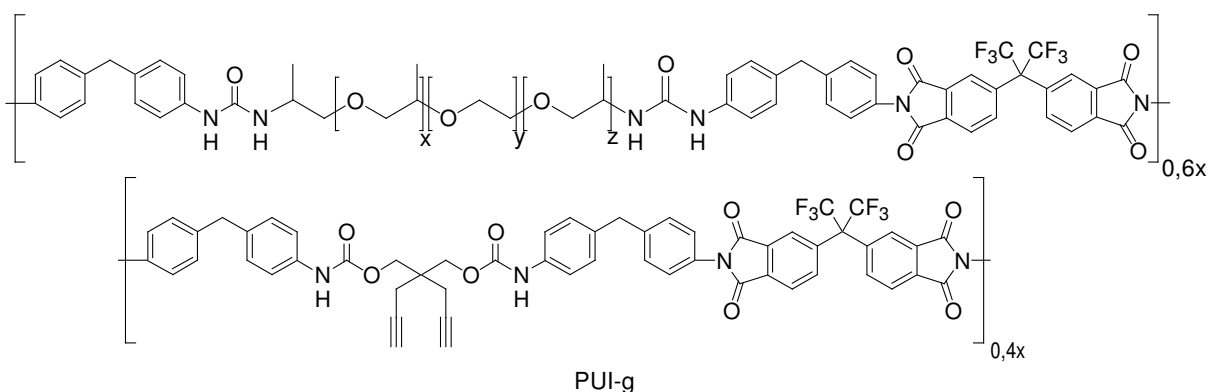
2.2.3. Synthèse du PUI greffable : PUI-g

Dans un pilulier (numéro 1) sous argon sec, on prépare une solution de JFAED 2000 (0,6 eq/5,12 g) préalablement déshydratée dans 15 mL de DMF distillée que l'on verse sur une solution de MDI (1,2 eq/1,128 g) dans 10 mL de DMF distillée. Le pilulier est scellé sous argon sec et laissé sous agitation à température ambiante pendant 3h. Dans un autre pilulier (numéro 2), on prépare une solution de MDI (0,8 eq/0,752 g) dans 10 mL de DMF distillée sur laquelle on ajoute le « diol clickable » (0,4 eq/0,26 g) préalablement dissous dans 5 mL de DMF distillée. Le pilulier est scellé sur argon sec et mis sous argon sec et laissé sous agitation pendant 30 min à température ambiante, puis 3h à 40 °C. On verse ensuite le contenu du pilulier numéro 2 dans le numéro 1, puis on dilue avec 20 mL de DMF distillée, on ajoute de la triéthylamine sèche (2 eq/1,15 mL) et enfin on y verse une solution de 6FDA (1 eq/1,90 g) dans 10 mL de DMF. Le système est scellé sous argon sec et agitation pendant 1h30 à 60 °C puis 8h à 80 °C. La solution visqueuse obtenue est ensuite précipitée goutte à goutte dans 500 mL d'eau distillée et le polymère obtenu est rincé 3 fois supplémentaires dans 500 mL d'eau distillée. On filtre le polymère que l'on laisse sécher une nuit à l'air ambiant puis il est séché sous vide primaire à 30 °C pendant 24h. Le polymère est alors récupéré sec, pesé ($m = 6,03$ g) et caractérisé.

