



Préparation de membranes auto-oscillantes biomimétiques présentant un flux pulsatile

Marianne Benoit

► To cite this version:

Marianne Benoit. Préparation de membranes auto-oscillantes biomimétiques présentant un flux pulsatile. Autre. Université Montpellier, 2020. Français. NNT : 2020MONTs114 . tel-03343585

HAL Id: tel-03343585

<https://theses.hal.science/tel-03343585>

Submitted on 14 Sep 2021

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.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie

École doctorale Sciences Chimiques Balard – ED459

Unité de recherche Institut Européen des Membranes – UNR5635

Préparation de membranes auto-oscillantes biomimétiques présentant un flux pulsatile

Présentée par Marianne BENOIT

Le 18 décembre 2020

Sous la direction de Damien QUÉMENER
Et Claire ANTONELLI

Devant le jury composé de

Anne JONQUIERES, Professeur des Universités, Université de Lorraine
Daniel GRANDE, Directeur de recherche au CNRS, Université Paris-Est
Patrice WOISEL, Professeur des Universités, Université de Lille

Rapporteur
Rapporteur
Président

Damien QUEMENER, Maître de Conférences (HDR), Université de Montpellier
Claire ANTONELLI, Maître de Conférences, Université de Montpellier

Directeur de Thèse
Co-encadrante de Thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Résumé:

Mots clés : membrane polymère, oscillation autonome, oscillateur de pH, PMAA

De nombreux défis restent encore à relever afin d'améliorer les technologies membranaires dans le domaine du traitement de l'eau. L'encrassement des membranes justifie l'utilisation de techniques de nettoyage nocives pour l'environnement et impactant la durée de vie des matériaux membranaires. Inspiré des mécanismes impliqués dans les systèmes biologiques, ce projet a pour objectif de développer de nouvelles membranes fonctionnelles et autonomes. Dans ce travail, du poly(acide méthacrylique) fonctionnalisé (PMAA) a été préparé par polymérisation RAFT et greffé à l'interface d'une membrane d'alumine commerciale. Installée dans une cellule de filtration, la membrane fonctionnalisée PMAA a été synchronisée à un oscillateur de pH (Bromate-Sulfite-Ferrocyanure: BSF). Lorsque l'écoulement à travers la membrane atteint le domaine d'oscillation de pH, un écoulement pulsatile avec des cycles de perméabilité impressionnants a été observé. L'oscillateur BSF entraîne un changement cyclique du pH entre 3,5 et 6,5 dans la cellule de filtration. Comme le PMAA a un pKa d'environ 4,8, une extension-contraction cyclique des chaînes polymères est obtenue et conduit à un changement synchronisé de la taille des pores. Ce type de système a pour conséquence directe la modulation oscillatoire de la perméabilité de la membrane. De plus, l'objectif est d'adapter ce système sur des membranes à base de polymères à microporosité intrinsèque qui présentent de bonnes propriétés mécaniques, thermiques et de résistance aux produits chimiques.

Summary:

Key words: polymer membrane, self-oscillating, pH oscillator, PMAA

Many challenges remain to be overcome in order to improve membrane technologies in the field of water treatment. The membrane fouling justifies the use of cleaning techniques that are harmful to the environment and impact the lifetime of the membrane materials. Inspired by the mechanisms involved in biological systems, this project aims to develop new functional and autonomous membranes. In this work, functionalized poly(methacrylic acid) (PMAA) was prepared by RAFT polymerization and grafted to the interface of a commercial alumina membrane. Mounted in a filtration cell, the PMAA functionalized membrane was synchronized with a pH oscillator (Bromate-Sulfite-Ferrocyanide: BSF). When the flow through the membrane reaches the pH oscillation domain, pulsatile flow with impressive permeability cycles has been observed. The BSF pH oscillator causes a cyclical change in pH between 3.5 and 6.5 in the filter cell. Since PMAA has a pKa of about 4.8, a cyclic extension-contraction of the polymer chains is obtained and leads to a synchronized change in the size of the pores. This type of system has as a direct consequence, which is the oscillatory modulation of the permeability of the membrane. In addition, the objective is to adapt this system to membranes based on polymers with intrinsic microporosity that exhibit good mechanical, thermal and chemical resistance properties.

Remerciements

Je souhaiterais adresser mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à rendre cette expérience si enrichissante.

Mes travaux de thèse ont été réalisés à l'Institut Européen des Membranes (IEM) à Montpellier au sein du département Interface Physico-chimie et Polymères (IP2). Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à M. Quémener, mon directeur de thèse, de m'avoir accueillie dans son équipe et d'avoir partagé son expertise. Son investissement tout au long de ces trois années a fortement contribué au bon déroulement de cette thèse. Je souhaite également remercier ma co-encadrante, Claire Antonelli, d'avoir suivi ce projet et de m'avoir accordé sa confiance.

J'adresse également mes remerciements à Anne Jonquières, Daniel Grande et Patrice Woisel pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Ce travail n'aurait également pas été possible sans le support du personnel de l'IEM et les collaborations avec l'université de Lille, les mines d'Albi et l'université de République Tchèque. Je tiens particulièrement à remercier Didier COT et Bertrand REBIERE pour les analyses MEB et EDX ainsi que Eddy Petit pour ses conseils en RMNs. Je tiens également à remercier tout le personnel encadrant de l'équipe IP2 et notamment Mona pour son aide en polymérisation RAFT. Merci à tous mes stagiaires et notamment Hedvika qui m'a beaucoup aidé et qui a été une superbe partenaire de labo et une amie.

Au cours de ces trois années de thèse j'ai eu la chance de côtoyer des personnes fabuleuses qui par leur gentillesse et leur bonne humeur quotidienne, ont rendu cette thèse inoubliable : mon partenaire de bureau, Azariel, pour son amitié sincère et tous les moments de rigolades, Julien, mon collègue préféré pour m'avoir fait découvrir l'escalade et pour les journées de ski près d'Embrun, Alice, pour cette superbe descente en kayak de l'Hérault, une vraie pro qui m'a toujours soutenue et avec qui j'ai partagé beaucoup de bons moments, Cyril, notre alsacien, pour toutes ses soirées plancha chez lui et Marine notre pianiste basque, pour sa bonne humeur et sa gentillesse au quotidien.

Merci à Louis, Enrique, Habib, Thomas, Hervé, Dana, Hana, Carole, Raphaël, Mingyuan, Rui pour la bonne ambiance au quotidien et les soirées passées ensemble.

Finalement je tiens à remercier du plus profond de mon cœur tous les membres de ma famille de m'avoir encouragé tout au long de mon parcours et de toujours avoir essayé de comprendre mon sujet de thèse.

Table des matières

Résumé:	3
Summary:.....	3
Remerciements	5
Liste des abréviations	10
Introduction Générale	1
CHAPITRE 1 : Revue bibliographique.....	4
1. Les oscillateurs chimiques	4
1.1. Quelques généralités	4
1.2. Les oscillateurs de pH	13
2. Les polymères à microporosité intrinsèque (PIM).....	27
2.1. Généralités sur les PIMs.....	27
2.2. Synthèses des PIMs.....	28
2.3. Cas particulier du PIM-1.....	30
3. Synthèse et greffage des polymères.....	35
3.1. Techniques de polymérisations radicalaires.....	35
3.2. Les polymères stimulables.....	41
4. Généralités sur les procédés membranaires	43
4.1. Principe général	43
4.2. Choix du procédé membranaire : l'ultrafiltration (UF)	44
4.3. Nature chimique des matériaux membranaires.....	44
4.4. Géométrie des membranes	45
4.5. Mode de filtration.....	47
4.6. Grandeurs caractéristiques d'un milieu poreux	48
4.7. Phénomène limitant le transfert de matière.....	50
4.8. Elaboration de membranes poreuses.....	52
CHAPITRE 2 : Membranes d'alumine auto-oscillantes.....	54
1. Introduction	54
2. Synthèse de l' α -dopamine-poly(acide méthacrylique) (PMAA)	54
3. Dosage potentiométrique du PMAA.....	59
4. Greffage du PMAA sur l'alumine	63
5. Mise en place de l'oscillateur	74

5.1. Elaboration des diagrammes de bifurcation	74
5.2. Mise en évidence de la corrélation pH-indicateur coloré.....	80
6. Synchronisation entre la membrane fonctionnalisée et l'oscillateur	83
7. Modélisation de l'oscillateur BSF et simulation du couplage membrane – oscillateur de pH	90
8. Conclusion-perspectives	95
CHAPITRE 3 : Le PIM-1 et ses modifications pour élaborer des membranes auto-oscillantes	95
1. Introduction	96
2. Synthèse du PIM-1	96
3. Modifications du PIM-1.....	101
3.1. Hydrolyse acide	101
3.2. Hydrolyse basique.....	107
3.3. Modification en deux étapes	109
3.4. Amidoxime	111
3.5. Modification par l'éthanolamine	114
4. Elaboration de membrane de PIM-1.....	116
4.1. Choix du solvant et du non-solvant	116
4.2. Stabilisation des membranes.....	121
5. Membrane modifiées.....	126
6. Conclusion et perspectives	127
CHAPITRE 4 : Valorisation du PIM-1 en tant que membrane.....	128
1. Utilisation du PIM-1 pour la filtration d'émulsion	128
1.1. Introduction	128
1.2. Mouillabilité des membranes préparées par procédé NIPS	129
1.3. Mouillabilité membrane préparée par coulée à sec (dry cast).....	130
1.4. Etude sur la filtration d'eau huileuse à partir de membrane plane.....	131
1.5. Elaboration de particules de polymères à microporosité intrinsèque pour la séparation huile/eau dans le traitement de l'Eau	145
2. Utilisation du PIM-1 pour de la séparation des gaz	149
2.1. Introduction	149
2.2. Elaboration de films denses pour la séparation des mélanges CO ₂ /CH ₄	150
2.3. Conclusion.....	155
3. Etude du transport de l'eau en milieu confiné	156
CHAPITRE 5 : Matériel et méthode	176
1. Produits utilisés.....	157

2. Techniques d'analyses	158
2.1. Caractérisation des polymères	158
2.2. Elaboration des membranes poreuses de PIM-1	159
2.3. Caractérisation de la surface des membranes	159
2.4. Caractérisation de la performance des membranes	160
3. Mode opératoire : chapitre II	161
3.1. Synthèse de PMAA à partir de Dopa-CTA.....	161
3.2. Synthèse de PMAA à partir de dithiobenzoate d'acide 4-cyanopentanoïque (CADB) comme agent RAFT.....	162
3.3. Traitement des images	162
3.4. Fabrication d'une image de série temporelle (time-series image)	163
4. Mode opératoire : chapitre III	164
4.1. Purification des monomères	164
4.2. Synthèse du PIM-1.....	165
4.3. Modification PIM-1.....	166
4.4. Elaboration de membrane à base de PIM-1 ou PIM-1 modifié.....	168
5. Mode opératoire : chapitre IV	169
5.1. Préparation des membranes poreuses pour de la séparation des eaux huileuses :.....	169
5.2. Préparation des émulsions huile dans l'eau.....	169
Conclusion générale et perspectives.....	170
Références bibliographiques	173
Table des Figures:	181
Table des Schémas	187
Table des Tableaux:	187

Liste des abréviations

ACVA	4,4'Azobis(4-cyanovaleric acid)
APAN	Polyacrylonitrile
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'atome
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BL	Bray-Liebhafsky
BSF	Bromate-Sulfite-Ferrocyanide
BZ	Belousov-Zhabotinsky
CADB	Acide 4-cyanopentanoïque dithiobenzoate
COOH	Acide carboxylique
COT	Carbone Organique Total
C_{pi}	Concentration du constituant i dans le perméat
C-PIM	PIM carboxylé pur
C_{Ri}	Concentration du constituant i dans le rétentat
CSTR	Réacteur continu à réservoir agité
CTA	Agent de transfert de chaîne
$\bar{D}$	Dispersité du polymère
DMAc	Diméthylacétamide
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
Dopa-CTA	Agent RAFT fonctionnalisé dopamine
EA	Ethanolamine
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HCl	Acide Chlorhydrique
int	Intermédiaire
I_p	Indice de dispersité
ISF	Iodate-Sulfite-Ferrocyanide
J_w	Flux volumique de perméation
k	Coefficient de perméabilité de la matrice solide
k_0	Inverse du temps de séjour
K_2CO_3	Carbonate de potassium
L_p	Perméabilité
MAA	Acide méthacrylique
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MEB-EDX	Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie
$\overline{M_n}$	Masses molaires moyennes en nombre
$\overline{M_w}$	Masse molaire moyenne en masse
NaOH	Hydroxyde de sodium
NIPAAm	N-isopropylacrylamide
NIPS	Séparation de phase induite par l'intrusion de non-solvant
NMP	Polymérisation radicalaire contrôlée en présence de nitroxydes
N_p	Nombre de pores
NPOC	Carbone Organique Non Purgeable
ODE	Equations différentielles ordinaires
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
Ox	Oxydant
P	Produit
PES	Polyethersulfone
PIM	Polymères à microporosité intrinsèque
pKa	Constante d'acidité

PMAA	Poly(acide méthacrylique)
$Pn^{\bullet}$	Espèce propageante
PSU	Polysulfone
PVC	poly(chlorure de vinyle)
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
PVA	Alcool polyvinylique
PVP	Polyvinylpyrrolidone
Q_v	Débit volumique
RAFT	Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible par addition-fragmentation
Red	Réducteur
RMN 1H	Résonnance magnétique nucléaire du proton
RMN ^{13}C	Résonnance magnétique nucléaire du carbone
CES	Chromatographie d'exclusion stérique
SSH	Branche cinétique
SSL	Branche thermodynamique
TIPS	Séparation de phase induite par la température
TFC	Composite à film mince
TFTPN	5,5',6,6'-tetrahydroxy-3,3',3'-tetraméthyl-1,1'-spirobisindane
Tr_i	Taux de rétention
TTSBI	2,3,5,6-tetrafluoroterephthalonitrile
UF	Ultrafiltration
VIPS	Séparation de phase induite par l'intrusion de vapeur
$X^{\bullet}$	Radical stable
XPS	Spectroscopie photoélectronique aux rayons X
α	Degré d'ionisation
ΔC	Gradient de concentration
ΔE	Gradient électrique
ΔP	Différence de pression transmembranaire
δm	Epaisseur de la membrane
μ	Viscosité dynamique du fluide

Introduction Générale

Le déficit mondial en eau douce devient l'un des défis économiques et sociaux les plus importants. Aujourd'hui, des millions de personnes en Europe boivent de l'eau contaminée, et très souvent sans le savoir. L'Organisation mondiale de la santé (OMS) estime que 14 personnes meurent chaque jour de maladies diarrhéiques en raison d'un manque d'eau et d'hygiène. Deux voies plausibles peuvent être explorées pour augmenter les stocks d'eau potable : le traitement des eaux usées et le dessalement de l'eau. Les technologies de potabilisation de l'eau existent déjà et devraient répondre aux besoins de consommation d'eau des générations futures. Cependant, le contexte actuel d'urgence climatique et sanitaire, combiné aux contraintes économiques, remet en question notre modèle. Cela nous oblige à développer de nouvelles technologies moins énergivores, utilisant moins de produits chimiques et dont les coûts permettent à tous d'accéder à l'eau potable. Les technologies des membranes de filtration jouent un rôle central dans la purification de l'eau. Cependant, les performances des membranes sont altérées par leur encrassement progressif lors de l'opération de filtration. Ce processus résulte de l'accumulation indésirable de colloïdes, de particules ou de matière organique à la surface de la membrane ou à l'intérieur des pores de la membrane. La conséquence directe de l'encrassement des membranes est l'utilisation de nettoyages chimiques et / ou mécaniques fréquents avec un impact significatif sur l'environnement, sur la durée de vie de ces matériaux ainsi que sur la consommation d'énergie supplémentaire nécessaire au procédé. Dans ce contexte de fort besoin d'innovations technologiques, il est souvent judicieux de se référer à la Nature, qui a su, siècle après siècle, s'adapter en évoluant progressivement et ainsi relever les défis rencontrés. Par exemple, les systèmes biologiques ont une capacité unique à communiquer avec leur environnement local par le biais d'inter-conversions d'énergie chimique et mécanique¹. Ce processus est basé sur un réseau de réactions chimiques qu'une cellule biologique, par exemple, est capable de lire comme un langage écrit pour prendre des décisions. Au contraire, la plupart des matériaux synthétiques sont incapables de contrôle et de régulation autonome et continue en raison de leurs capacités de communication limitées. Cependant, dans les matériaux actuels, des changements structuraux peuvent être déclenchés par des signaux mécaniques ou chimiques conduisant à l'expression d'une fonction spécifique, ce qui est encourageant mais loin d'être suffisant. Les matériaux dits «intelligents» ont été conçus pour répondre à une variété de stimuli, tels que le pH, la température, la résistance mécanique, la présence de diverses petites molécules et biomolécules et les champs électriques / magnétiques². Diverses applications ont été développées avec ce principe, telles que des capteurs, des supports de médicaments ou des actionneurs. Cependant,

dans ces systèmes, la réponse des matériaux polymères est unidirectionnelle en ce sens qu'une seule action est réalisée lorsque le stimulus est activé. Par exemple, lorsque la température est augmentée à environ 32°C, les chaînes de poly-(N-isopropylacrylamide) présentent un changement spectaculaire d'une pelote statistique étirée à une conformation compacte³. En conséquence, une commutation marche / arrêt répétitive de stimuli externes est nécessaire pour provoquer l'action bidirectionnelle de ces matériaux. Le principal inconvénient des matériaux sensibles aux stimuli est donc leur manque d'autonomie pour produire des changements structuraux cycliques. A cet égard, il a été démontré que des réactions oscillantes avec de grandes variations de pH induisent des changements périodiques de volume d'un gel polymère immergé dans la solution de réaction. R. Yoshida a rapporté en 1996 un travail pionnier qui a ouvert la voie au développement de matériaux polymères auto-oscillants. Dans cette étude, un copolymère a été préparé par copolymérisation statistique de N-isopropylacrylamide (NIPAAm) et d'un dérivé vinylique $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ ⁴. Fait intéressant, le poly(NIPAAm-co- $\text{Ru}(\text{bpy})_3$) a une température de point de trouble (T_{cp}) qui varie en fonction de l'état d'oxydation du métal de transition. Un oscillateur chimique Belousov-Zhabotinsky (BZ) a été utilisé, impliquant l'oxydation d'un acide organique par un ion bromate en présence d'un catalyseur à ion métal dans des conditions acides. La permutation cyclique de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ en $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ module l'hydrophilie du copolymère, résultant en un changement continu de T_{cp}. Étant donné que $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ agit comme un catalyseur pour la réaction BZ, un gel fait de poly(NIPAAm-co- $\text{Ru}(\text{bpy})_3$) réticulé présente une oscillation structurelle (gonflement-contraction) autonome entraînée par l'oscillation redox du métal de transition. Depuis ce premier article, les matériaux polymères oscillants autonomes ont été minutieusement étudiés⁵⁻¹⁰ et les applications dans les actionneurs biomimétiques¹⁰⁻¹³, les fluides fonctionnels¹⁴⁻¹⁹ et les systèmes de transport de masse²⁰⁻²² ont été explorées.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse consiste donc à développer de nouvelles membranes de filtration auto-oscillantes capables de produire un changement cyclique autonome des propriétés structurales et superficielles afin de résoudre les problèmes d'encrassement et d'initier un cercle vertueux entre performance et consommation d'énergie. Le système sera composé d'une couche « active » de chaînes polymères sensibles au pH, greffée sur des membranes « passives » de filtration. Un réseau de réactions chimiques produira des oscillations chimiques et les chaînes polymères « décodent » alors les informations chimiques et les traduiront en changement structurel macroscopique. A titre d'illustration, un changement cyclique autonome de la taille des pores de la membrane entre deux valeurs extrêmes induira des turbulences dans l'écoulement, ce qui limitera les phénomènes de polarisation de concentration, une étape avant le colmatage de la membrane. En outre, un changement continu de la mouillabilité

superficielle (hydrophile $\leftrightarrow$ hydrophobe) limitera fortement l'encrassement irréversible. Deux types de membranes ont été utilisées lors de ce travail : des membranes commerciales d'alumine et des membranes plus innovantes qui ont été élaborées à base de polymères à microporosité intrinsèque.

Le **Chapitre I** consiste en une revue bibliographique faisant le point sur l'état de l'art des différents concepts abordés lors de ce travail. Ce travail étant particulièrement multidisciplinaire, de nombreux points doivent être abordés afin d'assurer une bonne compréhension de l'ensemble. Nous introduirons ainsi les oscillateurs chimiques et en particulier les oscillateurs de pH, la polymérisation radicalaire contrôlée, les polymères stimulables, les polymères à microporosité intrinsèque et en particulier le PIM-1, et enfin quelques généralités sur les membranes de filtration.

Le **Chapitre II** présente la préparation d'une membrane auto-oscillante faite à partir d'une membrane commerciale d'alumine fonctionnalisée par un polymère pH-sensible et couplée à un oscillateur de pH pendant une opération de filtration.

Le **Chapitre III** présente la synthèse du PIM-1 ainsi que de ses dérivés dans le but de préparer de nouvelles membranes poreuses plus stables et donc plus adaptées au contact avec des oscillateurs chimiques.

Le **Chapitre IV** présente les différentes valorisations des membranes de PIM-1 que nous avons pu réaliser en parallèle à ce travail.

Le **Chapitre V** constitue la partie expérimentale de ce manuscrit et rassemble toutes les méthodes, techniques et synthèses réalisées.

Enfin, ce manuscrit se termine par une conclusion générale et des perspectives seront proposées.

CHAPITRE 1 : Revue bibliographique

1. Les oscillateurs chimiques

1.1. Quelques généralités

La vie, et plus précisément les organismes vivants qui la composent, reposent sur des systèmes paradoxalement hors équilibres, complexes et fonctionnels. Leur architecture dynamique leur permet de s'adapter avec une rapidité déconcertante au moindre changement dans leur environnement immédiat comme par exemple une variation de température, de luminosité ou d'apport en nutriments. Leur aptitude va bien au-delà de cette seule capacité d'adaptation car les organismes vivants communiquent aussi entre eux et agissent de façon concertée dans l'espace et dans le temps. Par exemple, à l'échelle d'un organe, le cœur est un système complexe hors équilibre qui se contracte périodiquement et propulse le sang dans tout l'organisme de façon pulsatile. Ainsi la compréhension des principes biologiques sous-jacents a permis leur traduction dans de nombreux domaines scientifiques liés à la matière molle grâce à l'étude des systèmes hors-équilibres artificiels. L'objectif ambitieux de ces recherches est de reproduire ces modèles biologiques en les adaptant aux problématiques des systèmes moléculaires de synthèse. Dans cette première partie de la revue bibliographique, nous introduirons les grands principes de la chimie non linéaire, illustrés via l'exemple le plus abouti qu'est l'oscillateur de Belousov-Zhabotinsky et ses applications. Nous aborderons ensuite le cas particulier des oscillateurs de pH, et notamment celui utilisé dans le cadre de ce doctorat, le système Bromate-Sulfite-Ferrocyanure.

1.1.1. L'histoire des oscillateurs chimiques

Les premières observations de phénomènes oscillatoires dans les systèmes chimiques remontent au 19^{ème} siècle avec la description en 1828 par Gustav T. Fechner d'une cellule électrochimique produisant un courant oscillant²³, et la découverte en 1896 par Raphael E. Liesegang de ses «anneaux de Liesegang»²⁴. Wilhelm Ostwald a étudié les oscillations électrochimiques à la fin des années 1890 et au début des années 1900²⁵, et Georg Bredig a publié ses observations sur la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène en 1903²⁶. Entre 1910 et 1920, Alfred J. Lotka a proposé plusieurs modèles cinétiques d'une oscillation chimique idéalisée en phase homogène^{27,28}. Les modèles de Lotka ont été ensuite repris par William Bray, qui a découvert en 1921 la première véritable réaction oscillatoire en phase homogène²⁹. Bray mène une étude sur la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène et sur son rôle double en tant qu'oxydant et réducteur dans la réaction d'oxydo-réduction impliquant le couple acide iodique-iode. Au cours de ses recherches, il a observé que la concentration en iode oscillait périodiquement et que du peroxyde d'hydrogène était consommé pendant la réaction. Suite à ses premières

constatations expérimentales, son étudiant Herman A. Liebhafsky étudie ensuite la réaction plus en détail et permet, 10 ans plus tard, la découverte du premier oscillateur chimique, connu sous le nom de Bray-Liebhafsky (BL)³⁰. Les connaissances sur les systèmes hors équilibre étant inexistantes à l'époque, le caractère oscillant hors équilibre de ce système n'a été ni reconnu, ni accepté par la communauté scientifique car il paraît aller à l'encontre de la seconde loi de la thermodynamique. Le comportement oscillatoire a alors été expliqué par la formation de bulles et par la présence de petites particules en solution, rendant le milieu hétérogène. Pendant la Grande Guerre patriotique (attaque de l'Allemagne nazie contre l'URSS entre 1941 et 1945), Boris Pavlovitch Belousov travaillait sur des projets de protection contre les radiations et la guerre chimique. Grâce à ses travaux sur les méthodes d'élimination des agents toxiques du corps humain, Belousov a développé un fort intérêt pour le rôle des cycles biochimiques dans les organismes vivants. Après la guerre, une partie de ses travaux comprenait le mécanisme de réaction du cycle de l'acide citrique (également connu sous le nom de cycle de Krebs). En essayant de recréer les processus autocatalytiques du cycle de Krebs dans son laboratoire en 1950, Belousov a observé qu'une solution aqueuse d'acide citrique, d'ions bromate, et de cérium conduisait à des changements de couleur périodiques qui se poursuivaient pendant près d'une heure. Après avoir réfléchi à une interprétation théorique du mécanisme de la réaction, Belousov soumit son travail au journal soviétique Zhurnal obshchey khimii (Journal of General Chemistry) en 1951. Cependant, son manuscrit fut rapidement rejeté au motif que le mécanisme suggéré contredit la seconde loi de la thermodynamique. Après avoir consolidé ses recherches et révisé son premier article, Belousov tenta une deuxième soumission à la revue Kinetika i kataliz (Cinétique et Catalyse) en 1955, qui fut à nouveau rejetée pour la même raison³¹. Ce n'est qu'en 1958 qu'un article fortement abrégé fut publié dans un volume intitulé « Collection of Abstracts on Radiation Medicine »³². En raison d'un accueil particulièrement défavorable de la publication par la communauté scientifique, le rapport est passé pour la plupart inaperçu et la découverte de Belousov a vite été oubliée. Ce n'est que trois ans après la publication de ce rapport qu'Anatoly Zhabotinsky, un jeune biophysicien en herbe, a enfin pris conscience de l'importance scientifique de la réaction. A l'époque, Zhabotinsky souhaitait mener une thèse de doctorat sur les biorythmes et les processus périodiques dans les organismes vivants. Conseillé par son superviseur Simon E. Shnoll, il décide d'étudier la réaction de Belousov. Au cours de la période 1961-1964, Zhabotinsky s'est concentré sur le déchiffrement du mécanisme de la réaction en essayant d'identifier les réactions élémentaires le constituant. En 1964, il avait clarifié le schéma de réaction du premier cycle oscillatoire du système. En outre, Zhabotinsky a amélioré la formulation originale de Belousov en remplaçant l'acide citrique par de

l'acide malonique, ce qui eut pour effet d'accroître l'amplitude des oscillations. Il réussit sans difficulté à publier ses résultats préliminaires en 1964^{33,34}.

Devenu chercheur associé junior à l'Institut de biophysique de l'Académie des sciences de l'URSS en 1964, Zhabotinsky fut rejoint par d'autres jeunes chercheurs tels que Albert Zaikin, Genrikh Ivanitsky et Valentin Krinskym formant ainsi un groupe de recherche interdisciplinaire hautement productif composé de mathématiciens, de biophysiciens et de biochimistes. Le groupe a notamment été en mesure de fournir la preuve expérimentale, attendue depuis longtemps, que la réaction se déroule dans une phase chimiquement homogène et que des auto-oscillations chimiques peuvent se produire dans un système homogène fermé³⁵. Jusqu'à la fin des années 1960, très peu de scientifiques en dehors de l'Union soviétique étaient au courant de ces résultats. Ce n'est que lors de la première conférence internationale sur les oscillateurs biologiques et biochimiques qui s'est tenue à Prague en 1968 que la recherche soviétique sur les réactions oscillatoires a attiré l'attention des scientifiques de l'autre côté du rideau de fer³⁶.

Dans les années qui ont suivi cette conférence, de nombreux groupes de recherche aux États-Unis, en Allemagne, en Hongrie, en Inde et en Suisse se sont intéressés au système Belousov-Zhabotinsky (BZ). Aux États-Unis, les recherches sur les réactions chimiques oscillantes ont été menées par Irving R. Epstein, en collaboration avec Arthur T. Winfree et Steven Jacobs de l'Université Brandeis. L'équipe d'Epstein sur la dynamique non linéaire continue à ce jour à produire des recherches pionnières en chimie non linéaire. En Allemagne, des études expérimentales rigoureuses de la réaction BZ ont été réalisées par Lothar Bornmann, Heinrich Busse et Benno Hess au Max-Planck-Institut für Ernährungsphysiologie de Dortmund³⁷⁻³⁹. En Hongrie, deux groupes distincts se sont lancés dans des recherches pour créer de nouvelles réactions oscillatoires, avec un groupe créé par Endre Körös à l'Institut de chimie inorganique et analytique de l'Université Eötvös Loránd à Budapest⁴⁰ et une équipe formée par Mihály T. Beck et Zoltan Váradí à l'Institut de chimie physique de l'Université Lajos Kossuth à Debrecen⁴¹. De nouvelles variantes de la réaction BZ ont ainsi émergées dans les années 1970⁴²⁻⁴⁶.

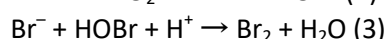
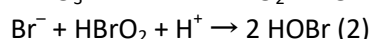
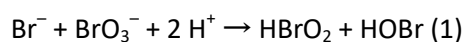
En 1972, Richard J. Field et Richard M. Noyes, de l'université d'Oregon (USA), ont collaboré avec Endre Körös pour développer un mécanisme sur la compréhension de la réaction homogène de BZ (mécanisme FKN)⁴⁷. Field et Noyes ont également publié en 1974 un modèle adapté aux réactions auto-catalytiques connu sous le nom d'Oregonator, contraction des mots « Oregon » et « oscillator »⁴⁸. Un modèle similaire a été développé par Ilya Prigogine de l'Université Libre de Bruxelles en 1967 connu sous le nom de Brusselator, contraction des mots « Brussels » et « oscillator ». Sans reposer sur des preuves empiriques, le Brusselator était destiné à simuler le

comportement non linéaire des systèmes ouverts, situés loin de l'équilibre thermodynamique, que Prigogine nomma « systèmes dissipatifs »⁴⁹. Ses travaux sur la thermodynamique hors équilibre, et sur la théorie des structures dissipatives lui ont valu le prix Nobel de Chimie en 1977. Avec Gregoire Nicolis, son étudiant en thèse devenu ensuite son collègue, ils ont mis en place les fondements de la thermodynamique hors équilibre. Ils ont introduit l'idée d'auto-organisation en démontrant que des systèmes dans des conditions loin de l'équilibre peuvent développer de l'ordre à partir du chaos et s'organiser⁵⁰. Par conséquent, la concentration des intermédiaires d'une réaction peut varier avec le temps mais l'énergie libre diminue de façon monotone grâce à la conversion continue de réactifs à haute énergie libre en produit à faible énergie libre. La diminution de l'entropie causée par des changements périodiques de la concentration est compensée par une augmentation de l'entropie des autres processus.

1.1.2. Exemple de l'oscillateur de Belousov-Zhabotinsky

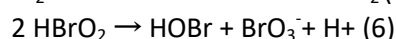
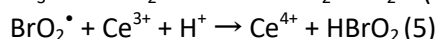
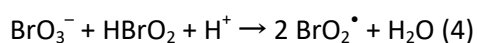
L'oscillateur chimique de Belousov-Zhabotinsky (BZ) est celui qui a été le plus étudié en chimie non linéaire. Il est constitué d'une solution aqueuse d'acide malonique ($\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$), de bromate de potassium (KBrO_3), d'acide sulfurique, de bromure de potassium (KBr) et en présence d'ions cériums Ce^{4+} . Son mécanisme peut être séparé en trois principaux processus qui sont en concurrence les uns avec les autres. Au cours de la première phase, le bromate (BrO_3^-) est réduit en dibrome (Br_2) par le bromure (Br^-).

Première phase:



La diminution de la concentration en bromate au-delà d'un certain seuil permet à l'acide bromique (HBrO_2) de dominer la réduction de bromate. La deuxième phase prend alors le relais. L'acide bromique se recombine avec le bromate (BrO_3^-) et conduit à la formation de deux radicaux moléculaires de dioxyde de brome, dont l'un est ensuite réduit par Ce^{3+} produisant une molécule d'acide bromeux.

Deuxième phase :



Les réactions (5) et (6) constituent la séquence autocatalytique, HBrO_2 catalyse sa propre formation. Par conséquent, l'oscillateur est dirigé par l'une ou l'autre de ces deux phases selon que $[\text{Br}^-]$ est supérieure ou inférieure à une concentration critique : consommation d'ions bromure dans la première phase ou production autocatalytique de HBrO_2 dans la deuxième phase. Un produit important résultant de la formation de brome dans la réaction (3) est la formation d'acide bromomalonique :

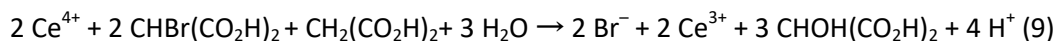


Les produits des processus 1 et 2 réagissent par oxydation, produisant des ions bromure selon la réaction (8):



L'oxydation concomitante des espèces organiques dans la réaction (9) réduit le catalyseur de cérium Ce^{4+} à Ce^{3+} , progressivement sans réaction auto-catalytique. Ce processus provoque finalement une augmentation de la concentration de bromure au-dessus du niveau critique, rétablissant la domination de la réaction (1) et permet ainsi de réinitier un nouveau cycle.

Troisième phase :



1.1.3. Principes généraux d'un oscillateur chimique

Le mécanisme réactionnel d'un oscillateur chimique peut être abordé sous l'angle simplifié du modèle proie-prédateur utilisé en écologie mathématique. Ce modèle a été proposé en parallèle par Alfred Lotka et Vito Volterra dans les années 1920. La dynamique des populations peut être étudiée théoriquement à partir de modèles simplifiés basés sur des équations différentielles. Ainsi, il est possible de prédire l'évolution des populations de proies et de prédateurs en interaction dans un même environnement. En l'absence de prédateurs et supposant un accès illimité à leur nourriture, la population de proies se reproduit de façon exponentielle. A l'inverse, en l'absence de proies, la population des prédateurs décroît de façon exponentielle. On peut alors définir le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{dx}{dt} = x(\alpha - \beta y)$$

$$\frac{dy}{dt} = y(-\gamma + \delta x)$$

où x est le nombre de proies à un instant t , y est le nombre de prédateurs à un instant t , et où les dérivées $\frac{dx}{dt}$ et $\frac{dy}{dt}$ représentent la variation des populations au cours du temps. Les interactions entre les deux populations sont caractérisées par le taux de reproduction intrinsèque des proies (α), le taux de mortalité des proies dû aux prédateurs rencontrés (β), le taux de reproduction des prédateurs en fonction des proies rencontrées et mangées (δ), et le taux de mortalité intrinsèque des prédateurs (constant, indépendant du nombre de proies) (γ).

Il n'existe pas de solutions simples à la résolution de ce système d'équations différentielles, mais une représentation des solutions peut être donnée via l'utilisation d'un algorithme. On peut constater sur la Figure 1 que chaque solution parcourt une trajectoire fermée et que toutes les trajectoires sont concentriques. C'est une conséquence de la périodicité de l'évolution des populations comme le montre la Figure 2. Les prédateurs prospèrent lorsqu'il y a beaucoup de proies, mais finissent par épuiser leurs ressources et déclinent. Lorsque la population de prédateurs a suffisamment diminué, les proies peuvent se reproduire et leur population augmente à nouveau.

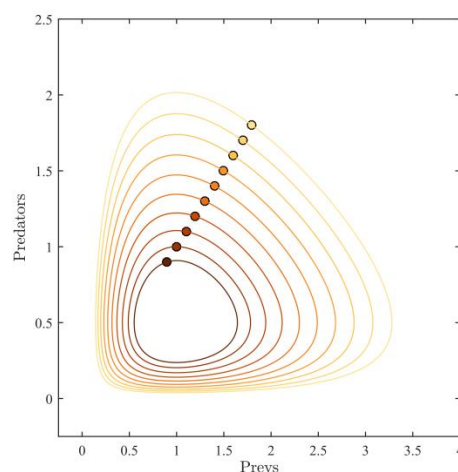


Figure 1: Orbites solutions des équations de Lotka-Volterra pour une valeur de $\alpha = 2/3$, $\beta = 4/3$, $\gamma = 1$ et $\delta = 1$, pour une gamme de conditions initiales (échelle de couleurs) de 0.9 à 1.8. Les solutions sont obtenues par un algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4 [Credits : Brice2000, CC BY-SA 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=44187098>]

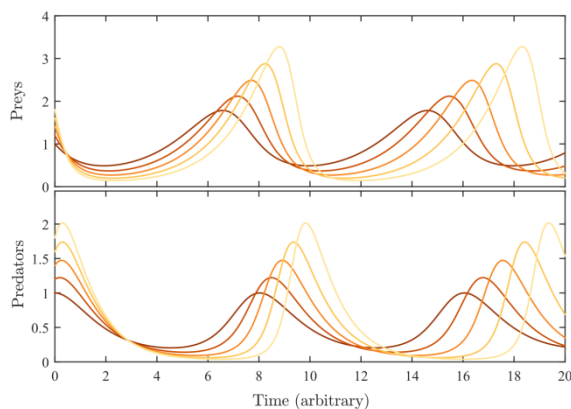


Figure 2: Solutions des équations de Lotka-Volterra obtenues par un algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4, pour une valeur de $\alpha = 2/3$, $\beta = 4/3$, $\gamma = 1$ et $\delta = 1$, pour une gamme de conditions initiales (échelle de couleurs) de 0,9 à 1,8. [Credits Brice2000, CC BY-SA 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=44187097>]

Ce modèle suppose une quantité infinie de nourriture pour les proies. En l'absence de cette condition, les cycles croissance-déclin vont progressivement s'amortir jusqu'à l'épuisement de cette ressource. Bien que ce modèle soit très simple et présente de nombreuses limites, l'analogie avec les réactions auto-oscillantes permet de mieux appréhender ces milieux plutôt complexes. Ainsi, pour observer l'apparition d'oscillations chimiques, le mécanisme réactionnel doit mettre en jeu tout d'abord une boucle de rétroaction positive (auto-activation).

Ce peut être une autocatalyse (lorsque la concentration d'une espèce accélère sa propre production) ou une inhibition par substrat (lorsque la diminution de sa concentration accélère sa propre consommation)⁵¹. Comme nous l'avons remarqué plus tôt, en l'absence de prédateurs, la population de proies va croître exponentiellement, c'est l'étape d'auto-activation. Ensuite le système doit incorporer une rétroaction négative, comme la production d'un inhibiteur en concurrence avec l'espèce activatrice. C'est le cas lorsque l'on ajoute une population de prédateurs dans le modèle de Lotka-Volterra.

La principale caractéristique qui définit le caractère non linéaire et oscillant d'un système chimique est sa nécessité de se maintenir hors de l'état d'équilibre thermodynamique. En effet, comme nous venons de le voir avec le modèle proie-prédateur, une quantité limitée de nourriture pour les proies provoque une convergence vers un état d'équilibre thermodynamique et fait cesser les oscillations de populations. Par analogie, dans un réacteur fermé, le comportement dynamique est transitoire du fait de la consommation des réactifs pendant une période de temps prédéfini. La fin du comportement oscillatoire est donc déterminée par l'approche de l'état d'équilibre thermodynamique car il n'y a plus d'échanges entre les espèces chimiques et leur environnement⁵². Les oscillations infinies ne peuvent donc être obtenues que dans un système

ouvert. Patrick De Kepper, Kenneth Kustin et Irving Epstein ont été parmi les premiers chercheurs à utiliser un système ouvert, le réacteur continu à réservoir agité (Continuous Flow Stirred-Tank Reactor, CSTR), pour le développement systématique de nouvelles réactions chimiques oscillatoires à la fin des années 1970 et au début des années 1980^{53,54} (Figure 3). Cet équipement est constitué d'un conteneur permettant un afflux continu des réactifs et un drainage des produits de réaction, établissant ainsi un échange de matière permanent et modulable. De plus, la technologie permet le contrôle précis des conditions expérimentales telles que la température et la pression de la réaction. Par conséquent il n'y a pas de limite de durée des oscillations car le système est constamment maintenu loin de l'état d'équilibre thermodynamique avec l'apport continu en réactifs et l'évacuation ininterrompue des produits. Cela revient à assurer une quantité de nourriture infinie aux proies dans le modèle de Lotka-Volterra.

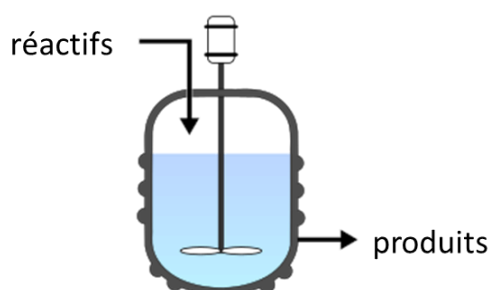


Figure 3: Réacteur ouvert à réservoir agité

Le volume du CSTR étant constant, le débit d'arrivée des réactifs est strictement égal au débit de retrait des produits. Le temps moyen nécessaire aux constituants de l'oscillateur pour passer au travers du système à l'équilibre est donc un paramètre important qui nous permettra de moduler l'état du système et ainsi atteindre le régime oscillatoire. Plutôt que d'utiliser directement le temps de résidence, c'est sa valeur inverse, k_0 , qui est communément utilisée dans la littérature. Ainsi, plus le débit d'entrée des réactifs et de sortie des produits est élevé, plus k_0 augmente.

On observe généralement un comportement de bistabilité pour ce type de systèmes chimiques avec la coexistence de deux états stables en fonction des conditions opératoires utilisées. Le comportement du système dépend notamment des concentrations initiales des espèces introduites.

Comme nous l'avons vu, les oscillations résultent de l'interaction entre une boucle de rétroaction cinétique positive et négative avec des réactions auto-catalytiques. A faible débit, l'oscillateur est proche de l'équilibre chimique que l'on appelle communément « branche thermodynamique » car l'équilibre est proche des produits de la réaction. Lorsque que l'on impose un débit plus élevé au système, il se retrouve loin de l'équilibre thermodynamique. On nomme cet

état « branche cinétique » car on est plus proche des réactifs. Entre ses deux états stables, il existe une zone d'instabilité pendant laquelle on peut observer des oscillations chimiques (variation d'un paramètre tel qu'un changement de pH, de température, de concentration, etc.).

D'une façon plus générale, lorsque l'on se situe loin de l'équilibre thermodynamique des réactions, les systèmes non-linéaires présentent des changements brutaux de comportement. On parle alors de bifurcation dont la séquence est propre à chaque système. En traçant un diagramme de bifurcation au voisinage de celle-ci, il est alors possible de définir l'état dans lequel le système se trouve (une température, un pH etc.). (Figure 4).

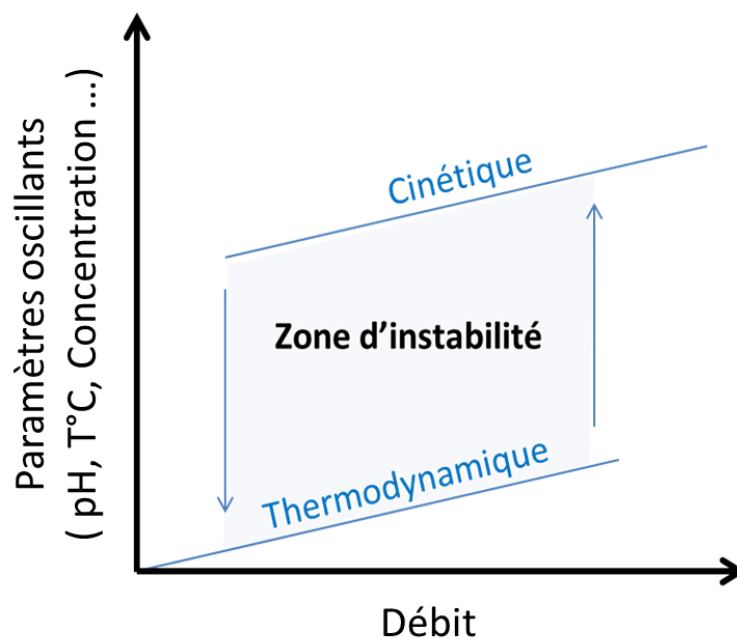


Figure 4: Domaine de bistabilité dans un réacteur CSTR en fonction du débit

Ce type de graphique est communément appelé diagramme de bifurcation à un paramètre dans la littérature car seul le débit varie pour passer d'un état à l'autre. Il existe également des diagrammes de bifurcation à deux paramètres où l'on fait varier en plus la concentration d'une des espèces de la réaction. Ces diagrammes prennent généralement la forme d'une croix, délimitant plusieurs états stationnaires et, plus intéressant, des régions de comportement oscillatoire et non oscillatoire, ainsi que des régions de bistabilité entre les états stationnaires.

1.2. Les oscillateurs de pH

1.2.1. Principe général

Parmi les différentes classes d'oscillateurs existants, les oscillateurs de pH présentent un grand intérêt car les mécanismes qu'ils mettent en jeu ont été les plus étudiés. Les oscillateurs de pH sont des systèmes dans lesquels l'ion hydrogène joue le rôle cinétique le plus important, à l'origine du comportement oscillatoire. Deux réactions principales constituent le cœur de l'oscillateur. D'une part, H^+ est produit via une réaction d'oxydation ce qui entraîne une diminution de la valeur du pH. D'autre part, une réaction de réduction, plus lente, consomme les H^+ provoquant cette fois-ci une remontée de la valeur du pH. On distingue les oscillateurs de pH en fonction du nombre de substrats (un ou deux) requis pour observer les oscillations.

On désigne les systèmes composés d'un oxydant et d'un seul réducteur comme des oscillateurs de pH à un substrat. Dans ces systèmes, les boucles de rétroaction positives et négatives sont directement incorporées dans la réaction globale qui a lieu entre un oxydant et un réducteur. Le substrat peut s'oxyder à deux degrés d'oxydation différents en fonction du pH et du rapport initial entre l'oxydant et le réducteur. L'oxydation partielle du substrat conduit à la formation d'un intermédiaire (int) relativement stable. Dans le cas où cette stœchiométrie prévaut, le pH augmente avec la consommation des ions hydrogène. On peut considérer cette réaction comme auto-inhibitrice. Une fois que la concentration en ions hydrogène devient trop faible dans la solution, l'oxydation partielle ralentit progressivement puis s'arrête à une valeur de pH plus élevée. Le substrat peut alors réagir avec l'espèce intermédiaire et subir une oxydation totale avec une production auto catalytique d'ions hydrogène. Le pH revient alors à sa valeur de base et le système peut redémarrer un nouveau cycle à condition qu'il y ait une alimentation suffisante en réactifs dans le milieu. Ce processus décrit est illustré dans la Figure 5 avec Ox, oxydant ; Red, réducteur ; Int, Intermédiaire ; P, Produit ; et les signes $\ominus$ dans l'équation 1 et $\oplus$ dans l'équation 2 désignant respectivement l'auto-inhibition et l'autocatalyse de la réaction.

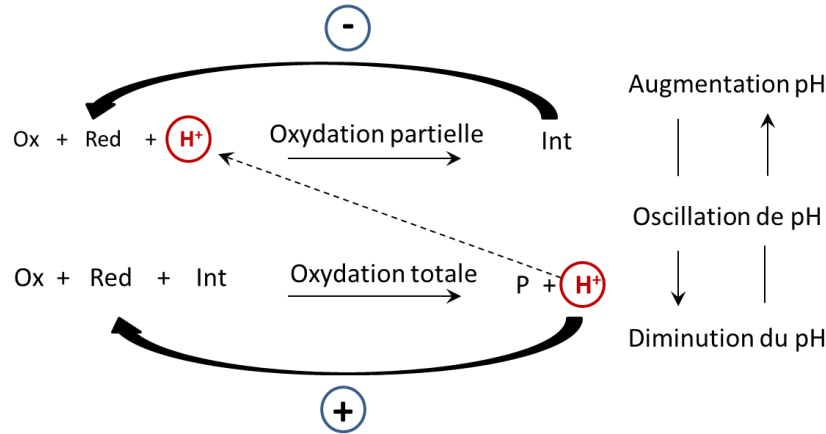


Figure 5: Processus de rétroaction positive et négative dans un oscillateur de pH à un substrat⁵⁵

Système à deux substrats :

Un oscillateur de pH à deux substrats comprend deux autres composants en plus de l'oxydant pour générer des oscillations de pH. Deux boucles de rétroaction positive et négative sont observables mais proviennent séparément de l'oxydation totale d'un premier substrat qui après consommation initie la réduction du second substrat en consommant les ions hydrogène produits lors de la première étape. Il en résulte une baisse de pH due à la consommation des ions hydrogène. Le principe général de ce système est illustré Figure 6, avec Ox, l'oxydant ; S_1 , agent réducteur 1 ; S_2 , agent réducteur 2 ou réactif consommant H^+ ; et le signe $\oplus$ dans l'équation 1 désigne une réaction d'autocatalyse. De plus on considère $[Ox] > [S_1] + [S_2]$.

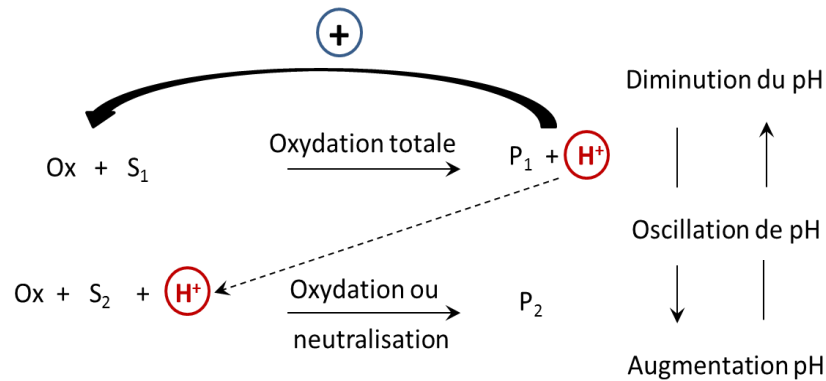


Figure 6: Processus de production et de consommation d'ions hydrogène dans un oscillateur de pH à deux substrats⁵⁵

1.2.2. Choix de l'oscillateur de pH

Dans la cadre de cette thèse, nous avons choisi un oscillateur de pH à deux substrats nommé Bromate-Sulfite-Ferrocyanure (BSF). Il existe une multitude d'oscillateurs de pH composés principalement de H_2O_2 , IO_4^- , IO_3^- , BrO_2^- ou BrO_3^- pour l'oxydant, et de S^{2-} , NH_2OH , I^- , $S_2O_4^{2-}$, ou SO_3^{2-} pour le réducteur. Dans les systèmes à deux substrats le deuxième substrat peut être du $Fe(CN)_6^{4-}$,

$S_2O_3^{2-}$, $CS(NH_2)_2$, HCO_3^- , C_6H_5OH , Na_2CO_3 , du marbre ou de l'hémine.⁵⁵ Nous recherchions un oscillateur de pH disposant d'une grande amplitude de pH de sorte à pouvoir observer des changements de conformation de chaînes de polymère suffisamment grands pour être étudiés. Les principaux systèmes répondant à ce critère sont résumés dans les Tableaux 1 (1 substrat) et 2 (2 substrats).