Précipité dans l'eau

Polymère transparent et jaunâtre. $Y = 70\%$

$\overline{Mn} = 94\ 380$ g/mol ; $D = 2,8$



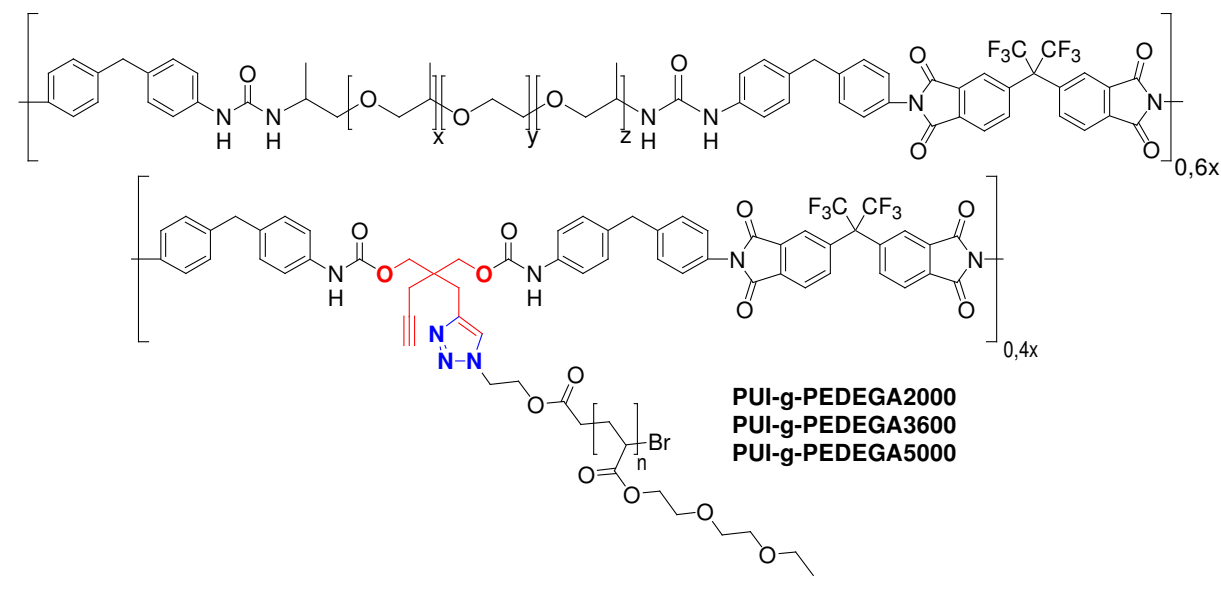
Le spectre RMN ^1H du PUI-g et l'attribution des protons est donné dans le corps de la thèse (Figure 93).

2.2.4. Synthèse des PUIs greffés : PUI-g-PEDEGA

La réaction de couplage par CuAAC entre le PUI-g et les greffons PEDEGA est réalisée de la même façon pour tous les matériaux, seule la stœchiométrie change (voir Tableau 2). On décrira donc ici, à titre d'exemple, la synthèse du PUI-g-1PEDEGA5000. Dans un tube Schlenk de 30 mL, on dissout le PUI-g (1eq./1 g) dans 10 mL de DMF distillée. Après dissolution (environ 2h à température ambiante), on dissout le greffon PEDEGA5000 (1 eq./1,85 g). On réalise ensuite 3 cycles de mise sous vide/pression d'argon sec sous agitation pour dégazer le système. Sous flux léger d'argon, on

introduit le CuBr (1 eq.≡/56 mg). Le système est alors scellé sous argon et laissé à 80 °C pendant 48 h. On précipite ensuite le polymère goutte à goutte dans un large volume d'eau distillée (300 mL environ) dans lequel on ajoute environ 1 mL de PMDETA (ligand) pour favoriser l'extraction du CuBr. Le polymère est ensuite filtré et rincé 3 fois avec 300 mL d'eau distillée, puis il est séché sous vide à température ambiante pendant 24 h. Le polymère obtenu est verdâtre (m = 2,05 g, Rdt = 72%).

Précipités dans l'eau + PMDETA, polymères transparents jaunâtres/verdâtres



Echantillon	Stœchiométrie		Taux de greffage théo. (%)	Taux de greffage exp. (%)	Rdt (%)
	PUI-g	PEDEGA			
PUI-g-0,25PEDEGA2000	1 eq.	0,25 eq.≡	25	97	75
PUI-g-0,5PEDEGA2000	1 eq.	0,5 eq.≡	50	98	91
PUI-g-0,75PEDEGA2000	1 eq.	0,75 eq.≡	75	101	85
PUI-g-1PEDEGA2000	1 eq.	1 eq.≡	100	101	74
PUI-g-0,25PEDEGA3600	1 eq.	0,25 eq.≡	25	98	60
PUI-g-0,5PEDEGA3600	1 eq.	0,5 eq.≡	50	101	72
PUI-g-0,75PEDEGA3600	1 eq.	0,75 eq.≡	75	100	69
PUI-g-1PEDEGA3600	1 eq.	1 eq.≡	100	100	73
PUI-g-0,25PEDEGA5000	1 eq.	0,25 eq.≡	25	102	68
PUI-g-0,5PEDEGA5000	1 eq.	0,5 eq.≡	50	99	66
PUI-g-0,75PEDEGA5000	1 eq.	0,75 eq.≡	75	99	70
PUI-g-1PEDEGA5000	1 eq.	1 eq.≡	100	100	72

Tableau 42 – Stœchiométries utilisées pour la synthèse de la série des PUIs multi-blocs greffés avec des taux de greffage théoriques compris entre 25 et 100% et comparaison avec les taux de greffage expérimentaux déterminés par RMN ¹H et rendements.

Les spectres RMN ¹H des PUI-g-PEDEGA et l'attribution des protons sont donnés dans le corps de la thèse (Figure 93).

2.2.5. Préparation des membranes PUIs multi-blocs linéaires et greffés

On solubilise 500 mg de polymère dans 20 mL de DMF pour obtenir une concentration totale de 2,5% m/v. Les solutions sont alors filtrées à travers de la fibre de verre pour ôter le maximum d'éventuelles impuretés insolubles. On coule ensuite ces solutions dans des moules en PTFE sur des supports dont l'horizontalité est ajustée. La DMF est ensuite évaporée lentement à 40 °C pendant 48 h. Une fois que la DMF est évaporée, la membrane est facilement retirée du moule et est mise à sécher sous vide dynamique à 60 °C pendant 12 h. Son épaisseur est mesurée à l'aide d'une sonde de mesure d'épaisseur de revêtements et films secs (Elcometer 456, marge d'erreur des mesures ± 1 %) et se situe toujours autour de 80 μm avec une différence d'épaisseur maximale entre deux points de la membrane de 3 μm . Les membranes obtenues sont transparentes et légèrement jaunes, comme attendu pour ce type de polymère qui contient des groupes imides.

Conclusion générale et perspectives

Le CO₂ est l'un des gaz à effet de serre les plus largement produits au monde par les différents procédés de combustion liés aux activités industrielles et au secteur des transports. Sa capture et son stockage sont des enjeux majeurs pour limiter ses effets environnementaux et le réchauffement climatique. La recherche dans ce domaine est très active avec des implications de partenaires publics et privés mais le déploiement de procédés de capture/stockage de CO₂ à grande échelle nécessite encore des progrès de recherche importants. Pour répondre à l'exigence du développement durable et des contraintes environnementales, cette thèse a été réalisée dans l'objectif d'élaborer de nouveaux matériaux membranaires pour la séparation du CO₂ dans les mélanges CO₂/N₂ (relatif aux gaz de post-combustion) et CO₂/CH₄ (relatif à la purification du gaz naturel). Pour relever ce défi, deux stratégies ont été développées lors de cette thèse, correspondant à deux types de matériaux membranaires: les membranes additivées et les matériaux copolymères multi-blocs linéaires ou greffés à base de PEO.

Dans la première partie, l'objectif a été de synthétiser des additifs pseudopeptidiques originaux pour doper les performances d'un matériau référence (le copolymère PEO-PA12 Pebax®) pour la séparation du CO₂ en augmentant sa fraction de volume libre (FFV) et sa CO₂-philie. Des pseudopeptides 1:1[α/α -N ^{α} -Bn-hydrazino] dimère et tétramère ont tout d'abord été synthétisés puis caractérisés. Leur grande capacité de sorption du CO₂ a permis de valider leur intérêt pour l'additivation de membranes pour la séparation du CO₂. Néanmoins, leur habileté à cristalliser a fortement limité la proportion d'additifs pseudopeptides permettant d'obtenir des membranes homogènes ; les zones cristallines étant imperméables aux gaz. Des expériences de DSC ont d'ailleurs démontré que le pseudopeptide tétramère cristallise plus facilement que le dimère.

Cette limite liée à la cristallisation des pseudopeptides a pu être dépassée en élaborant des bioconjugués pseudopeptide-polymère par une stratégie de synthèse de type « grafting-to » à partir des pseudopeptides dimère et tétramère fonctionnalisés par une fonction alcyne. La partie oligomérique poly(acrylate de diéthylène glycol) (PEDEGA) a été synthétisée de façon contrôlée par « Single Electron Transfer Living Radical Polymerization » (SET-LRP) à partir d'un amorceur azido fonctionnel permettant un couplage direct par chimie « click » CuAAC. La partie oligomérique à base de PEO a permis de compatibiliser efficacement les pseudopeptides dans le matériau membranaire de référence, qui possède une phase souple de même nature, surpassant ainsi la limite de cristallisation observée avec les pseudopeptides seuls. Des expériences DSC ont par ailleurs montré que l'incorporation des bioconjugués (non cristallins) dans la matrice Pebax® ne changeait pas sa morphologie.