Oxydant	Réducteur	Gamme de pH	Références
H_2O_2	$S_2O_3^{2-}$ (Cu^{2+})	4,9-8,5	56
BrO_3^-	SO_3^{2-} (Mn^{2+})	3,5-7,2	57
H_2O_2	$S_2O_4^{2-}$	3,5-9,5	58
BrO_3^-	SO_3^{2-}/HSO_3^-	2,8-7,3	59

Tableau 1: Oscillateurs de pH à un substrat présentant une large gamme de pH

Oxydant	Réducteur	2 ^{ème} substrat	Gamme de pH	Références
IO_3^-	SO_3^{2-}	$Fe(CN)_6^{4-}$	3-7,3	60
IO_3^-	SO_3^{2-}	$CS(NH_2)_2$	3,5-7,0	61
BrO_3^-	SO_3^{2-}	$Fe(CN)_6^{4-}$	2,7-6,2	62

Tableau 2: Oscillateurs de pH à deux substrats présentant une large gamme de pH

Nous nous sommes principalement intéressés aux oscillateurs à base d'iodate et de bromate. Il a été démontré que la réaction de bromate-sulfite seule présentait une bistabilité entre deux états stationnaires dans des conditions d'écoulement, mais qu'il n'y avait pas d'oscillations à cause du manque de rétroaction négative. L'un des états stables est caractérisé par un pH bas (pH 3-4), ce qui correspond à une conversion élevée des réactifs (branche thermodynamique). L'autre état est caractérisé par un pH élevé (pH 7-8) qui correspond à une faible conversion des réactifs (branche cinétique). Selon les résultats expérimentaux et les considérations théoriques, il est possible de quitter ce domaine de bistabilité et ainsi obtenir les oscillations attendues dans un CSTR si cette réaction est couplée à une autre réaction plus lente de consommation H^+ , comme par exemple l'oxydation du $Fe(CN)_6^{4-}$ par l'ion bromate⁶². Les conditions opératoires pour observer les oscillations et les caractéristiques propres de ces oscillations varient considérablement d'un système à l'autre et démontrent bien leur complexité. Par exemple, l'oscillateur bromate-sulfite-acide sulfurique permet d'obtenir de larges oscillations avec une période d'environ 2 heures entre chacune d'elles (concentrations d'entrée du réacteur : $[KBrO_3]_0 = 0,050M$, $[Na_2SO_3]_0 = 0,050M$, et $[H_2SO_4]_0 = 0,00125M$ à $35^\circ C$ avec $k_0 = 1,38 \times 10^{-4} s^{-1}$).⁵⁹ L'oscillateur bromate-sulfite-permanganate présente quant à lui de larges oscillations de pH mais avec une période bien moindre⁵⁷. Ainsi, la période oscillatoire du système est d'environ 40 min avec $[Mn^{2+}]_0 = 9,0mM$ et de plus de 60 min à

$[\text{Mn}^{2+}]_0 = 5,4 \text{ mM}$. Outre la période et l'amplitude des oscillations de pH, le temps de maintien du système à pH « élevé » et « faible » est un paramètre qu'il nous faut particulièrement considérer. Ainsi, toujours dans le système bromate-sulfite-permanganate, il a été constaté que le temps où le système reste à un pH « faible » diminue avec l'augmentation de $[\text{Mn}^{2+}]$ alors que la partie stable à « haut » pH reste sensiblement identique. A l'inverse, une variation de $[\text{BrO}_3^-]_0$ permet une modulation du temps passé à un pH « élevé ». Par ailleurs, la période diminue de 65 min à 45 min quand la concentration en $[\text{BrO}_3^-]_0$ augmente de 90 mM à 130 mM. Ces oscillateurs n'ont pas été retenus dans le cadre de ce travail en raison de la durée de la période d'oscillation, trop importante pour espérer observer un flux pulsatile impactant les propriétés de filtration de la membrane auto-oscillante. A l'inverse, la période entre deux oscillations est d'environ 12 min pour l'oscillateur iodate-sulfite-ferrocyanure (ISF) ($[\text{IO}_3^-]_0 = 0,075 \text{ M}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,0893 \text{ M}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 0,0204 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,0045 \text{ M}$, $k_0 = 0,0022 \text{ s}^{-1}$ à 40°C)⁶⁰ et même de 10 min pour l'oscillateur Bromate-sulfite-thiourée ($[\text{IO}_3^-]_0 = 0,025 \text{ M}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,03 \text{ M}$, $[\text{TH}]_0 = 0,1 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,005 \text{ M}$, $k_0 = 0,002 \text{ s}^{-1}$ à 20°C)⁶¹. La période oscillatoire est également de 10 min pour le système intégrant Cu (II) avec les conditions opératoires suivantes : $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,25 \text{ M}$, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0,025 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,0075 \text{ M}$, $[\text{Cu}(\text{II})]_0 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $k_0 = 3,35 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Cette période peut être encore réduite et passer sous les 10 min dans le cas de l'oscillateur peroxyde d'hydrogène–dithionite⁵⁸. Des oscillations de 6 à 8,3 min ont ainsi été observées en faisant varier k_0 de $2,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à $3,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ respectivement dans les conditions opératoires suivantes : $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]_0 = 0,00375 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0115 \text{ M}$, $T = 19,1^\circ\text{C}$. De plus, la température est aussi un facteur qui influe sur la période d'oscillations. Si on se base sur $k_0 = 2,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, la période varie d'environ 6 à 7 min avec une diminution de température allant de $25,9^\circ\text{C}$ à $20,4^\circ\text{C}$. L'inconvénient d'avoir un oscillateur possédant une période oscillatoire aussi courte est que le temps passé dans les états de pH « faible » et « élevé » est relativement court et pourrait ne pas permettre une synchronisation rapide entre l'oscillateur et la membrane.

L'oscillateur Bromate-Sulfite-Ferrocyanide (BSF) présente quant à lui des oscillations périodiques de 22 min ($[\text{BrO}_3^-]_0 = 6,5 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 7,5 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ M}$ avec $k_0 = 1,25 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à 30°C) et une gamme de pH atteint relativement large entre 2,7 et 6,2. Cet oscillateur semble correspondre aux besoins de notre projet car sa période est suffisamment grande pour laisser au polymère le temps de changer de conformation, et suffisamment courte pour pouvoir observer plusieurs oscillations sur plusieurs heures d'opération de filtration.

De plus, contrairement à certains oscillateurs (comme l'oscillateur ISF), celui-ci reste quelques minutes à l'état « acide », permettant aux polymères pH-sensible de s'adapter à son environnement (voir Figure 7).

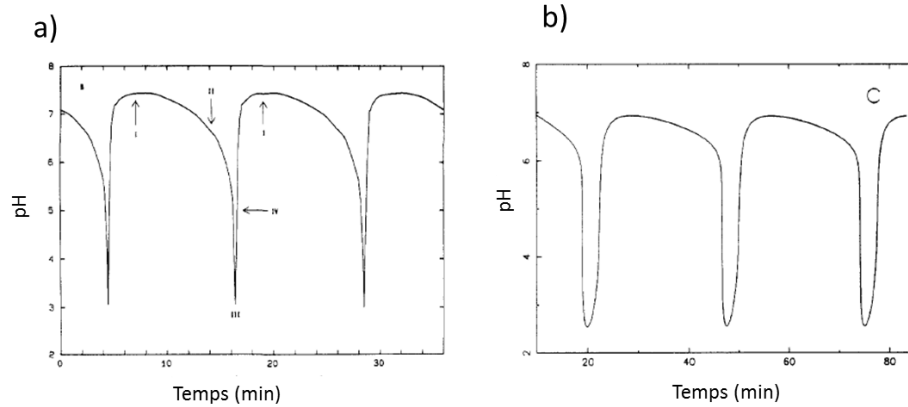


Figure 7: Oscillateur de pH: a) ISF b) BSF

1.2.3. L'oscillateur Bromate-Sulfite-Ferrocyanure (BSF)

En 1989, un nouveau système oscillatoire dérivé de l'oscillateur iodate-sulfite-ferrocyanure a été mis en place en substituant l'iodate par le bromate.⁶² Cet oscillateur de pH présente des oscillations de pH larges comprises entre 2,7 et 6,2 et amplifiées par l'ajout de ferrocyanure dans le mécanisme de réaction. Ce dernier implique notamment une oxydation autocatalytique d'un acide fort (H_2SO_4) par un oxydant fort (SO_3^{2-}) et une boucle de rétroaction négative. L'étude de la dynamique de ce système a permis de mettre en évidence certains phénomènes non linéaires lorsqu'il est réalisé dans un réacteur de type CSTR. Par exemple des bistabilités spatiales et des oscillations spatio-temporelles⁶³⁻⁶⁵ similaires aux modèles de Turing ont été observées. Le mécanisme de la réaction BSF a été décrit précédemment dans les travaux de Rabai et de ses collaborateurs⁶⁶. Il consiste en un ensemble d'équations stœchiométriques (R1-R6) qui permettent une compréhension simple de la réaction malgré le fait que son mécanisme complet soit toujours sujet à discussion.⁶⁷

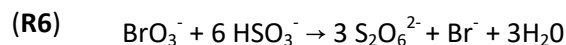
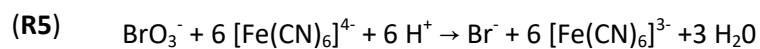
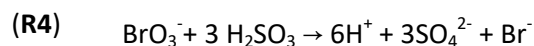
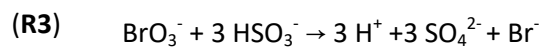
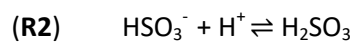
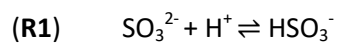


Figure 8: Ensemble de réactions qui constituent l'oscillateur BSF

L'explication suivante est tirée des travaux de Szalai et collaborateurs⁶³. Les réactions **R1–R4** représentent la protonation et l'oxydation des ions sulfite et fournissent le sous-ensemble autocatalytique de l'ion hydrogène. La réaction **R5**, l'oxydation du ferrocyanure par le bromate, est le principal processus inhibiteur, tandis que la dernière étape **R6** correspond à une voie alternative de consommation d'ions hydrogène. Cette dernière n'a une contribution considérable que dans le cas d'un large excès en ions bromate par rapport aux ions sulfite. Dans un réacteur CSTR, le cœur de la réaction bromate – sulfite (BS) (**R1 – R4** et **R6**) montre une bistabilité entre deux états stationnaires. Le pH dans le CSTR est neutre à l'état « d'écoulement » (cinétique) caractérisé par un faible taux d'avancement des réactions d'oxydation **R3** et **R4**, et acide à l'état « thermodynamique » caractérisé par un taux d'avancement élevé de ces réactions. En outre, des oscillations de pH de forte amplitude peuvent se développer en raison de la présence de **R6** dans des conditions appropriées. Dans le cas où l'oscillateur est mis en place dans un réacteur fermé, les oscillations de pH s'amortissent rapidement⁶².

Des oscillations encore plus robustes peuvent être induites par l'addition de ferrocyanure, en particulier si la réaction de bromate–sulfite–ferrocyanure (BSF) résultante est effectuée dans un CSTR. En raison de la présence de la réaction **R5**, le pH de l'état « thermodynamique » est déplacé vers la région de pH 3-4 dans le système BSF (Figure 9).

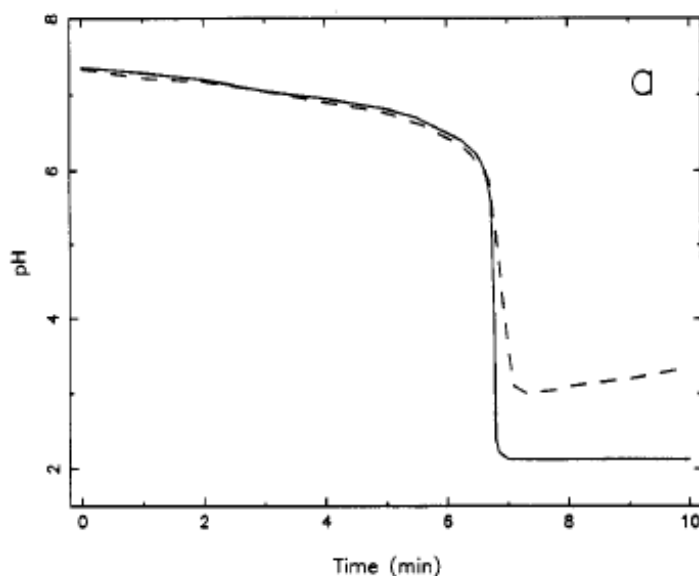


Figure 9: pH des oscillateurs chimiques BS (ligne pleine) et BSF (ligne pointillée)⁶²

Les réactions d'oscillation sont généralement suivies par une mesure du pH ainsi que par une mesure du potentiel d'oxydo-réduction qui indique l'état rédox du système de réactions. En effet, en utilisant des réacteurs appropriés qui permettent de maintenir le système réaction-diffusion loin de l'équilibre, on peut explorer et même contrôler ces phénomènes physico-chimiques complexes

dans les réacteurs CSTR. L'oscillateur BSF a par exemple été étudié dans les conditions suivantes : $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 15 \text{ mM}$, $[\text{BrO}_3^-]_0 = 75 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 70 \text{ mM}$, and $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 7,5 \text{ mM}$ en fixant k_0 à $1,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Des oscillations de pH d'une forte amplitude ont été observées⁶⁷ :

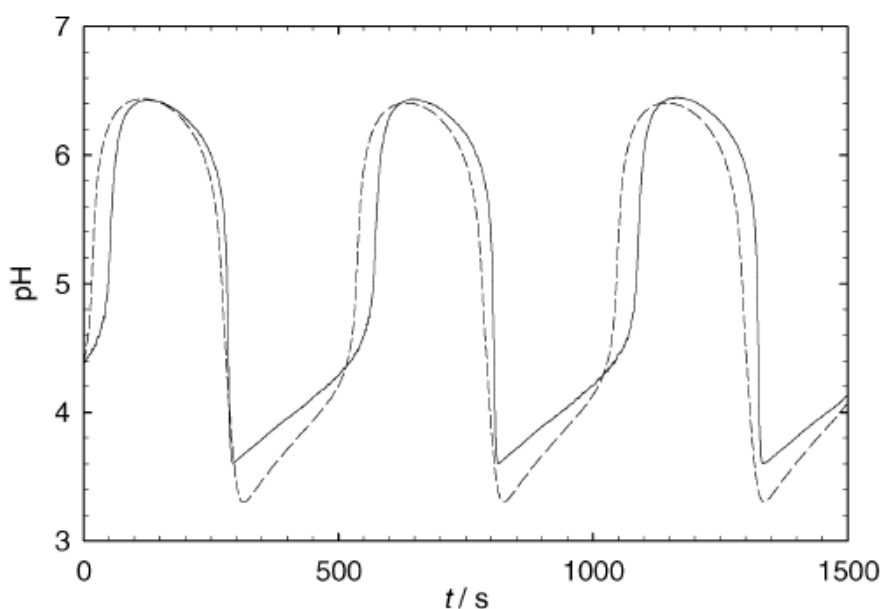


Figure 10: Exemple d'oscillations périodiques mesurées pour une valeur de k_0 égal à $1,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

La courbe tracée en trait plein représente les résultats expérimentaux et est corrélée avec la courbe en pointillés qui est une modélisation mathématique. Un diagramme de bifurcation à un paramètre a également été tracé dans les mêmes conditions (Figure 11)⁶⁷. Lorsque le débit k_0 est varié, la transition d'un état stationnaire vers des oscillations périodiques puis vers un retour à un état d'équilibre est observée. Les expériences ont été effectuées d'abord en augmentant k_0 par étape, puis en le diminuant sur toute la gamme explorée. Pour de faibles débits, il y a un état d'équilibre acide (Acidic Steady State, SSA), puis, au-delà d'un certain flux critique, des oscillations apparaissent brusquement dans les deux directions. Les oscillations cessent au-delà d'une deuxième valeur critique de k_0 pour atteindre un état d'équilibre faiblement acide (Basic Steady State, SSB). Pratiquement aucune hystérèse n'est observée ici. On observe que la zone d'oscillation se situe entre $k_0 = 9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $k_0 = 3.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

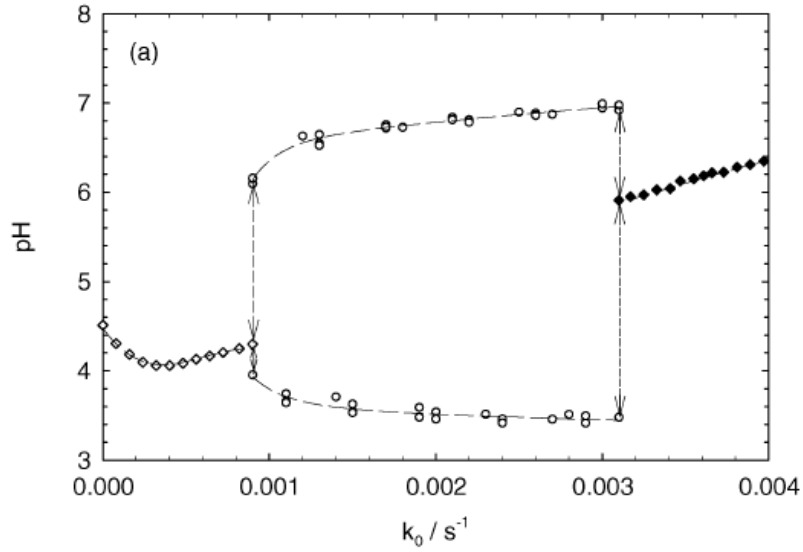


Figure 11: Diagramme de bifurcation de BSF à un paramètre, k_0

Si on fait varier, en plus de k_0 , un deuxième paramètre comme $[\text{SO}_3^{2-}]_0$ on peut observer une carte plus détaillée du domaine oscillatoire. Ce type de graphique s'appelle un diagramme de bifurcation à deux paramètres. Un exemple est présenté Figure 12⁶⁷. Les diamants pleins représentent l'état d'équilibre à pH élevé SSB, alors que les diamants vides représentent un état d'équilibre à faible pH SSA. Il existe également une zone de bistabilité pour laquelle le pH reste autour d'une valeur de pH de 4.

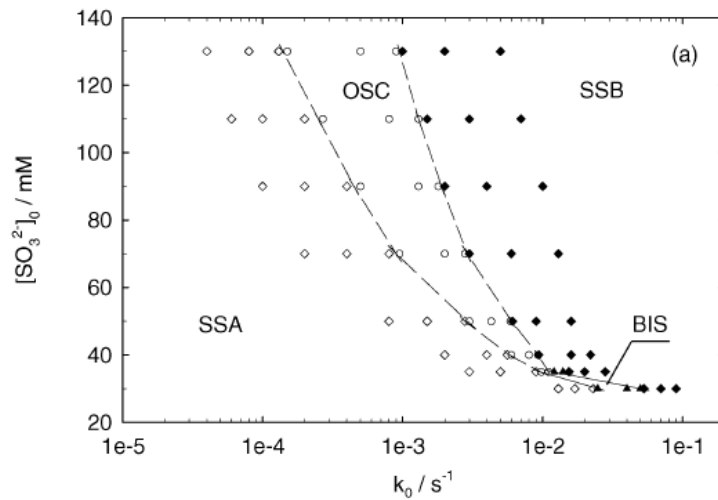


Figure 12: Diagramme de bifurcation à deux paramètres, k_0 et $[\text{SO}_3^{2-}]_0$

1.2.4. Interactions entre oscillateurs chimiques et matériaux

Le domaine de la dynamique chimique non linéaire continue d'être un domaine très actif de recherche avec des chercheurs qui tentent de concevoir de nouveaux systèmes oscillants et d'acquérir plus d'informations sur les mécanismes sous-jacents à l'origine des changements de comportement.

De nombreux matériaux dit « intelligents » et sensibles à un stimulus ont déjà été développés pour diverses applications telles que les interfaces réactives, les systèmes d'administration contrôlée de médicaments et les actionneurs souples⁶⁸. Ces matériaux polymères subissent des modulations de leurs propriétés physico-chimiques pouvant aller jusqu'à une altération structurelle macroscopique (expansion ou contraction des chaînes polymères) en réponse à un changement environnemental comme par exemple une variation de température, de pH, de champ électrique etc. Ce changement est unidirectionnel car il dépend exclusivement de la modulation du stimulus considéré. Il est donc actuellement nécessaire de provoquer manuellement des cycles marche-arrêt du stimulus si l'on veut obtenir un changement bidirectionnel du matériau. Animés par la compréhension des principes biologiques, de nouveaux systèmes artificiels hors équilibres émergent dans de nombreux domaines scientifiques de la matière molle. Le couplage des réactions chimiques oscillantes avec des polymères synthétiques a permis de développer de nouveaux matériaux adaptifs et autonomes et contribue au développement d'une nouvelle génération de matériaux biomimétiques (Figure 13).

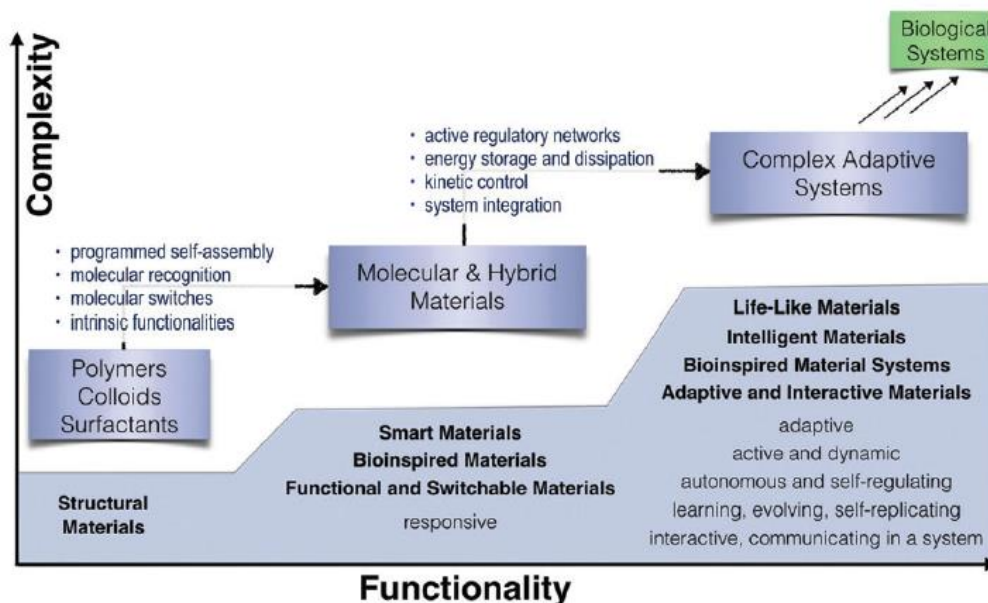


Figure 13: Corrélation entre la complexité et la fonctionnalité de systèmes moléculaires. Du contrôle structurel aux systèmes réactifs et adaptatifs⁶⁹

Ces nouveaux matériaux auto-oscillants sont très différents des matériaux traditionnels répondants aux stimuli en termes de changements périodiques, d'autonomie et d'autorégulation. Il est par exemple possible d'obtenir des transitions spontanées de la conformation des chaînes polymères dans des conditions fixées, y compris dans des systèmes fermés (pas d'alimentation continue nécessaire).

Dans cette partie nous décrirons de façon synthétique les avancées scientifiques dans le domaine des matériaux intelligents auto-oscillants. Depuis leurs premiers travaux en 1996 sur les gels auto-oscillants⁷⁰, Yoshida et son équipe ont mené de nombreuses recherches sur les polymères et les gels auto-oscillants qui convertissent l'oscillation chimique de la réaction de Belousov – Zhabotinsky en changements mécaniques. La diversité des structures polymères s'est considérablement élargie, allant des copolymères linéaires aux polymères en brosse en passant par les polymères ramifiés et, plus récemment, les copolymères à blocs. Chacun de ces systèmes auto-oscillants présentent un comportement distinct, comme le mouvement ciliaire autonome et unidirectionnel des brosses de polymère, l'assemblage / désassemblage de copolymères à blocs et l'association / dissociation de polymères ramifiés⁶⁸.

En 2002, Yoshida et son équipe ont mis en évidence le caractère oscillatoire en terme de solubilité des brosses de copolymères linéaire de poly(NIPAAm-co-Ru(bpy)₃)⁷¹. L'homopolymère de NIPAAm est thermosensible et se rétracte rapidement sur lui-même sous forme de pelote lorsque qu'il est chauffé au-delà de sa température de solution critique basse (LCST) vers 32°C. Cette propriété perdure dans une certaine mesure dans les copolymères contenant du NIPAAm. Ainsi, un

catalyseur pour l'oscillateur chimique BZ à base de tris(2,2'-bipyridine)ruthénium $[Ru(bpy)_3]$ a été converti en monomère et copolymérisé avec le NIPAAm. Les changements périodiques d'oxydoréduction du catalyseur dans un tel système induisent une modulation cyclique de la LCST du polymère. Ce dernier adopte une conformation collapsée quand le catalyseur est réduit (Ru^{2+}) ($T > LCST_{Ru(II)}$) et il s'étend quand il est sous sa forme oxydée (Ru^{3+}) ($T < LCST_{Ru(III)}$).

Yoshida et son équipe ont également mené leur recherche sur la conception de nouvelles surfaces fonctionnelles autonomes⁷². Des brosses de copolymères linéaires et auto-oscillants ont été greffées par polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (SI-ATRP) amorcée à la surface d'une plaque de verre et sur la surface interne d'un capillaire en verre. L'ester succinimidylique de $Ru(bpy)_3$ ($Ru(bpy)_3$ -NHS) a été introduit dans la brosse de polymère par réaction de couplage avec les groupes amino du N-(3-aminopropyl)méthacrylamide (NAPMAm) pour former du poly(NIPAAm-r-NAPMAm-r- $Ru(bpy)_3$ NAPMAm). Des ondes chimiques spatiotemporelles ont pu être observées. De plus, la propagation de l'onde autonome à travers les brosses polymères se produit dans des directions aléatoires. Ces recherches ouvrent la voie à d'autres avancées dans ce domaine, pour des applications potentielles dans des systèmes de transport de masse autonomes par exemple (actionneur de type ciliaire). Néanmoins, pour aboutir à un mouvement dans une direction de l'espace, il est nécessaire de pouvoir contrôler la direction de propagation de l'onde. D'autres recherches ont été menées dans ce but. Un gradient de polymères en brosse a été réalisé par polymérisation radicalaire par transfert d'atome d'anode sacrificielle (Sa(ATRP)) en utilisant une anode sacrificielle inclinée par rapport à l'amorceur d'ATRP et au substrat de verre immobilisé⁷³. Cette technique a permis de contrôler la direction de propagation des ondes chimiques sur les brosses de polymère.

L'introduction des gradients de structure dans la brosse polymère auto-oscillante a amélioré la fonctionnalité des phénomènes oscillatoires, et c'est une étape importante dans le développement d'applications dans des systèmes autonomes de transport de masse à commande spatio-temporelle.

Les interactions métal-ligand avec des complexes ruthénium-terpyridine ont également été étudiées¹⁷. La liaison des terpyridines avec les ions ruthénium dépend de l'état redox de l'ion central de ruthénium. Lorsque l'ion ruthénium est à l'état réduit (Ru^{2+}), un bis-complexe ($Ru(terpy)_2$) se forme; en revanche, à l'état oxydé (Ru^{3+}), un mono-complexe ($Ru(terpy)$) est observé. Par conséquent, le complexe ruthénium-terpyridine peut agir comme un catalyseur métallique pour la réaction BZ. Des phénomènes oscillatoires ont été observés, matérialisés par des changements périodiques de la viscosité de la solution. Ces changements de viscosité sont

synchronisés avec la formation réversible du complexe métal-ligand lié à connexion dynamique entre des réseaux de polymères supramoléculaires. Les ligands de terpyridine ont été intégrés sur des PEGs et de grandes amplitudes d'oscillation ont été obtenues pour le système octa-PEG.

Des micelles auto-oscillantes ont également été réalisées à partir copolymères diblocs composés de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) en tant que segment hydrophile et de poly(NIPAAm-co-Ru(bpy)₃)¹⁸. La structure auto-assemblée du copolymère à bloc oscille périodiquement avec la réaction de BZ. Le copolymère subi une transition de phase des unimères aux micelles, entraînée par le changement d'hydrophilie du segment auto-oscillant.

La formation réversible de vésicules artificielles composées de copolymères à blocs synthétiques a également été étudiée⁷⁴. La vésicule est composée d'un copolymère dibloc qui a un segment hydrophile (PEO) et un segment thermosensible (poly(NIPAAm-r-Ru(bpy)₃)). Le segment thermosensible comprend un groupe redox qui agit comme un catalyseur pour la réaction BZ et contrôle également la température d'agrégation des vésicules. Des oscillations autonomes rythmées par des cycles de formation - fragmentation de vésicules ont par conséquent été observées.

Des copolymères tribloc ABA ont été synthétisés pour générer la formation et la rupture autonome d'agrégats à l'échelle microscopique⁷⁵. Le copolymère tribloc ABA se compose de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) comme segment central hydrophile, lié à un copolymère statistique de N-isopropylacrylamide (NIPAAm), d'un dérivé du méthacrylamide avec une fonction latérale Ru(bpy)₃ comme catalyseur métallique pour la réaction BZ, et du N-(3-aminopropyl)méthacrylamide (NAPMAm) comme groupe précurseur d'interactions avec Ru(bpy)₃. En employant un copolymère tribloc ABA, des agrégats micellaires sont formés en tant que précurseurs transitoires de la structure d'un réseau gélifié. Ainsi, pendant l'oscillation, les changements structuraux microscopiques sont amplifiés en oscillation macroscopique de la viscosité.

De nombreuses recherches très innovantes ont été réalisées à partir de gels auto-oscillants. Ces gels réticulés ont été développés en reliant le Ru(bpy)₃ par liaison covalente avec les chaînes polymères de PNIPAAm. Le poly(NIPAAm-co-Ru(bpy)₃) possède similairement aux polymères linéaires une température de transition de phase volumique due à la thermosensibilité du PNIPAAm. Le gel présente des changements conformationnels synchronisés avec les changements redox du fragment Ru(bpy)₃. Lorsque le gel est immergé dans une solution contenant les réactifs de la réaction de BZ, à l'exception du catalyseur, ces derniers pénètrent le réseau du gel et des oscillations (gonflement / dégonflement) autonomes du gel ont été observées. Ces changements

mécaniques sont visibles à l'échelle macroscopique. Les caractéristiques des oscillations dépendent de la taille du gel. Lorsque les matériaux polymères réticulés sont beaucoup plus petits que la longueur d'onde des ondes chimiques de la réaction BZ, les changements redox dans le matériau se produisent de manière homogène et sans formation de motifs. Les changements conformationnels dans le gel sont alors isotropes. Lorsque la taille du gel est plus grande que la longueur d'onde de l'onde chimique de la réaction BZ, une région localement gonflée (ou contractée) correspondant à un état localement oxydé (ou réduit) se propage dans le gel et forme des motifs reprenant le passage des ondes chimiques à vitesse constante. Ce mouvement est similaire au mouvement péristaltique d'un intestin ou au déplacement d'un ver vivant. Un tel mouvement oscillatoire à l'échelle macroscopique peut conduire à la création de nouveaux actionneurs biomimétiques (Figure 14).

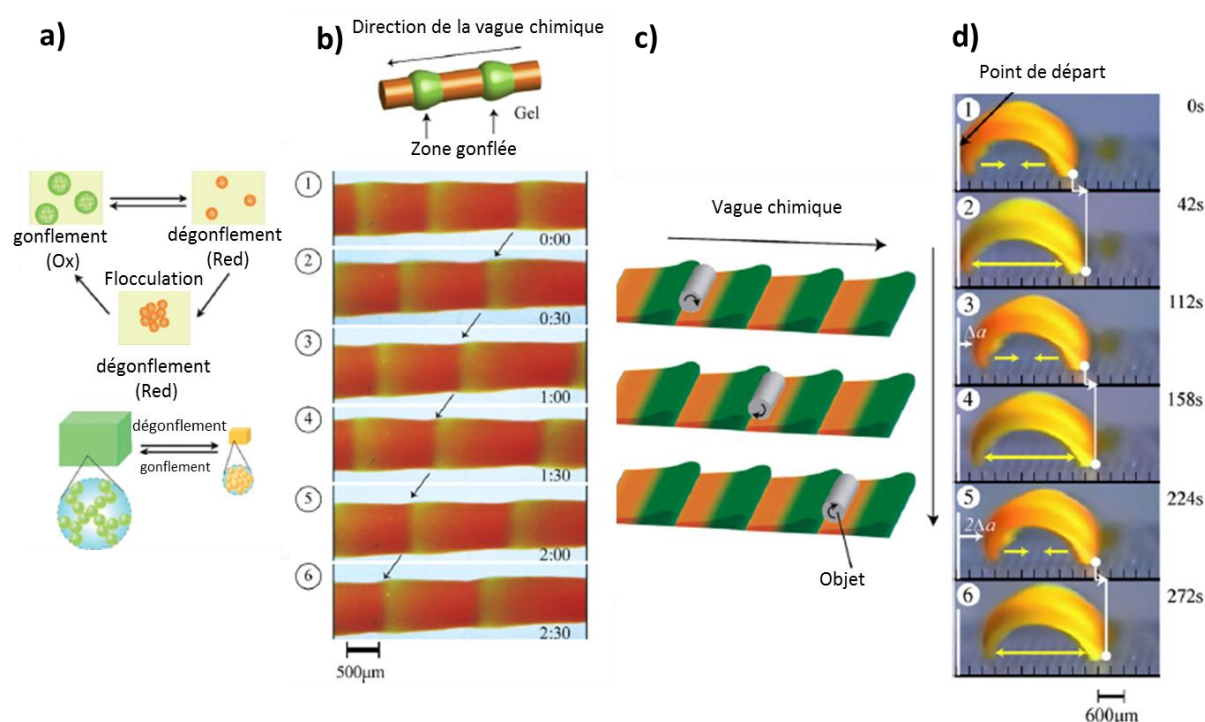


Figure 14: a) Microgel auto-oscillant⁷⁶ b) Actionneurs biomimétiques à mouvement péristaltique⁷⁷ c) Convoyeur de gel auto-entraîné⁷⁷ d) Gel auto-marchant¹²

Des microgels auto-oscillants composés de PNIPAm, de monomère $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ et d'un réticulant (le N,N' -méthylènebis(acrylamide)) ont été synthétisés par polymérisation par précipitation aqueuse sans tensioactif^{78,79}. Les dispersions de microgels ont été étudiées en comparant les changements en transmittance optique traduits par les cycles de potentiel redox du $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ immobilisé dans les microgels. Les microgels ont présenté des oscillations de gonflement / dégonflement à basse température (20°C), tandis que des oscillations de floculation-dispersion ont été observées à des températures plus élevées (23°C) (voir Figure 14 a)). Ces résultats indiquent que la température

peut être utilisée pour contrôler le type d'oscillation mis en œuvre, altérant la dispersion des microgels pendant la réaction BZ. Un nouveau type d'actionneur souple par assemblage de microgels auto-oscillants a été développé⁷⁶. Les macrogels ont été formés par un assemblage de microgels réticulés chimiquement les uns aux autres via la réaction chimique du dialdéhyde glutarique avec les groupes amino du N-(3-aminopropyl)méthacrylamide situés à l'extérieur du microgel.

Les gels auto-oscillants de poly(NIPAAm-co-Ru(bpy)₃) ont été intégrés dans des systèmes tubulaires par photo-polymérisation^{13,80}. L'idée de ses recherches est de reproduire le mouvement d'un intestin avec une fonction de transfert de masse intégrée (voir Figure 14 b). Pour améliorer la résistance mécanique et le degré de gonflement du gel, une copolymérisation avec l'acide sulfonique du 2-acrylamido-2-méthylpropane (AMPS) dans le réseau polymère a été effectuée pour obtenir un gel de poly(NIPAAm-co-Ru(bpy)₃-co-AMPS) dans le tube. Lorsque le gel est trempé dans une solution contenant tous les substrats de la réaction de BZ à l'exception du catalyseur, un mouvement péristaltique avec de grandes déformations du diamètre extérieur du gel tubulaire a été observé (environ 20% d'amplitude du diamètre du tube). Afin de provoquer un mouvement péristaltique uniquement à l'intérieur du tube et de conserver un diamètre extérieur fixe, une structure de réseau de polymères interpénétrés (IPN) a été insérée. Le polyacrylamide (PAAm) a été introduit sur la face extérieure du tube (partie non oscillante du système) et permet également d'améliorer les propriétés mécaniques du dispositif. Ce système présente une vitesse d'onde de 2,0 mm/min et une période oscillatoire de 7,4 min. De plus, la réaction de BZ génère des bulles de CO₂ à l'intérieur du tube. La taille de la bulle augmente progressivement et, en considérant à la fois le mouvement intermittent observé et la vitesse de déplacement de la bulle en comparaison avec le débit de la solution, il a été conclu que la bulle était transportée par le pompage péristaltique du gel.

Ces gels auto-oscillants sont des matériaux uniques traduisant un phénomène de réaction-diffusion en un mouvement chimiomécanique. Le mouvement péristaltique du gel auto-oscillant peut potentiellement être utilisé pour transporter un objet. Il s'est avéré efficace de copolymériser l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique (AMPS) en tant que troisième composant en utilisant un mauvais solvant pour augmenter l'amplitude des cycles gonflement / contraction du mouvement péristaltique. Des billes sphériques et des cylindres de polyacrylamide (PAAm) avec des diamètres de plusieurs centaines de micromètres ont été placés à la surface de feuilles recouvertes de gel auto-oscillants. Avec la propagation de l'onde chimique, les objets ont pu être transportés de manière autonome (voir Figure 14 c)^{21,81,82}.

Enfin, des gels auto-marchants ont également été développés à partir des gels oscillants de poly(NIPAAm-co-Ru(bpy)₃-co-AMPS). Le gel utilisé consiste en une structure hétérogène et présente des oscillations mécaniques de flexion et d'étirement (voir Figure 14 d). La propagation des ondes chimiques dans l'échantillon plié, provoquée par la réaction BZ, permet aux gels de subir un mouvement autopropulsé à une vitesse d'environ 170 µm/min¹².

2. Les polymères à microporosité intrinsèque (PIM)

2.1. Généralités sur les PIMs

La plupart des polymères sont peu poreux à l'état solide en raison de la bonne flexibilité des chaînes macromoléculaires qui permet une organisation relativement compacte et donc un matériau plutôt dense. La proportion d'espaces vides accessibles, appelée volume libre, varie ainsi en fonction des propriétés thermomécaniques du polymère (état caoutchoutique, vitreux, zones cristallines...). Les polymères à l'état amorphe disposent naturellement d'espaces vides, représentant généralement autour de 2,5% du volume total⁸³. Il est possible d'accroître cette porosité pour atteindre 20% de volume libre grâce à un refroidissement rapide de l'état fondu sous la température de transition vitreuse⁸⁴. Ces polymères à volume libre élevé (par exemple les polyimides, les poly(oxyde de phénylène), polysulfones) sont utilisés pour fabriquer des membranes industrielles car ils facilitent le transport de gaz ou de liquide à travers le matériau. Toutefois, les espaces vides ne sont que faiblement interconnectés et donc la surface accessible mesurée par l'adsorption de gaz, est relativement faible⁸⁴. Depuis leur découverte en 2004 par Peter Budd^{84,85}, les polymères à microporosité intrinsèque (PIM) ont suscité un grand intérêt en science des matériaux. Leur matrice poreuse se compose d'un réseau de pores interconnectés de moins de 2 nm de diamètre. La microporosité des PIMs est une conséquence directe d'une architecture macromoléculaire particulièrement rigide et contorsionnée, gênant tout changement de conformation des chaînes polymères. La compacité est donc relativement faible et le volume libre intrinsèque est élevé.

Si les PIMs suscitent autant d'intérêt, c'est par ce qu'ils présentent plusieurs avantages tels qu'une bonne stabilité thermique, d'excellentes propriétés mécaniques et une grande facilité de mise en œuvre. Les PIMs diffèrent des autres types de polymères organiques poreux car ils ne sont pas constitués d'un réseau de liaisons covalentes réticulées ce qui leur donne l'avantage de pouvoir être dissous facilement dans des solvants organiques et d'être transformable en films robustes. La

plupart des PIMs sont solubles dans les solvants courants tels que le chloroforme, le dichlorométhane (DCM), le tétrahydrofurane (THF), l'o-dichlorobenzène et le chlorobenzène⁸⁶.

Les PIMs ont largement été étudiés depuis une quinzaine d'années, et de nombreuses voies de synthèse ont été développées. À ce jour, trois types de réactions de polymérisation ont été utilisées avec succès pour préparer des PIMs de masse molaire suffisante pour former des films robustes. Celles-ci impliquent la formation de liaisons dibenzodioxine, de base de Tröger ou d'imide entre les unités monomères. Les sites de contorsion nécessaires pour éviter une structure linéaire peuvent provenir de la structure du monomère (par exemple les centres spiro), de la nature de la liaison entre unités monomères (par exemple la base de Tröger), ou d'une combinaison des deux⁸⁷. Un résumé des différentes voies de synthèse déjà existantes est présenté dans la figure ci-dessous (Figure 15).

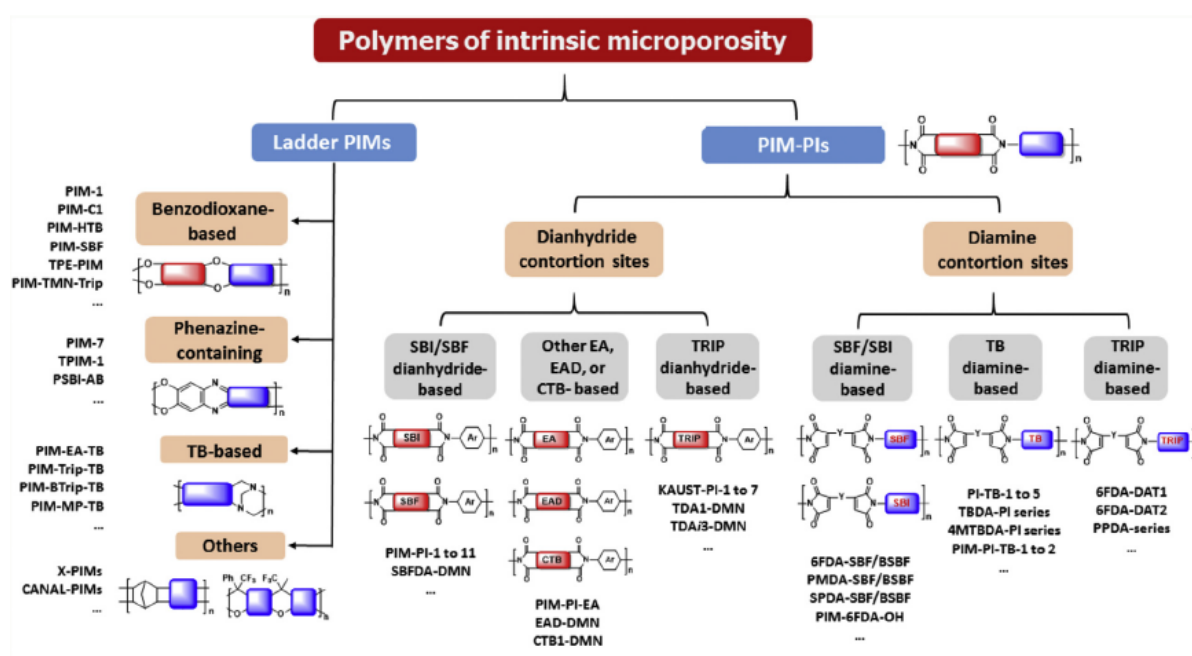


Figure 15: Classification générale des PIMs⁸⁸

2.2. Synthèses des PIMs

2.2.1. Synthèse via la formation de dibenzodioxine

La synthèse de PIM par formation de dibenzodioxine est une méthode courante pour obtenir des PIMs. Elle consiste en une substitution nucléophile aromatique entre un biscatechol et un monomère à base d'halogénures. La synthèse la plus étudiée est la synthèse du PIM-1 que nous détaillerons dans la suite de ce manuscrit. Le schéma de réaction générale est présenté ci-dessous (schéma 1).

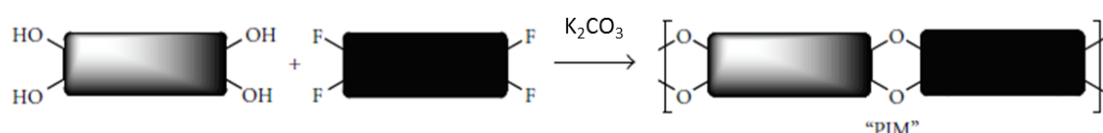


Schéma 1: PIM synthétisé par formation d'un dibendioxine⁸⁹

2.2.2. PIM via la formation d'une base de Tröger

Les PIMs peuvent être obtenus également via la formation de liaisons avec le 2,8-diméthyl-6H-12H-5,11-méthanodibenzo[b,f]diazocine connues sous le nom de base de Tröger. La réaction implique une double substitution électrophile aromatique entre une amine aromatique et du formaldéhyde. La synthèse générale est présentée ci-dessous:

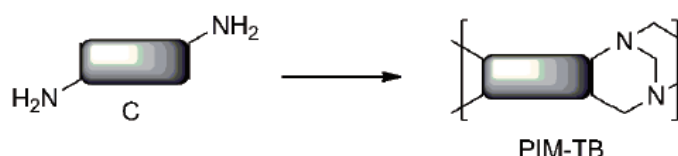


Schéma 2: PIM préparé via la formation de bases de Tröger⁸⁷

2.2.3. Synthèse via la formation de liaisons imide : PIM-polyimides

Les polyimides vitreux (PI) ont beaucoup attiré l'attention en raison de leur sélectivité élevée en séparation des gaz ainsi que pour leurs excellentes propriétés thermiques, chimiques et mécaniques⁹⁰ qui résultent du comportement intrinsèque de la structure imide et de la présence de groupements aromatiques rigides. De nouvelles synthèses développées par McKeown en 2008 consistent à introduire les structures rigides et contorsionnées des PIMs dans les polyimides pour en faire une structure hautement rigide appelée PIM-polyimides (PIM-PI)⁹¹. Les PIMs via des polyimides peuvent être synthétisés par la formation de liaisons imide entre les unités monomères diamines et dianhydride avec au moins l'un des monomères présentant un site de contorsion. Les PIM-PI peuvent être classés en deux groupes en fonction du placement des sites de contorsion dans le squelette du polymère. Ce sont des dianhydrides contorsionnés et des diamines contorsionnées⁸⁸. La méthode de synthèse de ces PIM-PI est illustrée ci-dessous:

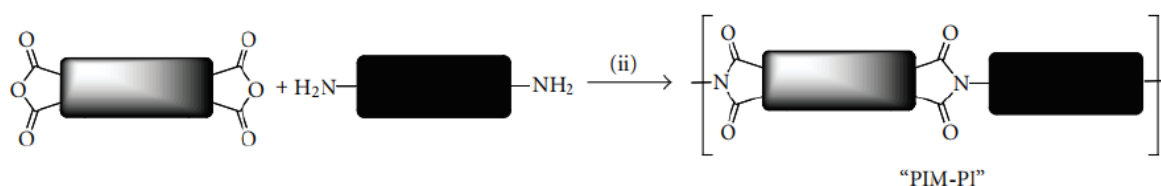


Schéma 3: Polymères dérivés du PIM basés sur la formation d'imide⁸⁹

2.3. Cas particulier du PIM-1

Le PIM-1 est le premier polymère à microporosité intrinsèque à avoir été synthétisé. Sa structure chimique est représentée Figure 16a. Son architecture consiste en un squelette carboné rigide et contorsionné composé de noyaux aromatiques fusionnés empêchant une libre rotation (Figure 16b). Par conséquent, sa structure moléculaire limite sa capacité à remplir les espaces vides à l'état solide ce qui lui permet d'avoir un grand volume libre, des pores interconnectés et une surface spécifique allant de 600 à 900 m²/g⁸⁵. De plus, il s'agit d'un polymère vitreux amorphe d'aspect jaune qui présente une forte fluorescence. Sa température de transition vitreuse est très élevée ($T_g > 350^\circ\text{C}$)⁹² comparé aux polymères habituellement utilisés en ultrafiltration. Il possède également de bonnes propriétés mécaniques⁹³, une bonne résistance aux produits chimiques et de bonnes propriétés en isolation électrique⁹⁴.

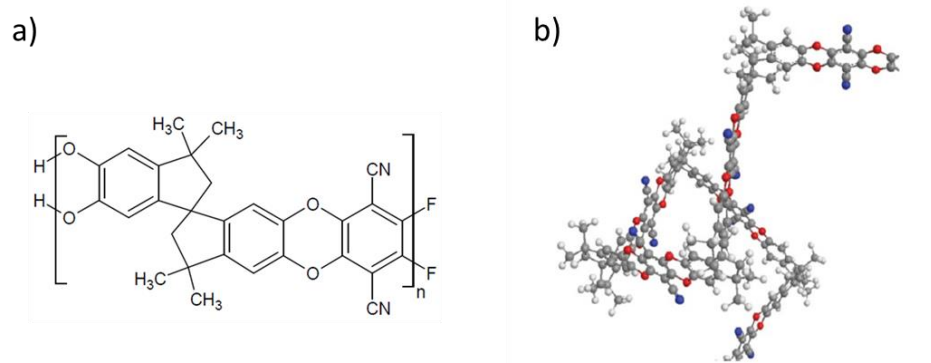


Figure 16: a) Structure chimique du polymère à microporosité intrinsèque PIM-1 b) Modèle moléculaire d'un fragment de PIM-1⁹⁵

Le PIM-1 présente un réel intérêt dans le domaine des membranes car en plus d'être stable mécaniquement, d'être résistant aux produits chimiques et à la chaleur, sa solubilité dans de nombreux solvants permet une grande facilité de mise en œuvre. La solubilité de ce polymère dans les principaux solvants est résumée dans le Tableau 3.

Bon solvant	Légèrement soluble	Non-solvant
Chloroforme	Acétone	Méthanol
Dichlorométhane	DMSO	Ethanol
THF	Toluène	Eau
Dichlorobenzène	1,4-Dioxane	Cyclohexane
-	DMF	Hexane
-	DMAc	Butanol

Tableau 3: Récapitulatif de la solubilité du PIM-1 dans les solvants usuels⁸⁶

2.3.1. Synthèse du PIM-1

Les PIMs sont préparés par une réaction de polycondensation fondée sur un mécanisme de substitution nucléophile double-aromatique pour former une liaison dibenzodioxine. Le PIM-1 est synthétisé par réaction entre le 5,5',6,6'-tetrahydroxy-3,3',3',3'-tetraméthyl-1,1'-spirobisindane (TTSBI) et le 2,3,5,6-tétrafluoroterephthalonitrile (TFTPN) en présence de carbonate de potassium (K_2CO_3), et de diméthylformamide (DMF) à 50-60°C pendant 72 heures. Ce type de polymérisation nécessite un taux de conversion élevé et un contrôle précis de la stœchiométrie de sorte à atteindre la formation de chaînes de polymère de masse molaire importante (théorie de Carothers). Les propriétés mécaniques des films de PIM-1 ont été étudiées. Par exemple, l'équipe de Du et al a estimé la résistance de traction à la rupture d'une membrane de PIM-1 d'une épaisseur de 70-90 μm pour un polymère de masse molaire $M_n = 55\,000\text{ g/mol}$ ($\bar{D} = 1,6$) à 47,1 MPa. D'autres membranes d'une épaisseur moyenne de $76 \pm 25\text{ }\mu m$ avec une masse molaire de 76 261 g/mol ($\bar{D} = 2,5$) ont présenté une contrainte de traction moyenne de $30,9 \pm 5,4\text{ MPa}$ et un module de Young de $1,26 \pm 0,13\text{ GPa}$. Par ailleurs, il est connu qu'un phénomène de cyclisation entre en compétition avec chaque étape de croissance à tous les stades de la polycondensation (Figure 17). La structure idéale de ce polymère en échelle serait une chaîne non ramifiée exempte d'espèces macrocycliques et réticulées. Toutefois, la présence de plusieurs groupes réactifs sur chaque monomère augmente les possibilités de réticulation. La réticulation serait essentiellement due à une mauvaise solubilisation des sels lors de la réaction. Il a été observé pendant la réaction que les polymères cycliques de masse molaire supérieure à $10\,000\text{ g.mol}^{-1}$ sont susceptibles de précipiter en présence de diméthylacétamide (DMAc) ou de DMF au cours de la réaction. A ce stade la réaction peut ralentir fortement avec la formation de polymère cyclique en raison de la diminution en concentration des monomères et oligomères. De plus, la réticulation a lieu rapidement car les groupes OH et F se présentent de manière aléatoire à la surface du polymère précipité dont les chaînes se plient, s'enroulent ensemble, et réagissent de manière aléatoire avec d'autres groupes OH et F.

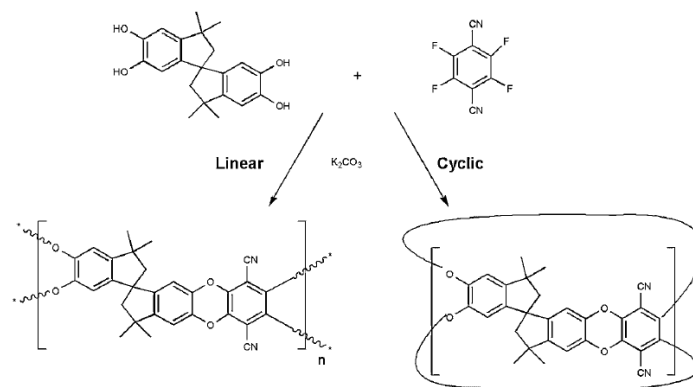


Figure 17: Différentes voies de synthèses du PIM-1

Par la suite, il a été démontré qu'une température ou des conditions de concentration élevée favorisent la diminution des oligomères cycliques. Egalement, le mélange à haute intensité augmente la surface spécifique du sel en suspension, améliorant ainsi sa réactivité. On peut par exemple utiliser un homogénéisateur haute vitesse. Une réaction rapide en 8min a été réalisée avec une température de 160°C. Il a été démontré qu'avec l'ajout d'eau, la vitesse de réaction était plus rapide et que, sans toluène, un polymère réticulé a été formé. Par conséquent, une seconde voie de synthèse «à haute température» est fréquemment utilisée pour synthétiser le PIM-1. La polymérisation du TTSBI et du TFTPn est réalisée en présence de (K_2CO_3), de diméthylformamide DMF et parfois de toluène à 160°C sous atmosphère inerte pendant 40 min. Il a également été montré que le PIM-1 pouvait être préparé sans aucun solvant avec des moyens mécano-chimiques. Un récapitulatif bibliographique succinct des masses molaires obtenues selon les deux principaux procédés de synthèse est présenté Tableau 4.

	Température	Temps réaction	Mn (g/mol)	Mw(g/mol)	Đ
Budd⁸⁴	65°C	72 h	96 000	270 000	2,8
Jin⁹⁶	65°C	72 h	70 500	266 300	3,7
Budd⁹⁷	65°C	72 h	52 000	194 000	3,7
Du⁹⁸	155°C	8 min	75 000	131 000	1,7
Jin⁹⁴	160°C	40 min	80 000	140 000	1,7
Zhang⁹⁹	160°C	40 min	50 000	80 000	1,6

Tableau 4: Exemples de conditions opératoires et masses molaires obtenues lors de la synthèse du PIM-1

2.3.2. Modifications chimiques du PIM-1

Plusieurs modifications post synthèse ont été effectuées sur le PIM-1 et ciblent plus particulièrement la fonction nitrile de ce polymère. En 2009, la fonction nitrile du PIM-1 a été initialement carboxylée par hydrolyse basique en 5h de réaction. La publication proposait que le produit obtenu contienne une combinaison de PIM-1 pur, un mélange de fonction nitrile et carboxylique et du PIM carboxylé pur (C-PIM). Il n'y avait aucune mention de la présence d'amide primaire comme produit de l'hydrolyse. Ils ont également montré que le polymère carboxylé pourrait être réticulé par traitement thermique.¹⁰⁰ Plus tard en 2014, la structure chimique de ce C-PIM synthétisé par une hydrolyse basique rapide a été interprétée différemment. Il a été démontré que les matériaux hydrolysés contenaient différentes proportions d'amide, d'acide carboxylique, de carboxylate d'ammonium et de carboxylate de sodium comme présenté Figure 18. Il a été prouvé que le pourcentage d'acide carboxylique était en réalité inférieur à 20%. Même après une hydrolyse basique prolongée, seulement 51% de fonctions acide carboxylique ont été obtenues. Une autre voie de synthèse du C-PIM consiste en une hydrolyse cette fois acide, mais cette méthode n'a pas pu être reproduite dans la littérature.

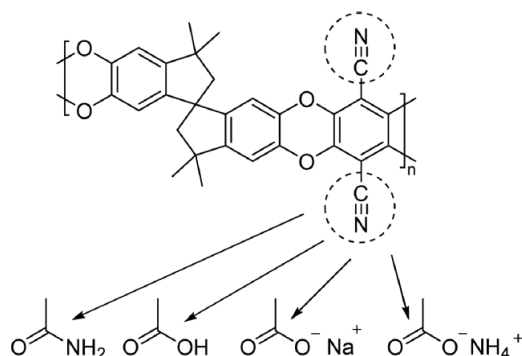


Figure 18: Différentes fonctions chimiques obtenues après l'hydrolyse basique du PIM-1

Par la suite, un C-PIM contenant plus de 92 mol% de fonctions COOH a pu être obtenu après une réaction d'hydrolyse basique pendant 360 h soit 15 jours. La réaction menant à la conversion de la fonction nitrile en amide intermédiaire est relativement rapide mais la conversion de l'amide en acide carboxylique est lente ce qui rend cette modification difficilement applicable à l'échelle industrielle. D'un point de vue du mécanisme, le PIM-1 va dans un premier temps subir une attaque nucléophile par le peroxyde d'hydrogène et former un amide puis l'hydroxyde (OH⁻) attaque le carbone du carbonyle pour donner un intermédiaire tétraédrique. Le groupement NH₂ est une base plus forte et donc un moins bon groupe partant. L'intermédiaire tétraédrique peut soit revenir aux réactifs de départ amide ou former l'acide carboxylique. En 2017, une nouvelle publication sur la caractérisation du C-PIM basée sur des techniques analytiques de FT-IR, RMN ¹H,

RMN ^{13}C et HSQC ^1H - ^{15}N met en évidence que les groupements amide et acide carboxylique sont clairement distinguables. Les signaux des protons compris entre 7 et 8,5 ppm en RMN ^1H ont été correctement attribués aux protons amides ($-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$) tandis que le proton d'acide carboxylique ($-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$) est situé entre 13 et 14 ppm. De plus, la vibration d'élongation du carbonyle à 1666 cm^{-1} observée par FTIR appartient à l'amide, tandis que celle de l'acide carboxylique est située à 1720 cm^{-1} .

Par ailleurs, il est à noter qu'une nouvelle méthode a été récemment proposée pour convertir efficacement le PIM-CONH₂ en C-PIM à l'aide d'acide nitreux. D'autres modifications du PIM-1 ont été réalisées. La fonction thioamide a été obtenue en utilisant du pentasulfure de phosphore et la fonction amine par réaction avec des complexes boranes. Egalement, par cycloaddition de la fonction nitrile avec de l'azoture de sodium, le groupement fonctionnel tétrazole a été obtenu (TZ-PIM). Il a ensuite été démontré que le PIM-1 fonctionnalisé au tétrazole (TZ-PIM) pouvait être méthylé avec de l'iodure de méthyle pour donner du PIM-1 fonctionnalisé au méthyle tétrazole (MTZ-PIM). Le groupement amidoxime a été obtenu par réaction avec de l'hydroxylamine. De plus par réaction avec de l'éthanolamine ou la diéthanolamine avec le PIM-1, il a été démontré que les produits possèdent des structures d'hydroxyalkylaminoalkylamide. Les modifications réalisées sur le PIM-1 sont résumées ci-dessous (Figure 19).

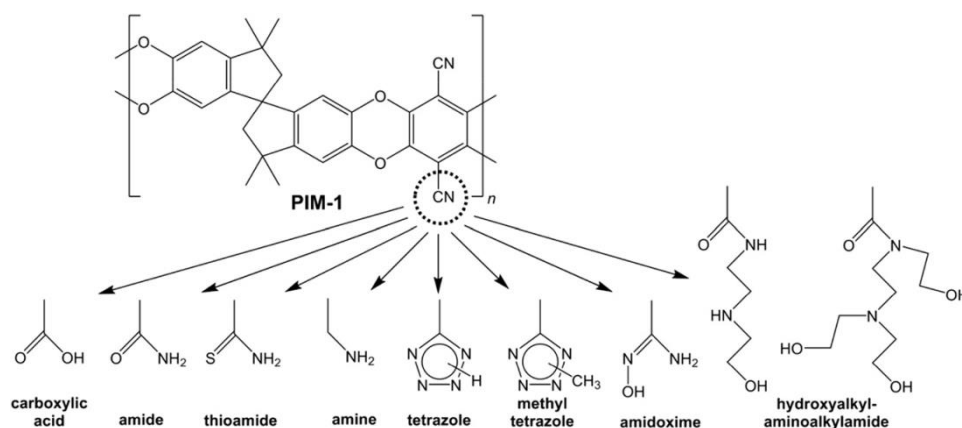


Figure 19: Modification de la fonction nitrile du PIM-1

2.3.3. Applications du PIM-1

Les polymères à microporosité intrinsèque ont récemment attiré beaucoup d'attention en tant que matériaux polymères pour de nombreuses applications. Le PIM-1 étant le premier à avoir été synthétisé, il est le plus largement étudié. En perméation des gaz, il présente une perméabilité élevée couplée à une sélectivité qui surpasse la courbe limite supérieure proposée par

Robeson¹⁰¹ pour les paires de gaz comme CO₂/CH₄, O₂/N₂ et CO₂/N₂^{102,103}. Le PIM-1 a également été utilisé pour le stockage de l'hydrogène^{93,104}, en adsorption¹⁰⁵, comme catalyseur hétérogène¹⁰⁶, en tant que séparateur pour des batteries Li-ion⁹⁴, ainsi qu'en nanofiltration^{99,107,108}. Les premières recherches ont débuté en 2012 sur des membranes de PIM-1 utilisées en nanofiltration des solvants organiques. Par exemple, des membranes composites sur couche mince à base de PIM-1 ou de copolymère de PIM-1 avec du polyéthylèneimine ont été développées sur des supports poreux de polyacrylonitrile (PAN). Les membranes préparées à 120°C avec du PIM-1 et du PEI réticulé sur une sous couche de PMDS ont permis la rétention d'hexaphenylbenzene (HPB) à 97% avec une perméabilité à l'heptane plutôt élevée dans l'heptane (2,4 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹)¹⁰⁹. L'équipe de Zhang et al a modifié la fonction nitrile du PIM-1 en chlorure d'acyle. Des membranes réticulées à base de PIM-1 modifiées et de polyacrylonitrile aminé (APAN) ont permis la rétention de cristal violet à plus de 94% avec un flux de 1,80 L. m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ dans l'éthanol¹⁰⁸. Plus tard, des membranes composites de PIM-1 sur des supports de polyacrylonitrile ont été préparées. Il a été démontré que la perméabilité du solvant est fortement influencée par l'affinité du solvant avec le PIM-1. Les membranes présentent une perméabilité de 4,3 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹ dans l'éthanol avec un taux de rejection de l'orange de méthyle égal à 93,7%. Il a été observé que la perméabilité est meilleure dans l'acétone 3,1 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹⁹⁹.

Dans le cadre de ce projet, le PIM-1 a été étudié en tant que matériau membranaire seul pour la séparation des eaux huileuses ainsi qu'en matrice fixe pour l'élaboration de membranes auto-oscillantes. Néanmoins, la structure organique de ce polymère lui confère un caractère fortement hydrophobe et certaines modifications chimiques, notamment de la fonction nitrile, ont été étudiées pour favoriser la filtration d'émulsion.

3. Synthèse et greffage des polymères

3.1. Techniques de polymérisations radicalaires

3.1.1. Principe et limite de la polymérisation radicalaire conventionnelle

La polymérisation radicalaire conventionnelle est l'une des techniques les plus utilisées pour synthétiser une grande variété de polymères vinyliques à l'échelle industrielle. Ce type de polymérisation présente un grand intérêt de par sa facilité de mise en œuvre, son faible coût, ainsi que la reproductibilité des polymères synthétisés. La polymérisation radicalaire classique se divise en quatre étapes concomitantes. Au cours de l'étape d'amorçage, les radicaux formés par la dissociation de l'amorceur s'additionnent sur le monomère pour former de nouvelles espèces

radicalaires. L'étape de propagation entraîne ensuite une addition successive de monomères sur les chaînes actives. A posteriori, des réactions de transfert peuvent se produire entre un radical en croissance et les espèces présentes dans le milieu réactionnel comme le solvant, le monomère ou encore le polymère en formation. Ces réactions aboutissent à la terminaison des chaînes et génèrent un nouveau site actif susceptible de polymériser. Finalement, deux issues sont possibles lors de la dernière étape de terminaison. D'une part des réactions de recombinaison peuvent s'effectuer entre deux centres actifs, d'autre part la dismutation peut avoir lieu via le transfert d'atomes d'hydrogène entre des chaînes actives. Malgré tous les avantages que la PRC propose, il faut noter que cette technique n'est pas sans limite à cause des besoins grandissants en polymères d'architecture plus complexe et de taille bien définie. Cette technique n'est pas adaptée pour synthétiser ce type de polymère en raison de la réactivité non-sélective des radicaux en croissance et à leur formation continue. La distribution des masses molaires des polymères synthétisés est large et la fonctionnalité des groupements terminaux n'est pas maîtrisée.¹¹⁰

Par exemple, la synthèse de structures bien définies telles que des copolymères à blocs n'est pas envisageable du fait de la faible durée de vie des radicaux propageant. Une nouvelle stratégie de polymérisation radicalaire a été développée afin de limiter les réactions de transfert et de terminaisons¹¹¹⁻¹¹³. Elle consiste en la diminution de la concentration en radicaux au cours de la polymérisation par l'introduction d'un système d'équilibre entre les chaînes dormantes et les chaînes actives. De nouvelles méthodes de polymérisation ont été ainsi explorées parmi lesquelles la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP)¹¹⁴, la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)¹¹⁵ et la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT)¹¹⁶ que nous allons introduire brièvement.

3.1.2. Principe de la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atomes (ATRP)

Au cours d'une polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP)¹¹⁷, le contrôle de la polymérisation consiste en l'activation et la désactivation dynamique et rapide entre les radicaux et les halogénures d'alkyle dormants. Cette technique est basée sur l'utilisation d'une réaction réversible d'oxydo-réduction contrôlée par un complexe organométallique (cuivre, ruthénium, fer, molybdène etc...). Le principe d'une ATRP usuelle est présenté Figure 20. Il consiste en l'activation d'un halogénure (macro)alkyle dormant (P_n-X) par un catalyseur de métal de transition à un état d'oxydation inférieur qui lui permette de générer un complexe d'halogénure à un état d'oxydation supérieur ainsi qu'un radical ($P_n^\bullet$). Les radicaux propagent, et après l'insertion d'un ou plusieurs monomères, ils sont désactivés pour reformer les (macro)halogénures d'alkyle dormants.

L'obtention d'un indice de polydispersité étroit et d'une masse molaire moyenne en masse ($\overline{Mw}$) contrôlée sont observés dans le cas d'une désactivation rapide et efficace lors de la synthèse. De plus, les réactions de terminaison sont fortement amoindries en raison de la concentration significativement plus faible de radicaux présents dans le milieu réactionnel bien qu'elles restent inévitables comme dans toute polymérisation radicalaire. Ce type de polymérisation permet entre autre de préparer différentes architectures de polymères. Celle-ci dépend notamment de la structure de l'amorceur ainsi que du nombre d'atomes d'halogène. La structure finale peut être linéaire (présence d'un seul atome d'halogène sur les halogénures d'alkyle), en brosse (présence de plusieurs atomes d'halogène dans l'amorceur), ou en étoile (utilisation d'halogénure d'alkyle attachés à un seul noyau). Il est également possible d'effectuer des post modifications sur l'halogène du bout de la chaîne polymère en incorporant des fonctionnalités par transformation chimique.

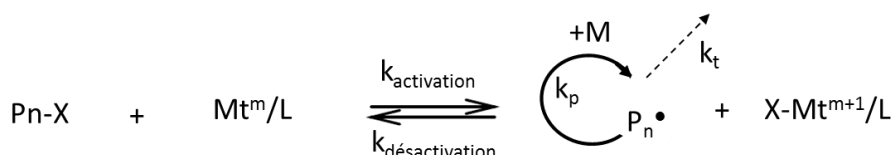


Figure 20: Principe de l'ATRP^{114,118}

3.1.3. Principe de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)

La polymérisation radicalaire contrôlée par des nitroxydes permet de maîtriser la taille des chaînes de polymère grâce à un équilibre dynamique entre des radicaux propageants actifs et des chaînes dormantes terminées par des alkoxyamines. Le contrôle de la réaction se fait par l'utilisation de composés organiques appelés nitroxydes qui sont capable de capter ces radicaux propageant pour former les espèces dormantes (Figure 21). La NMP consiste en la réaction d'une espèce propageante ($\text{Pn}^\bullet$) qui, suite à la réaction avec un radical stable ($\text{X}^\bullet$), forme une espèce dormante (Pn-X)^{119,120}. Cette réaction est réversible par activation thermique et génère par la suite des radicaux libres par la dissociation de l'alkoxyamine. L'espèce propageante est capable de former une chaîne polymère via des additions successives de monomères. La croissance contrôlée du macro-radical est due à la faible concentration en espèces actives $\text{Pn}^\bullet$, ce qui permet de limiter les réactions d'auto-terminaison du radical alkyle.

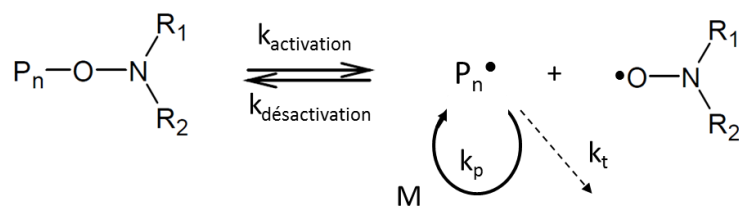


Figure 21: Principe de la polymérisation NMP¹²¹

Similairement à l'ATRP, la NMP a pour caractéristiques de former des polymères présentant une distribution des masses molaires très étroite et des extrémités de chaîne polymère ré-activables permettant le redémarrage de la polymérisation sur demande.

3.1.4. Principe de la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT)

La polymérisation RAFT est l'une des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée les plus développée en raison de la diversité des monomères polymérisables. Le concept de ce procédé est basé sur le transfert de chaîne dégénératif¹²². Il repose sur l'établissement d'un équilibre entre des chaînes polymères dormantes et actives par réaction de transfert réversible. D'une manière générale, ce type de polymérisation nécessite la présence d'un amorceur radicalaire qui génère des radicaux primaires ($I^\bullet$) ainsi que d'un agent de transfert de chaîne (CTA) de type thiocarbonylthio (Figure 22). La polymérisation RAFT a été introduite simultanément par Rizzardo et al. en 1998¹²³ et par l'entreprise Rhodia¹²⁴ respectivement sous les appellations RAFT et MADIX (Macromolecular Design from Interchange of Xanthates). L'appellation MADIX s'applique uniquement pour les polymérisations RAFT utilisant un CTA de type Xanthate alors que l'appellation « RAFT » est utilisée pour toutes les polymérisations quel que soit le CTA. Il existe quatre types d'agents Thiocarbonylthio ($S=C-S$) distincts : les dithioesters ($Z=\text{alkyle, aryle}$), les dithiocarbamates ($Z=N\text{-alkyle}$), les dithiocarbonates (xanthate $Z=\text{alkoxy}$) et les triothiocarbonates ($Z=\text{thioalkyle}$).

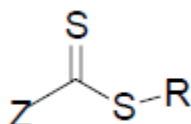


Figure 22: Structure d'un agent de transfert Thiocarbonylthio

De nombreuses recherches sur la polymérisation RAFT ont permis de mettre en évidence l'importance du choix de l'agent CTA pour contrôler efficacement la réaction en fonction de la réactivité des monomères vinyliques et des conditions opératoires. Dès lors, plusieurs classifications ont été proposées afin d'orienter le choix de l'agent CTA en fonction de la nature de ses groupements Z et R et de sa structure.^{125,126} Le mécanisme général de la polymérisation contrôlée RAFT est rappelé sur la Figure 23:

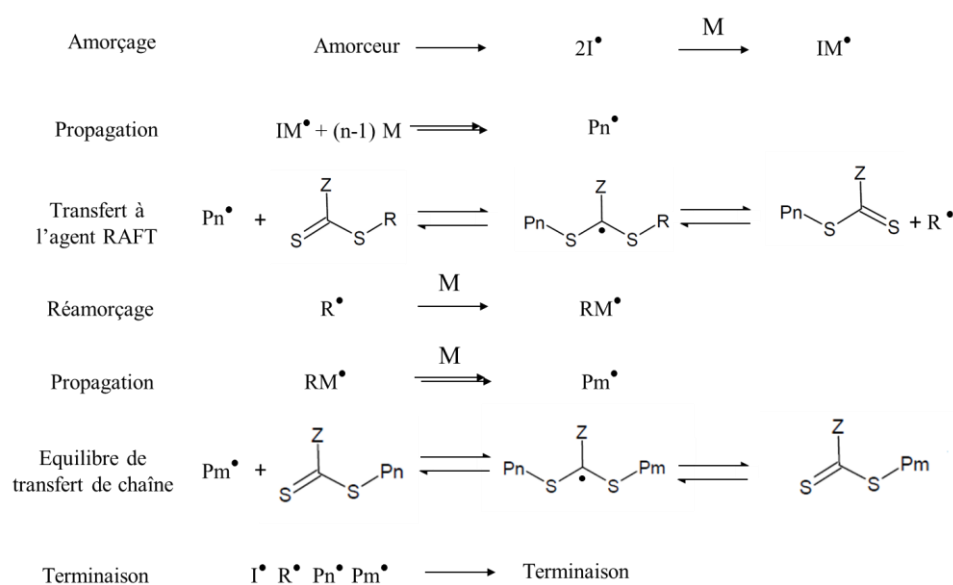


Figure 23: Mécanisme d'une polymérisation RAFT^{126,127}

L'amorçage de la réaction se fait par l'introduction d'une source radicalaire (amorçage thermique ou rayonnement photochimique) qui réagit avec les monomères. Les oligoradicaux obtenus interagissent au niveau de la liaison C=S de l'agent CTA pour former un radical intermédiaire. Le radical formé peut générer d'une part une chaîne polymère dormante ($RnS(Z)C=S$) avec un nouveau radical propageant $R^\bullet$ et d'autre part les espèces initialement présentes. Le groupement R doit avoir pour caractéristique d'être un bon groupe partant par clivage homolytique face au radical $P^\bullet$ attaquant et il doit être capable d'amorcer efficacement la polymérisation du monomère considéré. Dès lors, le radical $R^\bullet$ peut réagir et former une nouvelle chaîne polymère en croissance $Pm^\bullet$. Un équilibre s'opère rapidement entre les chaînes polymères actives et celles dormantes du groupement thiocarbonylthio. Les chaînes polymères peuvent croître sensiblement à la même vitesse et par conséquent la distribution des masses molaires est étroite lors de la synthèse des polymères. Le groupement Z a pour rôle d'activer la réaction via la liaison thiocarbonyl et de stabiliser le radical intermédiaire.

3.1.5. Conditions requises en polymérisation radicalaire contrôlée

Le degré de polymérisation est défini par le ratio de la concentration du monomère consommé par celle de l'amorceur introduit ($DP_n = \Delta[M]/[I]_0$). L'indice de dispersité suit de près la distribution de poisson ($\bar{D} = DP_w/DP_n \approx 1 + \frac{1}{DP_n}$). La qualité du contrôle de la réaction peut être évaluée en suivant les cinétiques de polymérisation, l'évolution des masses molaires moyennes en nombre (M_n), la dispersité ($\bar{D}$) et le taux de fonctionnalité avec la conversion. La Figure 24 résume le comportement observable lors d'une synthèse type et illustre les possibles dérives d'une polymérisation mal contrôlée.

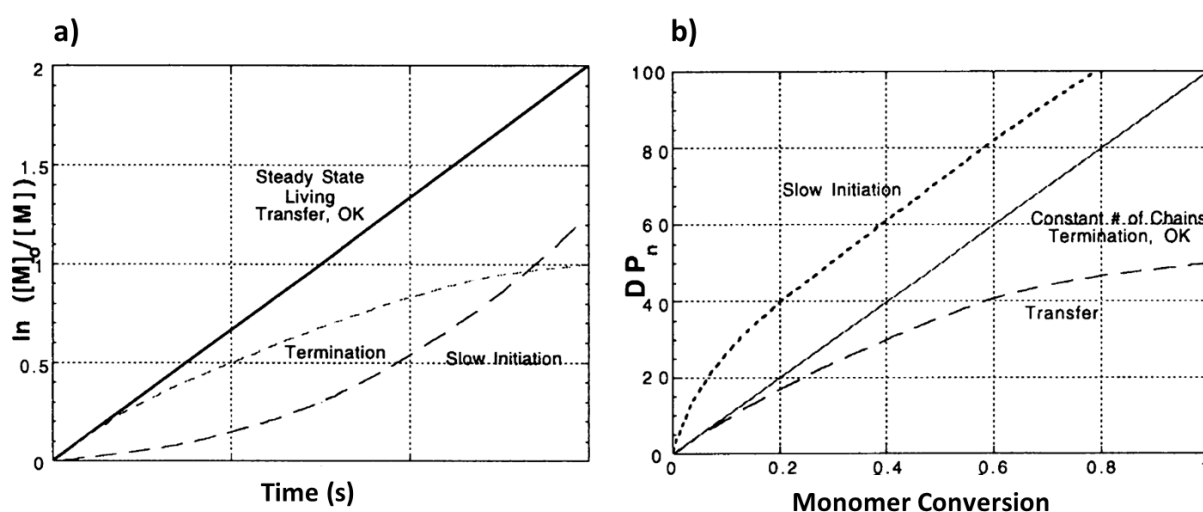


Figure 24: Représentation des différents effets observés lors de l'étape d'amorçage lent, et des réactions de transfert et de terminaison sur a) la cinétique de propagation b) l'évolution des masses molaires observées lors d'une PRC.¹²⁸

Les conditions requises pour affirmer du caractère bien contrôlé d'une polymérisation radicalaire ont été décrites par Krzysztof Matyjaszewski¹²⁸ et sont énoncées ci-dessous :

- i) L'évolution des masses molaires en fonction du taux de conversion de la réaction, noté x , doit être linéaire. Par conséquent, $f(x) = \ln(1/1-x)$ indique une concentration constante en radicaux propageant avec une cinétique d'ordre 1 en monomère. Dans le cas où l'on observe un tracé qui tend à augmenter, cela peut signifier un démarrage lent de la réaction. A l'inverse une diminution peut s'expliquer par la désactivation du catalyseur.
- ii) Lors d'une PRC, l'évolution de la droite $DP_n = f(x)$ est linéaire et indique l'absence de réaction de transfert irréversible. Dans le cas où la masse molaire est plus élevée que celle prévu théoriquement, cela, c'est le signe d'un amorçage plus lent.
- iii) L'indice de dispersité devrait diminuer avec le taux de conversion pour les systèmes à démarrage lent et échange lent. La dispersité est susceptible d'augmenter avec le taux

de conversion lorsque la contribution des réactions de rupture de chaîne devient importante.

3.2. Les polymères stimulables

3.2.1. Choix du polymère

Les polymères stimulables sont caractérisés par leur capacité unique à réagir à un changement environnemental, un stimulus, et de fournir en réponse à ce stimulus un changement physique ou chimique. Ces stimuli peuvent être de nature physique (un changement de température, de lumière ou encore de champ magnétique), chimique (changement de pH, force ionique,) ou biochimique (enzyme, substrats, ligands). Dans le cadre de cette thèse, nous souhaitons coupler un oscillateur chimique avec un polymère stimuable afin d'observer des changements conformationnels des chaînes polymères greffés à la surface et dans les pores d'une membrane. L'oscillateur choisi est l'oscillateur BSF et permet de produire des oscillations de pH entre 3,5 et 6,7.

Les polyélectrolytes sont des macromolécules qui peuvent se dissocier pour donner des ions polymères lorsqu'ils sont dissous dans l'eau ou dans d'autres solvants ionisants. Il existe deux types de polymères sensibles au pH : ceux possédant des groupes acides (acide carboxylique, acide sulfonique, acide phosphorique par exemple), et ceux disposant de groupes basiques (groupes amine tertiaire, pyridine ou imidazole par exemple)¹²⁹. Dans certaines conditions de pH, les groupes fonctionnels présentés le long du squelette et des chaînes latérales du polymère subissent une ionisation qui conduit à un changement de conformation du polymère entraînant son extension ou sa contraction. Il nous faut donc choisir un polyélectrolyte dont le pKa soit situé dans la gamme d'oscillations.

Notre attention s'est portée sur l'acide polyméthacrylique qui possède un pKa autour de 4,8. Ce polymère présente une transition conformationnelle rapide¹³⁰. Il adopte une conformation compacte à pH faible (inférieur à 4) et les chaînes polymère s'étendent brusquement à pH 4-6 lorsque la densité de charge critique est atteinte (le degré d'ionisation est d'environ 0,3) (Figure 25). De plus la synthèse du PMAA par polymérisation RAFT a déjà été étudiée dans plusieurs solvants¹³¹ et des masses molaires avec de faibles indices de polydispersité ont été obtenues dans le méthanol ($\bar{M}_w$ inférieure à 1,2)¹³².

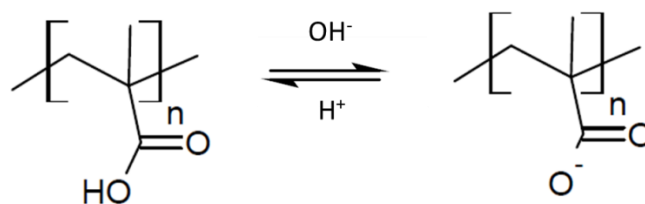


Figure 25: Dissociation des groupes ionisables du PMAA

3.2.2. Greffages de polymères sur une surface

Il existe principalement deux stratégies pour greffer des polymères sur une surface (Figure 26). D'une part, l'approche « grafting to » (greffage sur) consiste en la réaction d'une extrémité réactive d'une chaîne de polymère préalablement formée sur la surface d'un support via une réaction chimique. D'autre part, l'approche « grafting from » (greffage à partir de) consiste à directement former la chaîne polymère sur le support et requiert l'utilisation d'un amorceur immobilisé à la surface du support qui permet d'amorcer la polymérisation. La principale différence entre ces deux techniques est la densité de greffage et la taille des chaînes polymère greffées. En effet, avec l'approche « grafting to », il est difficile de greffer beaucoup de chaînes polymère car il y a des gênes stériques au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Les chaînes non greffées doivent diffuser à travers la couche de polymères déjà accrochés au support pour accéder aux autres sites réactionnels libres. Il est donc plus facile de greffer de longues chaînes polymères avec une plus grande densité de greffage avec l'approche « grafting from ». Néanmoins, d'après nos estimations, il n'est pas nécessaire dans notre cas d'obtenir une forte densité en chaînes polymère et donc la technique « grafting to » semble la plus adaptée car elle permet une caractérisation aisée des polymères avant leur greffage.

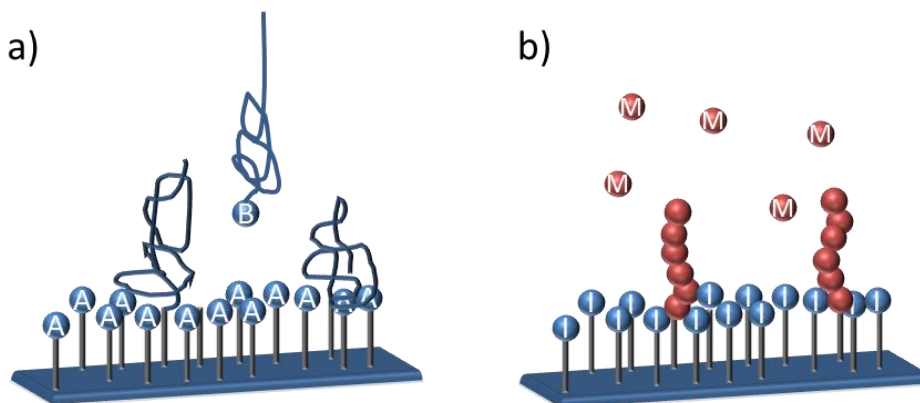


Figure 26: Méthodes de modification de surface utilisant les approches a) «Grafting to» et b) «Grafting from»¹³³

4. Généralités sur les procédés membranaires

4.1. Principe général

Un procédé de séparation membranaire est constitué d'une paroi permsélective qui permet, sous l'action d'une force de transfert, la séparation d'un ou plusieurs composants d'un milieu à un autre. Il existe de nombreux procédés membranaires qui peuvent se distinguer par la force motrice utilisée pour la séparation ainsi que par l'état physique de l'espèce à séparer. Par exemple, lors d'une dialyse on utilise un gradient de concentration (ΔC) pour la séparation de liquide alors qu'en électrodialyse on utilise un gradient électrique (ΔE). Pour la séparation de gaz par perméation gazeuse, la force motrice est un gradient de pression. Dans le cadre de cette thèse, on s'intéresse aux procédés utilisés pour le traitement de l'eau. On distingue plusieurs procédés de séparation qui sont : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse pour lesquelles la force motrice mise en jeu est le gradient de pression.

Il existe une multitude de membranes qui permettent de répondre à des besoins variés dans de nombreux domaines d'applications (agroalimentaire, pharmaceutique, environnement, biotechnologies etc.). Le choix du type de membrane à utiliser dépend des objectifs de séparation visés en termes de sélectivité, ainsi que des propriétés physico-chimiques de la solution à traiter (pH, température, concentration etc.). Elles sont par conséquent classées par domaines de filtration en fonction de leur taille de pore moyenne comme schématisé Figure 27. Le choix d'un procédé de séparation membranaire permet par exemple d'éliminer des macromolécules ou encore des microorganismes d'une taille ciblée.

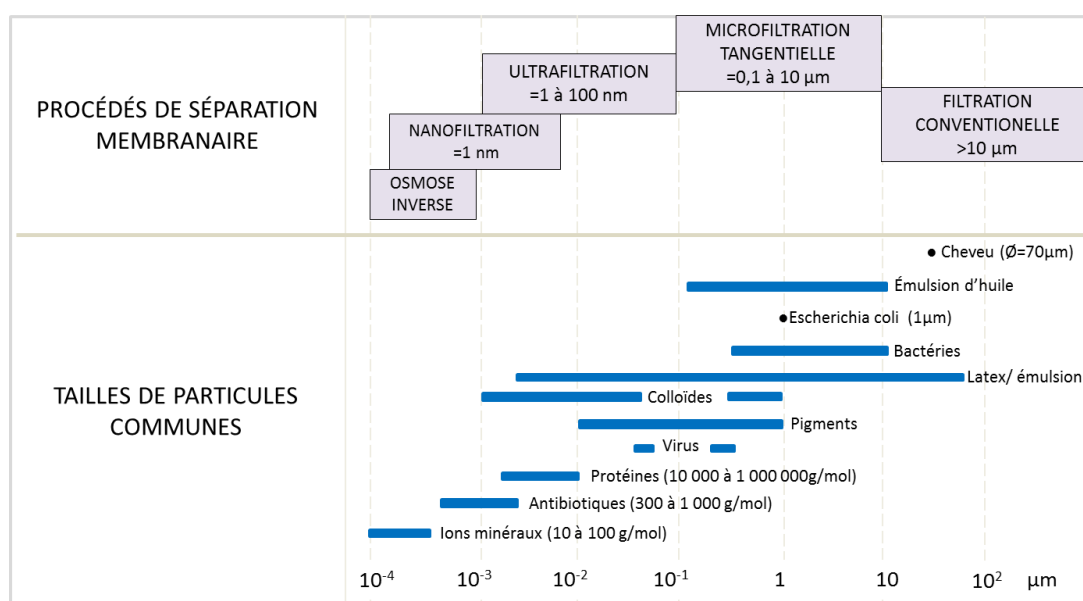


Figure 27: Positionnement des procédés de filtration en fonction du diamètre des pores¹³⁴

4.2. Choix du procédé membranaire : l'ultrafiltration (UF)

Les membranes utilisées en UF disposent d'une taille de pore comprise entre 1 et 100 nm de diamètre. Elles permettent par l'application d'une pression transmembranaire, pouvant aller de 1 à 10 bars, la rétention des colloïdes, polymères, virus ou encore des protéines. Les membranes d'ultrafiltration ont généralement une structure asymétrique. Elles possèdent d'une part une couche « dense » sur la partie supérieure de la membrane avec une taille de pore plus petite qui leur confère une sélectivité plus importante mais une porosité faible, et d'autre part une couche inférieure plus épaisse et moins dense qui assure une meilleure résistance mécanique et une meilleure perméabilité. Industriellement, ce type de membranes est utilisé dans de nombreux domaines très variés, par exemple, dans le traitement de l'eau pour filtrer des matières organiques dissoutes ou encore dans l'industrie laitière pour la concentration des protéines de lactosérum. Dans le cadre de ce travail, nous souhaitons observer une modification de la taille des pores de la membrane en fonction de cycles d'extension et de contraction de chaînes polymères nanométriques. Ainsi, les membranes d'ultrafiltration semblent posséder des pores de taille adaptée afin d'observer une modulation importante du flux.

4.3. Nature chimique des matériaux membranaires

Les membranes conventionnellement utilisées dans les procédés d'ultrafiltration sont de nature organique ou minérale. Les membranes minérales sont constituées de matériaux céramiques comme l'alumine, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de titane, ou le carbure de silicium. Certaines membranes composites se composent également d'un support à base de silice, de carbone ou de métaux. Les membranes céramiques présentent un réel avantage en séparation membranaire car elles offrent une bonne résistance thermique (plusieurs centaines de degrés), une bonne résistance chimique (pour la filtration de solvants organiques, d'acides ou de bases) ainsi qu'une grande résistance mécanique qui permet d'appliquer des pressions élevées (de 10 à 100 bars). On les retrouve principalement sous forme de membrane plane ou tubulaire à multi canaux à cause de la rigidité des matériaux utilisés. Contrairement aux membranes polymères, elles sont très coûteuses ce qui limite leur utilisation à l'échelle industrielle.

Les membranes polymères suscitent beaucoup d'intérêt grâce à leur structure flexible qui facilite leur mise en œuvre et constituent plus de 85% du marché des membranes de filtration. Elles sont faites principalement à partir d'acétate de cellulose, de polysulfone (PSU), de polyethersulfone (PES), de polyfluorure de vinylidène (PVDF) et de polyamide. On peut les mettre en œuvre sous forme de membranes planes, spiralées, ou de fibres creuses. Les membranes organiques ont pour

principaux défauts leur faible résistance thermique et chimique en comparaison à celles des membranes minérales. Chaque polymère possède des caractéristiques physico-chimiques propres. Par exemple les polymères fluorés sont résistants chimiquement mais le PVDF est moins stable thermiquement que le PTFE. Le PES, PSU et l'acétate de cellulose sont stables thermiquement uniquement à des températures inférieures à 100°C. L'acétate de cellulose est stable uniquement pour des valeurs de pH allant de 3 à 8. Le poly(chlorure de vinyle) (PVC) est résistant à l'abrasion, il est aussi stable chimiquement et possède de bonnes propriétés thermiques et mécaniques. Néanmoins, en raison de sa forte hydrophobicité, les membranes PVC se colmatent rapidement lors de leur utilisation dans le traitement de l'eau. Dans ce travail, nous avons besoin de membranes qui possèdent de bonnes propriétés thermiques et mécaniques et qui sont stables face aux agressions chimiques. Ainsi, deux voies ont été poursuivies : l'utilisation d'une membrane inorganique en Alumine et la préparation de nouvelles membranes à base de PIM-1.

4.4. Géométrie des membranes

On peut distinguer deux catégories principales de membranes en fonction de leur géométrie : les membranes cylindriques et les membranes planes. On présentera brièvement les principales membranes cylindriques qui se composent d'un module, soit tubulaire, soit en fibres creuses, ainsi que les membranes planes qui ont un module, soit plan, soit spiralé.

Les modules tubulaires :

Les modules tubulaires sont de géométrie cylindrique ou hexagonale (Figure 28). Leur partie interne contient plusieurs canaux parallèles les uns aux autres (généralement de 3 à 40 canaux) dont le diamètre est de l'ordre du centimètre. Les membranes sélectives sont placées ou directement formées à l'intérieur des canaux. Au cours d'une filtration, l'alimentation de la solution à traiter se fait d'un côté du tube et le rétentat sort de l'autre côté. Le perméat quant à lui circule à travers le corps du tube pour ressortir par la paroi. Ce type de module est facile à nettoyer en raison de la bonne accessibilité des pores de la membrane.

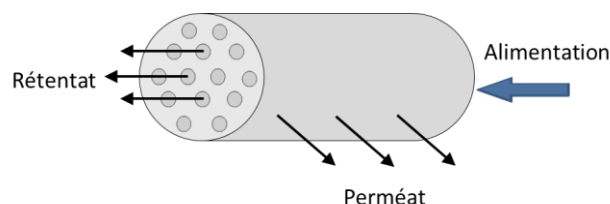


Figure 28: Exemple de module tubulaire

Les modules en fibres creuses :

Ce type de module est largement utilisé dans la séparation sélective des gaz ainsi que dans le traitement des eaux usées en nanofiltration et en osmose inverse. Il se compose de plusieurs fibres creuses (diamètres allant de 0,6 à 2 mm) assemblées en parallèle les unes des autres dans un carter tubulaire avec l'entrée d'une alimentation d'un côté et la sortie du rétentat de l'autre. Ces membranes peuvent être constituées de plusieurs milliers de fibres. Il existe deux configurations possibles en fonction de la zone de récupération du perméat. D'une part, la solution à filtrer circule à l'intérieur des fibres et on récupère le perméat à l'extérieur (configuration Interne-Externe avec une couche active interne). D'autre part, l'eau à filtrer circule à l'extérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'intérieur (configuration Externe-Interne avec une couche active externe). Un exemple de module en fibres creuses est illustré Figure 29.

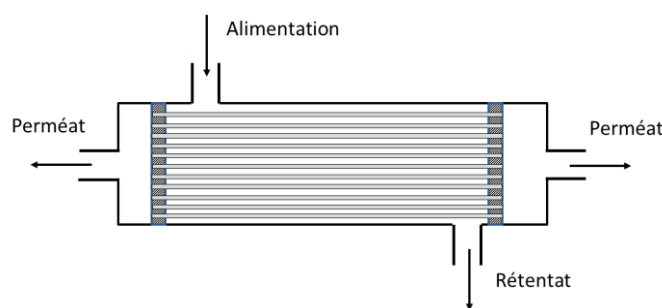


Figure 29: Structure d'un module en fibres creuse en configuration Externe- Interne¹³⁵

Les modules spirales :

Les membranes dotées d'un module spiralé se composent d'un tube central perforé sur lequel vient s'enrouler un empilement de membranes flexibles. Plusieurs membranes sont collées ensemble avec des espaceurs intercalés. Le fluide à traiter circule à travers les membranes allant des moins sélectives aux plus sélectives et le perméat est récupéré au centre du tube. Ce type de module est utilisé industriellement en osmose inverse pour le dessalement de l'eau par exemple. Son principe est illustré Figure 30.

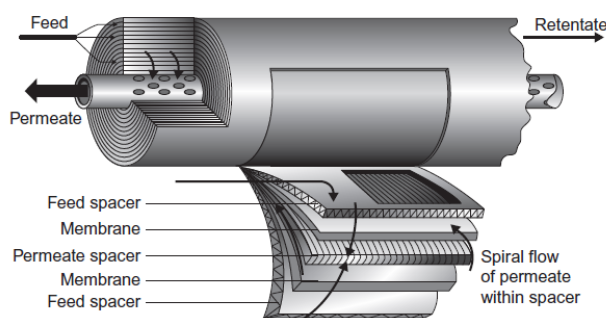


Figure 30: Schéma d'un module enroulé en spirale¹³⁵

Les modules plans :

Les modules plans sont constitués de plusieurs membranes planes séparées entre elles par des espaceurs (Figure 31). Leur agencement reproduit celui du filtre-presse. En fonction du mode de filtration, l'alimentation se fait de façon orthogonale (filtration frontale) ou parallèle (filtration tangentielle) à la membrane.

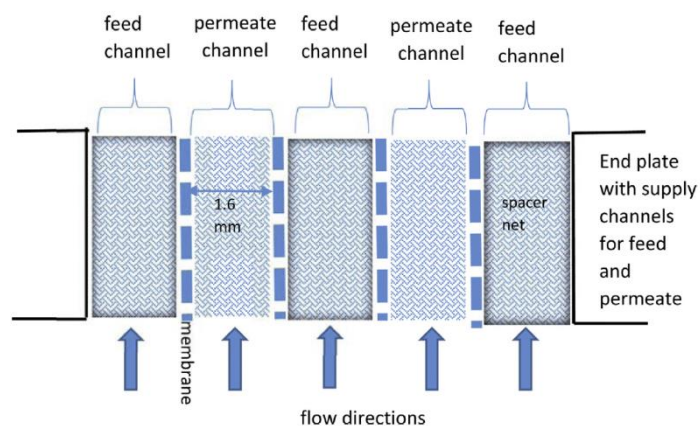


Figure 31: Représentation d'un module plan en filtration tangentielle¹³⁶

4.5. Mode de filtration

Il existe deux modes de filtration membranaire qui se distinguent par la direction de circulation du fluide à filtrer par rapport à la membrane. Il s'agit du mode frontal (dead-end filtration) et du mode tangentiel (cross-flow filtration). À l'issue d'une opération de filtration, on peut ainsi définir le rétentat comme la fraction de la solution qui concentre les particules retenues par la membrane et le perméat comme la fraction de la solution qui n'a pas été retenue et qui traverse la membrane.

Au cours d'une opération de filtration frontale, la circulation de la suspension à traiter s'effectue perpendiculairement à la membrane. Certains solutés sont retenus par la membrane et forment un dépôt à sa surface. Cette accumulation est généralement à l'origine d'une chute du débit de filtration (Figure 32).

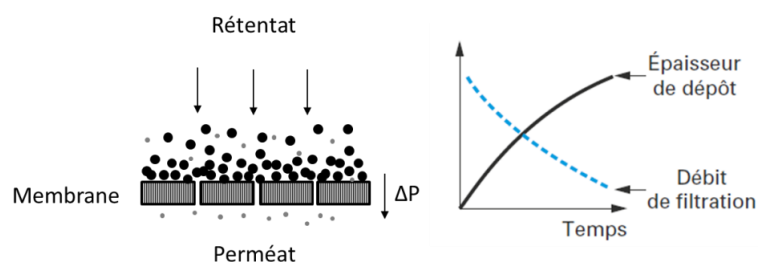


Figure 32: Principe de la filtration en mode frontale¹³⁷

La suspension à traiter circule parallèlement à la membrane en filtration tangentielle. Cette technique permet de limiter le phénomène de colmatage grâce à un écoulement tangentiel qui empêche l'accumulation des solutés retenus sur la membrane. Cette technique séparative est la plus utilisée industriellement car elle peut fonctionner plus facilement en continu. (Figure 33)

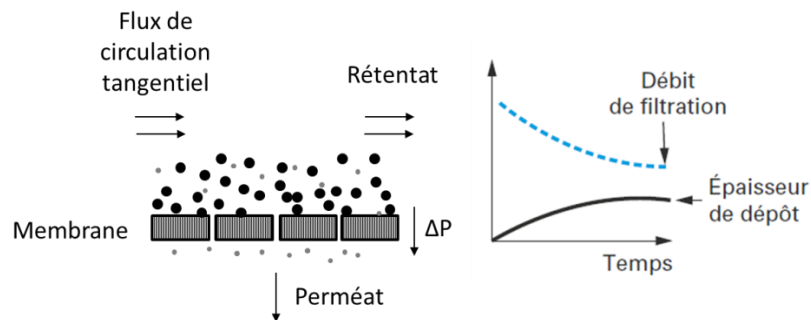


Figure 33: Principe de la filtration en mode tangentielle¹³⁷

4.6. Grandeurs caractéristiques d'un milieu poreux

4.6.1. Flux de perméation et perméabilité

Le flux volumique de perméation (J_w) pour un solvant pur est défini par le débit volumique (Q_v) traversant une membrane par unité de surface (S) lors d'une filtration. Il s'exprime en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ et son expression est la suivante :

$$J_w = \frac{Q}{S} \quad (1)$$

La loi de Darcy établit en 1856 la proportionnalité entre la variation de la pression ΔP et le débit Q_v lié à la vitesse de filtration lors d'un écoulement laminaire d'un solvant pur. En prenant en compte la viscosité du fluide μ , un nouveau coefficient de perméabilité k est introduit et est inversement proportionnel à μ .¹³⁸

$$J_w = \frac{Q_v}{S} = \frac{k}{\mu} \frac{\Delta P}{\delta m} = L_p \Delta P \quad (2)$$

- k : coefficient de perméabilité de la matrice solide (m^2)
- ΔP : différence de pression transmembranaire (Pa)
- S : surface normale à la direction du flux (m^2)
- μ : viscosité dynamique du fluide (Pa.s)
- δm : épaisseur de la membrane (m)

On définira le rapport $k/\mu\delta m$ comme la perméabilité de Kedem-Katchalsky d'une membrane, noté L_p . Cette définition de la perméabilité est fréquemment utilisée pour caractériser les membranes. Le flux de perméation peut également être calculé en suivant la loi de Hagen Poiseuille dans laquelle on considère que la membrane poreuse est constituée de plusieurs capillaires identiques, cylindriques et parallèles les uns aux autres. Le débit exprimé est valable pour des fluides incompressibles en écoulement laminaire.

$$J_w = \frac{\pi r_p^4 N_p \Delta P}{8 \mu \delta m} \quad (3)$$

Le nombre de pores (N_p) peut se calculer avec l'équation suivante:

$$N_p = \frac{\varepsilon}{\pi r_p^2 \tau} \quad (4)$$

On peut par la suite en déduire la valeur de la perméabilité notée « L_p » dont l'unité est généralement exprimée en $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ (eq 5). Cette grandeur caractéristique exprime le flux volumique de perméat par unité de pression. La perméabilité du milieu poreux dépend des propriétés géométriques des capillaires, telles que la longueur, le diamètre, la forme capillaire et la tortuosité. ε représente le facteur de porosité. On considère que la tortuosité (τ) est égale à un pour des pores supposés cylindriques.

$$L_p = \frac{\varepsilon r_p^2}{8 \mu \delta m} \quad (5)$$

4.6.2. Taux de rétention

On caractérise le passage d'un soluté i à travers une membrane par la mesure du taux de rétention (ou de rejet), noté TR . On le calcule en suivant l'équation suivante :

$$TR_i = \left(1 - \frac{C_{pi}}{C_{Ri}}\right) \times 100 \quad (6)$$

Le soluté n'est pas retenu par la membrane et la rétention est nulle si $C_p = C_r$.