Les tests de perméation « time lag » ont permis de déterminer que l'additivation avec le bioconjugué pseudopeptidique dimère permet d'augmenter la perméabilité au CO₂ d'environ 50% (194 Barrer) tout en maintenant des sélectivités constantes ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 44$ et $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 13$). Le tétramère correspondant, qui possède une capacité d'auto-association plus élevée que le dimère, conserve plus fortement cette aptitude même après conjugaison avec l'oligomère PEDEGA ; auto-association qui s'exprime au travers de l'apparition d'un optimum pour les performances de séparation gazeuse. De manière générale, l'influence des nouveaux additifs pseudopeptidiques sur les perméabilités au CO₂ et les coefficients de sorption et de diffusion résultent d'une combinaison d'effets complexes,

impliquant notamment une compétition entre les interactions des nouveaux additifs avec le matériau polymère et le CO₂. Dans tous les cas, cette influence est prépondérante sur la diffusion des gaz à séparer et l'affinité très importante des nouveaux additifs pour le CO₂ ne joue finalement qu'un rôle mineur dans la gamme de compositions actuellement accessible avec ces nouveaux systèmes.

La deuxième partie de cette thèse a été dédiée à la synthèse de copolymères multi-blocs PUIs linéaires et greffés pour la séparation du CO₂. Premièrement, trois PUIs multi-blocs linéaires ont été préparés par polycondensation, impliquant quatre monomères avec une stoechiométrie imposée et trois longueurs de blocs souples Jeffamine 600, 900 et 2000. Cette stratégie a permis d'obtenir trois matériaux avec des taux de phase souple à base de motifs EO (phase effective pour le transport des gaz) variant de 40 à 70%_m. Leur étude morphologique par DSC et Synchrotron SAXS à l'ESRF en collaboration avec le Pr Laurent David de l'IMP à Lyon a révélé que seul le PUI linéaire avec le bloc souple le plus long (JFAED 2000) présente une séparation de phase ; les blocs plus courts (600 et 900) conduisant à une interpénétration des blocs souples et rigides caractérisée par des températures de transition vitreuses plus hautes. Ensuite, une stratégie de synthèse multi-étapes a été développée pour obtenir des copolymères multi-blocs greffés par une méthode « grafting-to ». Pour cela, une plateforme PUI linéaire avec des fonctions alcyne latérales a tout d'abord été obtenue par polycondensation ; puis greffée par chimie « click » CuAAC avec des oligomères polyacrylates souples. Ces oligomères PEDEGA porteurs d'une fonction azoture complémentaire ont été préalablement synthétisés à partir d'un amorceur azido-fonctionnel par SET-LRP avec un très bon contrôle de leurs masses molaires (PEDEGA2000, 3600 et 5000). Le greffage à différents taux a finalement permis de moduler le taux de phase souple jusqu'à une valeur exceptionnellement élevée (85%_m), comparativement au taux maximal de phase souple obtenu avec les PUIs linéaires correspondants (70%_m).

La caractérisation de la morphologie de ces matériaux par DSC a montré que la température de transition vitreuse de leur phase souple diminue avec la longueur des greffons PEDEGA et qu'ils sont tous non cristallins et donc parfaitement adaptés à la séparation du CO₂. La stratégie de greffage des copolymères multi-blocs est donc une technique très efficace pour augmenter très fortement le taux de phase souple à base de PEO tout en empêchant sa cristallisation. Cette stratégie permet ainsi d'associer un taux de phase souple à base de PEO très élevé à une excellente mobilité de cette phase, et de s'affranchir de la limitation liée à la cristallisation du PEO dans d'autres matériaux polymères.

Leurs propriétés membranaires ont ensuite été analysées sur la base du modèle de sorption-diffusion. Des expériences de sorption du CO₂ ont montré que le coefficient de sorption du CO₂ augmentait exponentiellement avec le taux de phase souple pour les PUIs linéaires alors que cette augmentation était linéaire pour les PUIs greffés, en bon accord avec les différences importantes de séparation de phases observées dans ces deux familles de matériaux.

Les performances de séparation du CO₂ des PUIs linéaires et greffés ont été corrélées à leur proportion de phase souple, leur morphologie et leur capacité d'interaction avec le CO₂. La perméabilité au CO₂ de tous ces matériaux augmente exponentiellement avec leur taux de phase souple et la diffusion du CO₂ y joue un rôle prédominant. Au taux maximal de phase souple (85%) correspondant au PUI greffé avec du PEDEGA 5000 (TG = 100%), on obtient des performances

élevées ($P_{CO_2} = 196$ Barrer ; $\alpha_{CO_2/N_2} = 39$ et $\alpha_{CO_2/CH_4} = 12$). Ainsi, par rapport au PUI greffable précurseur, le greffage d'oligomères PEDEGA a permis de multiplier la perméabilité jusqu'à 17 fois en maintenant la valeur élevée de α_{CO_2/N_2} constante et avec une diminution de seulement 30% de α_{CO_2/CH_4} . Le meilleur des matériaux multi-blocs greffés présente ainsi des propriétés généralement comparables ou dépassant celles des meilleurs matériaux polymères multi-blocs décrits dans la littérature pour la capture du CO_2 .

Concernant les perspectives liées à la première partie de ces travaux sur de nouveaux additifs pseudo-peptidiques pour la séparation du CO_2 , l'utilisation de biomolécules avec une capacité de cristallisation moindre, tout en conservant de très bonnes interactions avec le CO_2 , serait à envisager. Lever ce verrou de la cristallisation permettrait d'augmenter le taux d'additifs dans les matériaux membranaires et d'améliorer à la fois la sorption et la diffusion du CO_2 dans les matériaux polymères additivés. Dans ce contexte, la stratégie des systèmes mixtes biomolécules-polymère semble particulièrement prometteuse. Par ailleurs, on pourrait également envisager de tirer partie de l'auto-structuration de certains pseudo-peptides cycliques pour réaliser des membranes avec des nanocanaux performants pour la perméation du CO_2 . Les défis à relever dans cette seconde voie sont néanmoins nombreux comme la simplification de l'obtention de tels additifs et l'optimisation des procédés d'élaboration des membranes additivées.

Concernant la deuxième partie de cette thèse, la nature hydrophile de la phase souple des PUIs ouvre de larges perspectives en termes d'applications. Ainsi, ce type de matériau est connu pour posséder de bonnes performances en séparation de liquides polaires, notamment celle du mélange azéotropique éthanol/éthyl *tert*-butyl éther (ETBE) impliqué dans la production du biocarburant ETBE. L'étude du transport de l'eau dans les phases souples serait aussi pertinente, en ajustant la proportion entre les parties souples et rigides pour en faire des matériaux « respirants ». Aussi, il serait intéressant de faire varier la nature des blocs souples et des greffons pour étendre le champ d'application à d'autres types de séparation, par exemple, la désaromatisation des hydrocarbures, avec la séparation du mélange toluène/*n*-heptane (20/80 en masse) d'intérêt majeur pour la formulation de carburants.

Nouveaux matériaux polymères pour la capture du CO₂ par un procédé de séparation membranaire

Matériaux membranaires, polycondensation, SET-LRP, capture du CO₂, ingénierie macromoléculaire, CuAAC