Avec C_{pi} : concentration du constituant i dans le perméat

C_{Ri} : concentration du constituant i dans le rétentat

Tr_i : taux de rétention en %

4.6.3. Le seuil de coupure

On définit le seuil de coupure (Molecular Weight Cut-Off, MWCO) en ultrafiltration comme étant la masse molaire minimale d'un soluté pour laquelle on observe un taux de rétention de 90%. La sélectivité d'une membrane peut être estimée à partir de la pente de la courbe représentant la masse moléculaire en fonction du taux de rétention (Figure 34).

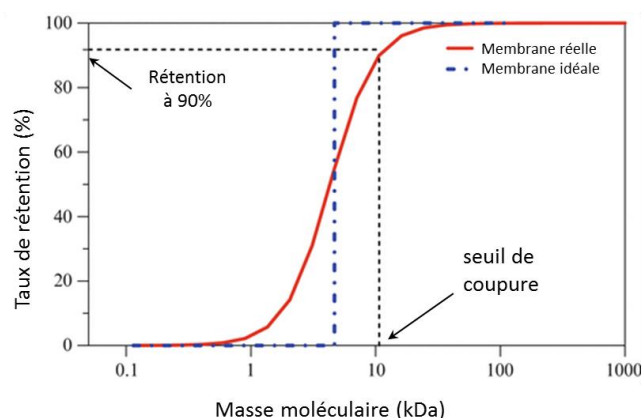


Figure 34: Exemple de l'estimation du seuil de coupure d'une membrane

4.7. Phénomène limitant le transfert de matière

Lors d'une opération de filtration membranaire, certains phénomènes sont responsables d'une baisse significative de la productivité d'une membrane et sont liés directement aux caractéristiques du fluide à traiter et de la membrane elle-même. Les principaux phénomènes étant la polarisation de concentration et le colmatage.

4.7.1. La polarisation de concentration

La baisse de la perméabilité lors d'une opération de filtration membranaire peut être dans un premier temps due à un phénomène de polarisation de concentration. Le colmatage intervient à l'interface entre la solution retenue par la membrane (le rétentat) et la surface membranaire. Les solutés contenus dans la solution à filtrer sont entraînés par convection à travers la membrane par l'application d'un gradient de pression. Certaines espèces dissoutes sont sélectivement retenues par la membrane et il en résulte une accumulation progressive en solutés à sa surface. La couche liquide formée, d'épaisseur δ , est par conséquent plus concentrée au voisinage de la membrane : on l'appelle couche de polarisation (Figure 35). Par conséquent, il se forme un gradient de concentration à la surface de la membrane qui est responsable de la formation d'un flux de rétrodiffusion vers la solution d'alimentation ($D (dc/dx)$). Le flux créé s'oppose alors au flux convectif (J_c). Ce gradient de concentration dépend par exemple des conditions hydrodynamiques ; en effet, en mode tangentiel, l'épaisseur de la couche liquide est plus petite, ce qui limite le flux de rétrodiffusion.

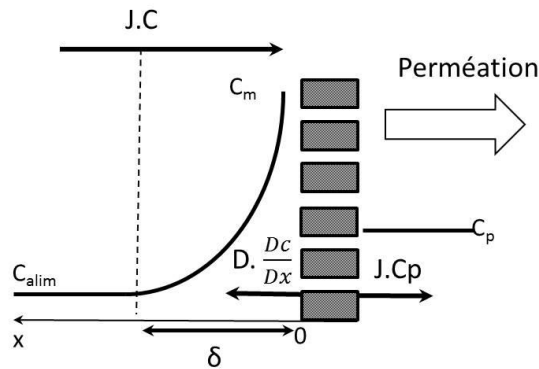


Figure 35: Représentation du phénomène de polarisation de concentration^{139,140}

4.7.2. Le colmatage

Un des phénomènes limitant le transfert de matière est le colmatage. Il intervient à l'interface d'une membrane et d'une solution ainsi que dans le volume poreux avec par exemple la formation d'un gâteau à sa surface, le blocage des pores, ou la présence de phénomènes de surface comme l'adsorption. Le colmatage peut être dû à un encrassement biologique (protéines), organique (polymères), inorganique, particulaire ou colloïdal. Les conséquences peuvent être la variation de la perméabilité et de la sélectivité de la membrane pendant la durée de la filtration. On distingue deux types de colmatage qui sont : le colmatage réversible et le colmatage irréversible.

Le colmatage réversible est induit par la formation d'un dépôt à la surface de la membrane. Il s'agit d'un encrassement généralement non adhésif qui, après la suppression de la pression transmembranaire, peut être éliminé par une simple action mécanique (rinçage avec de l'eau ou un solvant). La formation du gâteau crée une couche supplémentaire de résistance à l'écoulement du perméat et dépend faiblement de la chimie de surface de la membrane. Il est dans la plupart des cas réversible. Le colmatage irréversible est un colmatage interne à la membrane qu'il n'est pas toujours possible d'éliminer à la suite d'une opération de filtration. La cause peut être liée à des phénomènes physico-chimiques comme l'adsorption, ou mécaniques dus au blocage des pores par des (macro)molécules de taille similaire. L'adsorption de particules fait référence à des interactions intermoléculaires spécifiques entre les particules et la membrane qui se produisent même en l'absence de filtration. En filtration de l'eau l'encrassement est souvent adhésif et peut être dû à des interactions hydrophobes, liaison hydrogène, ou interactions de van der Waals. Le blocage des pores augmente la résistance de la membrane et dépend de la nature des particules et des conditions opératoires comme le pH, la force ionique, la pression, la concentration des particules ainsi que de la nature de la membrane.

4.8. Elaboration de membranes poreuses

Différentes méthodes de préparation des membranes poreuses existent dont les principales sont la séparation de phase induite par l'intrusion de non-solvant (Non solvent Induced Phase Separation, NIPS), de vapeurs (Vapour Induced Phase Separation, VIPS) ou par une altération de la température (Temperature Induced Phase Separation, TIPS). La séparation de phase est un processus physique conduisant à la séparation entre une phase pauvre en polymères, qui constituera les pores de la membrane, et une phase riche en polymères, qui constituera la matrice de la membrane. Les membranes denses sont quant à elles élaborées principalement par simple évaporation (dry casting). Les deux méthodes utilisées dans cette thèse sont appelées communément NIPS et coulé à sec¹⁴¹.

4.8.1. Elaboration de membrane symétriques par procédé de coulée à sec

Le procédé de coulée à sec (dry cast)¹⁴² est caractérisé par l'évaporation d'un non-solvant et / ou d'un solvant à partir d'une solution de polymère monophasique initialement homogène (Figure 36). La solution de polymère est coulée dans un moule et est placée dans une enceinte saturée en bon solvant permettant une évaporation lente du solvant contenu dans la solution polymérique. Une solidification s'ensuit alors dans laquelle le polymère de la phase riche en polymère précipite pour former une matrice solide qui enveloppe la phase pauvre en polymère. L'épaisseur finale de la membrane est une fraction de l'épaisseur initiale du film coulé en raison de la perte en bon solvant.

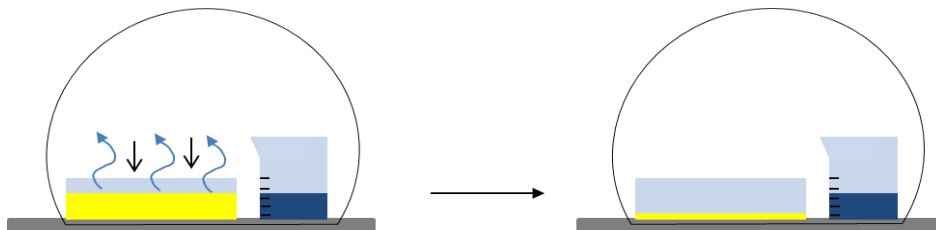


Figure 36: Principe de l'élaboration de membrane par procédé de coulée à sec

4.8.2. Elaboration de membranes asymétriques par inversion de phase (NIPS)

La fabrication de membrane asymétrique par procédé d'inversion de phase est fréquemment utilisée¹⁴³. Une solution de polymère de nature homogène composée d'un polymère et d'un bon solvant est coulée sous forme de film plan à l'aide d'un couteau sur un support. Après avoir été brièvement exposé à l'air pendant la coulée, le film est immergé dans un bain contenant un non-solvant du polymère comme présenté Figure 37.

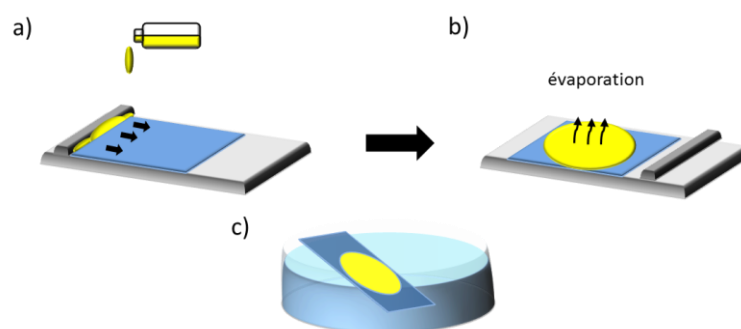


Figure 37: Préparation de membranes par séparation de phases induite par un non solvant¹⁴³

Cette méthode implique la formation de deux phases induites par un échange entre le bon solvant qui solubilise le polymère et le non-solvant du bain de précipitation. Ainsi l'une des phases contient une solution à haute teneur en polymère et est responsable de la formation d'une matrice membranaire tandis que l'autre ne contient qu'une très faible proportion du polymère et est enlevée par lavage au cours du processus de formation de la membrane. Le comportement d'un système polymère-solvant-non solvant peut être décrit à l'aide d'un diagramme de phase ternaire (Figure 38).

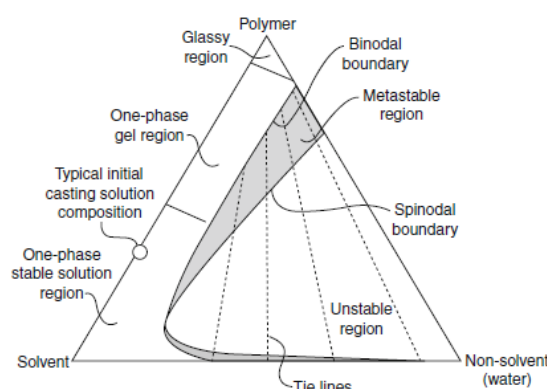


Figure 38: Diagramme de phase ternaire général d'une séparation de phase induite par un non solvant¹⁴⁴

La courbe binodale marque la limite entre la région monophasique, où le système est une solution homogène, et la région biphasique, où le système se transforme en un mélange liquide-liquide puis en un mélange solide-liquide au fur et à mesure que la concentration en non-solvant augmente. Lorsque la concentration du polymère en non-solvant atteint et dépasse sa limite de solubilité (appelé point de Berghman), le polymère coagule. Cette étape permet le développement d'un réseau poreux dans la matrice de la membrane jusqu'à ce que celle-ci se solidifie. Les membranes préparées par la méthode NIPS présentent généralement une structure asymétrique avec une couche supérieure plus dense que la sous-couche. Plusieurs facteurs rentrent en compte pour définir la nature de cette couche dense comme le temps entre la coulée de la membrane et son immersion dans le bain de non solvant (étape de VIPS) ou encore le choix des solvants et non-solvants.

CHAPITRE 2 :
Membranes d'alumine
auto-oscillantes

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons l'élaboration de nouvelles membranes hybrides auto-oscillantes capables de produire un changement cyclique autonome des propriétés structurales. L'une des conséquences intéressantes de la modulation cyclique de la taille des pores de la membrane entre deux valeurs extrêmes est la mise en place d'un flux pulsatile biomimétique, qui créerait des perturbations à la surface de la membrane, connues pour limiter les phénomènes de polarisation de concentration, une étape avant le colmatage de la membrane. Plus précisément, une membrane d'alumine commerciale est convertie en un matériau biomimétique grâce à une fonctionnalisation de surface avec un polymère sensible au pH, l' α -dopamine-poly(acide méthacrylique) (PMAA). Ce matériau est ensuite synchronisé avec un oscillateur de pH pendant une opération de filtration.

2. Synthèse de l' α -dopamine-poly(acide méthacrylique) (PMAA)

L'utilisation avec succès de la dopamine pour modifier le revêtement de divers matériaux en solution aqueuse a été démontrée par Messersmith et al^{145,146}. Inspirée par la chimie de surface des moules, la dopamine est capable de s'auto-polymériser en solution aqueuse dans des conditions oxydantes, pour créer une couche de polydopamine adhérente (PDA) à la surface de substrats variés. L'aspect clé de cette chimie de surface réside dans les groupes fonctionnels ortho-dihydroxyphényl (catéchol), présents dans la structure protéique adhésive des moules, qui peuvent être auto-oxydés pour former des liaisons fortes avec diverses surfaces¹⁴⁷. Inspirés par ces travaux, divers polymères portant des fonctions catéchol ont été synthétisés pour réaliser un revêtement avec facilité sur diverses surfaces de substrat.

Nous avons donc entrepris la synthèse d'un polymère pH-sensible, le poly(acide méthacrylique) (PMAA), terminé par une fonction dopamine de sorte à greffer ultérieurement le PMAA à la surface de la membrane d'alumine via son extrémité (Figure 39).

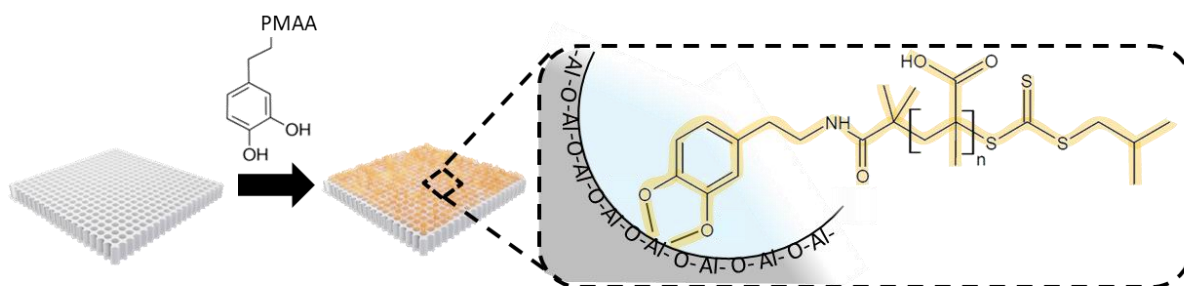


Figure 39: Fonctionnalisation d'une membrane d'alumine par réaction avec du poly(acide méthacrylique) terminé par une fonction catéchol. L'agrandissement montre la chimisorption de la chaîne polymère dans un pore.

L' α -dopamine-poly(acide méthacrylique) (PMAA) a été préparé par polymérisation par transfert de chaîne par addition-fragmentation réversible (RAFT) avec un agent RAFT fonctionnalisé dopamine (Dopa-CTA) afin d'élaborer des polymères fonctionnalisés par un groupe catéchol en bout de chaîne (Schéma 4). Cet agent RAFT a été synthétisé par Joël Lyskawa, David Fournier et Patrice Woisel de l'unité matériaux et transformations à Lille au travers d'une collaboration avec l'IEM selon des travaux antérieurs¹⁴⁸. Dans ce travail précédent, l'acrylate de tert-butyle, le N-isopropylacrylamide et le styrène ont été polymérisés en présence d'azobis(isobutyronitrile) et de ce nouvel agent RAFT biomimétique à base de catéchol incorporant une unité trithiocarbonate. Toutes les polymérisations RAFT présentaient une cinétique de pseudo premier ordre, une augmentation linéaire de la masse molaire moyenne en nombre en fonction de la conversion, et des distributions de masse molaire étroites ($\text{Đ} < 1,2$). Les homopolymères résultants présentaient aux extrémités de chaîne une fonction catéchol électroactive et un groupe ω -trithiocarbonyle.

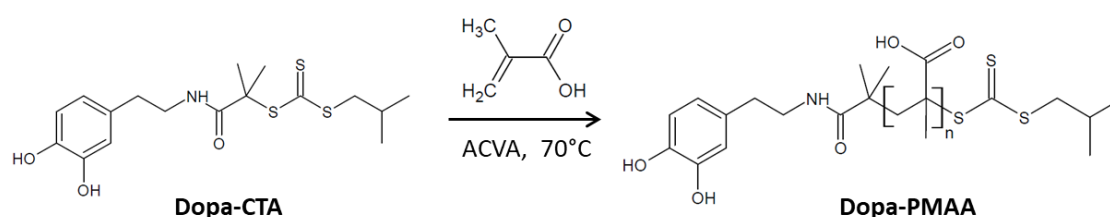


Schéma 4: Synthèse des dopa-PMAA

Des dopa-PMAAx de trois masses molaire différentes (X: degré de polymérisation = 23, 48, 62) ont été synthétisés (Tableau 5).

Polymères	Temps (min)	Conv ^a (%)	M _{th} ^b (g mol ⁻¹)	M _{n,NMR} ^c (g mol ⁻¹)	$\overline{Mn}_{CES}$ ^d (g mol ⁻¹)	Đ ^e
^f PMAA ₂₃	5h30	32	2454	2280	44500	1,28
^f PMAA ₄₈	8h30	64	4520	4430	51300	1,36
^f PMAA ₆₂	15h	84	5811	5760	53000	1,34
^g PMAA _{23.5}	8h30	30	2217	2060	4800	1,04

Tableau 5: Caractéristiques structurales des PMAA synthétisés

^aDéterminée par RMN ¹H dans le DMSO-d₆. ^bMasse molaire théorique : $M_{th} = M_{CTA} + \frac{[M]_0 M_0 x}{[CTA]_0}$, avec M_{CTA} la masse molaire de l'agent de transfert de chaîne, $[M]_0$ la concentration initiale en monomère MAA, M_0 la masse molaire du MAA, x le taux de conversion et $[CTA]_0$ la concentration initiale en agent de transfert de chaîne. ^cDéterminée par RMN ¹H dans le DMSO-d₆ (Figures 40 et 41): $M_{n,NMR} = M_{CTA} + \frac{A_{CH_3,MAA}^{1H} M_0}{A_{Har,CTA}^{1H}}$, avec M_{CTA} la masse molaire de l'agent de transfert de chaîne, $A_{CH_3,MAA}^{1H}$ l'aire correspondant à un proton du groupe méthyle de l'unité de répétition MAA, $A_{Har,CTA}^{1H}$ l'aire correspondant à un proton des portons aromatiques du groupe terminal CTA, et M_0 la masse molaire du MAA. ^dMasse molaire moyenne en nombre déterminée par Chromatographie par Exclusion Stérique (CES) dans l'eau (Figure 42). ^eIndice de polymolécularité (dispersité) mesuré par CES. ^fSynthétisé avec l'agent RAFT Dopa-CTA. ^gSynthétisé avec l'agent RAFT CADB.

Les conditions initiales de polymérisation sont identiques ($[MAA]_0/[CTA]_0/[ACVA]_0$: 750/10/1) et seul le temps de polymérisation est modulé. Il en résulte une conversion, mesurée par RMN ¹H, variant entre 30 et 85% et donc une masse molaire théorique comprise entre 2000 et 6000 g.mol⁻¹. Afin d'évaluer l'importance de la fonction terminale dopamine sur le greffage ultérieur du PMAA, un polymère témoin, non porteur de dopamine, a été synthétisé en présence de l'agent RAFT acide 4-cyanopentanoïque dithiobenzoate (CADB). Les spectres RMN ¹H caractéristiques des deux polymères (dopa-PMAA et PMAA) sont présentés Figures 40 et 41.

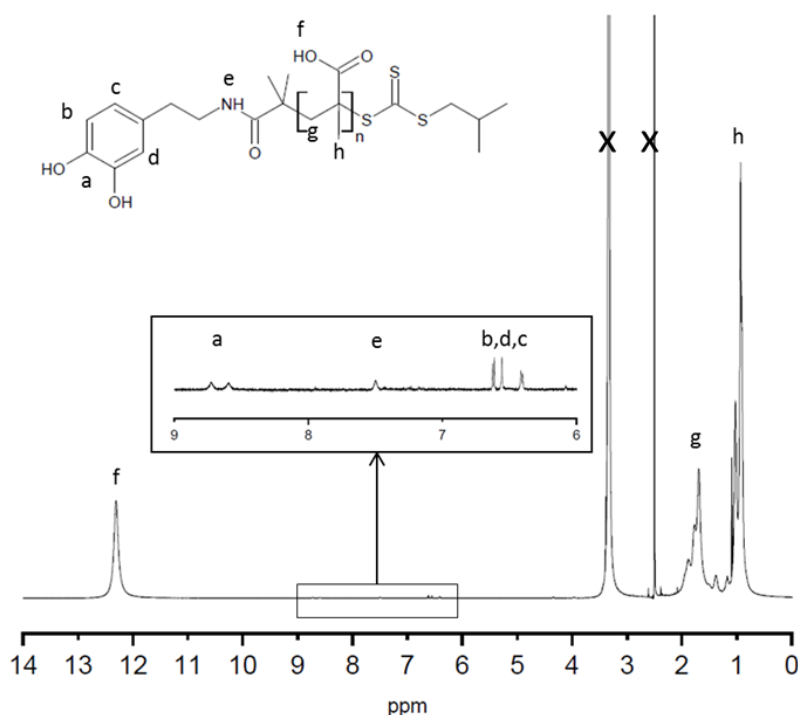


Figure 40: RMN ^1H du PMAA₂₃ synthétisé avec l'agent RAFT Dopa-CTA dans le DMSO- d_6 .

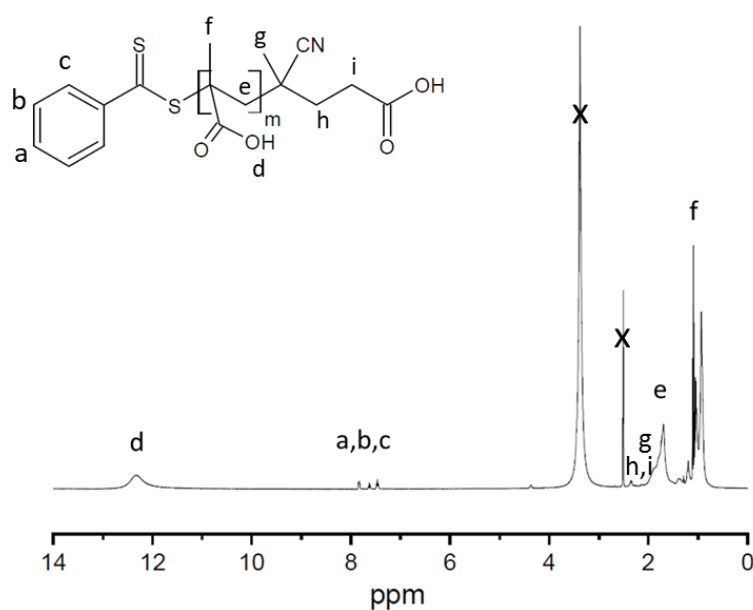


Figure 41: RMN ^1H du PMAA_{23.5} synthétisé avec CADB comme agent RAFT dans le DMSO- d_6 .

On peut noter sur ces RMN ^1H tout d'abord l'absence de signaux relatifs aux protons de l'insaturation vinylique du MAA à 5,97 et 5,58 ppm témoignant de l'absence de monomère résiduel. Par ailleurs, les pics attendus relatifs au PMAA ($-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2-$) sont présents entre 0,91 et 2 ppm. Les masses molaires visées étant faibles et relevant du régime des oligomères, les signaux relatifs à l'agent RAFT

sont visibles et nous ont permis une première évaluation de la masse molaire moyenne en nombre. Comme le montre le Tableau 5, cette masse molaire est en parfaite adéquation avec la masse molaire théorique et permet de conclure sur une bonne fonctionnalisation des extrémités de chaînes. Les PMAA ont ensuite été caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans l'eau (Figure 42).

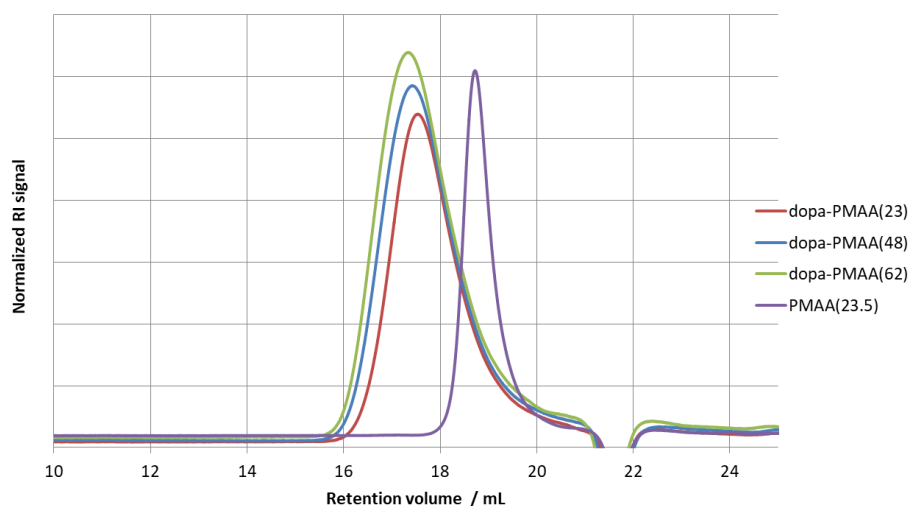


Figure 42: Distribution des masses molaires des échantillons de PMAA

Les courbes CES montrent des résultats très différents selon que le PMAA porte ou non un groupe terminal dopamine. Sans dopamine, la masse molaire moyenne en nombre estimée par CES (PMAA_{23.5}, Tableau 5) est relativement cohérente avec la masse molaire théorique estimée en mesurant le taux de conversion ainsi qu'avec la masse molaire moyenne déterminée par RMN. En revanche, lorsque les PMAA sont terminés par un groupement dopamine, la dispersité ainsi que la masse molaire moyenne en nombre en CES augmentent et ne correspondent plus aux valeurs attendues. La masse molaire de ces oligomères estimée par RMN étant en accord avec les masses molaires théoriques, nous suspectons soit une interaction de ces polymères sur les colonnes CES via les unités biodhésives catéchols, soit des réactions secondaires inter-chaînes impliquant les groupements dopamines. Malgré plusieurs essais en CES avec différentes concentrations de sel, méthylation des COOH puis CES dans le THF, nous n'avons pas pu améliorer ces résultats.

3. Dosage potentiométrique du PMAA

Le PMAA étant un polyacide, son pKa dépend de son degré d'ionisation (α) et le changement conformationnel de la chaîne polymère de globulaire à étendue en solution peut être mis en évidence en traçant l'évolution du pKa par rapport à α . Un titrage potentiométrique a donc été réalisé avec une solution échantillon témoin ($C_{\text{PMAA}} = 1,94 \text{ g.L}^{-1}$) d'un PMAA synthétisé par RAFT ($X = 23,5$, Tableau 5). Le PMAA a été dissous dans de l'eau déminéralisée et les groupes acide carboxyliques ont été complètement déprotonés par l'addition d'un excès de 10% d'une solution aqueuse de NaOH. L'échantillon a ensuite été dosé en retour avec une solution aqueuse de HCl ($C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ M}$). La courbe de dosage obtenue est représentée sur la Figure 43.

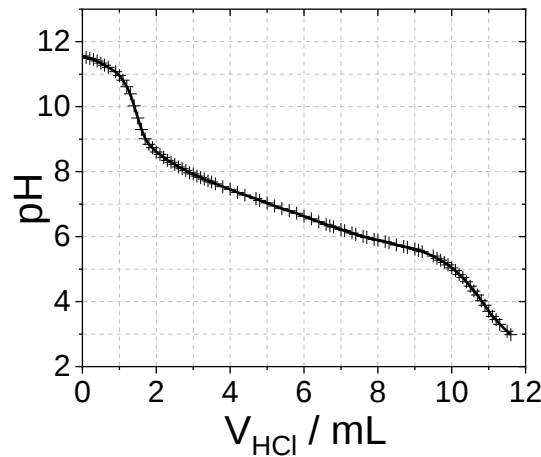


Figure 43: Dosage potentiométrique du PMAA_{23.5} ([PMAA] = 1,94 g.L⁻¹) par une solution d'HCl 0,1M en débutant avec 10% d'excès de NaOH.

La définition classique de α basée sur les concentrations des espèces présentes est donnée dans l'équation 7.

$$\alpha = \frac{c(\text{PAA}^-)}{c(\text{PAAH}) + c(\text{PAA}^-)} = \frac{c(\text{PAA}^-)}{c(\text{PAAH})_0} \quad (7)$$

En tenant compte du volume de la solution, α peut également être défini en fonction des quantités molaires (équation 8).

$$\alpha = \frac{n(\text{PAA}^-)}{n(\text{PAAH})_0} = \frac{n(\text{PAAH})_0 - n(\text{PAAH})}{n(\text{PAAH})_0} = 1 - \frac{n(\text{PAAH})}{n(\text{PAAH})_0} \quad (8)$$

La valeur du pKa peut être calculée à partir de α et de la valeur du pH selon l'équation 9.

$$pK_a = pH - \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \quad (9)$$

La courbe de dosage (Figure 43) montre deux points d'équivalence. Le premier point d'équivalence se situe approximativement à un pH de 9,65 et un volume ajouté de solution aqueuse de HCl de 1,5 mL. À ce stade, tous les ions hydroxyde en excès ont été neutralisés par le HCl ajouté. Le deuxième point d'équivalence, approximativement à un pH de 3,89 et un volume ajouté d'HCl de 10,9 mL, marque la fin de la consommation de l'HCl ajouté par les fonctions PMAA dissociées. La quantité molaire des fonctions PMAA est donnée par:

$$n(\text{PAAH})_0 = c(\text{HCl}) \cdot (V_{eq,2} - V_{eq,1}) = 0,1 \text{ M} \cdot (10,9 \text{ mL} - 1,5 \text{ mL}) = 0,94 \text{ mmol}$$

L'équation 10 est tirée des travaux d'O. Colombani et al. et utilisée pour calculer la quantité de fonctions PMAA protonées pendant le titrage. Celle-ci ignore toutes les réactions entre les fonctions PMAA déprotonées et le HCl ajouté avant le premier point d'équivalence et peut être dérivée des équations fondamentales du pH (11) à (13)¹⁴⁹.

$$\begin{aligned} n(\text{PAAH}) = c(\text{HCl}) \cdot (V_{\text{HCl}} - V_{eq,1}) \\ - [(V_{\text{start}} + V_{eq,1}) \cdot 10^{-14+pH_{eq,1}} - (V_{\text{start}} + V_{\text{HCl}}) \cdot 10^{-14+pH}] \\ - [(V_{\text{start}} + V_{\text{HCl}}) \cdot 10^{-pH} - (V_{\text{start}} + V_{eq,1}) \cdot 10^{-pH_{eq,1}}] \end{aligned} \quad (10)$$

$$pH = -\log(c(\text{HA})) \quad (11)$$

$$pOH = -\log(c(\text{A}^-)) \quad (12)$$

$$pH + pOH = 14 \quad (13)$$

La relation entre les valeurs calculées pour $n(\text{PAAH})$ et le volume ajouté de solution aqueuse de HCl est visualisée sur la Figure 44.

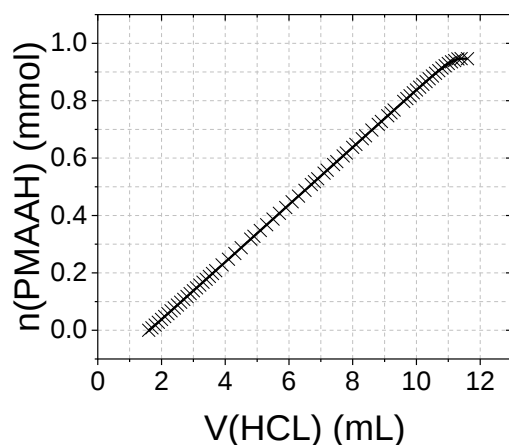


Figure 44: Relation entre la quantité de fonctions protonées du PMAA et le volume ajouté de solution de HCl. La quantité de fonctions PMAAH se stabilise à une valeur de 0,947 mmol à un volume ajouté de HCl de 11,3 mL.

La quantité de fonctions PMAA protonées augmente linéairement avec la quantité de solution de HCl ajoutée jusqu'à ce qu'elles se stabilisent à une valeur de 0,947 mmol. Cette valeur indique la quantité totale de substance utilisée dans l'expérience et confirme l'hypothèse faite sur la base des points d'équivalence. Une valeur de 0,94 mmol pour $n(\text{PAAH})_0$ a donc été utilisée pour les calculs suivants.

L'équation 8 a été utilisée pour calculer le degré d'ionisation α . Les valeurs tracées de α par rapport au pH montrent que la protonation des fonctions PMAA dissociées commence à un pH d'environ 3,5 et se termine vers un pH de 10 (Figure 45).

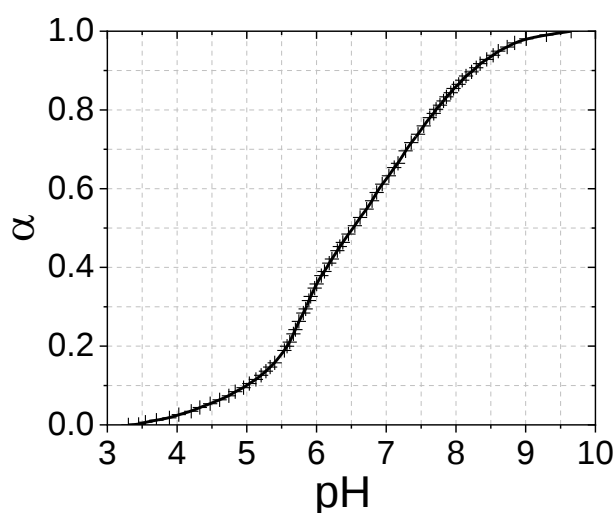


Figure 45: Degré d'ionisation (α) du $\text{PMAA}_{23.5}$ en fonction du pH

Les valeurs de pK_a du PMAA ont été calculées avec l'équation 9. La Figure 46 montre une augmentation non linéaire du pK_a pour des valeurs croissantes de α .

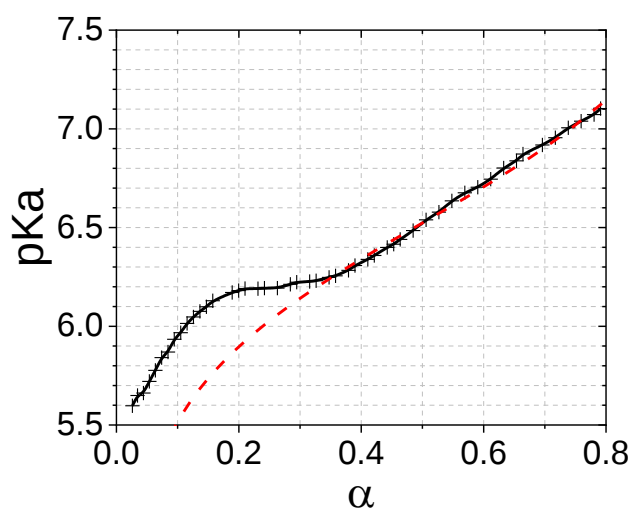


Figure 46: pKa apparent en fonction du pH du PMAA_{23,5}. La ligne rouge en pointillés représente la courbe de dosage hypothétique d'un PMAA possédant une conformation de pelote étendue telle qu'extrapolée à partir du graphique Henderson-Hasselbach¹⁵⁰

Pour des valeurs de degré d'ionisation (α) très faibles, le PMAA possède une conformation globulaire et la chaîne est fortement repliée sur elle-même en raison des interactions "hydrophobes" apportées par les groupes méthyle¹⁵¹. Lorsque α augmente (déprotonation), les groupes dissociés sont donc très proches les uns des autres, ce qui conduit à une accumulation d'énergie électrostatique et par conséquent à une forte augmentation du pKa (Figure 46). Il est donc difficile d'extraire des protons supplémentaires du polymère. A partir de $\alpha = 0,20$, la chaîne ne peut plus supporter l'accumulation d'énergie électrostatique et sa conformation change brusquement en une chaîne plus étirée pour laquelle la distance entre les groupes ionisés augmente. La «baisse» de l'augmentation du pKa est directement liée à ce phénomène de décharge d'énergie électrostatique et l'ionisation se poursuit ensuite d'une manière comparable à un polymère en conformation étirée tel que le poly(acide acrylique) pour des degrés d'ionisation supérieurs à 0,4. La courbe rouge en pointillée (Figure 46) présente justement le comportement théorique attendu si le polymère était en conformation étirée sur toute la gamme de α explorée. Elle est obtenue en traçant la courbe d'Henderson-Hasselbach qui présente l'évolution du $\log(\frac{1-\alpha}{\alpha})$ en fonction du pH. L'extrapolation du domaine linéaire de la courbe d'Henderson-Hasselbach pour de faibles valeurs de pH permet le calcul des valeurs de pKa dans la région transitoire. Cela démontre l'intérêt du choix du PMAA en tant que polymère pH sensible plutôt qu'un autre polymère comme un poly(acide acrylique) par exemple. En effet, le changement brusque de conformation de chaîne dans le domaine de pH atteint par l'oscillateur devrait nous permettre une modulation radicale et rapide de la perméabilité de la membrane, c'est-à-dire d'observer un flux pulsatile. Au contraire, un polyélectrolyte sans transition brutale conduirait à un changement continu, linéaire de la perméabilité et en tout cas à un flux faiblement pulsatile.

L'oscillateur de pH utilisé dans ce travail (Bromate-Sulfite-Ferrocyanure, BSF) donne des oscillations de pH entre 3,5 et 6,5 dans notre système, donc selon les résultats présentés sur la Figure 45, α évoluera périodiquement entre 0 et 0,5. Comme on peut le voir sur la Figure 46, cette plage de α couvre une transition complète de la conformation de la chaîne polymère de globulaire à étendue, se terminant pour une valeur α inférieure à 0,4.

4. Greffage du PMAA sur l'alumine

Les membranes d'alumine commerciales ont été fonctionnalisées par immersion dans une solution de Dopa-PMAA ($0,044 \text{ mol.L}^{-1}$) et laissées sous agitation elliptique à 100 rpm pendant 16 heures en l'absence de lumière. Les membranes ont ensuite été rincées par immersion dans de l'eau déminéralisée pendant une heure. Les groupes acide carboxylique sont connus pour interagir directement avec la surface de l'alumine par chimisorption¹⁵². Il nous est alors apparu opportun d'étudier au préalable le « greffage » d'un PMAA témoin (PMAA_{23.5}, Tableau 5), non porteur d'un groupe terminal dopamine. La spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS) de la membrane fonctionnalisée avec ce PMAA témoigne de la présence d'un dépôt de polymère (Figures 47 et 48). Les différents pics seront analysés en détail ultérieurement mais on peut noter d'ores et déjà la présence des signaux dus au COOH du PMAA.

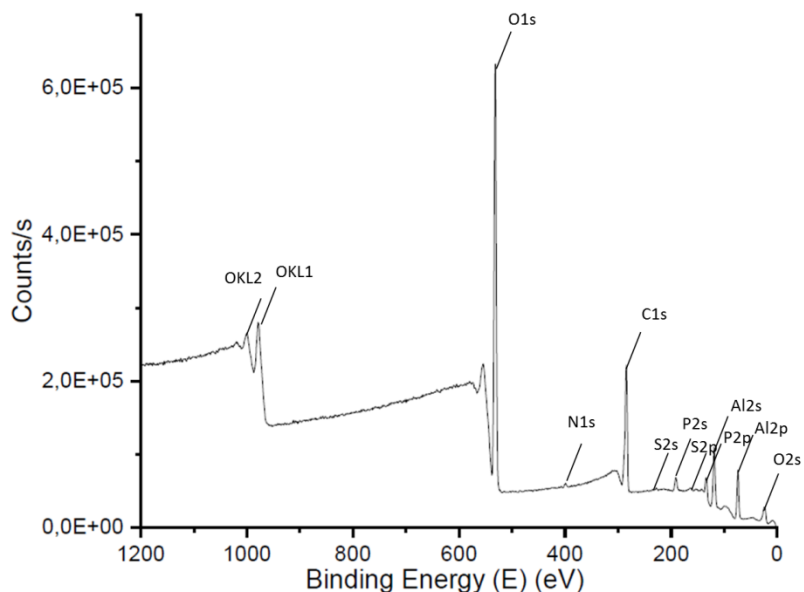


Figure 47: Spectre XPS de survol de la membrane d'alumine greffée PMAA_{23.5} sans dopamine

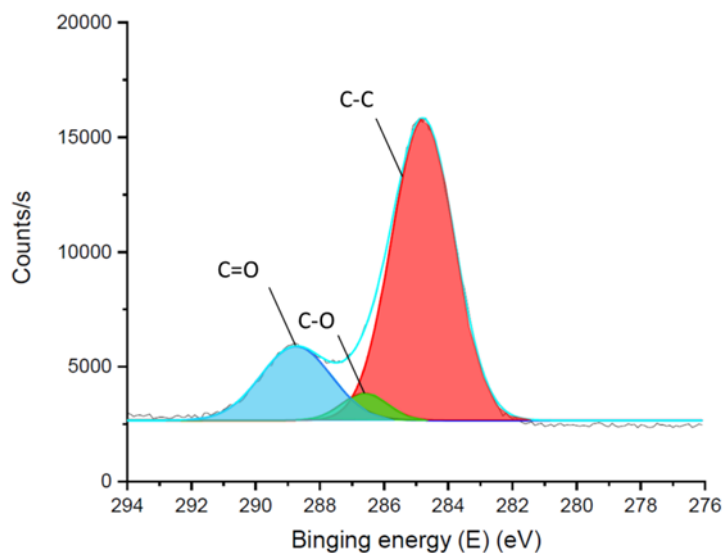


Figure 48: Spectre XPS C1s haute résolution de membrane d'alumine greffée PMAA_{23.5} sans médiation par un groupe catéchol

Cependant, lorsque la membrane fonctionnalisée par un PMAA non porteur de dopamine est utilisée dans une opération de filtration avec des oscillations de pH, les oscillations de la perméabilité se sont avérées particulièrement faibles (Figure 49). Ce pourrait être une conséquence d'un faible changement de la conformation de la chaîne PMAA à la surface des pores de la membrane dû à une liberté de mouvement des chaînes de PMAA plus restreinte lorsque de multiples points de chimisorption COOH-alumine sont présents.

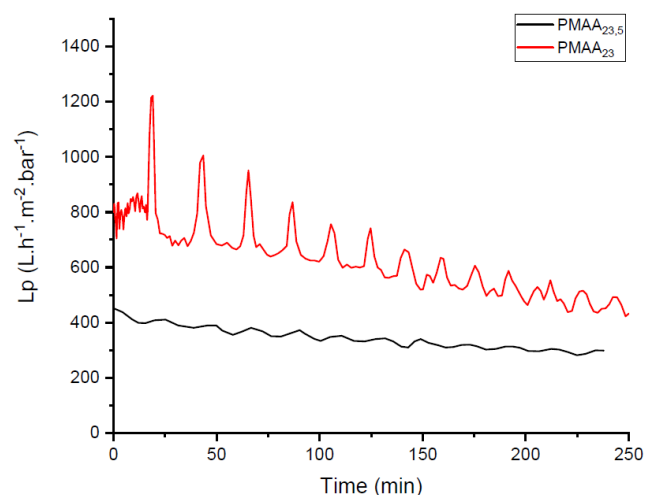


Figure 49: Variation de la perméabilité des membranes fonctionnalisées par du PMAA₂₃ synthétisé avec un agent RAFT à terminaison dopamine (courbe rouge) et du PMAA_{23,5} synthétisé avec CADB comme agent RAFT (courbe noire)

A l'inverse, nous avons constaté que la présence d'un groupe terminal dopamine augmentait considérablement l'amplitude des oscillations de la perméabilité. Les chaînes de PMAA semblent être préférentiellement liées à la membrane par son extrémité, donnant plus de liberté à la chaîne polymère pour se contracter et s'étendre en relation avec le pH. Dans la suite de ce travail, seules les chaînes de PMAA terminée par un groupe dopamine ont été utilisées.

Le greffage des PMAA sur la surface de la membrane d'alumine a été caractérisé par XPS, microscopie électronique à balayage combinée à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX) et par la mesure de l'angle de contact. Les spectres XPS des surfaces d'alumine greffées par les PMAA ont révélé une augmentation des pics C1s (285 eV) concomitante avec une diminution des pics Al2p (74 eV) par rapport à l'échantillon non greffé (Figures 50-53).

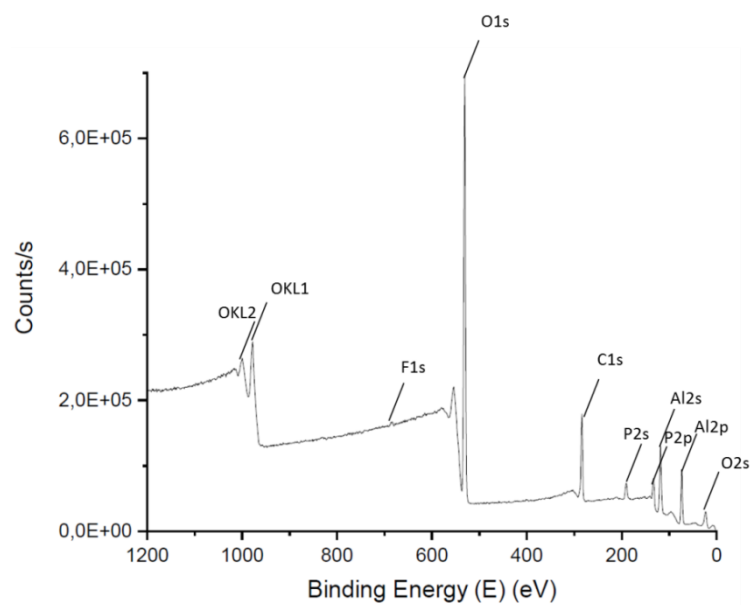


Figure 50: Spectre XPS de survol d'une membrane d'alumine non greffée

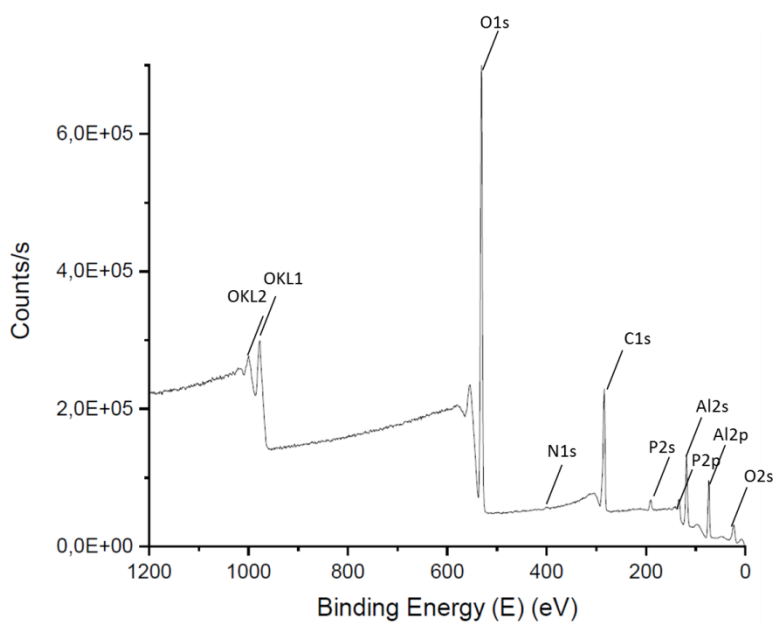


Figure 51: Spectre XPS de survol d'une membrane d'alumine greffée avec du PMAA₂₃

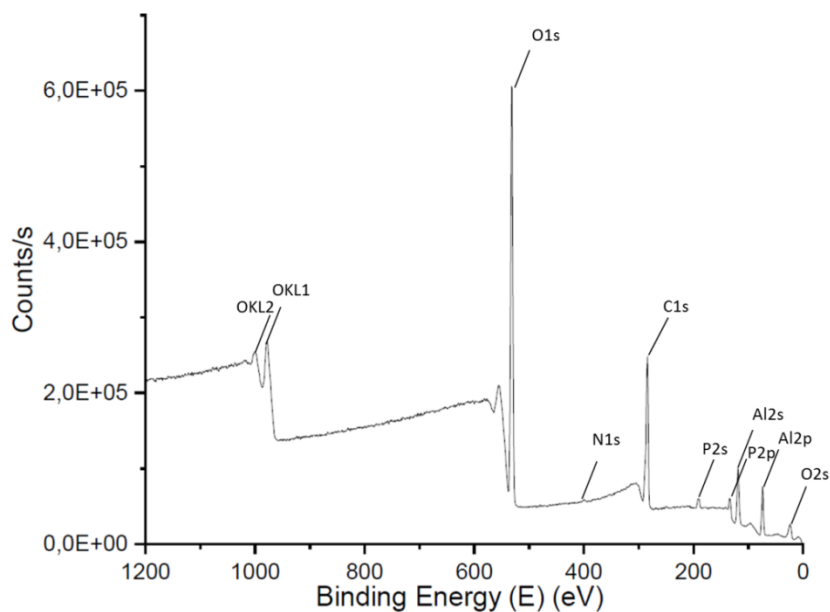


Figure 52: Spectre XPS de survol d'une membrane d'alumine greffée avec du PMAA₄₈

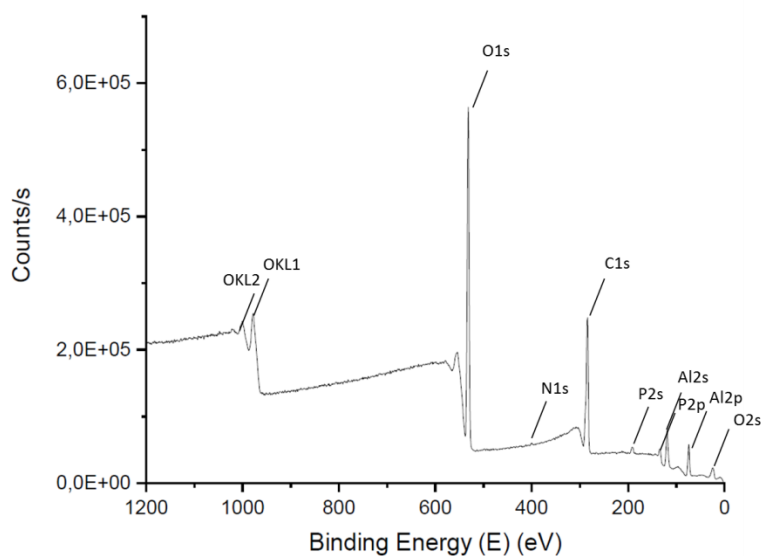


Figure 53: Spectre XPS de survol d'une membrane d'alumine greffée avec du PMAA₆₂

Avec une épaisseur d'analyse d'environ 100 Å pour l'XPS, ces résultats confirment le succès du greffage superficiel du PMAA. De plus, la composition atomique relative indique un enrichissement en PMAA à la surface lorsque le degré de polymérisation est augmenté de 23 à 48 puis à 62 (Tableau 6).

	Composition atomique relative (%)			
	Energie de liaison Al2p (eV)	Energie de liaison C1s (eV)	Al (%)	C (%)
Membrane vierge	74,40	284,78	22,93	23,01
^a PMAA ₄₈	74,56	284,87	17,04	38,27
^a PMAA ₂₃	74,37	284,81	20,26	31,39
^a PMAA ₆₂	74,65	284,81	13,62	44,25
^b PMAA _{23.5}	74,44	284,81	17,35	34,77

PMAA synthétisé avec: ^a Dopa-CTA comme agent RAFT, ^bCADB comme agent RAFT

Tableau 6: Résultats XPS du greffage des PMAA

Le greffage est en outre confirmé par des scans C1s haute résolution avec la présence de deux pics à 286,3 eV et 288,7 eV correspondant respectivement à C-O et C=O provenant des groupes acide carboxylique du PMAA (Figures 54-57).

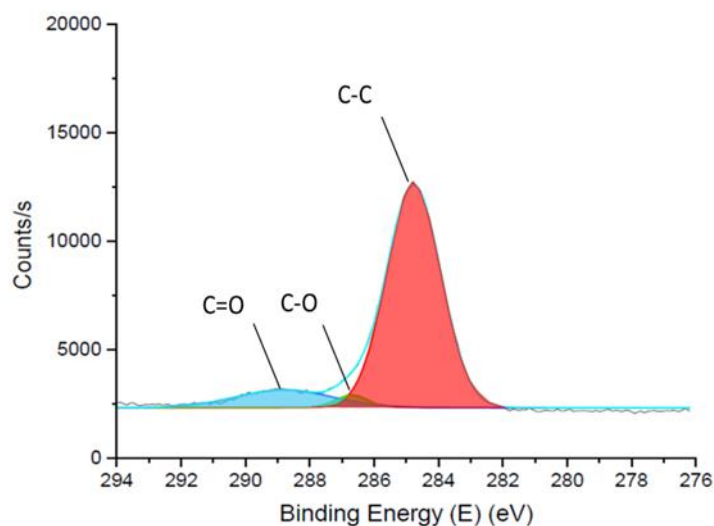


Figure 54: Spectre XPS haute résolution C1s d'une membrane d'alumine non greffée

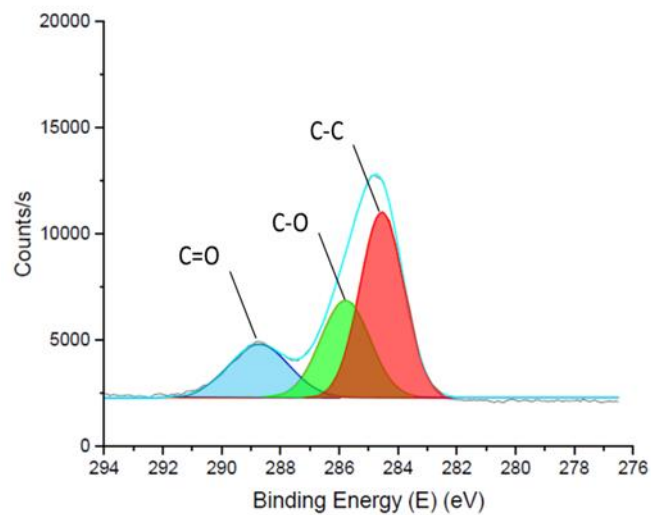


Figure 55: Spectre XPS haute résolution C1s d'une membrane d'alumine greffée avec du PMAA₂₃

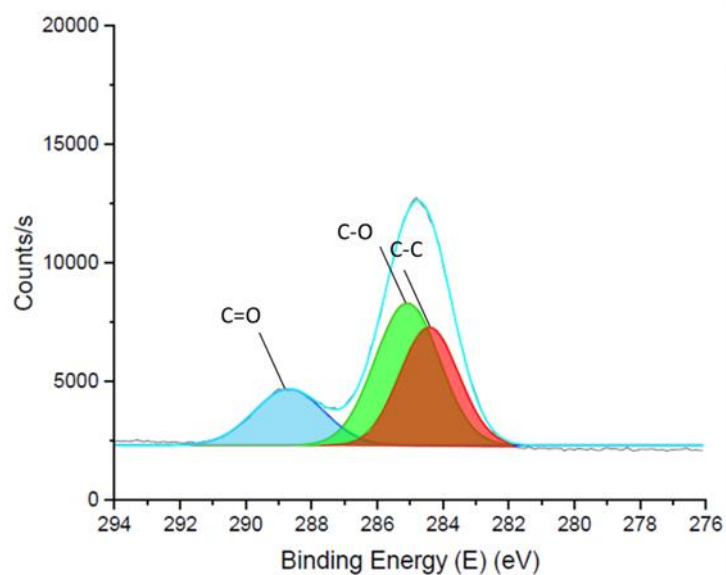


Figure 56: Spectre XPS haute résolution C1s d'une membrane d'alumine greffée avec du PMAA₄₈

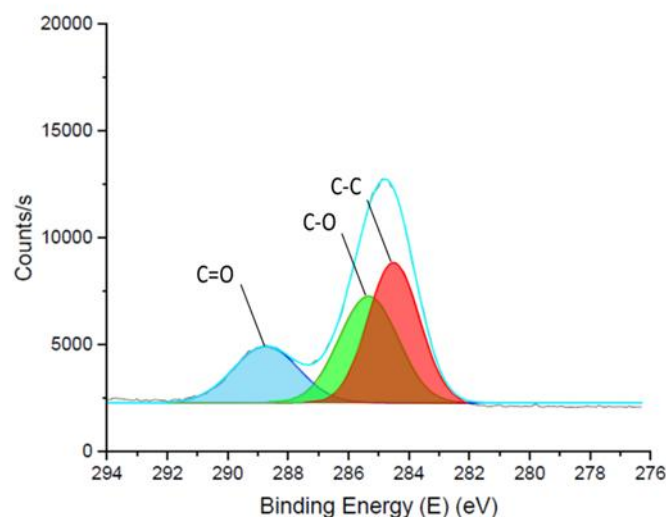


Figure 57: Spectre XPS haute résolution C1s d'une membrane d'alumine greffée avec du PMAA₆₂

La caractérisation par MEB-EDX nous a permis d'obtenir plus d'informations sur l'emplacement de greffage du polymère, puisque le greffage peut avoir lieu sur les surfaces externes de la membrane et/ou à l'intérieur des pores. Les images de cartographie couleur MEB-EDX du carbone (Figure 58) permettent la discrimination de deux groupes de polymères.

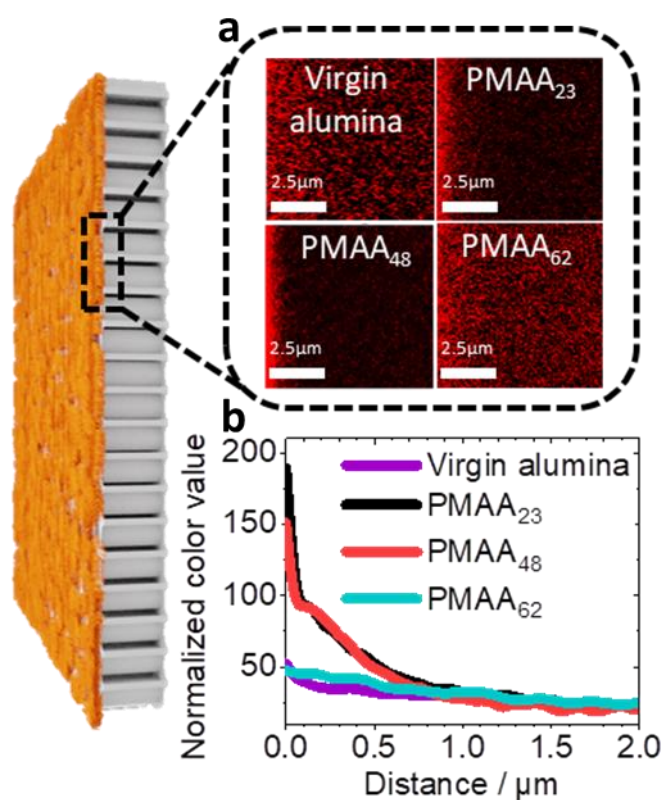


Figure 58: a) Cartographie par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie du carbone réalisée sur la coupe transversale des membranes d'alumine modifiées et de la membrane vierge. Les images vont de la surface supérieure de la membrane au côté inférieur de la gauche vers la droite. b) Analyse colorimétrique des cartographies EDX du carbone (niveau de couleur vs distance)

Pour $X = 23$ et 48 , une diminution progressive de la quantité de PMAA lorsque l'on se déplace de la surface vers l'intérieur des pores de la membrane est observée avec une profondeur de greffage d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$. Pour le PMAA_{62} , l'image de cartographie des couleurs EDX est similaire à celle de l'alumine non greffée. Combiné aux résultats observés en XPS qui montrent la présence superficielle de PMAA, nous pouvons conclure que les deux plus petits PMAA ($X = 23, 48$) peuvent diffuser librement et se greffer à l'intérieur des pores de la membrane alors que le plus long PMAA avec $X = 62$ semble être exclu par encombrement stérique et est donc majoritairement greffé à la surface externe de la membrane.

Comme attendu, les résultats MEB-EDX sont moins marqués pour l'oxygène et l'aluminium, ces deux éléments étant déjà présents en quantité dans la membrane initiale (Figures 59 et 60).

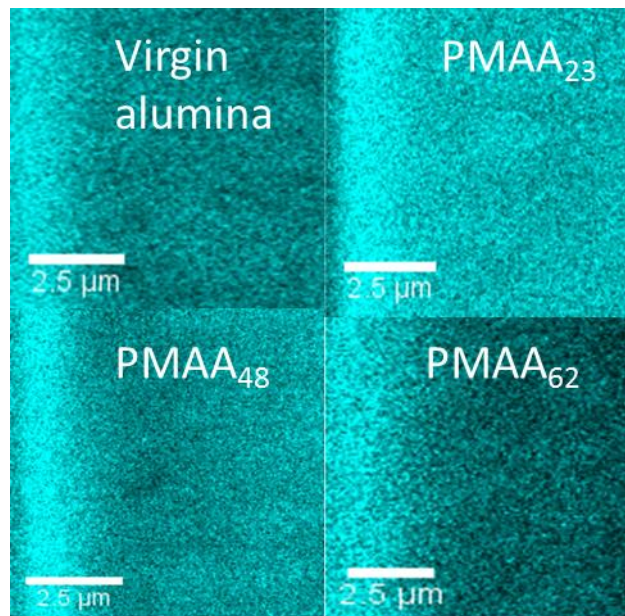


Figure 59: Cartographie EDX couleur de l'oxygène sur la section transversale des membranes. La face supérieure de la membrane est à gauche et la face inférieure à droite des images.

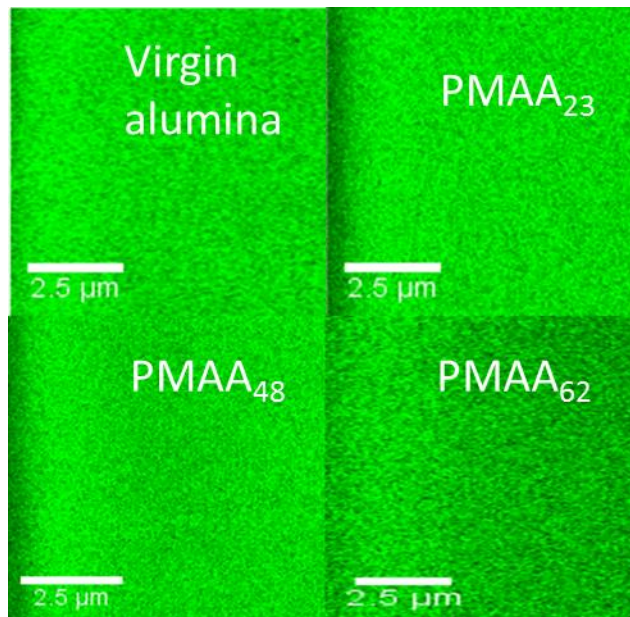


Figure 60: Cartographie EDX couleur de l'aluminium sur la section transversale des membranes. La face supérieure de la membrane est à gauche et la face inférieure à droite des images.

La réaction de greffage n'a pas modifié la morphologie macroscopique de la membrane comme le montrent les images MEB de la surface et de la section transversale (Figures 61-63).

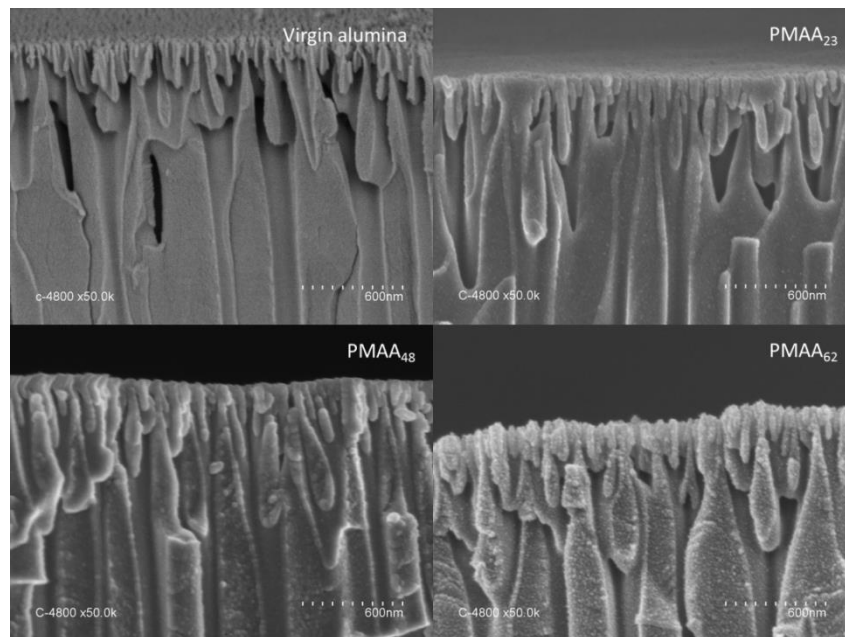


Figure 61: Images MEB en coupe des membranes

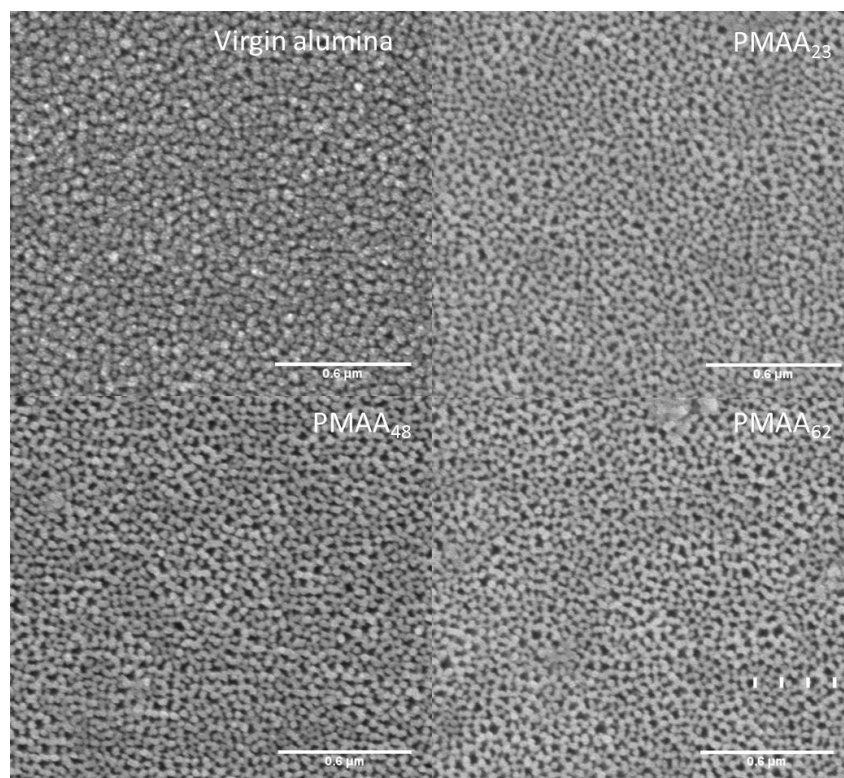


Figure 62: Images MEB de la face supérieure des membranes

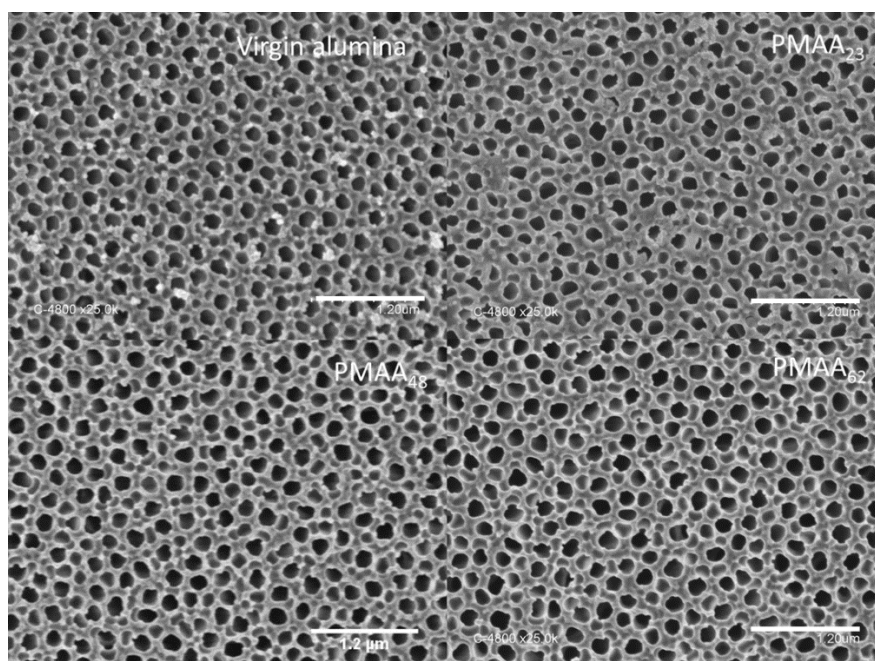


Figure 63: Images MEB de la face inférieure des membranes

Etant donnée la sensibilité au pH du revêtement PMAA sur la membrane, nous avons mesuré l'angle de contact de gouttes d'eau pour deux pH différents (Tableau 7).

	Eau acide (pH=3.2)	Eau déminéralisée (pH=6.8)
Membrane vierge	32,4±2,5	34,3±0,9
PMAA₂₃	32,6±3,0	29,4±1,0
PMAA₄₈	20,7±2,7	14,9±0,5
PMAA₆₂	47,6±1,8	41,3±0,3

Tableau 7: Angle de contact de l'eau (°) à la surface des membranes pour un pH au-dessus et en dessous du pKa du PMAA

L'angle de contact à l'eau diminue de 3 à 6 ° lorsque l'on compare une goutte d'eau acide (pH = 3,2) à une goutte d'eau déminéralisée (pH = 6,8) alors qu'une augmentation de 1,9° est observée avec la membrane non greffée. Il est à noter que, au-delà de ces comparaisons, il est délicat de comparer les angles de contact des différentes membranes car l'état de surface peut varier et conduire facilement à des interprétations erronées. Comme expliqué précédemment, à un pH supérieur au pKa du PMAA, les chaînes polymères adoptent une conformation étendue avec la présence d'ions carboxylate chargés négativement. L'hydrophilie de surface va donc augmenter et l'angle de contact diminuer. Au contraire, pour un pH inférieur au pKa, les chaînes PMAA sont collapsées avec des groupes carboxyliques protonés, ce qui est en accord avec une augmentation de l'angle de contact avec l'eau.

5. Mise en place de l'oscillateur

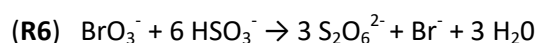
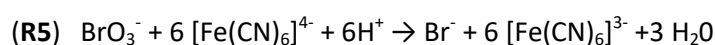
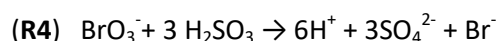
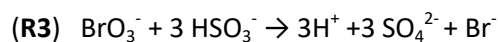
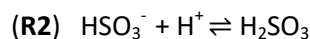
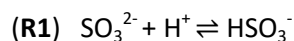
Avant de réaliser des oscillations de pH couplées à la membrane d'alumine rendue pH-sensible dans une cellule de filtration, il faut tout d'abord établir un diagramme de bifurcation de l'oscillateur de pH que nous avons retenu, le Bromate-Sulfite-ferrocyanure (BSF).

5.1. Elaboration des diagrammes de bifurcation

Les réactions d'oscillation peuvent être suivies par une mesure du pH ou du potentiel redox qui indique l'état redox du système réactionnel. Un changement de couleur du jaune pâle au jaune intense indique une oxydation du ferrocyanure en ferricyanure. Elle peut être observée en même temps qu'une modification du potentiel redox. Le comportement des systèmes non linéaires dépend essentiellement de leur paramètre de contrôle, à savoir des concentrations initiales de chaque espèce introduite. Quand on est loin de l'équilibre thermodynamique des réactions, les systèmes non linéaires présentent des changements brusques de comportement, phénomène appelé bifurcation. En représentant un diagramme de bifurcation à proximité de celle-ci, il est alors possible de définir un domaine de concentrations permettant d'observer des oscillations.

Dans notre cas, des diagrammes de bifurcation à un paramètre ont été établis en utilisant des conditions initiales classiquement trouvées dans la littérature.

Pour rappel, voici les équations bilan des principales réactions régissant l'oscillateur BSF :



Afin de mieux appréhender ce système plutôt complexe, nous avons tout d'abord observé l'évolution du pH et du potentiel redox dans un système fermé (pas d'ajout de réactifs en continue). Nous avons étudié tout d'abord le mélange d'une solution aqueuse de l'oxydant NaBrO_3 (75 mM ; pH=6,16 ; Pot. redox = 41 mV) avec une solution aqueuse contenant le réducteur Na_2SO_3 (70 mM ; pH=10,02 ; Pot. redox = -155 mV) à une température de 30°C. Les résultats, présentés sur la Figure 64, montrent qu'en l'absence de H_2SO_4 , il n'y a pas ou peu de protonation de SO_3^{2-} (R1) et donc aucune descente de pH n'est observée.

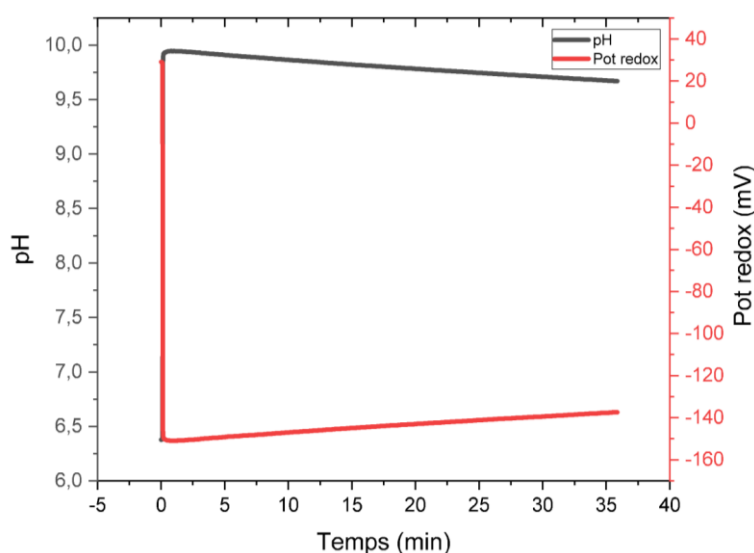


Figure 64: pH et potentiel redox mesurés en fonction du temps du mélange en réacteur fermé de NaBrO_3 (75 mM) avec Na_2SO_3 (70 mM) à une température de 30°C.

A l'inverse, lorsque l'on ajoute du H_2SO_4 à ce mélange, une chute de pH est observée (Figure 65) jusqu'à atteindre une valeur de pH stable de 2,5. Celle-ci est attribuée à une protonation rapide de SO_3^{2-} (**R1**) ainsi que de l'espèce HSO_3^- (**R2**) suivie d'une oxydation de HSO_3^- (**R3**) et H_2SO_3 (**R4**). Le temps de Landolt, correspondant au temps requis pour observer une chute de pH, est d'environ 8 min, ce qui est en accord avec la littérature⁶².

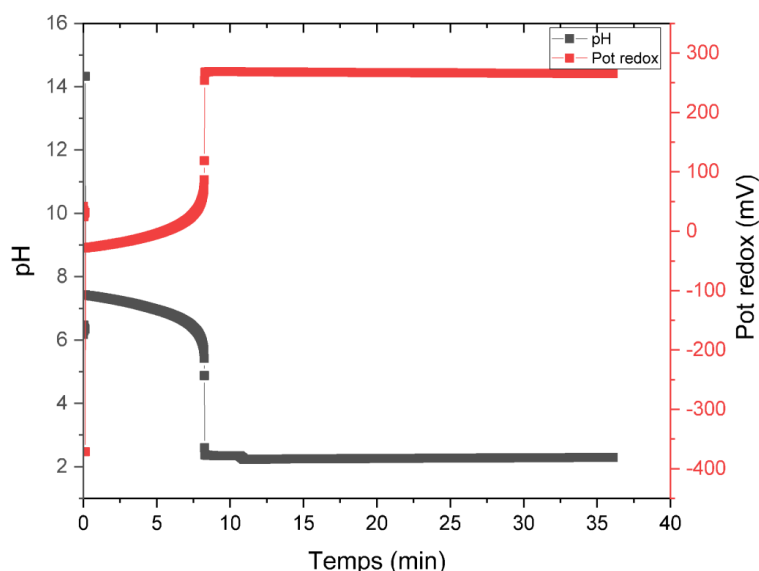


Figure 65: pH et potentiel redox mesurés en fonction du temps du mélange en réacteur fermé de NaBrO_3 (75 mM), Na_2SO_3 (70 mM), et H_2SO_4 (7,5 mM) à une température de 30°C.

Enfin, lorsque le ferrocyanure ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$)₀ = 15 mM) est ajouté au mélange précédent, nous commençons à observer les prémices d'un cycle du pH avec une chute rapide suivie d'une lente remontée. Cette dernière est relativement limitée et résulte de l'oxydation de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ par BrO_3^- (**R5**) (Figure 66).

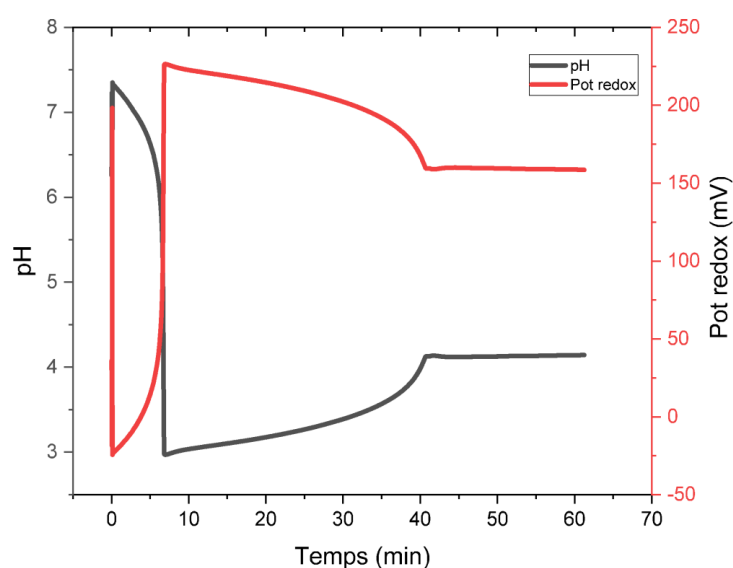


Figure 66: pH et potentiel redox mesurés en fonction du temps du mélange en réacteur fermé de NaBrO_3 (75 mM), Na_2SO_3 (70 mM), H_2SO_4 (7,5 mM), et $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (15 mM) à une température de 30°C.

La même expérience est ensuite réalisée en réacteur ouvert de type CSTR avec une arrivée constante des réactifs et une élimination concomitante des produits. Les solutions sont préparées dans deux réservoirs séparés, $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{H}_2\text{SO}_4$ d'un côté, et NaBrO_3 de l'autre, puis injectées ensemble de façon synchronisée dans le CSTR. Le débit total d'entrée des réactifs est équivalent au débit de sortie des produits de sorte à maintenir le volume du réacteur constant. L'ensemble des flux va donc imposer un temps de résidence des réactifs/produits dans le réacteur dont va dépendre l'état d'avancement du système.

Les expériences ont été réalisées en augmentant le débit et donc k_0 (inverse du temps de résidence, s^{-1}) par étapes. Pour les faibles débits ($k_0 = 3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), le temps de résidence des réactifs dans le réacteur est élevé. Nous observons sur la Figure 67, qu'après une légère variation, le pH se stabilise sans oscillation autour d'une valeur égale à 4. Dans ces conditions opératoires, les réactions qui composent l'oscillateur BSF se rapprochent de leur état d'équilibre thermodynamique. Cette partie du diagramme de bifurcation est souvent appelée « branche thermodynamique » et est caractérisée par un état d'équilibre à pH bas (SSL : Steady State at Low pH) (Figure 68).

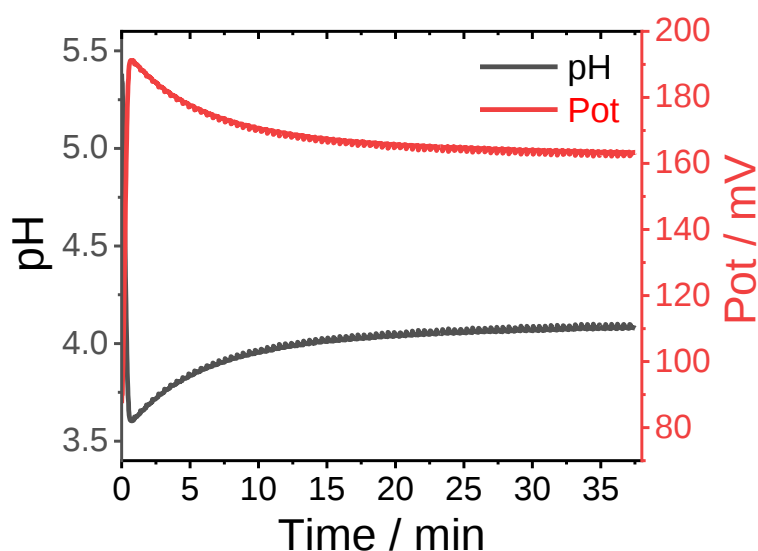


Figure 67: pH et potentiel redox mesurés en fonction du temps pour $k_0 = 3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

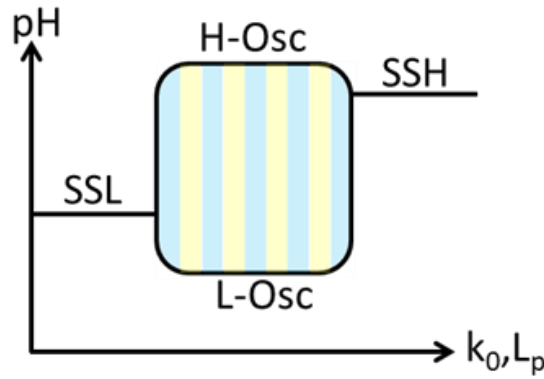


Figure 68: Illustration schématique d'un diagramme de bifurcation. SSL: état d'équilibre à pH «bas», SSH: état d'équilibre à pH «élevé», H-Osc: branche pH «élevé» du domaine d'oscillation, L-Osc: branche de pH «bas» du domaine d'oscillation.

Lorsque le débit d'entrée des réactifs est augmenté au-delà d'un seuil critique, des oscillations de pH apparaissent comme le montre la Figure 69 pour une valeur de k_0 égale à $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

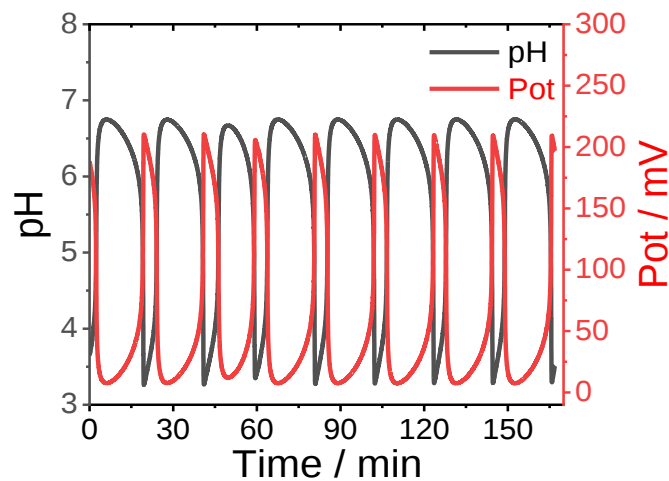


Figure 69: pH et potentiel redox mesurés en fonction du temps pour $k_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Les oscillations observées sont régulières avec une période de 20 min et une amplitude allant d'un pH de 3,25 à 6,75. Ces résultats montrent également que le temps passé à bas pH est plus faible que le temps passé à « haut » pH. Autrement dit, les chaînes de PMAA seront plus longtemps en conformation étirée ($\text{pH} > \text{pKa}$) qu'en conformation globulaire ($\text{pH} < \text{pKa}$). En conséquence, le flux pulsatile devrait également présenter cette asymétrie, avec une période de débit « élevé » (chaîne globulaire $\rightarrow$ pore ouvert) plus courte que la période de débit « faible » (chaîne étirée $\rightarrow$ pore fermé) (Figure 70).

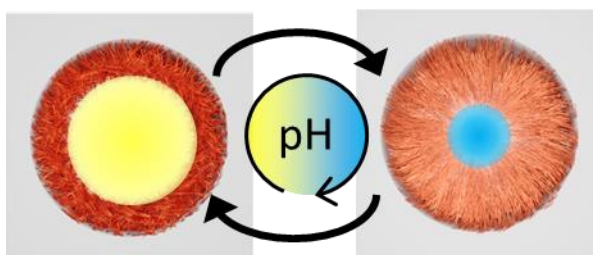


Figure 70: Illustration schématique du contrôle de la taille des pores via des cycles de contraction-extension des chaînes polymères. Les couleurs bleu et jaune se réfèrent respectivement à un pH neutre et acide.

Les oscillations cessent au-delà d'une deuxième valeur critique de k_0 pour atteindre un état stable à une valeur de pH d'environ 6,5. Cette partie du diagramme de bifurcation est appelée "branche cinétique", se caractérisant par un pH « élevé » (SSH : Steady State at High pH) (Figure 71 pour $k_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Dans ce cas, le temps de résidence des réactifs dans le réacteur est faible et les réactions chimiques qui composent l'oscillateur sont plus proches des réactifs avec un état d'avancement relativement faible.

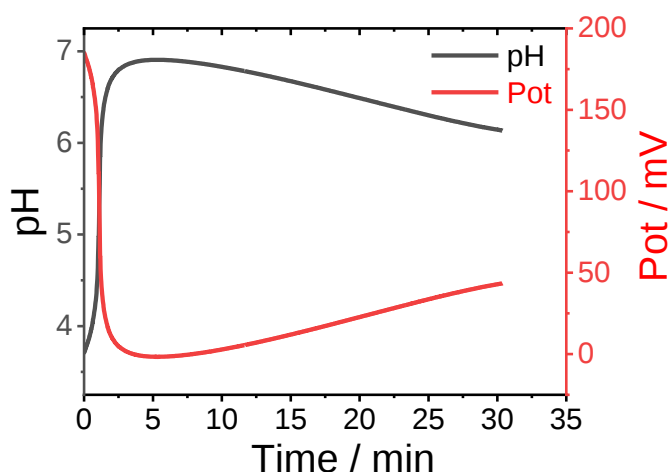


Figure 71: pH et potentiel redox mesurés en fonction du temps pour $k_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

En procédant ainsi par augmentation successive de la valeur de k_0 entre $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, il est possible de construire le diagramme de bifurcation (Figure 72). Comme attendu, nous observons le passage d'un état stationnaire à bas pH (SSL) à des oscillations périodiques puis à un retour à un état d'équilibre à « haut » pH (SSH) (voir diagramme schématisé sur la Figure 68). Le domaine d'oscillation de pH est observé entre les valeurs de k_0 égales à $4,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $1,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

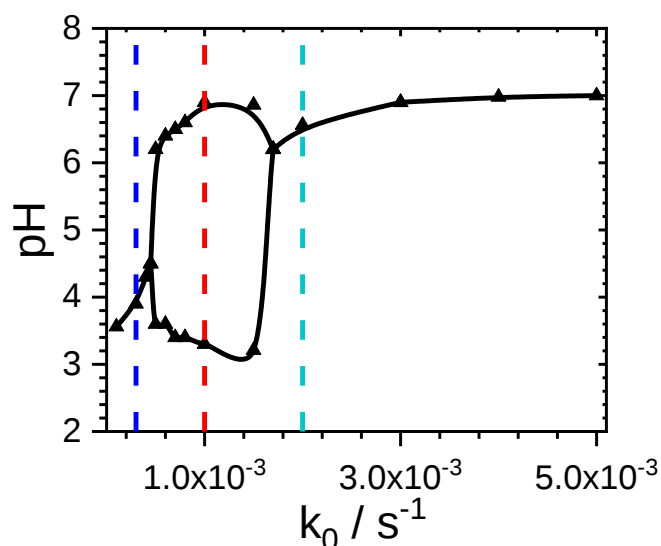


Figure 72: Diagramme de bifurcation expérimental à un paramètre mesuré par variation progressive de k_0 . $[\text{KBrO}_3]_0 = 75 \text{ mM}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 70 \text{ mM}$; $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 15 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 7,5 \text{ mM}$. $T=30^\circ\text{C}$. Les lignes pointillées correspondent aux valeurs de k_0 égales à $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (bleu), $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (rouge), $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (vert) utilisées dans les Figures 67, 69, et 71.

5.2. Mise en évidence de la corrélation pH-indicateur coloré

Il nous est difficile de mesurer le pH à l'intérieur d'une cellule de filtration soumise à un gradient de pression relativement important. Ainsi, afin de caractériser l'évolution du pH au sein d'une cellule de filtration, la valeur de pH prise avec un pH-mètre a été couplée à la couleur de la solution grâce à l'utilisation d'un indicateur de pH, le vert de bromocrésol. Cet indicateur de pH est jaune à pH acide puis il vire au bleu à pH neutre avec un dégradé de vert entre les deux couleurs. L'acquisition vidéo des modulations de couleur dans la cellule de filtration transparente devrait ainsi nous permettre de caractériser les variations du pH. Pendant les oscillations de pH, une acquisition vidéo a été effectuée (Figure 73). Les images de la vidéo ont été extraites toutes les 80 images sur le lecteur multimédia VLC®. Grâce au logiciel imageJ®, les données des couleurs RVB ont ensuite été calculées à partir de chaque image pour tracer la courbe correspondant au pourcentage de bleu en fonction du temps.

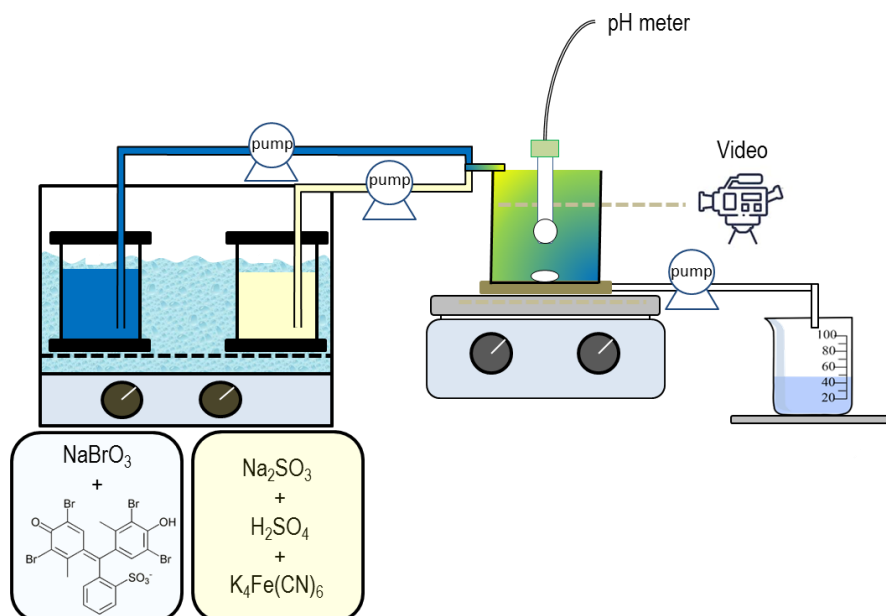


Figure 73: Montage en réacteur CSTR pour analyser l'oscillateur BSF avec électrode de pH et acquisition vidéo

Une image de série temporelle est présentée Figure 74 à titre d'illustration. Cette image a été construite en mettant bout à bout 381 sections d'images extraites de la vidéo sur environ 30 min d'expérience. Nous observons une alternance de couleurs comme attendu mettant ici en évidence trois oscillations complètes du pH. Nous mettons aussi en évidence des variations secondaires de couleur dont l'origine est extrinsèque à l'expérience. En effet, des variations d'exposition à la lumière dues à l'absence de contrôle de la luminosité sur le poste de travail font apparaître des réflexions sur le verre du réacteur ce qui altère la couleur apparente filmée de la solution.



Figure 74: Image de série temporelle constituée de 381 sections d'images extraites de la prise vidéo de trois oscillations de pH et mises bout à bout pour représenter une période d'environ 30 minutes.

Afin de vérifier la corrélation du pH avec le signal bleu extrait de la vidéo, une expérience d'oscillation a été réalisée dans un réacteur CSTR. La valeur du pH et le signal bleu extrait sont tracés en fonction du temps sur trois oscillations complètes du pH (Figure 75). On observe que la corrélation est plutôt bonne puisque les modulations des signaux sont synchronisées. La différence entre les mesures de la période d'oscillation est faible, 7,37 min pour le signal pH et 7,27 pour le signal vidéo. Nous pouvons donc en conclure que le signal vidéo peut être utilisé comme témoin fiable de la modulation du pH.

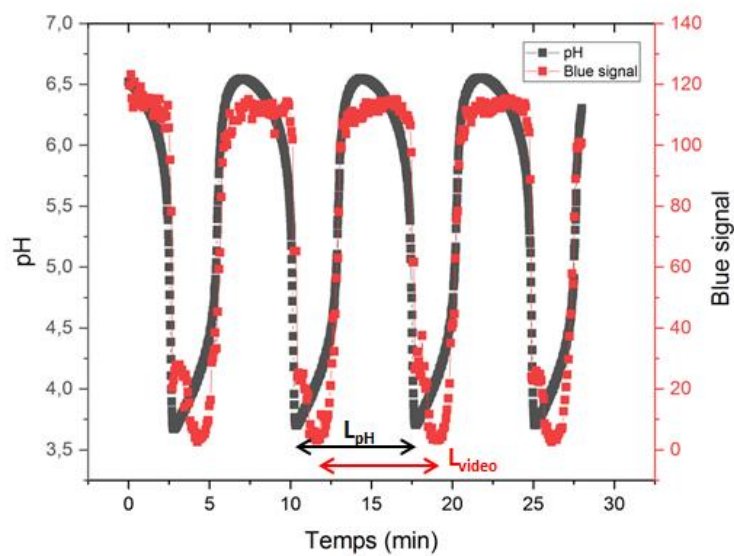


Figure 75: Signal bleu du RGB extrait du suivi vidéo du changement de couleurs du vert de bromocrésol couplé aux valeurs de pH

L'oscillateur de pH a ensuite été mis en place dans une cellule de filtration (mode de filtration frontale) et la valeur de k_0 (inverse du temps de séjour) est modulée pour entrer dans le domaine d'oscillation du système BSF grâce à un changement de gradient de pression exercée au travers de la membrane (Figure 76).

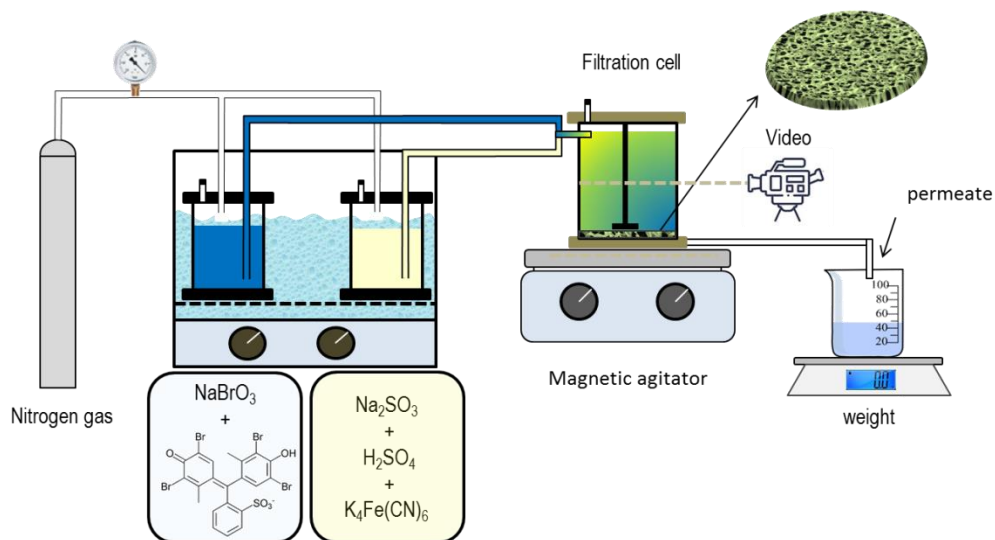


Figure 76: Montage de filtration de l'oscillateur BSF dans une cellule de filtration avec une membrane

Une synchronisation parfaite est observée entre les oscillations de perméabilité et les oscillations de pH obtenus via l'évolution du signal bleu enregistré (Figure 77). Nous reviendrons dans

la section suivante sur les détails concernant les oscillations de perméabilité, mais nous pouvons d'ores et déjà constater l'efficacité de la boucle de rétroaction modulant avec succès la taille des pores d'une membrane d'alumine fonctionnalisée par du PMAA par des oscillations de pH.

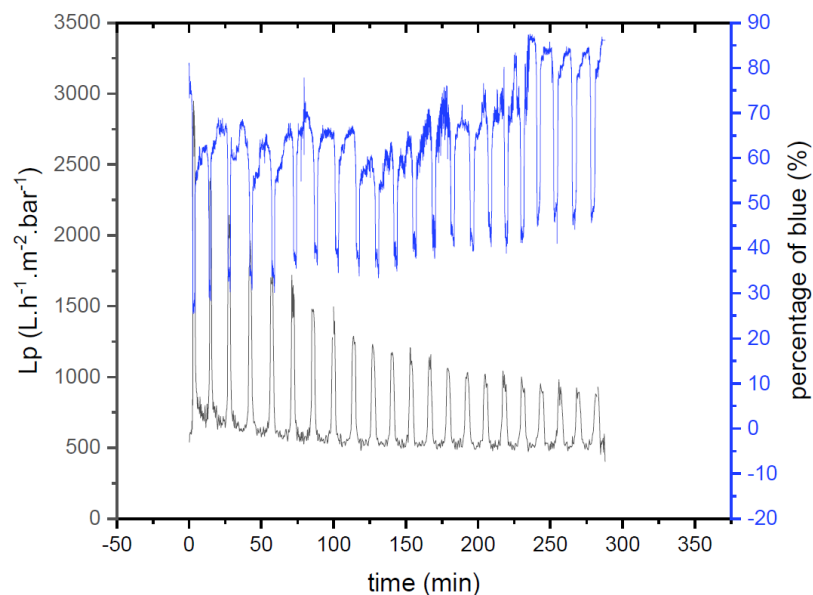


Figure 77: Corrélation entre la perméabilité de la membrane et les oscillations du pH, telles qu'estimées à partir du pourcentage de signal bleu provenant de l'indicateur de pH vert de bromocrésol

6. Synchronisation entre la membrane fonctionnalisée et l'oscillateur

Nous avons réalisé une mesure de perméabilité à l'eau pour la membrane d'alumine vierge et pour les trois membranes modifiées par du PMAA_x (X=23, 48, 62). Le domaine d'oscillation du pH a été ciblé par une modulation du gradient de pression de l'eau au travers la membrane, ce qui modifie le temps de séjour dans la cellule de filtration (Figure 78).

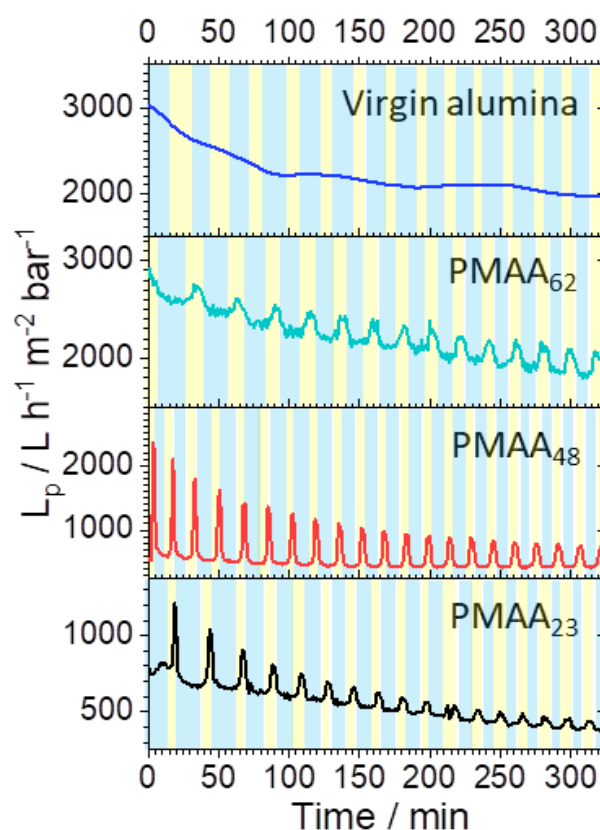


Figure 78: Variation de la perméabilité de trois membranes d'alumine modifiées avec du poly (acide méthacrylique) à terminaison dopamine avec différents degrés de polymérisation PMAA₆₂, PMAA₄₈, PMAA₂₃ et d'une membrane vierge d'alumine. Le domaine oscillatoire a été atteint en appliquant un gradient de pression de 0,2 ; 0,2 et 0.4 bar pour PMAA₆₂, PMAA₄₈, PMAA₂₃, respectivement. Les lignes striées représentent les périodes d'oscillation du pH dans la cellule de filtration (jaune pour pH acide et bleu pour pH neutre) telles qu'observées par le traitement du signal vidéo.

Alors qu'aucune modulation cyclique de la perméabilité n'a été observée avec la membrane vierge comme prévu, toutes les membranes sont caractérisées par une diminution continue de la perméabilité. Il a été rapporté que cela était la conséquence d'un phénomène de dissolution-précipitation, provenant de la dissolution de polyhydroxocomplexes hydrosolubles $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ qui obstrueraient ensuite une partie des pores de la membrane après leur dépôt¹⁵³. Néanmoins, un flux pulsatile autonome alimenté chimiquement a été clairement observé avec les membranes fonctionnalisées PMAA grâce à des cycles d'extension-contraction de la chaîne polymère directement corrélés aux fluctuations du pH. On peut observer que, sur le temps d'une oscillation, la partie correspondant à un faible flux (chaîne PMAA étirée → pore partiellement fermé) est plus grande comparée à la partie correspondant à un flux élevé (chaîne PMAA globulaire → pore ouvert), ce qui est en accord avec les observations faites sur les oscillations de pH (partie pH « élevée » > partie pH « faible »). La modulation pulsatile du flux est impressionnante et atteint une variation maximale d'un facteur 5 en passant de $\sim 600 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à $\sim 3000 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Pour illustration, si

l'on assimile les pores membranaires à une série de cylindres capillaires de diamètre d et de longueur l , la loi de poiseuille nous permet de relier le flux d'eau à la taille des pores via l'équation 14:

$$J = \frac{N \cdot \pi \cdot d^4}{128 \cdot \mu \cdot l} \Delta P \quad (14)$$

avec J , le flux d'eau en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, N le nombre de pores par unité de surface membranaire (m^{-2}), μ la viscosité de l'eau ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), et ΔP le gradient de pression transmembranaire (Pa).