Deux types de matériaux membranaires ont été développés pour la séparation du CO₂. Les premiers associent un matériau polymère de référence (Pebax®) à de nouveaux additifs pseudo-peptidiques bioconjugués. Ces bioconjugués pseudo-peptide-polymère ont été obtenus par une stratégie de synthèse de type « grafting-to » à partir de pseudo-peptides 1:1[α/α -N^α-Bn-hydrazino] dimère et tétramère fonctionnalisés par une fonction alcyne. La partie oligomérique poly(acrylate de diéthylène glycol) (PEDEGA) a été synthétisée de façon contrôlée par « Single Electron Transfer Living Radical Polymerization » (SET-LRP) à partir d'un amorceur azido fonctionnel permettant un couplage direct par chimie « click » CuAAC. L'influence de ces additifs sur les propriétés de sorption et de séparation du CO₂ a été analysée en termes de relations propriétés-morphologie-structure. Ces additifs originaux ont permis d'augmenter les performances de séparation du CO₂ de la membrane référence ; en améliorant de 46% la perméabilité au CO₂, tout en maintenant de bonnes sélectivités $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 44$ et $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 13$. Par ailleurs, deux familles de poly(uréthane-imide)s (PUIs) à architecture contrôlée ont été développées dans l'objectif d'obtenir des matériaux avec des proportions très élevées en unités oxyde d'éthylène tout en évitant leur cristallisation. Des PUIs multi-blocs linéaires ont été synthétisés par polycondensation avec différentes tailles de bloc souple polyéther Jeffamine, correspondant à des taux massiques de phase souple variant entre 40% et 70%. Afin d'augmenter encore la proportion de phase souple jusqu'à la valeur très élevée de 85%, des PUIs multi-blocs greffés ont ensuite obtenus par une stratégie de "grafting-to" à partir d'un précurseur PUI comportant des fonctions alcyne latérales et d'oligomères azido-PEDEGA de différentes masses molaires. L'évolution de leurs performances de séparation du CO₂ a été corrélée à leur proportion de phase souple et morphologie et à leur capacité d'interaction avec le CO₂. Au taux maximal de phase souple (85%), on obtient des performances élevées ($P_{\text{CO}_2} = 196$ Barrer ; $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 39$ et $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 12$). Ainsi, par rapport au PUI greffable précurseur, le greffage d'oligomères PEDEGA a permis de multiplier la perméabilité jusqu'à 17 fois en maintenant la valeur élevée de $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ constante et avec une diminution de seulement 30% de $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$. En permettant d'obtenir une proportion très élevée de phase souple non cristalline, la stratégie de greffage s'est donc révélée exceptionnellement efficace pour améliorer les performances des copolymères multi-blocs PUI pour la capture du CO₂.

New polymer material for CO₂ capture by membrane separation process

Membrane material, polycondensation, SET-LRP, CO₂ capture, macromolecular engineering, CuAAC

In this PhD thesis, two types of membrane materials were developed for CO₂ separation. The first ones associate a reference polymer material (Pebax®) with new pseudo-peptidic bioconjugates additives. These pseudo-peptide-polymer bioconjugates were obtained by a "grafting-to" synthetic pathway from alkyne-functionalized 1:1[α/α -N^α-Bn-hydrazino] dimer and tetramer pseudo-peptides. Poly(diethylene glycol acrylate) (PEDEGA) oligomeric part was synthesized under controlled conditions using Single Electron Transfer Living Radical Polymerization (SET-LRP) from an azido-functionalized initiator allowing direct coupling via CuAAC "click" chemistry. The influence of these additives on CO₂ sorption and separation properties was analyzed in terms of properties-morphology-structure relationships. These original additives allowed to enhance CO₂ separation performances of the reference membrane, increasing CO₂ permeability by 46%, and maintaining good selectivities $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 44$ et $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 13$. In another work, two families of poly(urethane-imide)s (PUIs) with controlled architecture were developed for obtaining membrane materials with high content in ethylene-oxide units while avoiding their crystallization. Linear multi-blocks PUIs were first synthesized by polycondensation with different sizes of Jeffamine polyether soft block, corresponding to soft block contents varying from 40 to 70%wt. To further increase the soft phase content until a very high level (85%wt), grafted multi-blocks PUIs were obtained by a "grafting-to" strategy from an alkyne-functionalized precursor PUI and azido-PEDEGA oligomers with different molar weights. The evolution of their CO₂ separation performances were correlated to their soft phase content, morphology and CO₂ sorption ability. For the maximum soft phase content (85%wt), high performances were obtained for CO₂ separation ($P_{\text{CO}_2} = 196$ Barrer ; $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 39$ et $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 12$). Compared to the precursor PUI, the grafting strategy allowed to increase CO₂ permeability 17-fold. At the same time, the good selectivity $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ was maintained with a slight decrease (-30%) of the selectivity $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$. By allowing very high non-crystalline soft phase contents, the grafting strategy was exceptionally efficient in improving multi-block copolymer performances for CO₂ capture.