Si l'on regarde l'augmentation de flux à un instant t (J_t) par rapport au flux initial (J_0) en faisant l'hypothèse que le nombre et la longueur des pores restent constants, on trouve :

$$\frac{J_t}{J_0} = \left(\frac{d_t}{d_0} \right)^4 \quad (15)$$

Cette équation explique comment la moindre variation de la taille des pores peut conduire à une grande modulation du flux. Si l'on reprend le cas de variation le plus grand pour PMAA₄₈, cela représente un rapport $\frac{d_t}{d_0}$ égal à 1,5 ou encore une variation $\frac{d_t - d_0}{d_0}$ de 49,5%.

Pour supprimer l'effet de diminution de la perméabilité attribuée à la membrane d'alumine, les amplitudes d'oscillation ont été mesurées et comparées (Figure 79).

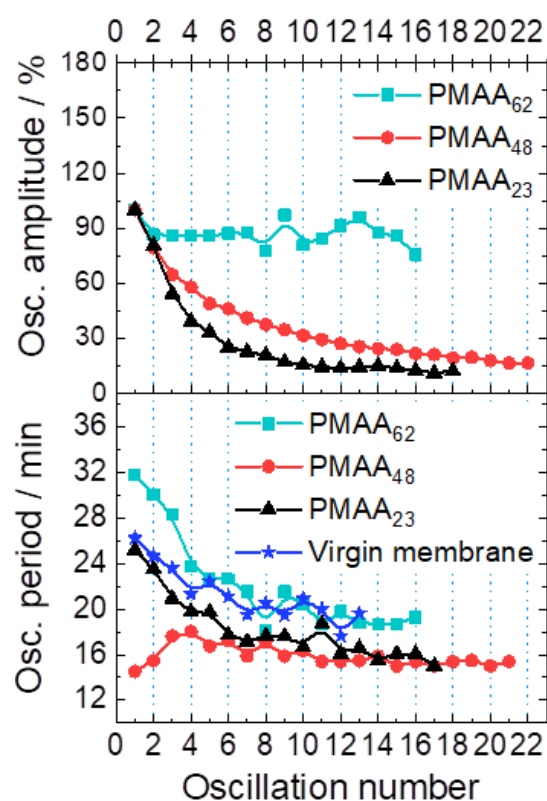


Figure 79: Comparaison de l'amplitude et de la période d'oscillation des différentes membranes

Deux cas peuvent être différenciés selon que l'amplitude de l'oscillation soit stable dans le temps (PMAA₆₂) ou qu'un amortissement qui semble trouver un certain équilibre avec le temps soit observé (PMAA₂₃ et PMAA₄₈). Un parallèle peut être établi avec l'emplacement du greffage des chaînes de PMAA puisque le PMMA₆₂ a été principalement observée sur la surface externe de la membrane tandis que les polymères plus petits semblent avoir été également greffés au niveau des parois des pores de la membrane (Figure 80).

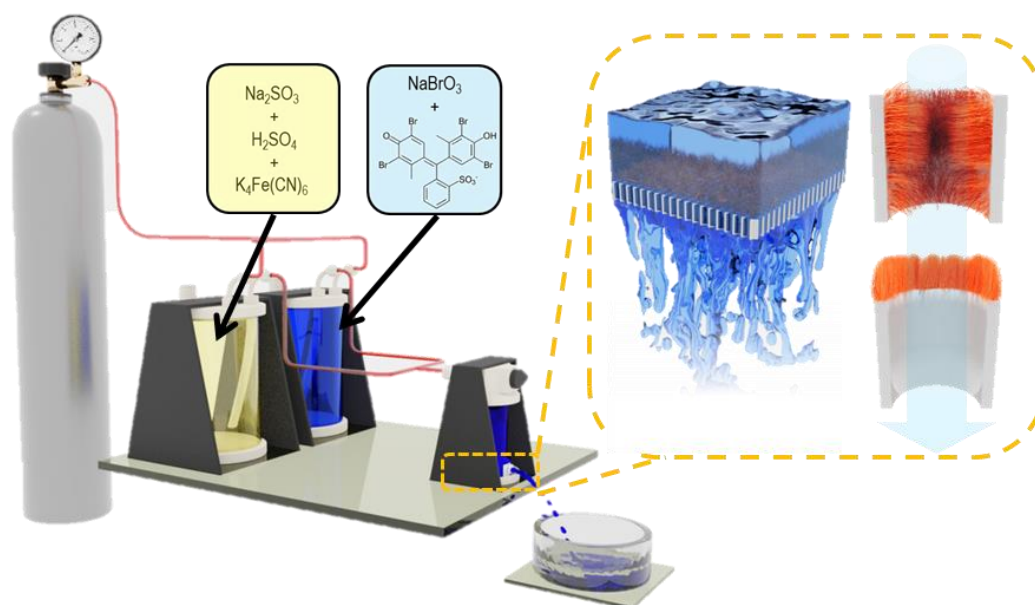


Figure 80: Procédé de filtration avec membranes auto-oscillantes. Deux réservoirs contenant du sulfite et du ferrocyanure d'une part, et du bromate d'autre part, sont pressurisés et connectés à une cellule de filtration en mode frontal. De l'acide sulfurique et un indicateur de pH (vert de bromocrésol) sont ajoutés pour respectivement accélérer et visualiser les oscillations de pH. L'agrandissement montre la membrane d'alumine fonctionnalisée par le poly(acide méthacrylique) lors de la filtration (à gauche) et deux configurations de fonctionnalisation différentes (superficielle et dans le pore).

Ainsi, dans l'environnement confiné d'un pore, une hypothèse est que l'extension-contraction successive des chaînes polymères puisse conduire à une réorganisation des interactions entre chaînes polymères ainsi qu'entre les chaînes polymères et la paroi des pores. Une augmentation du nombre d'interactions diminuerait l'amplitude des oscillations jusqu'à ce qu'un nouvel équilibre soit atteint. Sans effet de confinement, la membrane modifiée avec du PMAA₆₂ semble subir des cycles d'extension-contraction entièrement réversibles et sans altération de la nature et du nombre des interactions. L'évolution de la période d'oscillation est plus difficile à comprendre car elle est directement liée à l'interaction entre la membrane et l'oscillateur de pH, nous reviendrons sur cet aspect dans la partie modélisation-simulation. A partir du flux d'eau mesuré, nous avons calculé la valeur de k_0 (s^{-1}) qui correspond à l'inverse du temps de résidence des réactifs dans la cellule de filtration. La Figure 81 montre l'évolution de k_0 en fonction du temps de filtration. Comme attendu, nous observons des oscillations de k_0 en concordance avec les oscillations de flux observés précédemment. Lorsque l'on reporte les limites du domaine d'oscillations (lignes pointillées en noir), mesurées sur le diagramme de bifurcation, on observe que les courbes concernant les membranes modifiées avec le PMAA₂₃ et le PMAA₄₈ sortent nettement du domaine d'oscillations. La conséquence aurait dû être l'arrêt immédiat des oscillations de pH et donc la disparition des oscillations de flux. Toutefois, l'expérience nous montre le contraire, en particulier pour la membrane PMAA₄₈ qui sort

du domaine d'oscillation à la fois du côté de la branche cinétique au début de la filtration (SSH) et du côté de la branche thermodynamique (SSL) en fin de filtration.

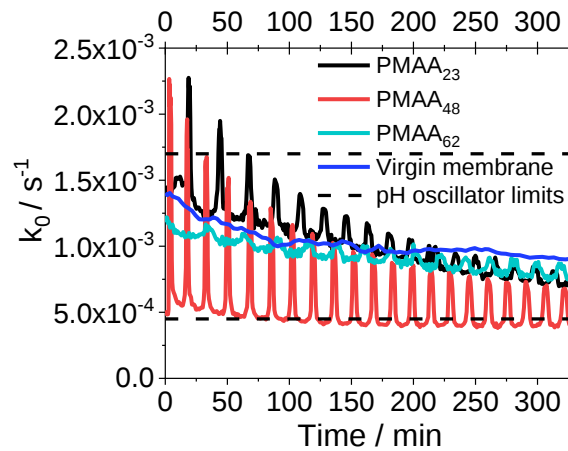


Figure 81: Variation du flux d'eau et donc du k_0 des membranes modifiées PMAA₂₃, PMAA₄₈, PMAA₆₂ et de la membrane vierge en fonction du temps de filtration.

Cette sortie non pénalisante du domaine d'oscillation, couplée à l'évolution des périodes d'oscillation au cours de la filtration, semble indiquer que la membrane sensible au pH interagit directement dans le mécanisme de l'oscillateur de pH. Sans aucune boucle de rétroaction de la membrane sur l'oscillateur de pH, un pH «bas» aurait ouvert les pores de la membrane donnant un flux accru alors qu'un pH «élevé» aurait partiellement fermé les pores de la membrane, ce qui aurait conduit à une diminution du flux, comme représenté sur la Figure 82.

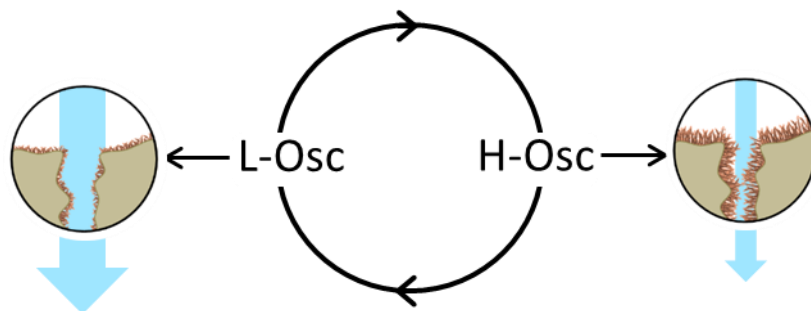


Figure 82: Mécanisme simplifié de couplage entre l'oscillation du pH et le changement de la taille des pores de la membrane.

Les oscillations de pH font osciller le flux d'eau, les chaînes de PMAA jouent alors le rôle de transpondeur. Mais l'inverse est également vrai, la valeur du flux d'eau impacte directement le temps de séjour dans la cellule de filtration et donc le k_0 , qui lui-même impose l'état dans lequel se trouve l'oscillateur chimique dans le diagramme de bifurcation et sa valeur de pH associée. Le mécanisme réel qui doit prendre en compte la possibilité de sortie du domaine d'oscillations sans perte des oscillations de flux est donc plus complexe et fait intervenir l'action mécanique de la

membrane. Lors d'une oscillation de pH, lorsque le pH est «bas» (L-Osc), les chaînes de PMAA se collapent sur les parois de la membrane ($\text{pH} < \text{pK}_{\text{aPMAA}}$) et les pores s'ouvrent au maximum. Il en découle une augmentation de k_0 et éventuellement une sortie du domaine d'oscillation pour atteindre la branche SSH du diagramme de bifurcation, induisant de fait une augmentation du pH (Figure 83).

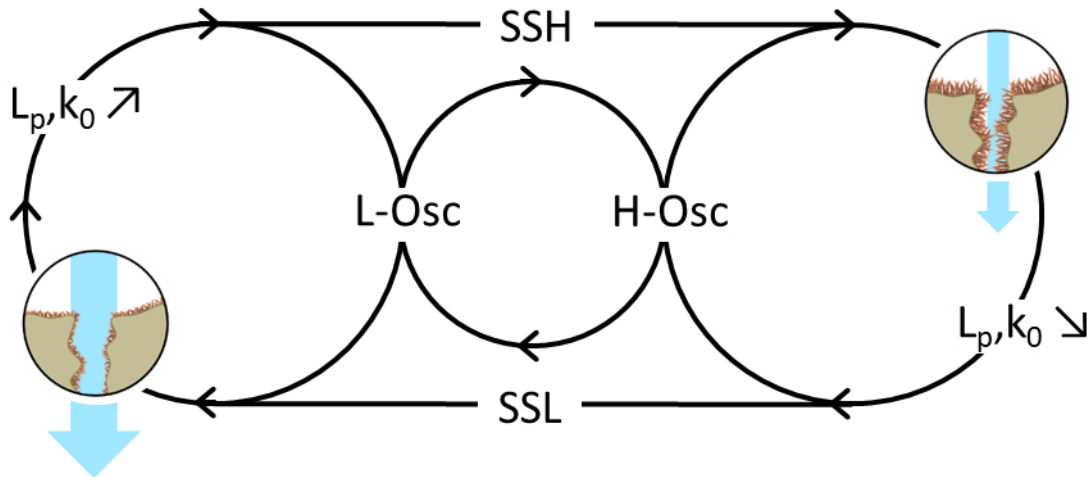


Figure 83: Mécanisme proposé avec une boucle de rétroaction mécanique du changement de la taille des pores sur l'oscillateur de pH.

A un pH aussi "élevé", les chaînes PMAA s'étendent à l'intérieur des pores pour partiellement les refermer. Le flux d'eau diminue, k_0 décroît, ce qui ramène le système dans le domaine oscillatoire du diagramme de bifurcation (L-Osc / H-Osc). L'interaction dynamique entre les changements de pH autonomes et les mouvements multi-échelles constitue l'élément clé de fonctionnement de nombreux organismes vivants¹⁵⁴. Dans ce travail, la boucle de rétroaction chimio-mécanique fait fonctionner le système d'auto-oscillation uniquement parce que l'effet mécanique du changement de taille des pores sur le flux - et indirectement sur le pH - permet de sortir et de revenir à l'intérieur du domaine d'oscillation.

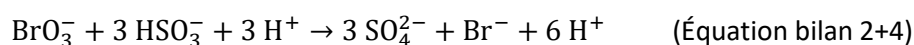
7. Modélisation de l'oscillateur BSF et simulation du couplage membrane – oscillateur de pH

L'oscillateur de pH Bromate-Sulfite-Ferrocyanure (BSF) a été modélisé selon le mécanisme rapporté par Rábai, Kaminaga et Hanazaki (RKH) (réactions 1-5, Tableau 8)¹⁵⁵, amélioré plus tard par Sato et al. en ajoutant l'équilibre de protonation du SO_4^{2-} (réaction 6)¹⁵⁶.

N°	Réaction
1	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HSO}_3^-$
2	$\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$
3	$3 \text{HSO}_3^- + \text{BrO}_3^- \rightarrow 3 \text{SO}_4^{2-} + \text{Br}^- + 3 \text{H}^+$
4	$3 \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{BrO}_3^- \rightarrow 3 \text{SO}_4^{2-} + \text{Br}^- + 6 \text{H}^+$
5	$\text{BrO}_3^- + 6 \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 6 \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}^- + 6 \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 3 \text{H}_2\text{O}$
6	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$
7	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$

Tableau 8 : Réactions chimiques impliquées dans le mécanisme BSF

Ce modèle RKH étendu peut être décrit succinctement comme suit. Lorsque l'espèce SO_3^{2-} est présente, les réactions 1 et 3 prédominent et l'équilibre stœchiométrique montre une concentration stable et faible en H^+ . Le pH de l'oscillateur est alors à son plus haut (branche H-Osc, Figure 68). Lorsque la concentration de SO_3^{2-} baisse suffisamment du fait de sa consommation, une grande quantité de H^+ est produite et l'espèce H_2SO_3 est alors générée via la réaction 2. Le couple de réactions 2 et 4 conduit alors à une production autocatalytique de H^+ qui fait chuter le pH brusquement jusqu'à ce qu'il atteigne la branche L-Osc du diagramme de bifurcation :



La réaction 5 agit, quant à elle, comme une rétroaction négative qui consomme du H^+ en continu et permet un retour du pH sur la branche H-Osc. La réaction 6, introduite dans le modèle par Sato et al., agit sur la branche L-Osc de l'oscillateur en limitant l'accumulation excessive de H^+ dans le système par un effet tampon.

Les lois de vitesse des différentes réactions sont regroupées dans le tableau suivant :

Indice	Sens normal→	Sens inverse ←
1	$r_1 = k_1[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+]$	$r_{-1} = k_{-1}[\text{HSO}_3^-]$
2	$r_2 = k_2[\text{HSO}_3^-][\text{H}^+]$	$r_{-2} = k_{-2}[\text{H}_2\text{SO}_3]$
3	$r_3 = k_3[\text{HSO}_3^-][\text{BrO}_3^-]$	
4	$r_4 = k_4[\text{H}_2\text{SO}_3][\text{BrO}_3^-]$	
5	$r_5 = \frac{k_5[\text{H}^+]}{k_{-5} + [\text{H}^+]}$	
6	$r_6 = k_6[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]$	$r_{-6} = k_{-6}[\text{HSO}_4^-]$

Tableau 9: Lois de vitesse des différentes réactions impliquées dans l'oscillateur BSF

Les vitesses spécifiques associées à chaque espèce présente sont regroupées dans le tableau suivant :

Indice	Espèce i	Vitesse $\left(\frac{dc_i}{dt}\right) [\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}]$		$C_0 [\text{mol.L}^{-1}]$
1	H^+	$-r_1 + r_{-1} - r_2 + r_{-2} + 3r_3 + 6r_4 - 6r_5 - r_6 + r_{-6}$	$+r_{0,1}$	0,0075
2	H_2SO_3	$+r_2 - r_{-2} - 3r_4$	$+r_{0,2}$	0
3	HSO_3^-	$+r_1 - r_{-1} - r_2 + r_{-2} - 3r_3$	$+r_{0,3}$	0
4	SO_3^{2-}	$-r_1 + r_{-1}$	$+r_{0,4}$	0,070
5	BrO_3^-	$-r_3 - r_4 - r_5$	$+r_{0,5}$	0,075
6	HSO_4^-	$r_6 - r_{-6}$	$+r_{0,6}$	0,0075
7	SO_4^{2-}	$-r_6 + r_{-6} + 3r_3 + 3r_4$	$+r_{0,7}$	0

Tableau 10: Vitesses spécifiques associées à chaque espèce impliquées dans l'oscillateur BSF

La mise au point du modèle pour l'oscillateur de pH et la simulation du couplage entre l'oscillateur et la membrane ont été réalisées grâce à une collaboration interne à l'IEM avec Denis Bouyer et Philippe Sistas.

Le système d'équations différentielles ordinaires (ODE) qui décrit les réactions chimiques a été résolu numériquement à l'aide d'un logiciel utilisant des éléments finis : COMSOL Multiphysics® 5.4. Un pas de temps variable a été utilisé pour améliorer la résolution numérique. La Figure 84 montre le diagramme de bifurcation modélisé à un paramètre en accord avec le diagramme expérimental.

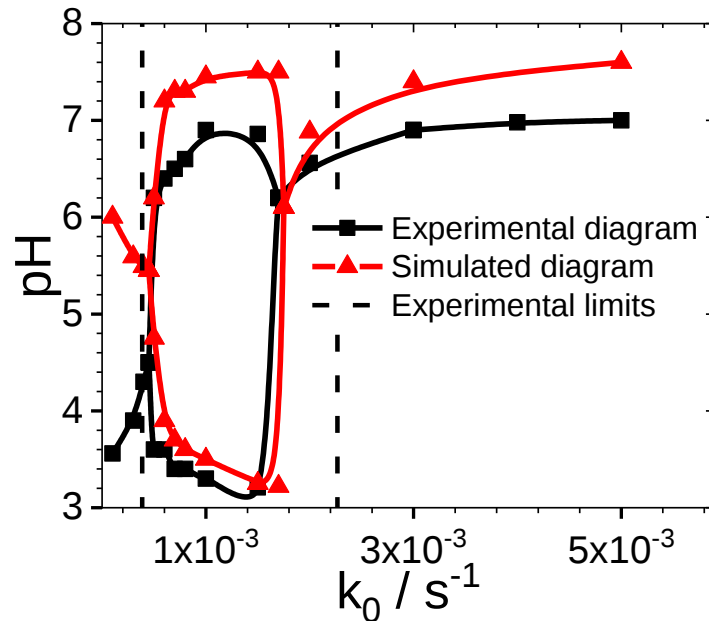


Figure 84: Diagrammes de bifurcation à un paramètre. La courbe noire est le diagramme de bifurcation expérimental tel que mesuré par la variation par étape de k_0 tandis que la courbe rouge est le diagramme de bifurcation simulé. Les deux lignes pointillées correspondent à la zone expérimentale k_0 des oscillations de pH observées en présence d'une membrane fonctionnalisée par du PMAA₄₈

L'objectif de la modélisation est de comprendre comment l'oscillateur de pH BSF pourrait continuer à osciller en dehors de sa plage d'oscillation lorsqu'il est couplé à la membrane de filtration sensible au pH. Comme nous l'avons vu, l'oscillateur BSF produit des cycles périodiques d'augmentation et de diminution du pH. Puisque la membrane est sensible au pH, chaque changement de pH produit un changement de la taille des pores de la membrane. Lorsque le gradient de pression - force motrice de la filtration - est fixé alors que la taille des pores de la membrane change, le temps de séjour de la solution à filtrer dans la cellule change également. Cependant, le temps de séjour, et plus précisément sa valeur inverse k_0 , est le paramètre qui impose l'état dans lequel se trouve l'oscillateur. Comme le montre le diagramme de bifurcation, pour des valeurs de k_0 faibles ($k_0 < 4,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), le pH est "bas" (branche SSL) et il n'y a pas d'oscillation. De même, pour des valeurs de k_0 élevées ($k_0 > 1,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), le pH est «élevé» et aucune oscillation ne peut être observée. Ainsi, en théorie, le système ne devrait osciller que pour des valeurs de k_0 comprises entre $4,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $1,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Cependant, nous avons montré expérimentalement que le changement périodique de la taille des pores peut faire varier k_0 au-dessus et en-dessous de ces limites sans toutefois observer l'arrêt des oscillations. L'expérience de filtration avec la membrane d'alumine modifiée avec du PMAA₄₈ a été prise comme référence pour la simulation (Figure 81). Au début de la filtration, les deux premières oscillations dépassent largement la plage d'oscillation avec des valeurs de k_0 atteignant $2,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. De même, à partir de 125 min de filtration, k_0 passe systématiquement en dessous de la limite du domaine d'oscillation pour atteindre $3,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

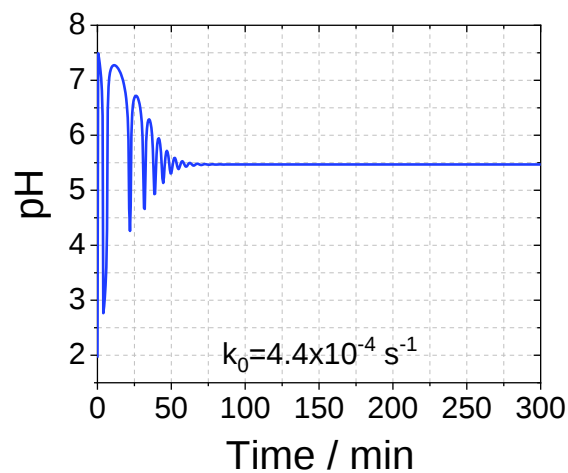


Figure 85: Évolution du pH simulée en fonction du temps pour une valeur de k_0 fixe de $4.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

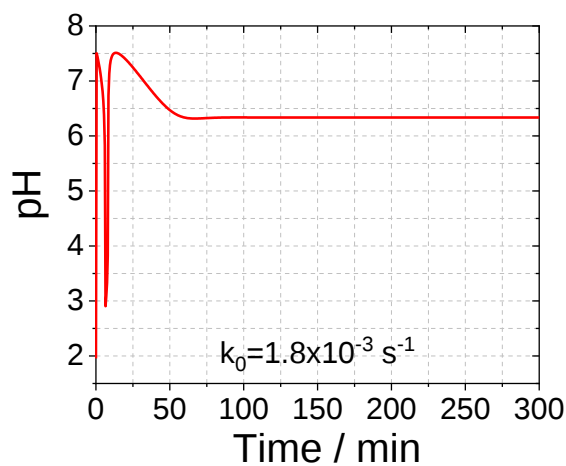


Figure 86: Évolution du pH simulée en fonction du temps pour une valeur de k_0 fixe de $1.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

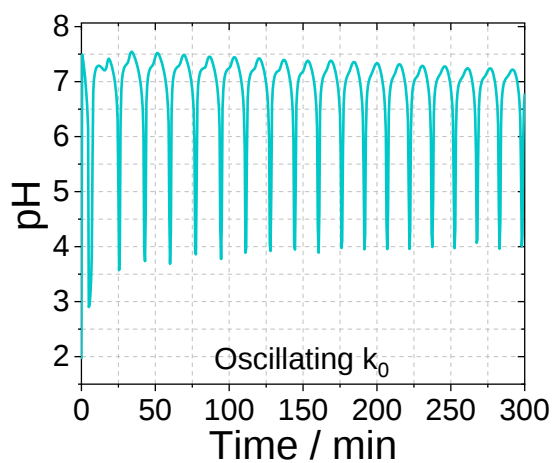


Figure 87: Évolution du pH simulée en fonction du temps avec un k_0 oscillant expérimental, tel que mesuré lors de la filtration avec la membrane d'alumine modifiée par le PMAA₄₈.

Comme on peut le voir sur les Figures 85 et 86, lorsque la modélisation est effectuée pour des valeurs de k_0 fixées juste en dessous ou juste au-dessus des limites du domaine d'oscillation, on peut observer un amortissement très rapide des oscillations de pH. Cela met en évidence un système extrêmement sensible qui fait rapidement converger l'oscillateur vers la branche thermodynamique (SSL) ou la branche cinétique (SSH). La sortie du domaine de k_0 aurait donc dû provoquer un arrêt des oscillations de pH. Cependant, lorsqu'une simulation est effectuée en utilisant la valeur expérimentale de k_0 qui varie périodiquement en dehors des limites de la plage oscillatoire, les oscillations de pH sont bien observées, en accord avec les résultats expérimentaux (Figure 87). De la même manière que la réaction 5 de l'oscillateur a une rétroaction négative sur l'oscillation qui permet de passer de la branche L-Osc à H-Osc et ainsi de relancer un cycle de pH, la membrane semble avoir une rétroaction négative sur k_0 qui permet de ramener systématiquement la valeur dans le domaine d'oscillation.

Le mécanisme proposé précédemment semble donc être confirmé par la simulation du couplage membrane-oscillateur de pH. Sur les deux premières oscillations, lorsque k_0 est trop élevé et atteint la branche SSH, le pH est supérieur au pKa du PMAA, ses fonctions acides carboxylique se déprotonent, ce qui conduit au déploiement des chaînes PMAA à l'intérieur des pores. La diminution de la taille des pores se traduit alors par une baisse du flux transmembranaire. La solution réside ainsi plus longtemps dans la cellule de filtration, k_0 chute alors rapidement et ramène le système dans la plage d'oscillation. Le même raisonnement peut être appliqué lorsque k_0 est inférieur à la limite du domaine oscillatoire. Cette fois, la branche SSL est atteinte, le pH est "bas", les chaînes PMAA se protonent et collapsent sur les parois des pores. L'augmentation de la taille des pores se traduit par une augmentation du flux transmembranaire et donc par une augmentation de k_0 qui ramène le système dans la plage d'oscillation de pH.

8. Conclusion-perspectives

En conclusion, des polymères sensibles au pH fonctionnalisés par un groupe dopamine en bout de chaîne ont été préparés avec succès par polymérisation RAFT et greffés sur une membrane d'alumine. Le greffage de PMAA a été caractérisé et confirmé par XPS, MEB-EDX et par la mesure de l'angle de contact. L'oscillateur BSF a été optimisé pour fonctionner dans une cellule de filtration et a montré un changement périodique et autonome du pH entre 3,5 et 6,5. Couplé à la membrane sensible au pH, un changement périodique autonome impressionnant de perméabilité a été observé en raison des cycles d'extension-contraction des chaînes PMAA. Le flux pulsatile autonome, alimenté par de l'énergie chimique, a transformé une membrane de filtration commerciale en un matériau biomimétique caractérisé par une boucle de rétroaction chimiomécanique efficace. Une plus grande autonomie pourrait être atteinte en intégrant les composants de l'oscillateur dans la structure membranaire et cela pourra constituer les perspectives à ce travail. Ces membranes de filtration bio-inspirées capables de communiquer et de répondre de manière autonome à leur environnement représentent le début d'un nouveau champ d'étude passionnant sur des matériaux biomimétiques. Toutefois, la membrane commerciale d'alumine présente un défaut de stabilité lors de la filtration d'eau avec variation de pH avec une diminution continue de la perméabilité au cours du temps. Ainsi, dans le chapitre suivant, nous avons entrepris la préparation d'une matrice membranaire plus stable aux variations de pH, constituée de polymères à microporosité intrinsèque.

CHAPITRE 3 : Le PIM-1 et
ses modifications pour
élaborer des membranes
auto-oscillantes

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au PIM-1 dont les propriétés mécaniques et sa résistance aux produits chimiques font de ce polymère un matériau de choix pour l'élaboration de nouvelles membranes auto-oscillantes. Ce polymère peut être employé en tant que support pour le traitement de l'eau. Il offre également un large éventail de modifications de la fonction nitrile qui permet d'améliorer le caractère hydrophile du PIM-1 initial. On présentera dans un premier temps la synthèse du PIM-1 ainsi que les voies de modifications testées. On abordera par la suite l'élaboration de membranes poreuses et les modifications de ces membranes. Cette première partie décrit le choix des conditions opératoires les plus optimales à la synthèse de PIM-1. L'objectif est de réaliser des membranes poreuses dotées de bonnes propriétés mécaniques.

2. Synthèse du PIM-1

La synthèse du PIM-1 résulte d'une réaction de polycondensation entre le 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetraméthyl-1,1'-spirobisindane (TTSBI) et le 2,3,5,6-Tetrafluoroterephthalonitrile (TFTPN) (Figure 88).

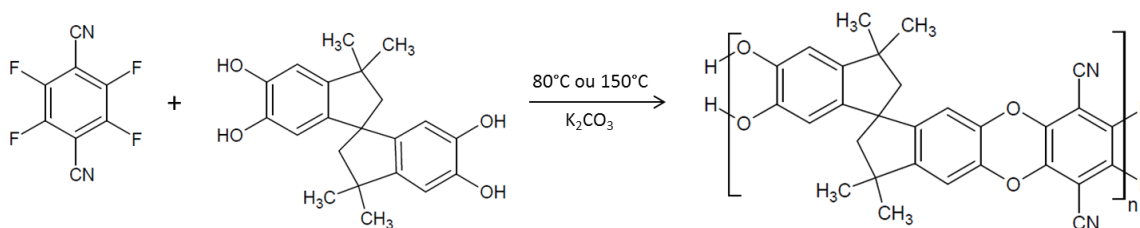


Figure 88: Synthèse du PIM-1⁸⁴

Comme cela a été mentionné dans le chapitre 1, les premiers travaux sur la synthèse du PIM-1 ont été axés sur les réactions dites à « basse température » dans la diméthylformamide à 50-70 °C, pendant plusieurs jours^{85,97}. Ces réactions hétérogènes produisent typiquement des polymères de masse molaire et de dispersité élevées. Une synthèse dite à « haute température » du PIM-1 à partir des mêmes monomères dans un mélange de diméthylacétamide (DMAc) et de toluène à 155 °C en seulement 8 minutes, produit des polymères avec une distribution des masses molaires plus étroite. En général, de petites variations sur cette méthode « haute température », typiquement à 160 °C pendant 40 min, sont employées¹⁵⁷. Des différences ont été observées dans les performances et le comportement au vieillissement des films PIM-1 en tant que membranes. Dans le cadre de ce travail, nous avons expérimenté les deux voies de synthèse dans le but d'obtenir des masses molaires

suffisamment élevées afin d'élaborer ensuite des membranes disposant de bonnes propriétés mécaniques. Ainsi, un premier lot de PIM-1, noté P1, a été réalisé en suivant le protocole de P.Budd⁸⁴ dans la N,N-Diméthylformamide (DMF) en augmentant la température à 80°C pendant 72h et sans purification préalable des monomères. Un polymère de couleur jaune a été obtenu avec un rendement massique de 80%. Par la suite, un ensemble de lots (P2 à P19) ont été synthétisés à « haute température » à 160°C pendant 50 minutes dans un mélange de DMAc et de toluène. A l'exception du lot P2, ces synthèses (P3 à P19) ont été réalisées à partir de monomères purifiés.

Le rendement de ces synthèses est similaire et se situe entre 78 et 83% à l'exception du lot P2 où le rendement est de 51% en raison de l'absence de purification des monomères. Les différents lots de PIM-1 ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique (CES) (Tableau 11) et on peut observer une certaine disparité dans les valeurs des masses molaires ainsi que pour l'indice de polydispersité. En effet, le contrôle de cette synthèse dépend essentiellement de deux facteurs qui ont une influence directe sur la masse molaire finale du polymère : la pureté des monomères et la justesse de leur rapport stœchiométrique. Malgré tout, les masses molaires obtenues sont relativement élevées et cohérentes avec les données bibliographiques ce qui est un facteur déterminant pour l'élaboration des films membranaires.

PIM	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Đ	PIM	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Đ
P1 ^a	8 800	15 800	1,8	P11 ^a	5 500	14 200	2,6
P2 ^a	8 300	36 300	4,3	P12 ^b	8 600	51 200	6,2
P3 ^a	99500	32 800	3,3	P13 ^b	10 700	87 600	8,2
P4 ^a	88700	442 600	5,0	P14 ^b	10 700	106 100	9,9
P5 ^a	96700	518 800	5,36	P15 ^a	93 700	237 900	2,5
P6 ^a	12500	14 300	1,17	P16 ^b	63 900	78 500	1,2
P7 ^a	140 800	552 900	3,9	P17 ^b	43 400	179 800	4,1
P8 ^a	32 300	120 700	3,7	P18 ^b	37 900	316 300	8,3
P9 ^a	32 500	147 800	4,6	P19 ^b	67 200	85 500	1,27
P10 ^b	3 200	5 000	1,6				

Tableau 11: Résultats en chromatographie d'exclusion stérique des différents lots de PIM-1. ^a TFTP de Sigma-Aldrich ^b TFTP de Alfa Aesar

L'ensemble de ces lots ont également été caractérisés de manière systématique par RMN ¹H, ¹³C et par spectroscopie infrarouge.

Les Figures 89 et 90 présentent les spectres RMN ¹H du TTSBI et du PIM-1. On peut observer que les pics relatifs aux protons (CH, CH₂ et CH₃) attendus pour cette structure sont présents à : 6,4-6,8 ppm, 2,17-2,33 ppm, et 1,31-1,36 ppm respectivement. On remarque aussi que le pic caractéristique de l'hydroxyde –OH du TTSBI a bien disparu après la synthèse pour le PIM-1.

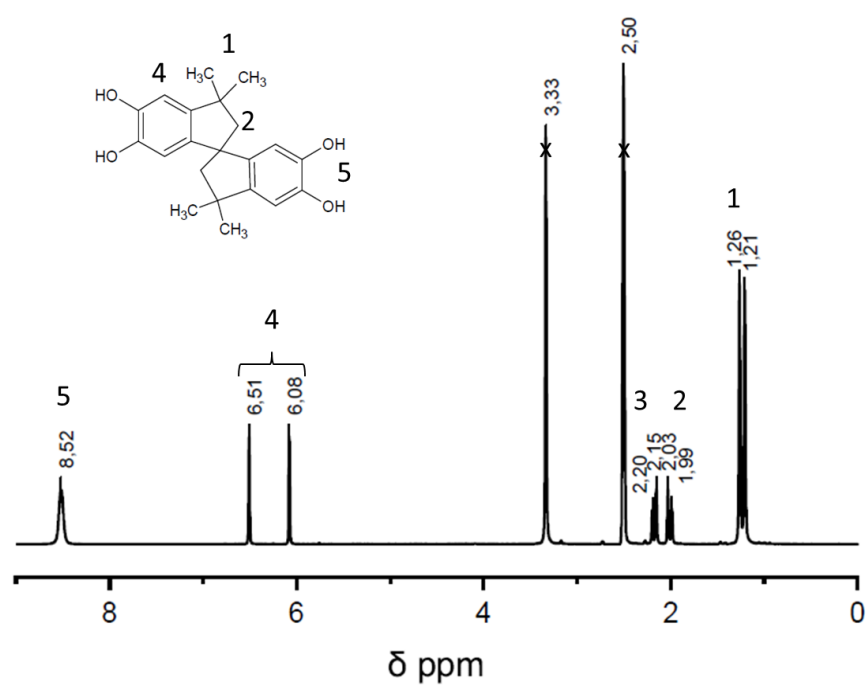


Figure 89: Spectre RMN ^1H dans le DMSO du TTSBI

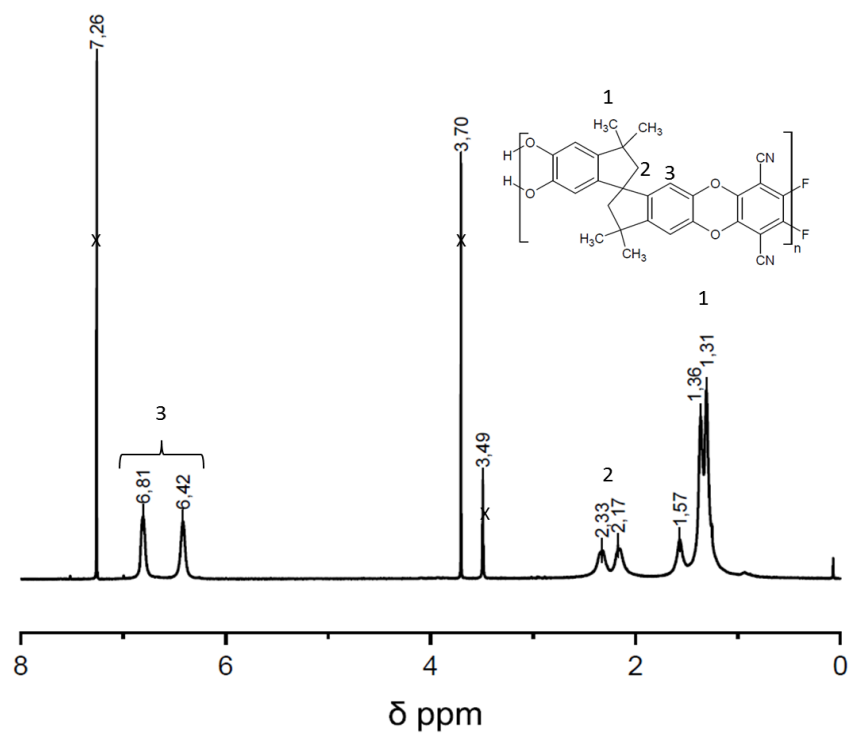


Figure 90: Spectre RMN ^1H dans le CDCl_3 du PIM-1 synthétisé

La Figure 91 présente la RMN ^{13}C du PIM-1. On remarque que les pics attendus pour cette structure sont présents¹⁵⁸. Le signal à 112 ppm est attribué à l'atome de carbone de la fonction nitrile et les pics entre 109 et 150 ppm aux atomes de carbone du phényle.

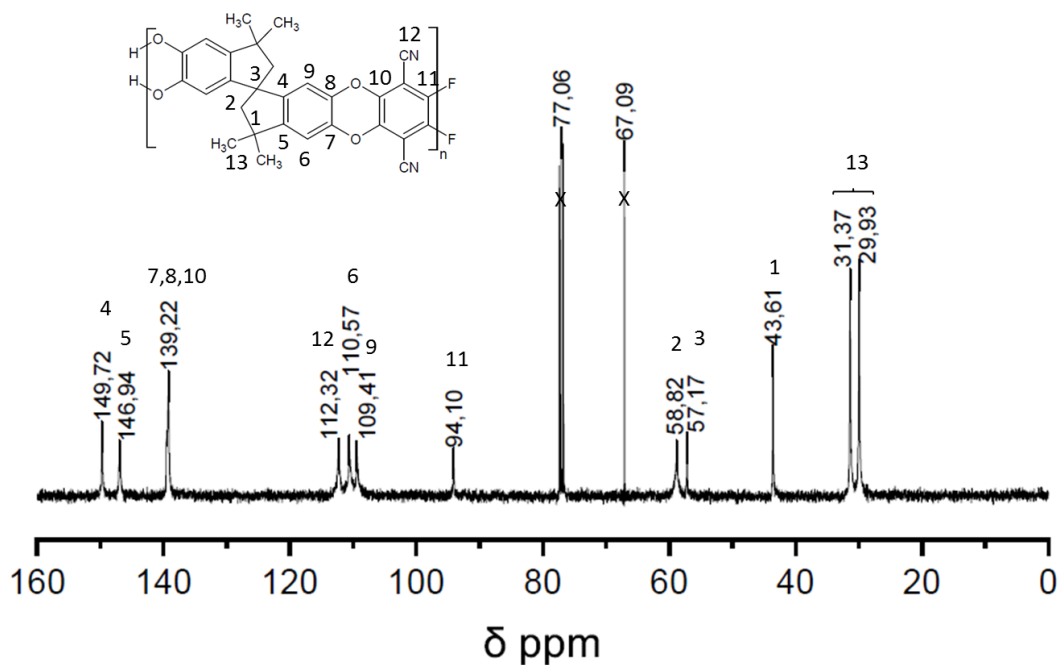


Figure 91: RMN ^{13}C PIM-1 lot P15

Le spectre FTIR du TTSBI (Figure 92) présente deux importantes bandes d'absorption d'élongation à 3405 cm^{-1} et 3232 cm^{-1} qui indiquent la présence de groupements hydroxyle. Les bandes d'absorption d'élongation situées à 2943 cm^{-1} et 2858 cm^{-1} correspondent aux groupements $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_3$ et celles localisées entre 1613 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} sont associées aux $\text{C}=\text{C}$ des aromatiques.

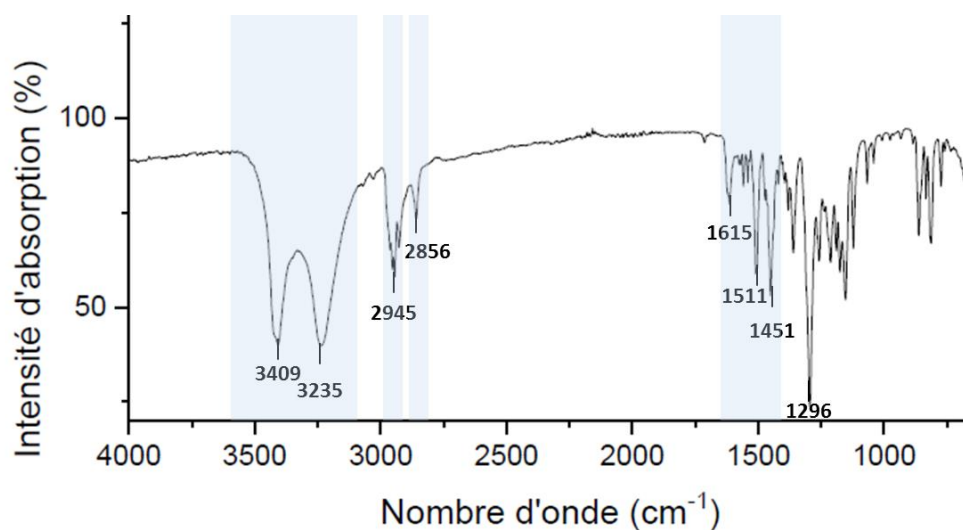


Figure 92: Spectre infrarouge du TTSBI

Le spectre FTIR du PIM-1 est présenté Figure 93 et on peut y identifier les bandes d'absorption caractéristiques du PIM-1. Le pic relatif à la fonction nitrile est présent à un nombre d'onde de 2241 cm^{-1} . La vibration d'étirement C-H sur le cycle benzénique peut être observée dans la plage de 3000 cm^{-1} à 2800 cm^{-1} . Les bandes liées à la liaison ester C-O absorbent entre 1450 et 1010 cm^{-1} .

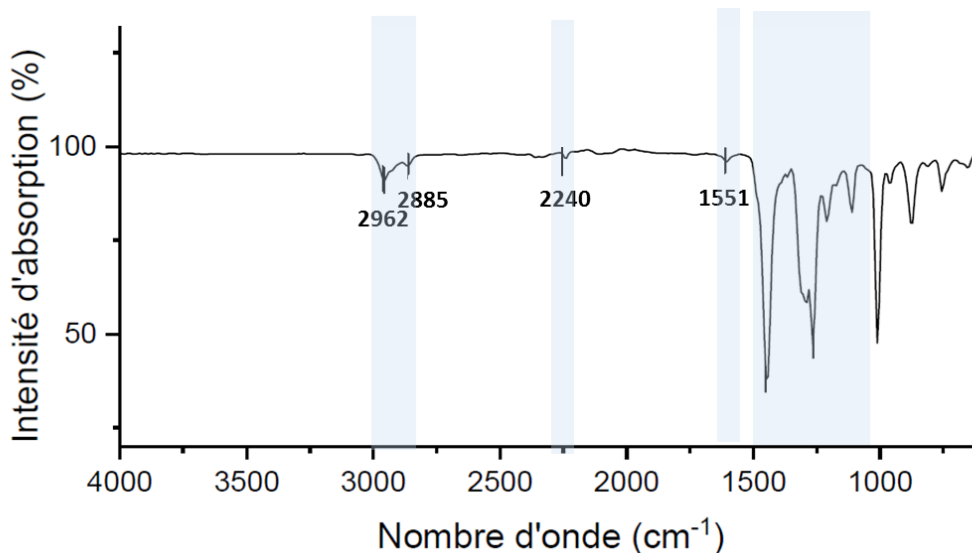


Figure 93: Spectre FTIR du PIM-1

Le PIM-1 (lot P4) a également été analysé par adsorption-désorption de gaz (Figure 94). La courbe représente la quantité d'azote absorbée à la surface du solide sur la première couche grâce au tracé de l'isotherme d'absorption de la molécule d'azote dans un domaine de pression relative et à une température constante de 77K. Dans notre cas, on estime la surface spécifique de la poudre PIM-1 en appliquant le modèle mathématique de Brunauer, Emmett et Teller¹⁵⁹. La surface spécifique est de $684,5 \pm 6,5 \text{ m}^2/\text{g}$ sur le lot P4 et de $740 \pm 5,5 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le lot P8.

Cette analyse nous indique que les pores du PIM-1 sont microporeux. De plus, si l'on compare avec la littérature, le PIM-1 avec un $M_n = 62\,239 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\bar{D} = 1,2$ de l'équipe K.J. Shea¹⁶⁰ a par exemple une surface spécifique de $740 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La surface spécifique de notre polymère reste dans le même ordre de grandeur.

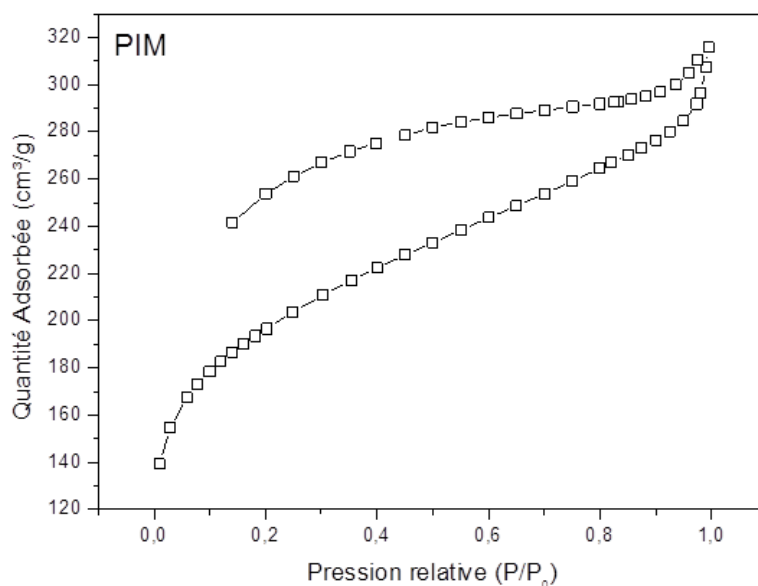


Figure 94: Courbe d'adsorption-désorption du PIM-1 lot P4

3. Modifications du PIM-1

Le PIM-1 étant par nature hydrophobe, nous avons réalisé plusieurs modifications chimiques de la fonction nitrile de sorte à le rendre plus hydrophile. Par ailleurs, le greffage du polymère pH-sensible sur la membrane nécessite la présence de groupes fonctionnels que l'on peut obtenir par modification.

3.1. Hydrolyse acide

En 2015, l'équipe du Dr.K.J.Shea a réalisé l'hydrolyse acide du PIM-1 avec un taux de conversion de 90% en COOH^{160} . Elle consiste en la modification de la fonction nitrile en acide carboxylique comme présenté Figure 95 :

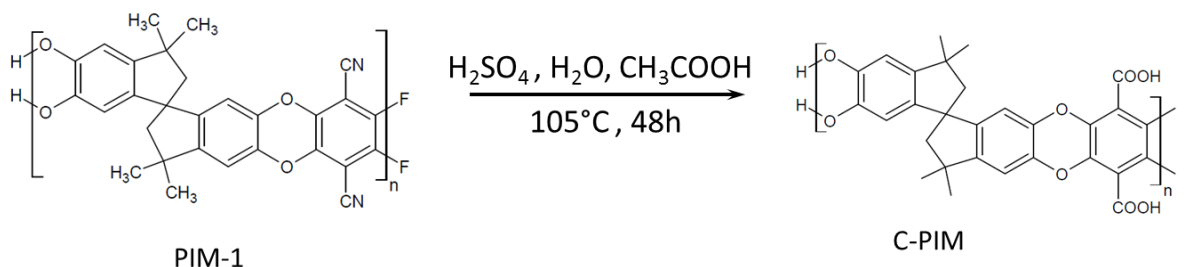


Figure 95: Modification fonction nitrile en acide carboxylique par hydrolyse acide

L'hydrolyse acide est censée être beaucoup plus efficace que l'hydrolyse basique et offrir une conversion en groupements carboxyliques beaucoup plus élevée. En effet, l'hydrolyse basique était

initialement considérée comme un protocole standard pour obtenir des fonctions COOH, cependant ces résultats ont été par la suite contestés¹⁵⁸ car les pics caractéristiques de la fonction carboxylique, entre 13 et 14 ppm pour la RMN du proton et à 170 ppm pour la RMN du carbone, sont en réalité à peine discernables attestant que la conversion en acide carboxylique est en fait très faible et que la fonction réellement obtenue correspond à celle de l'amide. A partir du protocole de K.J. Shea, nous avons réalisés plusieurs hydrolyses acides dont les paramètres sont récapitulés Tableau 12 :

	m (PIM-1) (g)	V (H ₂ SO ₄) (mL)	C (H ₂ SO ₄) (M)	V(CH ₃ COOH) (mL)	C (CH ₃ COOH) (M)	V (H ₂ O) (mL)
C1	0,2	3	2	1	2	3
C2	2	30	2	10	17,3	35
C3	2,5	37,5	4	12,5	4	37,5
C4	0,2	3	18	1	17,3	3

Tableau 12: Récapitulatif des conditions opératoires des hydrolyses basiques testées sur le PIM-1

Le produit obtenu dans les conditions C1 est de couleur verte et est soluble dans le NMP et le DMSO. De plus, il est insoluble dans le chloroforme. Le PIM-1 étant hydrophobe, le changement de solubilité dans certains solvants est souvent mis en avant dans la littérature comme un argument de réussite de sa modification chimique¹⁶¹. Le Tableau 13 récapitule les observations faites. La solubilité du PIM-1 ayant été modifiée, on peut émettre l'hypothèse qu'une importante part des fonctions nitriles ont bien été converties en groupements plus hydrophiles.

Solvant	PIM-1	PIM-CONH ₂	C-PIM
NMP	insoluble	soluble	soluble
CHCl₃	insoluble	soluble	insoluble
DMSO	insoluble	soluble	soluble

Tableau 13: Solubilité du PIM-1 avant et après modification

Le produit a été analysé par spectroscopie infrarouge (Figure 96). On observe la bande d'absorption de l'amide à 1678 cm⁻¹ et un épaulement à 1716 cm⁻¹ qui correspond à la zone d'absorption de l'acide carboxylique. La présence de la vibration d'étirement du nitrile à 2240 cm⁻¹ indique que la modification n'est pas totale. De plus, sur le spectre RMN ¹H présenté Figure 97, on observe le pic caractéristique de l'amide entre 7,5 et 8 ppm mais aucun pic n'est visible autour de 14 ppm attestant la présence de fonction acide carboxylique.

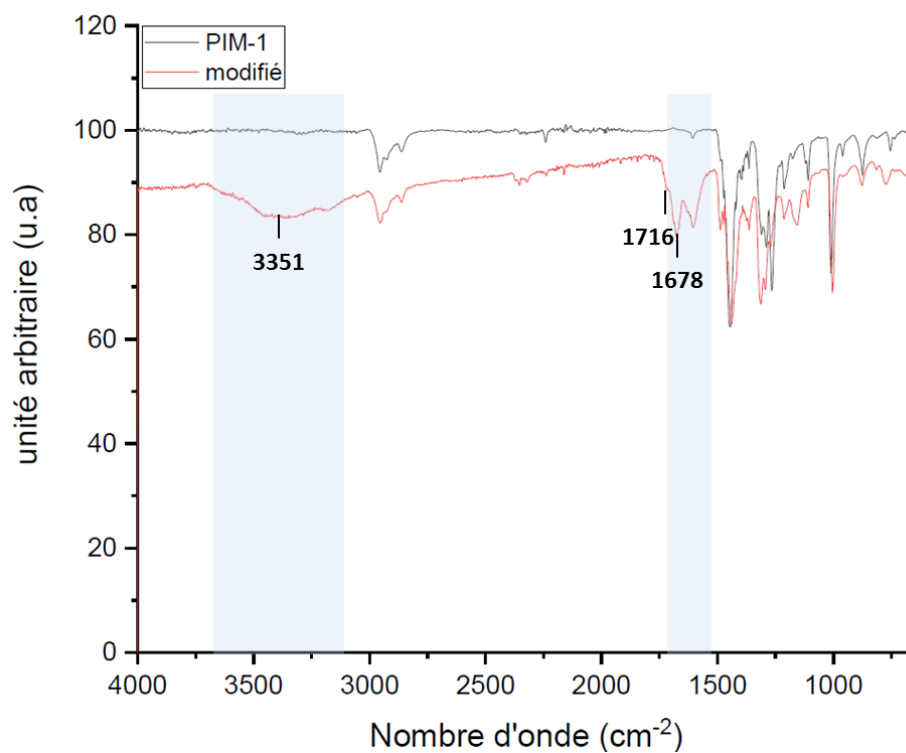


Figure 96: Spectres FTIR du PIM-1 (en noir) et du PIM-CONH₂ (en rouge)

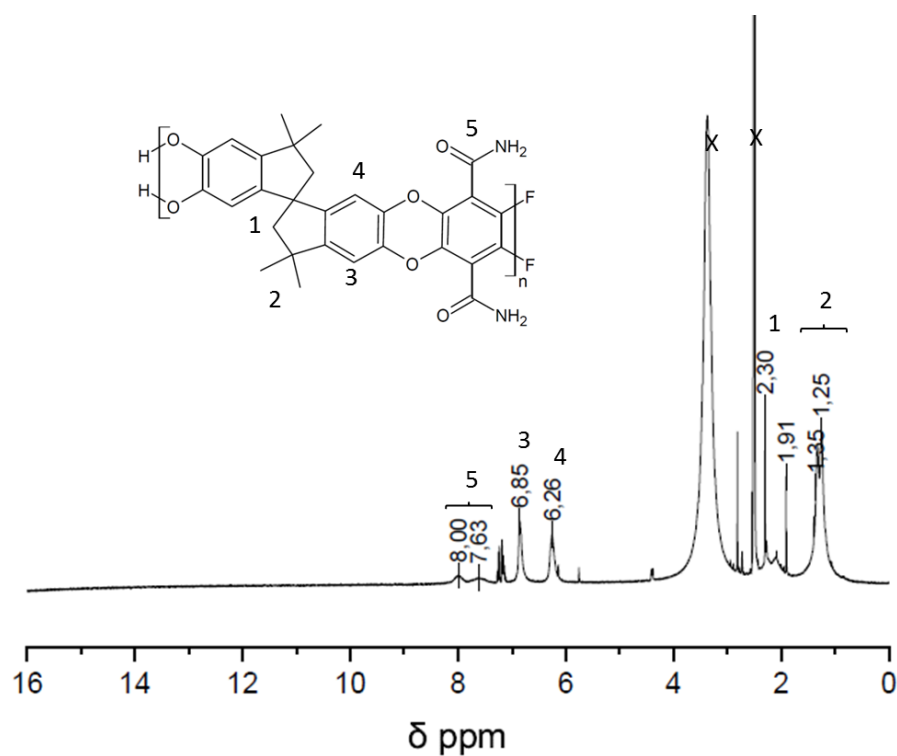


Figure 97: RMN ¹H après l'hydrolyse acide du PIM-1

Le taux de conversion de la fonction nitrile en amide a été estimé en calculant le rapport entre l'air sous le pic de la vibration –CN présent à 2240 cm⁻¹ (*I*_{CN}) avec l'air sous le pic de la vibration

d'étirement du -CH située entre les valeurs de 2830 cm^{-1} à 3010 cm^{-1} (I_{CH}). La relation est décrite ci-dessous (eq 16) ¹⁶²:

$$X_{CN} = \frac{\left(\frac{I_{CN}}{I_{CH}}\right)_{PIM-CONH_2}}{\left(\frac{I_{CN}}{I_{CH}}\right)_{PIM-1}} \quad (16)$$

X_{CN} représente la fraction de fonctions nitrile qui n'a pas réagi. La fraction des groupements nitrile hydrolysés est donc égale à $(1-X_{CN})$. Le taux de conversion calculé pour cette réaction est estimé à 67%, avec par conséquent 23% de conversion en moins que l'équipe du Dr.K.J.Shea. Deux facteurs peuvent essentiellement limiter la réaction, d'une part le temps de réaction et d'autre part la concentration en acide. Par la suite nous avons donc réalisé d'autres protocoles de synthèse en augmentant ces paramètres. Une deuxième modification a été testée (C2) en augmentant la concentration en acide acétique à 17M pour un volume de 10mL, avec un temps de réaction de 90h. Le changement de ces paramètres ne semble pas fonctionner car la poudre de PIM-1 reste de couleur jaune et, après purification, la solubilité n'est pas modifiée.

La spectroscopie infrarouge (Figure 98) ne met en évidence aucune bande d'absorbance relative à une fonction amide ou acide carboxylique. On peut en conclure que la modification n'a pas fonctionné, il n'y a aucune conversion de la fonction nitrile, ni en acide carboxylique, ni en amide.

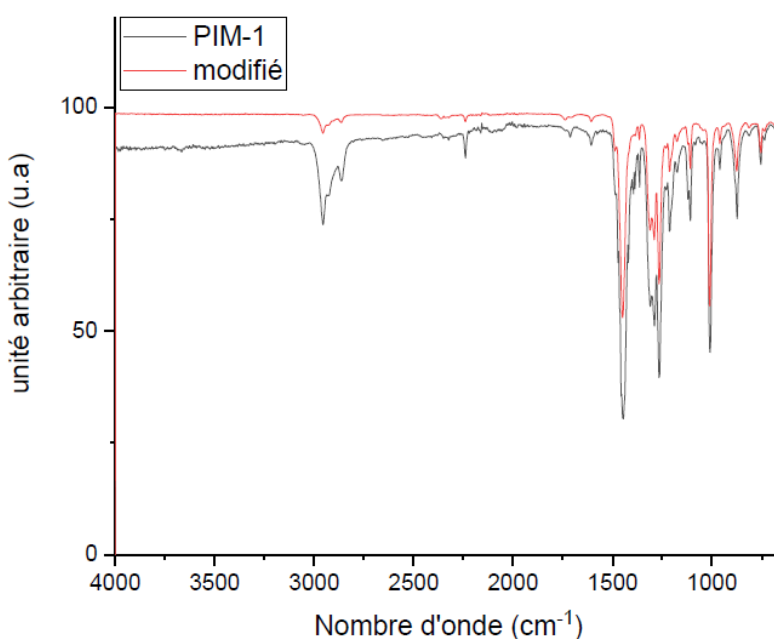


Figure 98: Spectre FTIR de l'hydrolyse acide du PIM-1

Dans une troisième expérience, en repartant des conditions C1, nous avons augmenté la concentration en acide acétique et en acide sulfurique à 4M simultanément (condition C3). Après 48h de réaction, le polymère n'a pas changé de couleur. La couleur étant une indication du succès de la modification, la réaction est prolongée jusqu'à 72h. Puisqu'aucun changement n'est observé, 5mL de H_2SO_4 à 18M et 5 mL d'acide acétique ont été ajoutés au milieu réactionnel. La réaction est mise à reflux de nouveau pendant 72h. Une poudre jaune insoluble dans le NMP et le DMSO est obtenue. Nous observons cependant par analyse infrarouge la bande correspondant à la bande d'absorption de l'acide carboxylique à 1738 cm^{-1} et 3426 cm^{-1} . Néanmoins, aucun taux de conversion n'a pu être calculé car la modification n'a dû se faire que sur une quantité minime de fonctions nitrile. La modification n'est donc pas concluante.

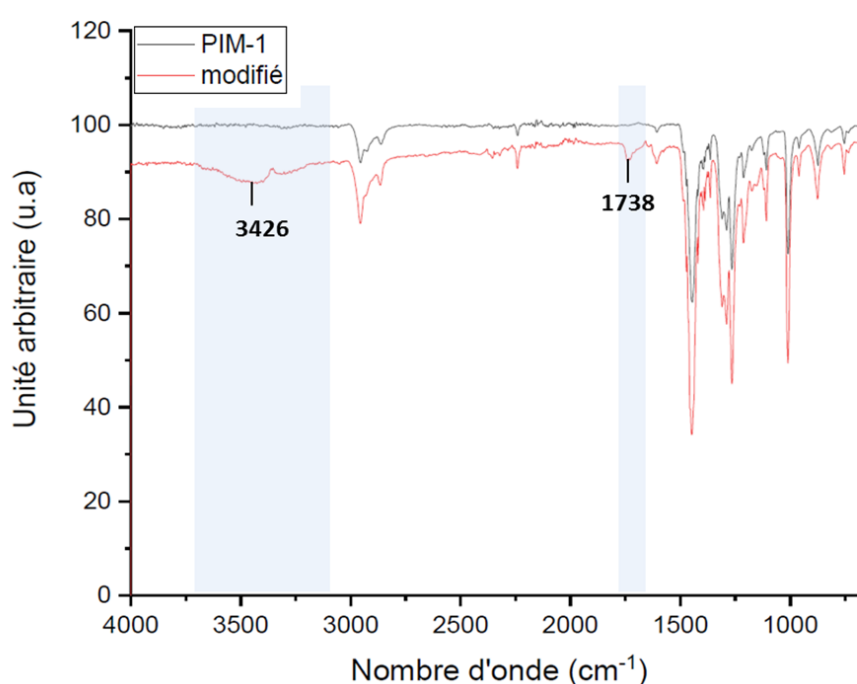


Figure 99: Spectre FTIR de la modification du PIM-1 par hydrolyse acide

Nous avons effectué une dernière modification (conditions C4) dans laquelle l'acide sulfurique et l'acide acétique sont très concentrés. Après modification, la poudre obtenue est de couleur verte. Elle est soluble dans le NMP et dans le DMSO. Elle a été analysée par spectroscopie infrarouge. On observe les bandes d'absorption de l'amide à 1672 cm^{-1} et une bande marquée à 1720 cm^{-1} relative à l'acide carboxylique. De plus, la bande d'absorption du nitrile a disparu ce qui signifie que la modification est totale. Néanmoins, nous pouvons en déduire que la conversion de la fonction amide en acide carboxylique n'est pas complète. Une proportion non identifiable entre les fonctions amide et acide carboxylique est observée. De plus, sur la RMN du proton, aucun pic n'est visible autour de 14 ppm ce qui signifie qu'il n'y a qu'une très petite quantité de fonctions acide carboxylique. Les pics à 8,02 ppm et 7,64 ppm qui appartiennent à la fonction amide sont bien présents.

Pour conclure, l'hydrolyse acide a permis la conversion de la fonction nitrile en amide avec un taux de conversion de 67% mais la réaction s'arrête à l'amide et nous n'avons pas obtenu de fonctions acide carboxylique identifiables par RMN. Il faudrait optimiser les paramètres opératoires pour obtenir la fonction acide carboxylique (temps de réaction par exemple).

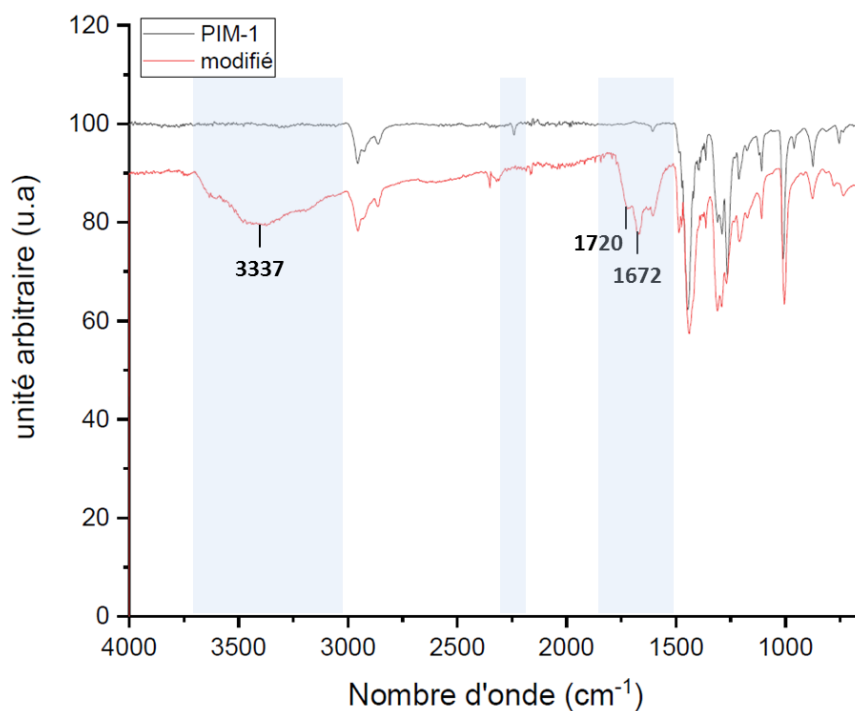


Figure 100: Spectre FTIR du PIM-1 modifié par hydrolyse acide

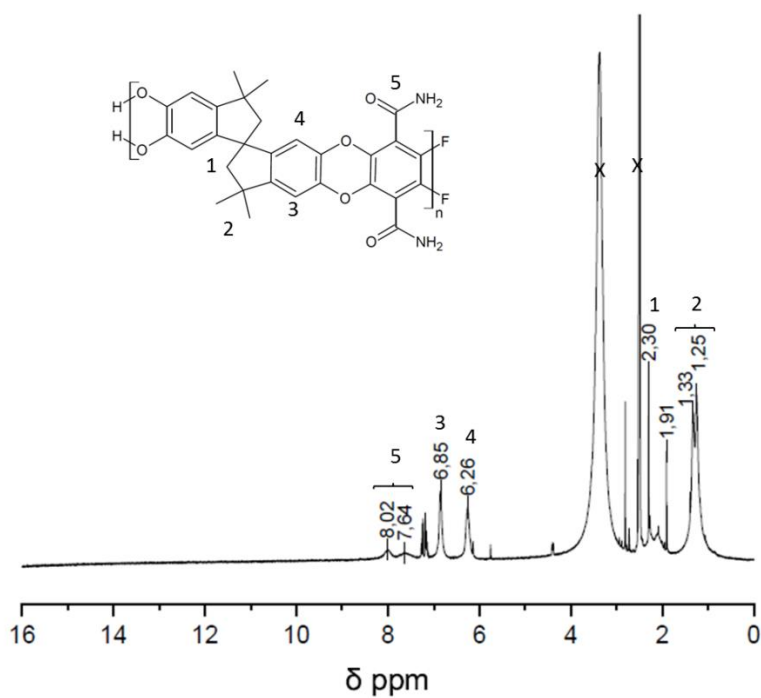


Figure 101: RMN ^1H du polymère modifié par hydrolyse acide

3.2. Hydrolyse basique

L'hydrolyse basique du PIM-1 consiste en une réaction entre le PIM-1 et l'hydroxyde de sodium. Cette réaction permettrait d'obtenir des chaînes polymères contenant des motifs amide uniquement, un mélange de fonctions amide et acide carboxylique ou uniquement des fonctions acide carboxylique à la place de la fonction nitrile (Figure 102)¹⁶¹.

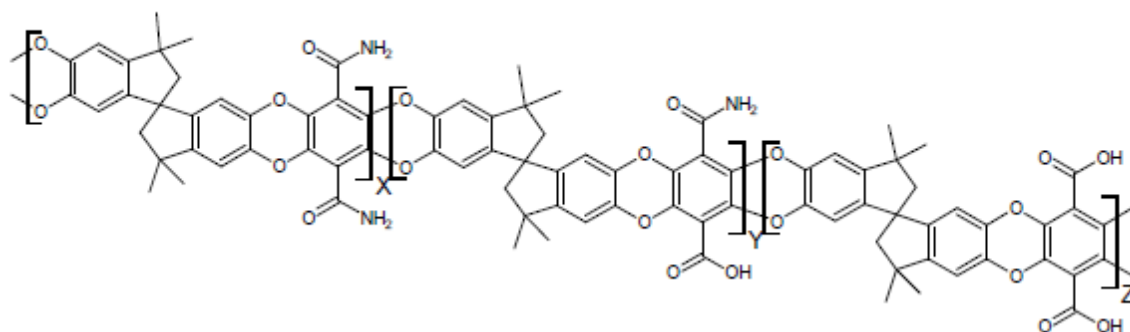


Figure 102: PIM-1 après hydrolyse

Une modification a été effectuée pendant 72h à 120°C. Le PIM modifié obtenu n'est plus soluble dans le chloroforme, dans l'acétone, dans le DMF et dans le DMAc et il est soluble dans le DMSO et la NMP. De plus, il est partiellement soluble dans le THF. Le spectre infrarouge est présenté Figure 103. On observe l'apparition de la bande d'absorption N-H à 3350 cm⁻¹ et celle à 1672 cm⁻¹ du C=O faisant référence à la fonction amide. La bande d'absorption de la fonction nitrile à 2240cm⁻¹ a disparu, ce qui laisse supposer qu'un taux de conversion de 100% a été atteint. Cependant, d'après la littérature¹⁵⁸, une bande d'absorption devrait être observée à 1720 cm⁻¹ pour l'acide carboxylique après 72h de réaction pour ce protocole de synthèse or nous n'observons aucun signal.

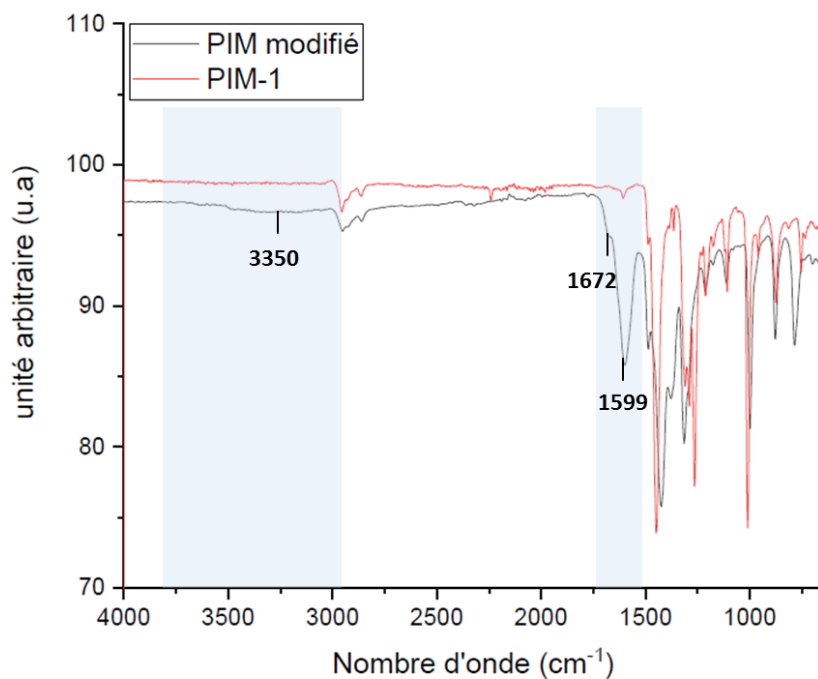


Figure 103: Spectre FTIR du PIM-1 modifié par hydrolyse basique

La RMN ^1H est présentée Figure 104. Nous constatons la présence des pics relatifs à la fonction amide à 8,05 ppm et à 7,67 ppm. Là aussi aucun pic relatif à l'acide carboxylique n'est présent autour de 14 ppm. Nous pouvons en conclure que la réaction n'a pas abouti à la formation de la fonction carboxylique.

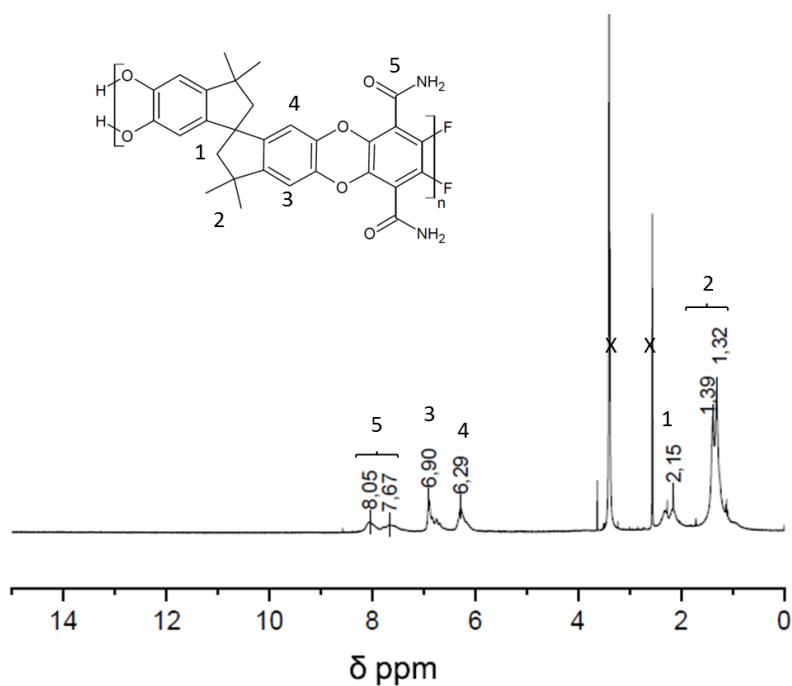


Figure 104: RMN ^1H du PIM-1 modifié par hydrolyse basique

3.3. Modification en deux étapes

Afin de convertir la fonction nitrile du PIM-1 en acide carboxylique nous avons suivi la stratégie proposée par l'équipe de J. Jin qui se déroule en deux étapes. Celle-ci consiste dans un premier temps à convertir la fonction nitrile du PIM-1 en amide par réaction avec du peroxyde d'hydrogène¹⁶²(PIM-CONH₂)(Figure 105). Le PIM-CONH₂ est converti en acide carboxylique (C-PIM) par réaction avec de l'acide nitrique¹⁶³ (Figure 108).

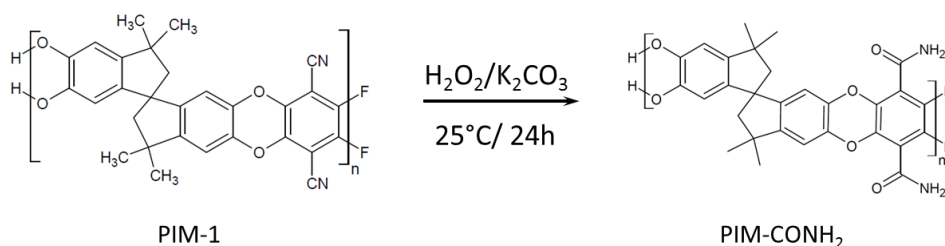


Figure 105: Principe de la modification du PIM-1 en PIM-CONH₂

Nous avons réalisé la première étape de cette modification et le polymère obtenu est soluble dans le DMSO et insoluble dans le CHCl₃ laissant supposer que le polymère a bien été modifié. Le produit a ensuite été analysé par FTIR (Figure 106) et par RMN du proton dans le DMSO-d₆ (Figure 107). On constate l'apparition de la bande d'absorption à 3319 cm⁻¹ et la vibration d'étirement C=O à 1674 cm⁻¹ illustrant la présence de la fonction amide. De plus, la bande d'absorption de la fonction nitrile disparaît complètement. La RMN du proton révèle l'apparition de protons appartenant à la fonction amide à 7,97 ppm et 9,58 ppm. Nous pouvons en conclure que cette technique de modification est intéressante car elle permet une conversion totale de la fonction nitrile du PIM-1.

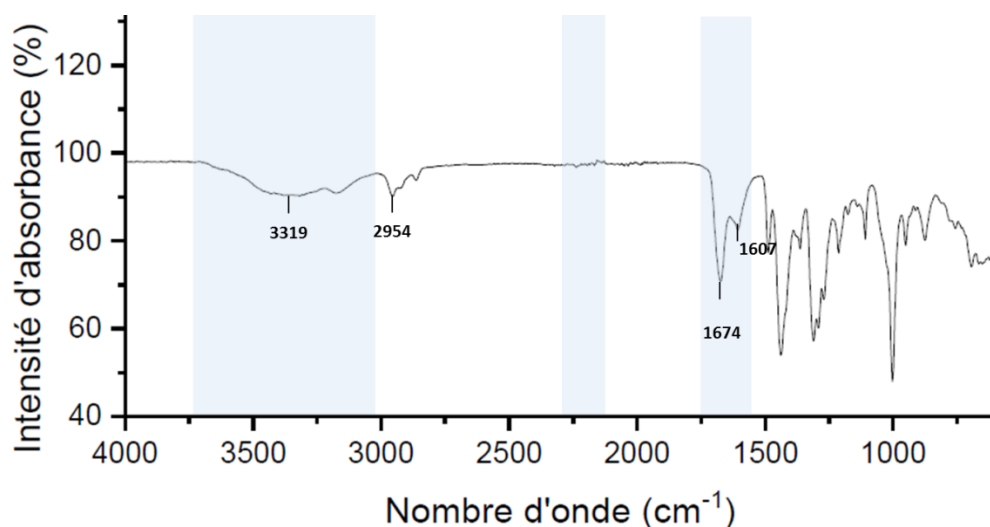


Figure 106: Spectre FTIR de la modification du PIM-1 en PIM-CONH₂

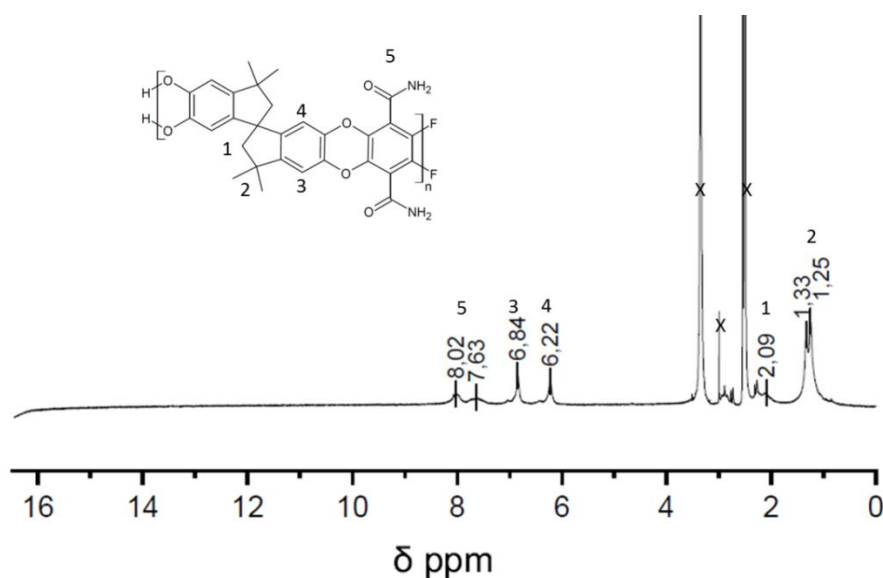


Figure 107: RMN ^1H modification PIM-1 en CONH_2

La deuxième étape de la modification a été réalisée en faisant réagir le PIM-CONH_2 avec de l'acide nitrique et de l'acétonitrile (Figure 108). Le polymère obtenu est de couleur marron. Il est insoluble dans l'acétone, partiellement soluble dans le CHCl_3 et soluble dans le DMSO. D'après la littérature, le C-PIM devrait être insoluble dans le chloroforme¹⁶³.

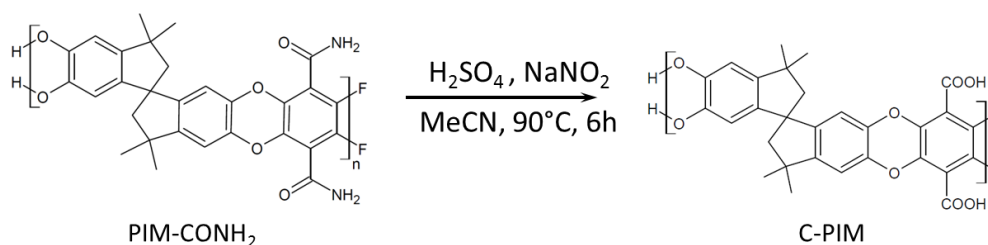


Figure 108: Seconde partie de la réaction: modification du PIM-CONH_2 en C-PIM

Sur le spectre infrarouge, présenté Figure 109, nous observons l'absence de la bande d'absorption de la fonction carboxylique autour de 1700 cm^{-1} ce qui indique que la modification n'a pas abouti. On observe toujours le pic relatif à l'amide est présent à 1679 cm^{-1} et un signal lié à la fonction nitrile à 2243 cm^{-1} est apparu. Dans la littérature, il a été montré par GPC que le C-PIM pouvait subir une dégradation après la réaction du PIM-CONH_2 avec l'acide nitreux entraînant une diminution du poids moléculaire au cours de la modification¹⁶³. Il est possible que notre polymère ait subi une dégradation similaire pendant la modification qui expliquerait l'apparition du pic de la fonction nitrile à 2243 cm^{-1} . Cette deuxième étape n'est donc pas concluante en l'état.

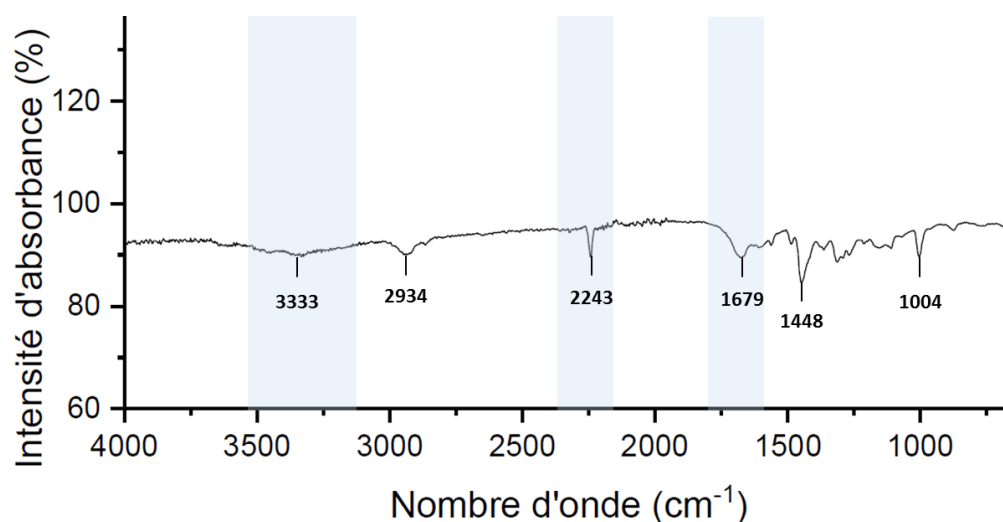


Figure 109: Spectre FTIR du PIM-CONH₂ modifié avec NaNO₂

3.4. Amidoxime

La fonction nitrile du PIM-1 peut également être convertie en groupement amidoxime ($(\text{NH}_2)\text{C}=\text{N}(\text{OH})$) par une réaction rapide avec de l'hydroxylamine¹⁶⁴. Le rendement de cette réaction a été évalué à 92%. Le produit obtenu se caractérise par l'apparition d'un pic NH₂ à 5,81 ppm et d'un pic OH à 9,44 ppm sur le spectre RMN ¹H et le spectre infrarouge révèle une bande située entre 3482 et 3340 cm⁻¹ qui fait référence à la vibration d'élongation antisymétrique et symétrique du groupement NH₂. De plus, le spectre infrarouge montre la présence de la vibration d'élongation du groupement –OH à 3175 cm⁻¹ et les bandes situées à 1656 cm⁻¹ et 914 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations d'élongation du nitrile et du N–O du groupement oxime respectivement. Le taux de conversion calculé est de 55%.

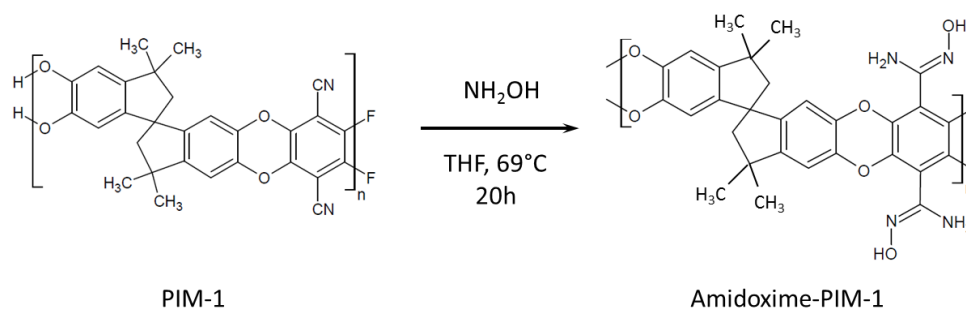


Figure 110: Principe de modification PIM-1 en PIM-amidoxime

Le protocole initial de cette étude a été reproduit dans nos laboratoires sans pouvoir obtenir les mêmes résultats. Après modification, la poudre obtenue est de couleur jaune contrairement à celle obtenue dans la littérature qui est blanche. La solubilité du PIM-1 modifié (Amidoxime-1) est testée dans plusieurs solvants organiques. Ce dernier est soluble dans le DMSO, le DMAc, le DMF et le NMP

et est insoluble dans le CHCl_3 et le THF. Le spectre obtenu par FTIR est présenté Figure 111. On observe les pics relatifs à la modification de la fonction nitrile par l'hydroxylamine, néanmoins, la présence la bande d'élongation de la fonction nitrile à 2239 cm^{-1} atteste que la réaction n'est pas totale.

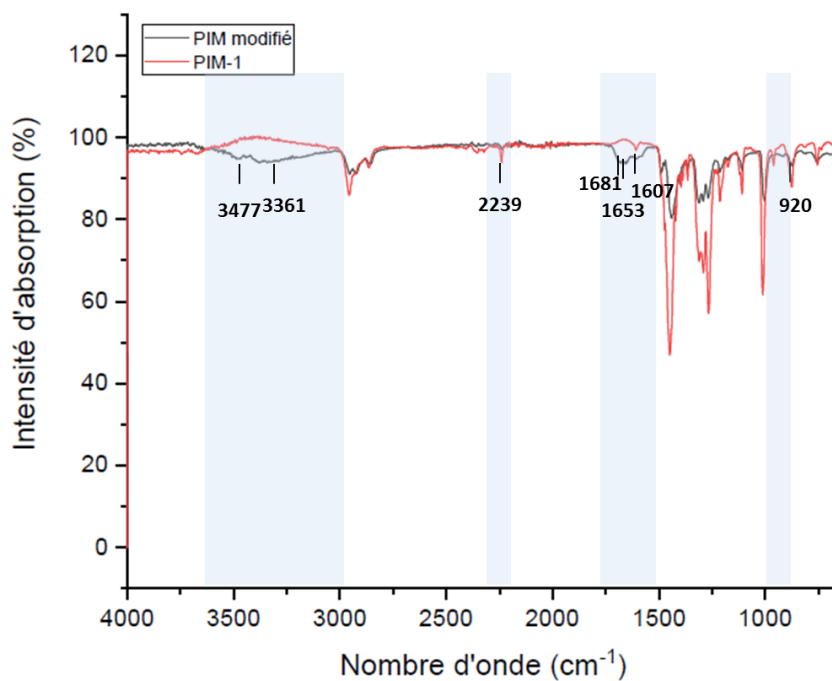


Figure 111: Spectre FTIR de la modification amidoxime-1

Cette modification a été reproduite de nouveau à partir du lot P6 en augmentant de 40mL à 60mL la quantité de THF (amidoxime-2) et la solution finale est précipitée dans l'éthanol. Le spectre révèle une bande située entre 3477 et 3361 cm^{-1} qui fait référence à la vibration d'élongation antisymétrique et symétrique du groupement NH_2 . De plus, le spectre infrarouge montre la présence de la vibration d'élongation du groupement OH à 3172 cm^{-1} et les bandes situées à 1653 cm^{-1} et 920 cm^{-1} sont attribuées à l'élongation du nitrile et du N-O du groupement oxime respectivement. Le polymère est soluble dans le NMP, partiellement soluble dans le CHCl_3 , le DMF et le DMSO et enfin insoluble dans le THF. Le taux de conversion est de 17% et est inférieur à la modification amidoxime-1 (55%). Le rendement est évalué à 92%.

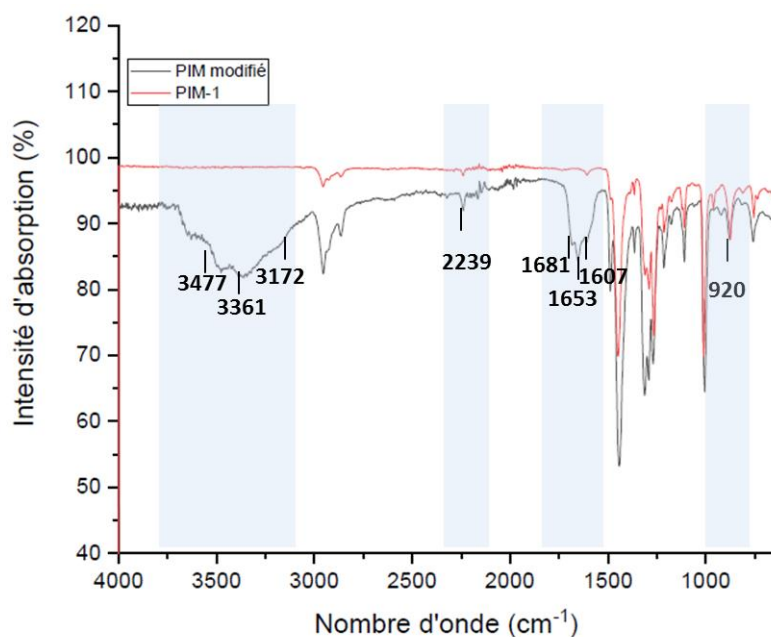


Figure 112: Spectre FTIR de la modification amidoxime-2

Dans une nouvelle tentative, la quantité de NH_2OH a été augmentée de 0,22 mol à 0,44 mol (amidoxime-3) et la modification a été effectuée à partir du lot P7. Le spectre FTIR est présenté Figure 113. La réaction n'est pas totale car la bande d'absorption de l'élongation de la fonction nitrile à 2239 cm^{-1} est observée.

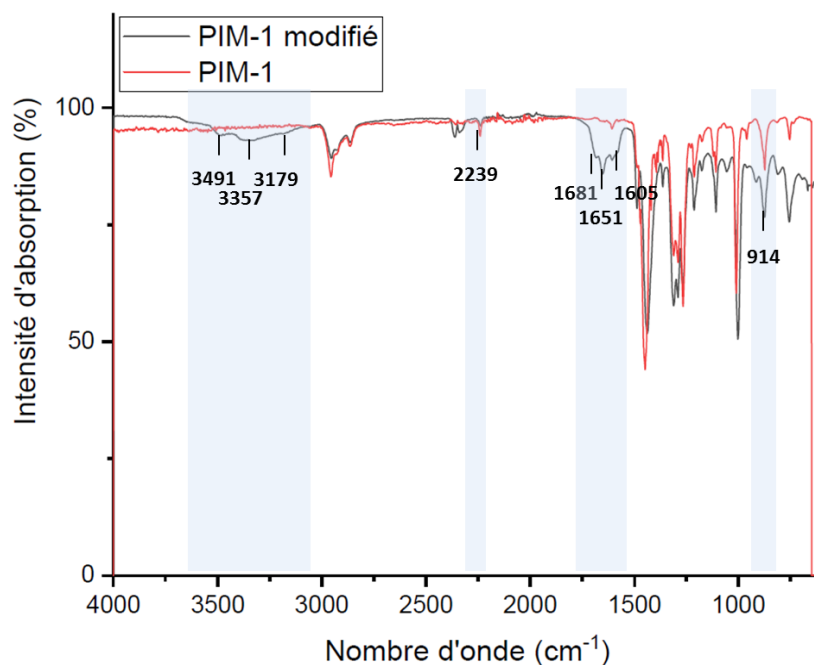


Figure 113: Spectre FTIR de la modification amidoxime 3

Le spectre FTIR révèle une bande située entre 3491 et 3357 cm^{-1} qui fait référence à la vibration d'élongation antisymétrique et symétrique du groupement NH_2 . De plus, le spectre infrarouge montre la présence de la vibration d'élongation du groupement OH à 3179 cm^{-1} et les bandes situées à 1651 cm^{-1} et 914 cm^{-1} sont attribuées à l'élongation du nitrile et du N-O du groupement oxime respectivement. Le taux de conversion calculé à partir du spectre infrarouge est de 14%. Le produit obtenu est de couleur jaune aussi et rendement de la modification est de 91%.

3.5. Modification par l'éthanolamine

Le PIM-1 a également été modifié avec de l'éthanolamine par le groupe de P.Budd⁹⁷. La fonction nitrile est susceptible d'être convertie en plusieurs produits contenant des fonctions amines, des alcools ou des amides (Figure 114). La structure n°4 est celle de l'hydroxyalkylaminoalkylamide⁹⁷.

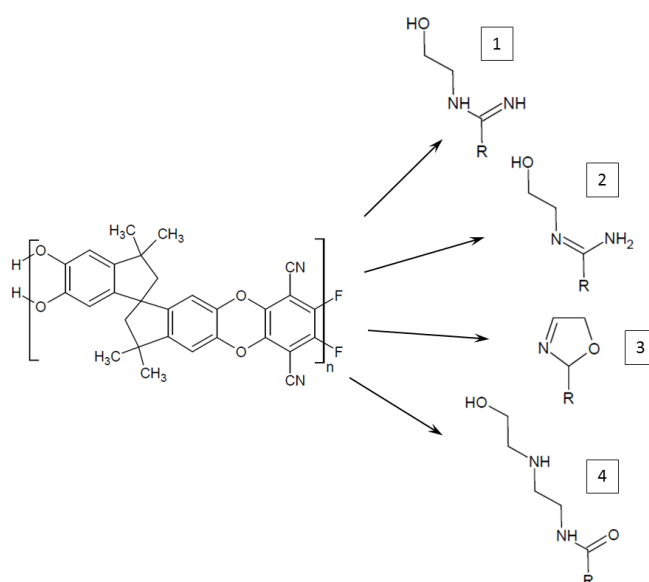


Figure 114: Structure chimique des différents produits possibles après réaction du PIM-1 avec de l'éthanolamine (EA)

Notre équipe a testé cette modification à 120°C . Le PIM-1 modifié obtenu est toujours de couleur jaune mais sa solubilité a changé. Il est devenu insoluble dans le chloroforme et est toujours insoluble le NMP et le DMSO ce qui rend compliqué son analyse par RMN. Le spectre FTIR est présenté Figure 115. L'analyse révèle une diminution de la proportion de fonctions nitrile avec un taux de conversion de 78%. Néanmoins, il est difficile de distinguer les produits de réaction contenant du carbonyle (C=O) ou de l'imine (C=N). Par exemple, la bande d'absorption visible entre 1700 et 1600 cm^{-1} pourrait être attribué aussi bien au C=O qu'au C=N .

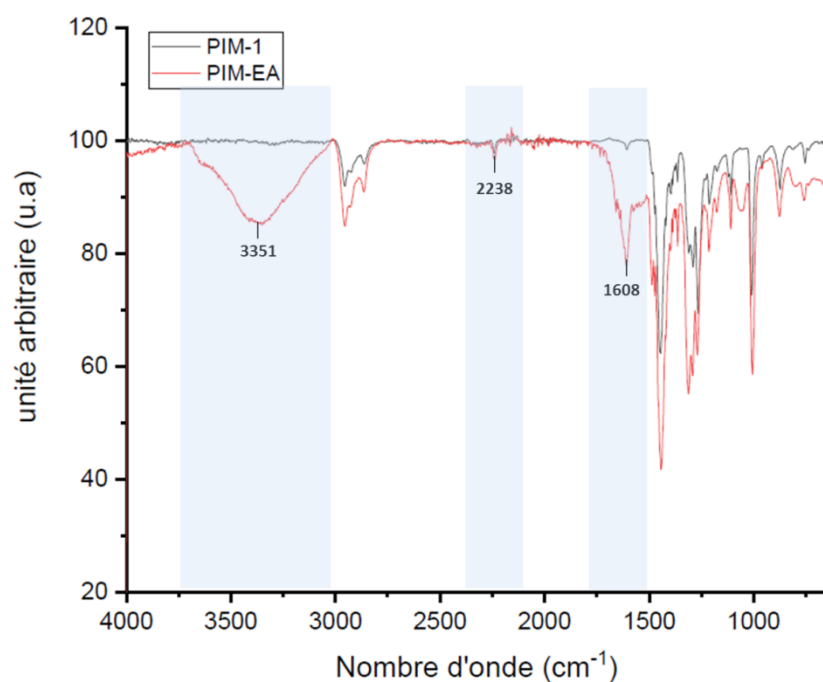


Figure 115: Spectre FTIR avant et après modification avec de l'éthanolamine

Pour conclure, la modification de la fonction nitrile du PIM-1 par l'éthanolamine ne permet pas d'identifier le produit de la réaction. Néanmoins, la fonction nitrile a été modifiée avec un taux de conversion de 78%.

4. Elaboration de membrane de PIM-1

Des tests en ultrafiltration ont été effectués sur des membranes de PIM-1. Ces membranes ont été élaborées par séparation de phase induite par l'intrusion de non-solvant (NIPS) et plusieurs paramètres peuvent influencer les caractéristiques finales de la membrane (épaisseur de la couche dense, taille des pores, perméabilité) au cours de ce procédé. Par exemple la concentration de la solution polymère, le choix du solvant, ou encore la température sont des facteurs déterminants car ils vont influencer la thermodynamique et la cinétique du processus d'inversion de phase. Les membranes qui ont été obtenues par NIPS sont généralement asymétriques. Elles se composent d'une couche plus dense sur la partie supérieure de la membrane et d'une couche moins dense sur la partie inférieure ce qui permet d'améliorer la perméabilité membranaire.

4.1. Choix du solvant et du non-solvant

La solubilité du PIM-1 a été testée dans plusieurs solvants organiques et le polymère est soluble dans le THF, le chloroforme et le dichlorométhane. De plus, il est insoluble dans l'eau et dans l'acétone. Plusieurs tests préliminaires ont été effectués afin d'évaluer quels solvants et quels non-solvants sont les plus adaptés à l'élaboration de membranes. Dans un premier temps, les membranes ont été préparées en utilisant le couple solvant/non-solvant chloroforme et eau. Le PIM-1 du lot P3 (10% wt%) est entièrement dissous dans du chloroforme et la solution de polymère est ensuite filtrée pour enlever toutes impuretés. La solution est coulée sur une plaque de verre et, à l'aide d'un couteau de 250 μm , est étalée sur la plaque pour former un film de la solution de polymère transparent. La plaque de verre est ensuite déposée dans un bain de coagulation rempli d'eau déminéralisée. Après quelques secondes, le film polymère se retrouve appauvri en solvant et devient plus opaque. Il finit par se détacher de la plaque de verre. La membrane a un aspect homogène et est analysée par MEB (Figure 116). La membrane (M1) a une épaisseur d'environ 50,3 μm et semble être composée de trois couches : une partie très dense d'épaisseur 0,893 μm sur la partie supérieure, d'une couche légèrement moins dense en dessous d'une épaisseur de 14 μm , et d'une couche assez poreuse de 36,8 μm .

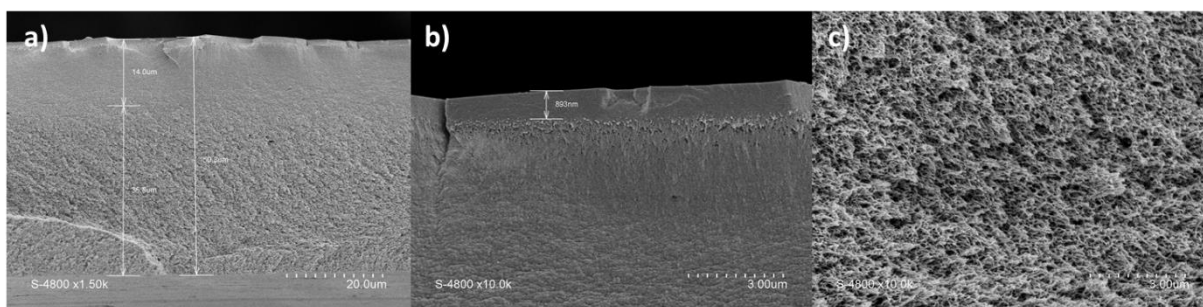


Figure 116: Images MEB d'une membrane de PIM-1 : a) section b) Agrandissement de la partie supérieure c) Agrandissement de la partie inférieure (lot 3, membrane M1)

Sur la couche supérieure de la membrane, on n'observe pas de porosité macroscopique contrairement à la face inférieure (Figure 117). La solubilité du chloroforme dans l'eau est assez faible ($3,81 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ à 25°C), ce qui entraîne une diffusion lente et limitée du non-solvant dans la solution de polymère- CHCl_3 . Les échanges solvant-non-solvant sont fortement ralentis et une structure plus dense peut être observée avec des pores de faible taille. Par ailleurs, CHCl_3 est très volatil et peut conduire à la formation d'une couche dense par simple évaporation pendant l'étape d'étalement et avant l'immersion dans le bain de coagulation. Un système de filtration composé d'une cellule de filtration de 10mL, d'un réservoir d'alimentation rempli d'eau déminéralisée et d'une balance est mis en place. La cellule de filtration est alimentée en appliquant une pression entre 0 et 4 bars. Une tentative de filtration d'eau a été effectuée en appliquant une pression de 4 bars mais la membrane est trop dense pour laisser passer l'eau. Néanmoins, ses propriétés mécaniques sont suffisantes pour résister à cette pression.

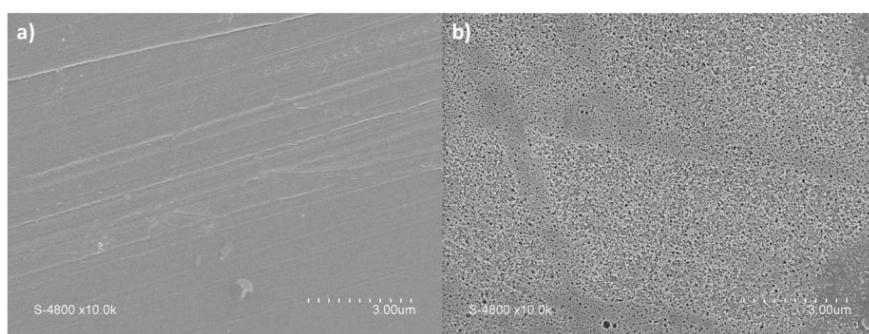


Figure 117: Images MEB de la membrane M1 de PIM-1 (CHCl_3 /eau): a) face supérieure b) phase inférieure

Une seconde membrane (M2) a été réalisée à partir du lot P5 en changeant le couple solvant/non solvant. Le THF étant moins volatil que le chloroforme, on émet l'hypothèse que ce solvant permettrait de limiter l'épaisseur de la couche la plus dense. De plus, le THF étant miscible à l'eau, cela permet des échanges solvant-non-solvant rapides devant permettre la formation d'une structure poreuse asymétrique. La membrane a été placée dans une cellule de filtration pour tester sa perméabilité à l'eau déminéralisée. Contrairement à la membrane préparée dans le chloroforme, une percolation de l'eau est observée. On effectue une montée progressive en pression de 0,5 en 0,5 bar afin de tester la résistance de la membrane (Figure 118). Nous observons que la membrane résiste également jusqu'à 4 bars confirmant le fait que ce polymère possède des propriétés mécaniques suffisantes pour une application en ultrafiltration. Nous pouvons constater que la montée en pression n'est pas linéaire ce qui signifie que la structure membranaire n'est pas stable et qu'elle nécessite un conditionnement au préalable avant utilisation.

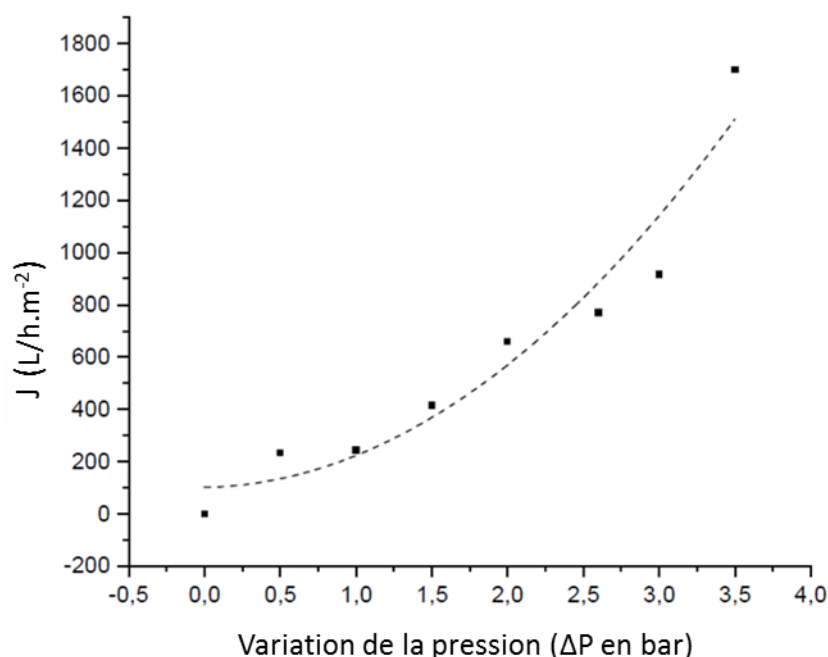


Figure 118: Mesure du Flux à différentes pressions d'une membrane PIM-1 non stabilisée (M2)

La membrane est alors conditionnée à 4 bars pendant 30 min et de nouvelles mesures de flux sont réalisées lors d'une montée en pression par intervalle de 0,5 bar. Le conditionnement permet une bonne stabilisation de la membrane car le flux varie linéairement avec la pression Figure 119 même si celui-ci est fortement réduit.

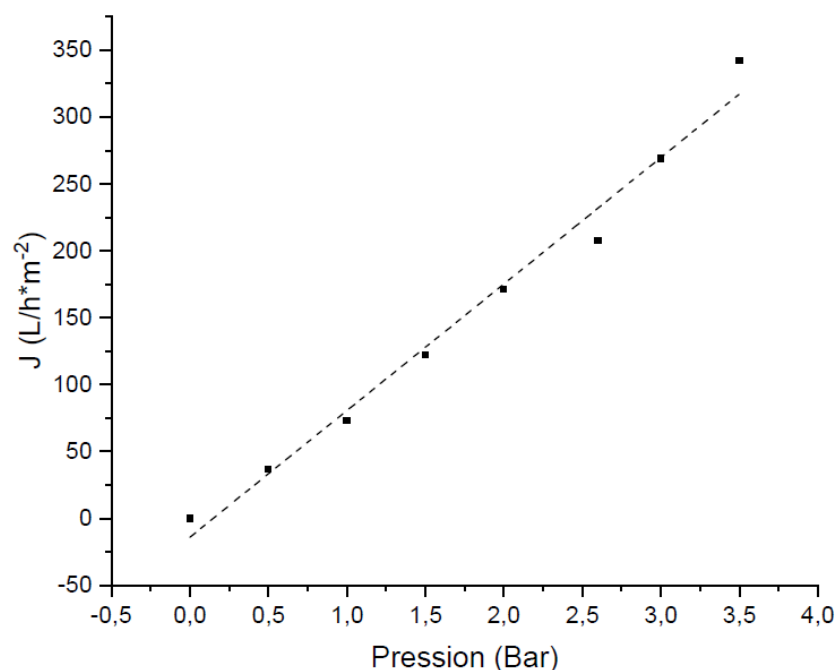


Figure 119: Mesure du flux à différentes pressions d'une membrane PIM-1 stabilisée à 4 bars pendant 30min (M2)

Des clichés MEB de cette membrane ont été pris après la filtration et sont présentés Figure 120. Les images a) et b) sont celles de la section de la membrane. On constate de nouveau une triple couche avec une partie plutôt dense de 5,84 μm d'épaisseur composée d'un léger film plus dense à la surface et d'une couche inférieure plus poreuse de 34,1 μm Figure 120a) et d). La partie inférieure de la membrane semble plus poreuse que celle de la membrane préparée avec le chloroforme. De plus la couche « dense » est environ cinq fois moins épaisse.

Néanmoins, nous ne pouvons pas réellement comparer ces deux membranes à partir d'images MEB car elles n'ont pas été utilisées en filtration selon le même protocole.

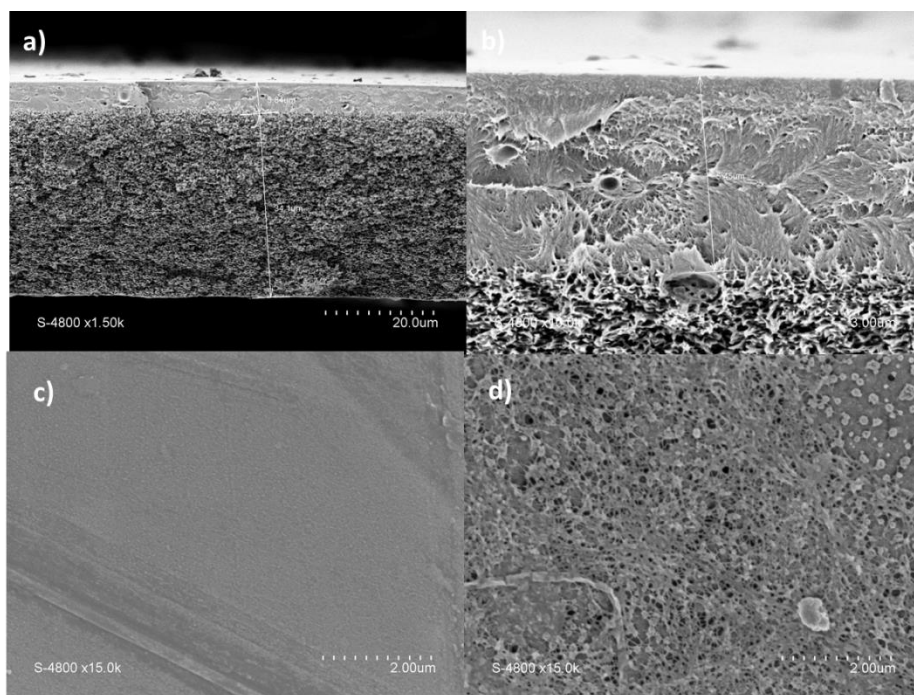


Figure 120: Images MEB de la membrane M2 (THF/eau) de PIM-1 (lot n°5) : a) et b) section, c) Face supérieure, d) Face inférieure

En conclusion, le THF semble être un meilleur choix de solvant que le chloroforme pour la réalisation de membranes poreuses de PIM-1. Les tests préliminaires nous ont permis de constater également que les membranes doivent être stabilisées avant utilisation car elles ne sont pas stables sans conditionnement. Une attention particulière doit être portée au rôle et à l'évolution des différentes couches composant la membrane.

4.2. Stabilisation des membranes

Une membrane de PIM-1 (M3) lot P7 est réalisée avec une concentration en polymère de 10% wt en utilisant toujours le THF comme solvant et l'eau comme non solvant. La membrane est conditionnée à 4 bars pendant 30 min. Nous effectuons deux montées en pression et une descente avec un pas de 0,5 bar entre 0 et 4 bars (Figure 121). Si l'on compare la première montée en pression et la deuxième, on observe que le flux diminue considérablement. Il est probable que ce phénomène soit dû au fait que le temps de conditionnement ne soit pas suffisamment long.

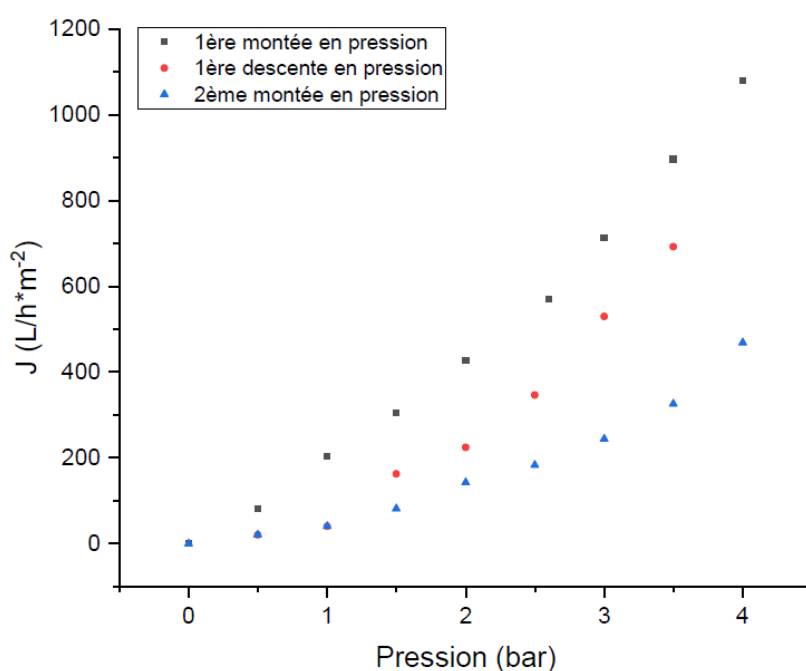


Figure 121: Cycle de montées et descente en pression appliqué sur une membrane PIM-1 (M3)

La membrane est analysée avec un MEB avant et après filtration. Avant la filtration, l'épaisseur totale de la membrane est de 42,4 μm , l'épaisseur de la couche « dense » est de 7,15 μm et celle de la couche inférieure est de 34 μm (Figure 122).

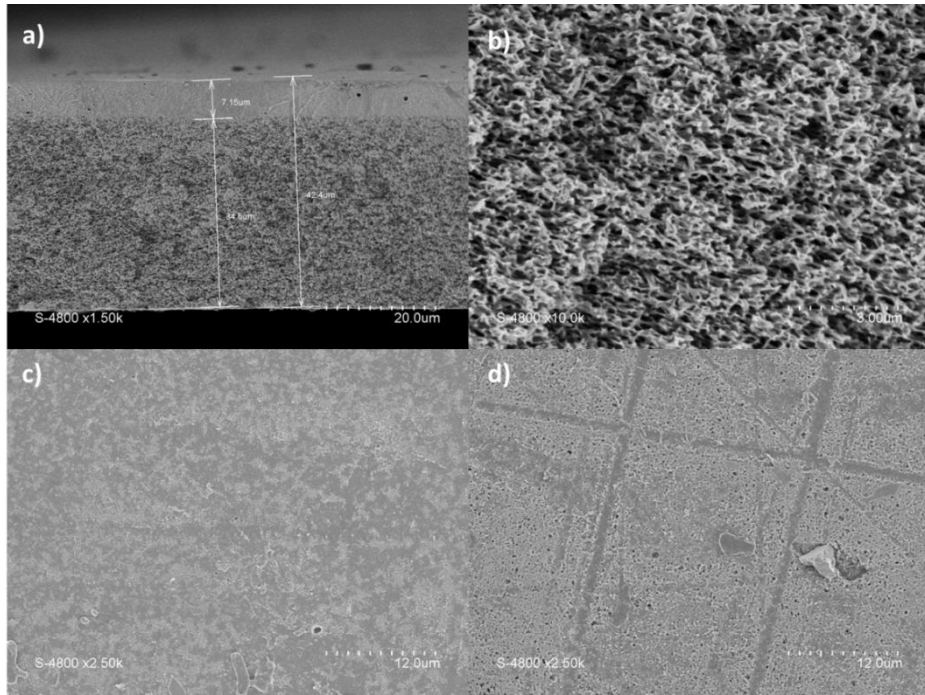


Figure 122: Images MEB de la membrane de PIM-1 M3 avant conditionnement: a) section b) agrandissement de la partie inférieure c) Face supérieure d) Face inférieure

Après avoir effectué le cycle de filtration (Figure 123), l'épaisseur de la membrane a diminué à 29,1 μm , la couche supérieure n'est plus que de 1,67 μm et celle de la couche inférieure est de 26,7 μm . On constate donc une compression assez importante de la membrane. La couche « dense » est celle qui a été le plus impactée avec une compression d'environ 1/7^{ème} de l'épaisseur initiale.

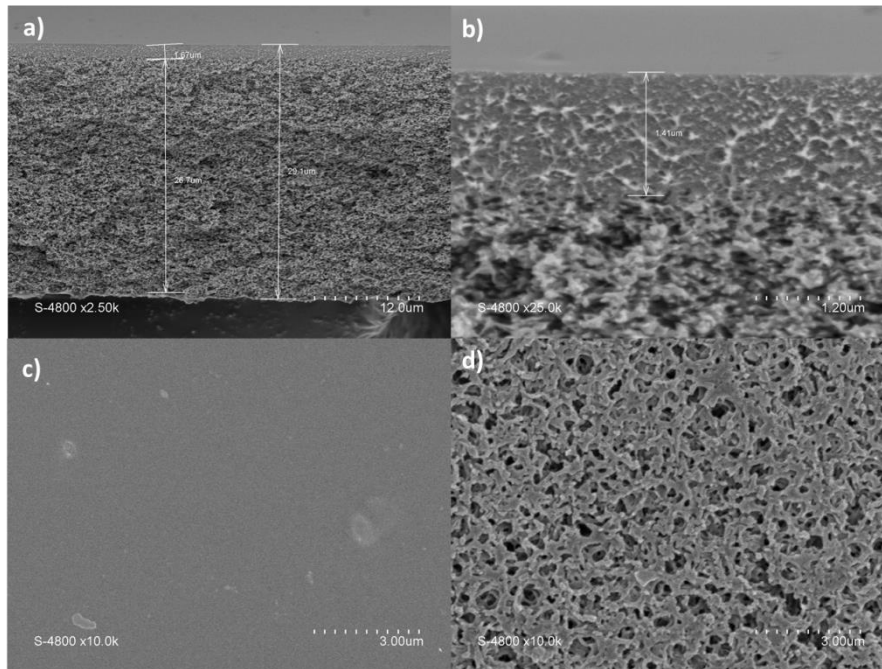


Figure 123: Images MEB membrane PIM-1 M3 après filtration: a) Section b) Agrandissement de la section sur la partie supérieure c) Face supérieure d) Face inférieure

Une nouvelle membrane (M4) a été préparée à 10% wt à partir du lot P15. Le temps de conditionnement à 4 bars a été allongé à 2H. Des cycles de montées et descentes en pression ont été effectués (Figure 124). On constate qu'après la première montée, le flux reste relativement stable sur le domaine de pressions explorées. L'hystérèse étant faible, nous pouvons considérer que le conditionnement est suffisant.

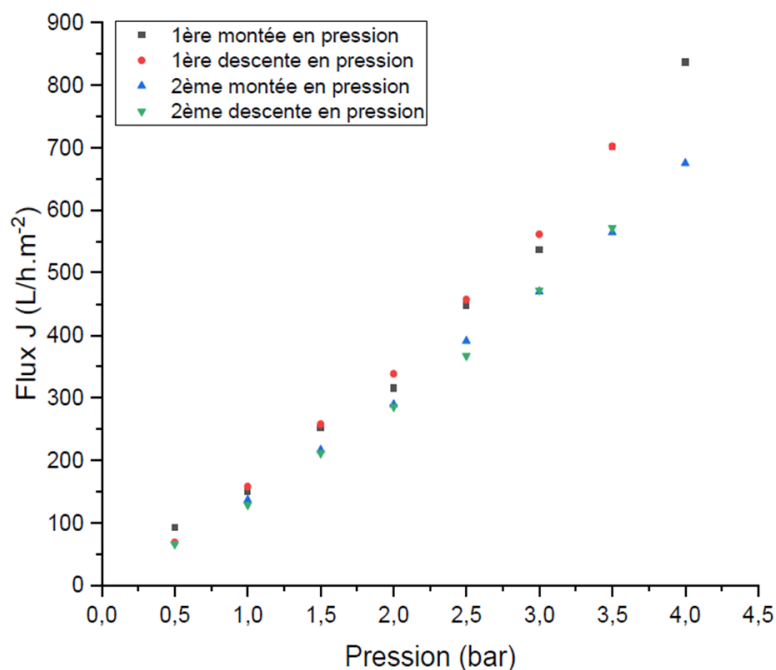


Figure 124: Cycles de montées et descentes en pression appliqués sur la membrane PIM-1 M4

La membrane M4 utilisée pour la filtration a été analysée par imagerie MEB (Figure 125). Si l'on compare l'épaisseur de la membrane avant conditionnement et après filtration, on constate une baisse d'épaisseur d'environ 10% ce qui semble plus acceptable que précédemment. L'épaisseur de la couche sélective diminue de 11,7 μm à 10,7 μm et celle de la couche moins dense de 39,8 μm à 35,9 μm . La membrane ne s'est pas compactée comme nous avons pu l'observer avec la membrane M3.

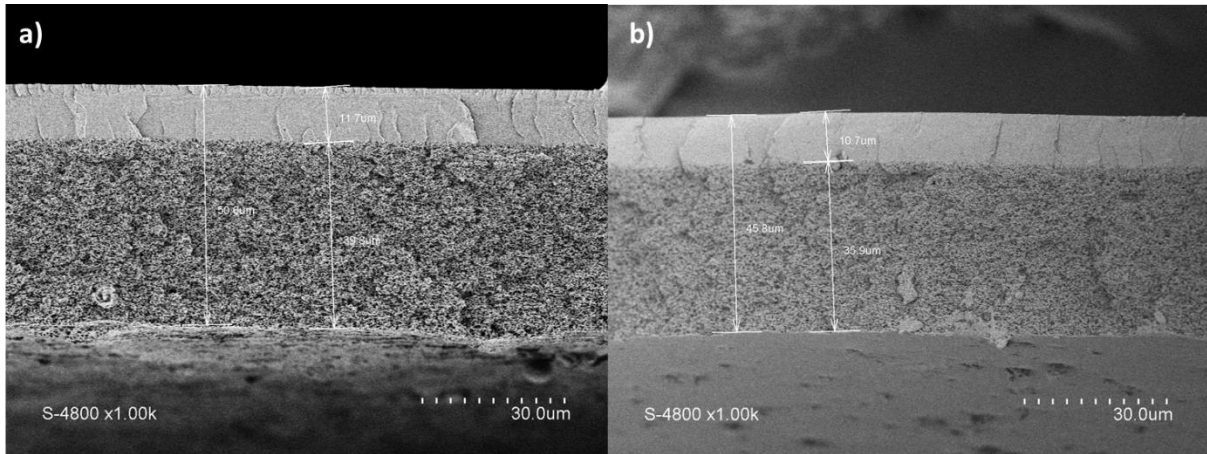


Figure 125: Images MEB de la membrane PIM-1 M4 a) Avant stabilisation b) Après stabilisation

La membrane M4 a également été utilisée pour effectuer des filtrations à température ambiante et à chaud (60 °C). Elle a été stabilisée suivant le même protocole, 2H à 4 bars, et le flux a été calculé en prenant en compte la viscosité de l'eau à la température imposée (Tableau 14).

Température (°C)	Viscosité eau ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
20	$1,002 \times 10^{-3}$
60	$4,666 \times 10^{-4}$

Tableau 14: Rappel de la valeur de la viscosité en fonction de la température¹⁶⁵

La Figure 126 montre la variation du flux normalisé par la viscosité en fonction du gradient de pression pour les deux températures. On constate que le flux augmente fortement à 60°C mais l'évolution à chaud reste linéaire ce qui suppose une relative stabilité de la structure membranaire.

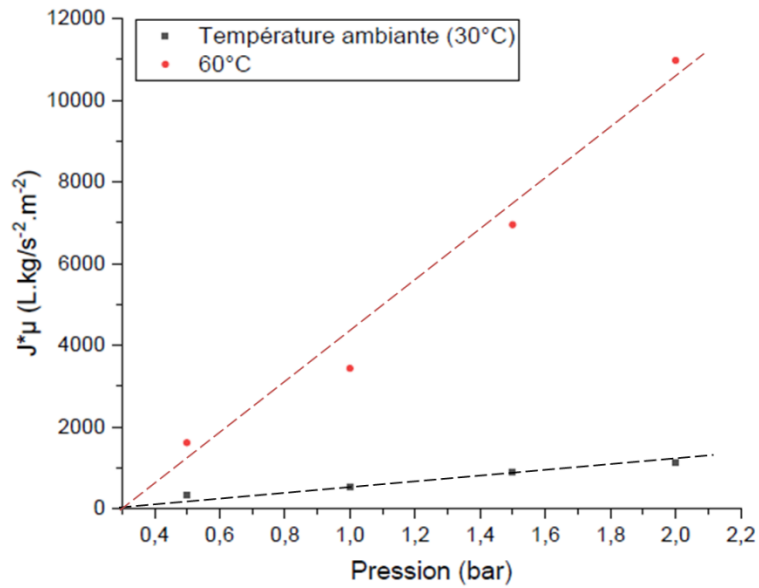


Figure 126: Mesure du flux*μ de la membrane PIM-1 M4

La membrane a été observée au MEB après filtration à chaud. La section se compose d'une partie « dense » de 9,5 μm d'épaisseur et d'une partie moins dense de 29 μm d'épaisseur (Figure 127b). Si l'on compare cette valeur à la membrane après filtration à température ambiante, on constate qu'il n'y a pas de différence notable. La membrane de PIM-1 semble résister à 60°C sans altérer de façon significative la structure du matériau.

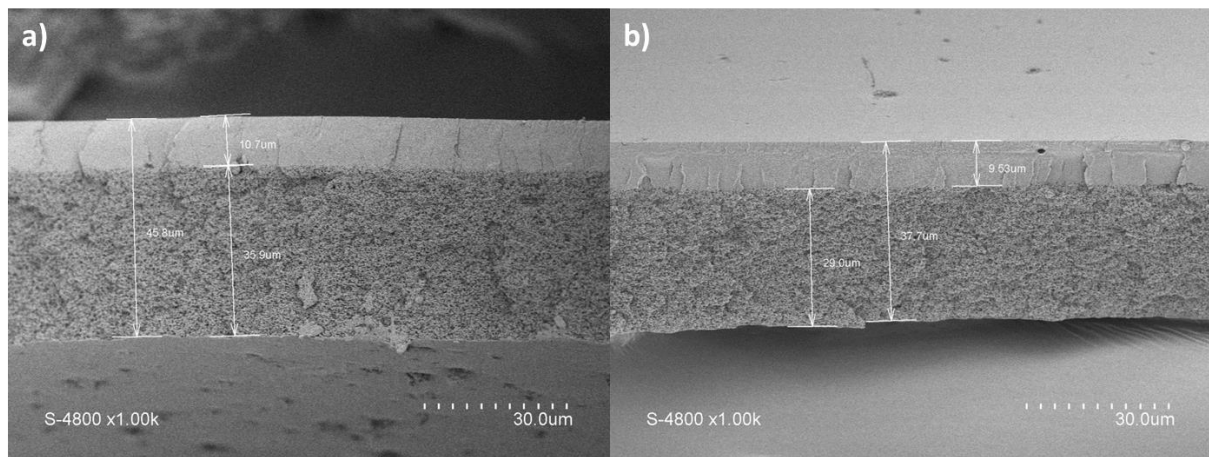


Figure 127: Images MEB de la section de la membrane PIM-1 M4 a) Après filtration à température ambiante b) Après filtration à 60°C

Une dernière membrane M5 est réalisée à partir du même lot avec une concentration en polymère de 10 %wt. Après conditionnement, la membrane est stable et le flux est du même ordre de grandeur que la membrane M4, ce qui démontre une certaine reproductibilité des résultats.

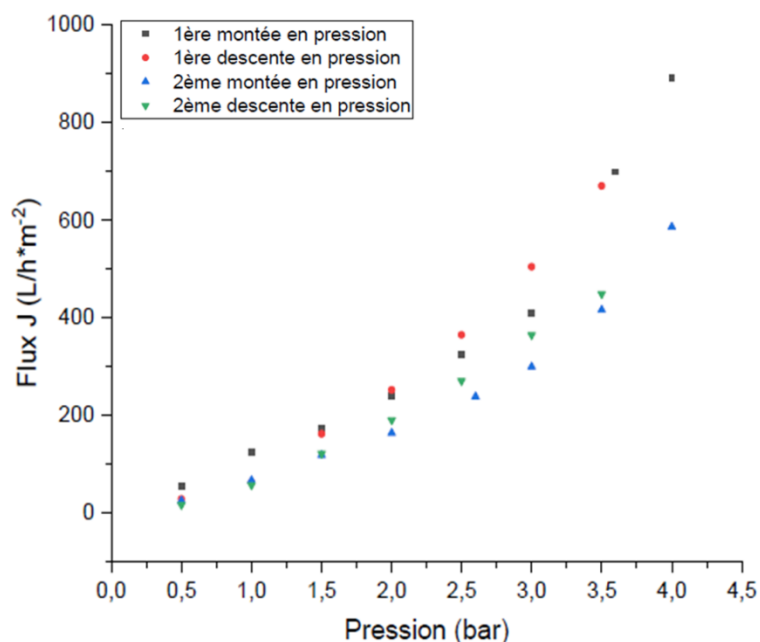


Figure 128: Cycles de montées et descentes en pression de la membrane M5

5. Membrane modifiées

Une membrane de PIM-1 préparée par séparation de phase a été modifiée avec de l'éthanolamine. Les images MEB avant la modification sont présentées Figure 129. La membrane est asymétrique et se compose d'une couche plus dense de 14 μm d'épaisseur et d'une couche moins dense de 35,8 μm .

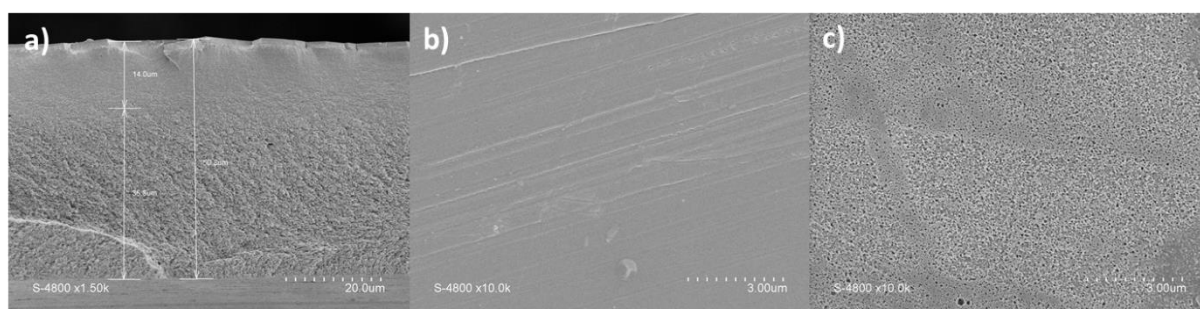


Figure 129: Membrane PIM-1 poreuse préparée à partir du lot 3: a) section b) Face supérieure c) Face inférieure

La membrane est mise à reflux à 110°C dans une solution d'éthanolamine dans l'éthanol ($C = 1,71$ mol/L) pendant 20h. Après la réaction, la membrane est rincée à l'eau distillée et stockée dans l'eau. Nous constatons que la membrane a changé de couleur et est devenue verte (Figure 130).

Malheureusement, la membrane est devenue fragile et impossible à découper pour faire des tests de filtration.

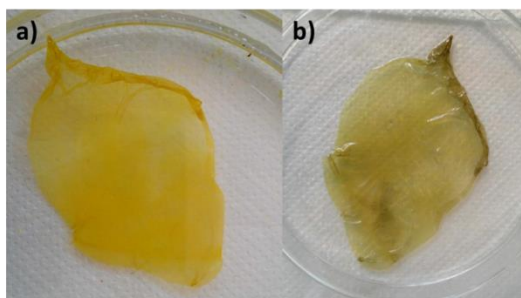


Figure 130: Membrane PIM-1 poreuse a) Avant modification b) Après modification à l'éthanolamine

La membrane modifiée a été analysée par MEB. Elle fait environ $48,7\ \mu\text{m}$ d'épaisseur et se compose d'une couche plus dense sur la partie supérieure de $15,15\ \mu\text{m}$ et d'une couche inférieure moins dense de $33\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. La membrane semble être stable avant et après modification mais ses propriétés mécaniques sont trop fragiles pour qu'elle soit utilisable.

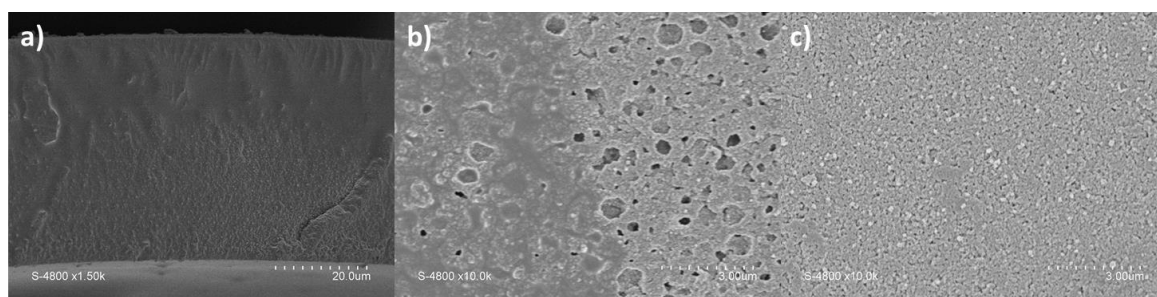


Figure 131: Images MEB après modification avec de l'éthanolamine: a) Section b) Face inférieure c) Face supérieure

6. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons tenté différentes approches pour développer une matrice stable à partir du PIM-1 afin de remplacer les membranes d'alumine utilisées dans le chapitre 2. Ces membranes doivent être résistantes aux produits chimiques pour être utilisables avec les différents réactifs de la réaction oscillante mais elles doivent également posséder de bonnes propriétés mécaniques et thermiques. Nous n'avons malheureusement pas pu mener ce travail jusqu'à son terme. En effet les modifications du PIM-1 n'ont pas été concluantes et les membranes réalisées étaient trop fragiles pour être utilisées. En perspective de cette partie, il serait souhaitable d'intégrer le bloc du polymère sensible directement dans la structure de la membrane. Pour cela, nous envisageons de synthétiser un copolymère tribloc de type ABA PMAA-b-PIM-1-b-PMAA et de réaliser des membranes à partir de ce copolymère. Malgré l'impossibilité d'utiliser le PIM-1 pour des membranes auto-oscillantes, nous avons mené plusieurs études prospectives afin de valoriser la synthèse du PIM-1. Ces différents projets font l'objet du chapitre 4.

CHAPITRE 4 :
Valorisation du PIM-1 en
tant que membrane

1. Utilisation du PIM-1 pour la filtration d'émulsion

Il ne nous a malheureusement pas été possible d'utiliser les membranes de PIM pour des oscillations de pH principalement en raison du manque de temps. Toutefois, nous avons pu entreprendre en parallèle plusieurs voies de valorisation du PIM-1, notamment au travers de différentes collaborations. Ce chapitre décrit ainsi brièvement le travail réalisé et les perspectives associées.

1.1. Introduction

Le traitement de l'eau est un secteur dont les enjeux sont capitaux pour les années à venir. De nombreux défis sont encore à relever pour permettre un accès durable à l'eau potable aux populations et aux entreprises dans le monde entier et ce malgré la croissance démographique. Parmi ces défis, le traitement des eaux huileuses suscite un grand intérêt. Elles représentent une grande quantité de déchets industriels et cela dans de nombreux secteurs d'activités tels que la pétrochimie ou l'industrie alimentaire et pharmaceutique. De plus, elles sont l'objet de déversements d'hydrocarbures accidentels en mer et de fuites de produits chimiques¹⁶⁶. Par exemple, la célèbre marée noire du golfe du Mexique qui s'est produite en 2010 a rejeté environ 760 millions de litres de pétrole brut dans la mer¹⁶⁷. Une des techniques pour éliminer les hydrocarbures dispersés en mer est la combustion. Elle est à l'origine de la formation de fumées toxiques et est impossible lorsque la couche huileuse devient trop mince. Le rejet direct des eaux usées huileuses dans l'environnement et sans traitements adéquats peut avoir de graves conséquences. Ces rejets incontrôlés sont responsables de la perturbation des écosystèmes aqueux, de la pollution des eaux souterraines ainsi que de la pollution des ressources en eau potable et mettent en danger la santé humaine¹⁶⁸. La convention pour la protection du milieu marin de l'atlantique du Nord-Est (OSPAR) régit la teneur en huile pour le rejet des eaux usées dans les milieux marins et aquatiques et celle-ci doit être inférieure à 30 mg/L¹⁶⁹. Les eaux usées huileuses, en plus de nuire à l'environnement, peuvent représenter également une perte économique substantielle (récupération du pétrole).

Les eaux usées huileuses sont de diverses natures (silicones, cires, acides gras par exemple), et peuvent subsister sous différentes formes. Elles sont généralement classées en fonction de la taille des gouttelettes d'huile. Par exemple, il existe l'huile libre ($>150\ \mu\text{m}$), les dispersions d'huile (entre 20 et 150 μm) et les émulsions d'huile ($< 20\ \mu\text{m}$). D'autres paramètres influencent significativement le choix de la technique séparative des eaux huileuses ainsi que leur performance, tels que la concentration en huile ou encore la composition chimique. Il existe actuellement plusieurs procédés qui permettent de récupérer ou d'éliminer la phase huileuse tels que l'utilisation d'écumeur ou

encore l'absorption¹. Les matériaux polymères y jouent un rôle fondamental. Ils existent sous forme d'éponges, de mousses ou encore de membranes. Ces dernières doivent disposer à la fois d'une excellente sélectivité et de la plus grande perméabilité possible, l'une se faisant en général au détriment de l'autre.

Les membranes doivent également présenter une bonne résistance aux produits chimiques car ces derniers sont nécessaires à leur entretien (prolifération de micro-organismes et colmatage).

Dans le cas spécifique de la séparation huile-eau, des matériaux polymères à la fois superhydrophobes et superoléophiles ont été développés afin d'obtenir une efficacité élevée. Des travaux de recherches ont récemment été réalisés en utilisant les propriétés du PIM-1 pour optimiser la séparation d'eaux huileuses en utilisant des membranes planes sur un dispositif assimilable à un écumeur d'huile¹⁷⁰. Des fibres de tissu ont été recouvertes par un film composé de PIM-1 et d'un alkylsilane fluoré nommé perfluorooctyltriethoxysilane (90:10% en masse). L'étude de propriétés de surface des fibres a mis en évidence leur caractère superhydrophobe et superoléophile avec un angle de contact à l'eau de 158° et un angle de contact à l'huile de 0°. Le dispositif de séparation a permis la rétention d'huile à hauteur de 99,96% après 30 cycles pour séparer un mélange eau-huile. Dans cette partie, nous étudierons dans un premier temps les propriétés de surface du PIM-1 en terme hydrophobicité. Nous introduirons par la suite les premiers résultats en séparation des eaux huileuses sur des membranes planes de PIM-1. Et pour finir, nous présenterons les résultats liés à l'élaboration de billes PIM-1 pour de la séparation d'émulsion sur lit fluidisé.

1.2. Mouillabilité des membranes préparées par procédé NIPS

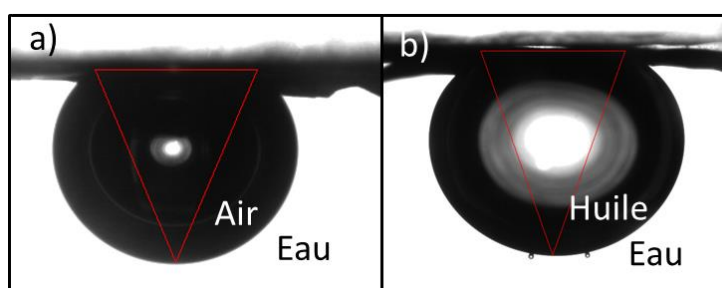


Figure 132: Mesure de l'angle de contact d'une membrane PIM-1 aux interfaces a) Air/Eau et b) Huile/ Eau

La mouillabilité des membranes poreuses préparées par procédé NIPS a été estimée pour confirmer le caractère hydrophobe du PIM-1 (lot P4). La surface des membranes est préalablement nettoyée avec de l'eau ultrapure et séchée à l'air comprimé avant la prise de la mesure d'angle de contact. Un système a été spécialement créé pour délivrer des bulles d'air et des gouttes d'huiles dans l'eau. L'air et l'huile étant plus légers, ils remontent à la surface de l'eau et entrent en contact avec la membrane. Les bulles d'air ont un volume d'environ 10 μ L et sont délivrées à l'aide d'un embout de

diamètre 0,72 mm. L'angle de contact de l'air dans l'eau est en moyenne de $134 \pm 5^\circ$ et est estimé par la méthode des triangles (Figure 132a). L'angle réciproque correspond à l'angle de contact de l'eau dans l'air qui est d'environ 46° . Ce résultat peut paraître surprenant puisque que le PIM-1 est de nature hydrophobe mais la présence de pores dont la taille n'a pas pu être mesurée peut expliquer, au moins en partie, cette apparente hydrophilie par effet de capillarité. Les gouttes d'huile de colza ont un volume compris entre 45 et 60 μL . L'angle de contact moyen de l'huile dans l'eau est de $138 \pm 5^\circ$, ce qui correspond à une membrane plutôt oléophobe. D'après ces premières mesures, la membrane semble adaptée à la filtration des émulsions de type huile dans eau.

1.3. Mouillabilité membrane préparée par coulée à sec (dry cast)

La mouillabilité des membranes denses élaborées par la méthode de coulée à sec a été estimée via la mesure des angles de contact à l'eau et à l'huile. Un angle de contact moyen de l'eau dans l'air de $95^\circ \pm 0,3$ a été calculé par la méthode du triangle (Figure 133a) après le dépôt de gouttes d'eau d'environ 3 μL à la surface de la membrane. De la même façon, des gouttes d'huiles de colza ont été déposées à la surface de la membrane (Figure 133c) et l'angle de contact moyen de l'huile dans l'air calculé par la méthode des tangentes est de $16,7 \pm 1,7^\circ$. Enfin, si l'on délivre des gouttes d'huile de colza d'environ 8 μL dans de l'eau (Figure 133b), on obtient un angle de contact moyen mesuré par la méthode des tangentes de $56,6 \pm 0,3^\circ$. Ces résultats présentent une tendance inverse par rapport à la membrane poreuse qui avait plus d'affinité pour l'eau que pour l'huile. Ici, le film dense est oléophile et plutôt hydrophobe (angle $>90^\circ$). Sans pouvoir aller plus loin dans les interprétations, il semble bien que la présence de pores explique cette différence de propriétés de mouillage.

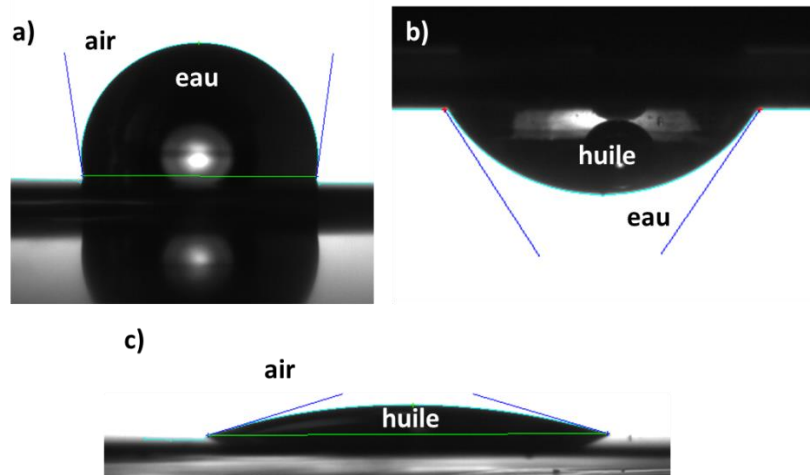


Figure 133: Mesure d'angle de contact sur une membrane PIM-1 lot P4 : a) interface air/eau b) interface eau/huile c) interface air/huile

1.4. Etude sur la filtration d'eau huileuse à partir de membrane plane

Dans cette partie, plusieurs membranes poreuses à géométrie plane à base de PIM-1 ont été préparées par la méthode NIPS. Un récapitulatif des conditions opératoires de chaque membrane est présenté dans la partie matériel et méthode. Des tests préliminaires de filtrations d'émulsions aqueuses d'heptane et de dodécane ont été réalisés. Les différents paramètres testés sont récapitulés dans le Tableau 15.

Membrane	Agent porogène	Epaisseur de la membrane : couche « dense »/ « moins dense » ^a	Taux de rétention	Type d'émulsion	Concentration massique de l'émulsion
M5	Non	9,5/29 μm	100%	heptane	1%
M6	PVP 90K	2,5/18,6 μm	0%	heptane	0,1%
M7	PVP 40K	4,3/65,4 μm	95%	heptane	0,1%
M8	PVP 90K	2,4/69,1 μm	91%	heptane	0,1%
M9-1	PVP 90K	4,7/55,5 μm	50%	dodécane	0,1%
M9-2	PVP 90K	1,7/66,3 μm	68%	dodécane	0,1%

Tableau 15: Tableau récapitulatif des différentes filtrations d'émulsions effectuées sur des membranes de PIM-1

^a Les valeurs indiquées ici sont celle calculées à partir des images MEB des membranes après filtration de l'émulsion.

La membrane M5 préparée dans le chapitre 3 a été utilisée pour séparer une émulsion d'heptane à concentrée 1% wt (collaboration avec D. Bouyer/G. Bousquet à l'IEM). L'émulsion a été analysée par diffusion dynamique de la lumière (DDL). L'émulsion est stable pendant plusieurs heures et on mesure un diamètre moyen des gouttelettes d'environ 3,6 μm (Figure 135). La membrane se colmate immédiatement dès l'application d'une pression ($\Delta P < 1$ bar). En augmentant la pression jusqu'à 4 bars, l'émulsion est totalement retenue.

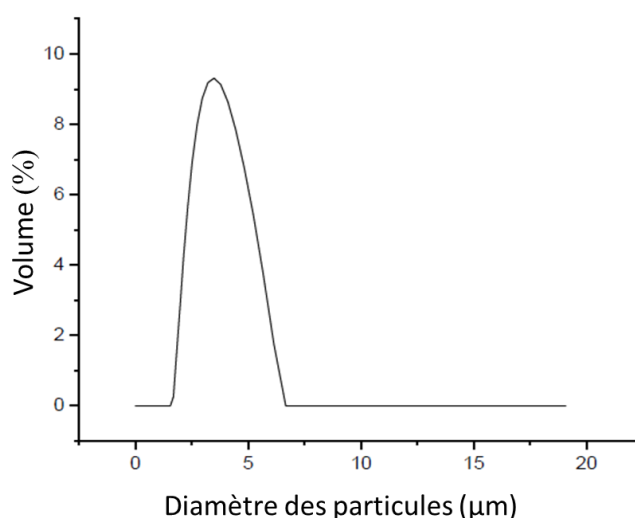


Figure 134: DDL d'une émulsion d'heptane à 1%

Parmi les techniques permettant d'augmenter les performances d'une membrane en ultrafiltration, le mélange du polymère avec un additif tel qu'un polymère hydrosoluble est une technique simple et efficace. On choisit d'utiliser le polyvinylpyrrolidone (PVP) qui a été utilisé pour améliorer les performances de membranes en polyéther sulfone (PES)¹⁷¹ et des membranes composites poly(fluorure de vinylidène) PVDF-TiO₂¹⁷² par exemple. En effet, le PVP agit comme un agent porogène qui va permettre d'augmenter la porosité du matériau. Dans notre cas, on choisit d'introduire 10 % de PVP 90K dans nos membranes de PIM-1. On utilisera le lot P18 pour la suite des tests. Les polymères sont dissous dans du chloroforme et on utilise l'acétone comme non solvant. La membrane, référencée sous le nom M6, est par la suite plongée dans l'eau pendant 12h pour enlever le PVP. La membrane se compose d'une couche plus dense de 5,8 μm et la couche moins dense de 18,8 μm (Figure 136).

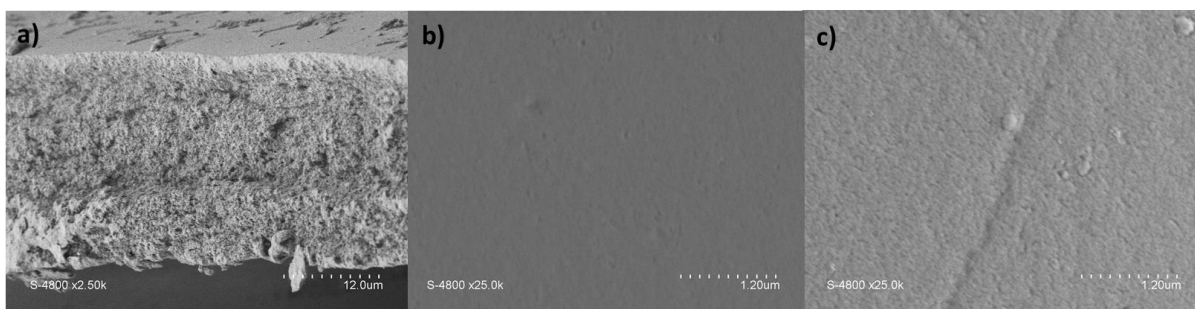


Figure 135: Images MEB de la membrane M6 a) section b) face du dessus c) face du dessous

Après stabilisation de la membrane, on effectue des montées et descentes en pression de 0 à 4 bars pour observer une éventuelle hystérèse du flux (Figure 137). Après un premier cycle de montée-descente de pression, l'hystérèse a disparu, témoignant d'une bonne stabilité sur la gamme de pressions étudiées. Comme attendu, on constate que le flux de perméat a significativement augmenté comparé à la membrane PIM-1 sans PVP (M5). On passe d'un flux de $600 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à un flux de $1430 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à 4 bars. Les deux membranes ne sont pas préparées avec le même lot de PIM-1, mais il semblerait que l'ajout de PVP ait amélioré les performances de la membrane en terme de perméabilité.

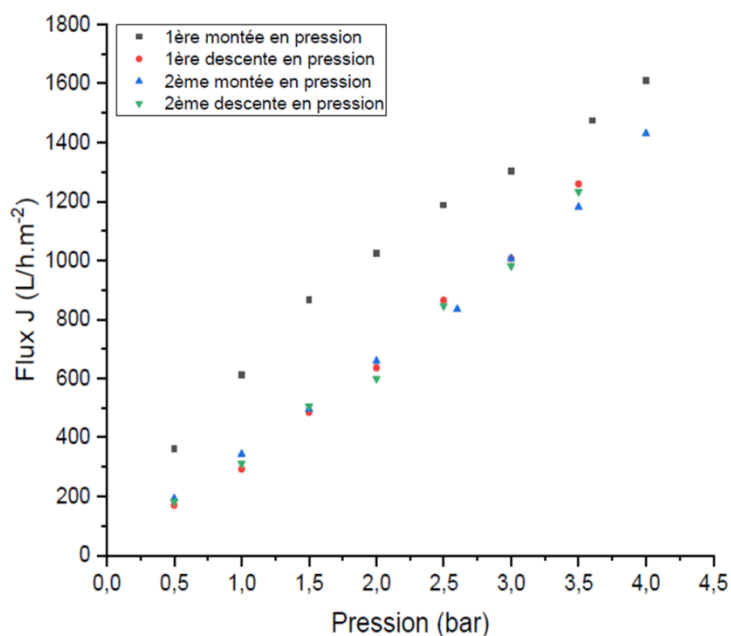


Figure 136: Mesure du flux à différentes pressions de la membrane M6 après conditionnement

Les images MEB présentées Figure 138 montrent que la couche dense a diminué d'environ 40% (de 5,8 à 2,5 μm) et la couche moins dense est de 18,6 μm et est stable.

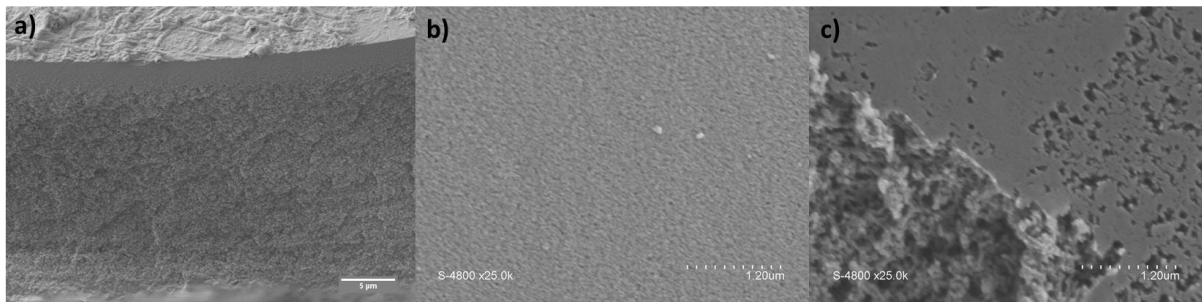


Figure 137: Images MEB de la membrane M6 après filtration: a) Section b) Face supérieure c) Face inférieure

Une émulsion d'heptane moins concentrée ($C=0,1\text{wt}\%$) a été préparée pour se prémunir d'un colmatage trop élevé et a été analysée par DDL (Figure 139). L'émulsion utilisée est stable pendant plusieurs heures avec une taille de gouttelettes d'environ 0,54 μm . Cette émulsion est ensuite filtrée en appliquant une pression de 0,5 bars pendant 2 heures (Figure 140). Le bac d'alimentation permet d'alimenter la cellule de filtration en continu et est mis sous agitation elliptique pendant la mesure de sorte à éviter les phénomènes de crémage. On observe une diminution progressive du flux passant de 89 à 56 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ en 2h. La perméabilité diminue par conséquent de 179 à 112 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$.

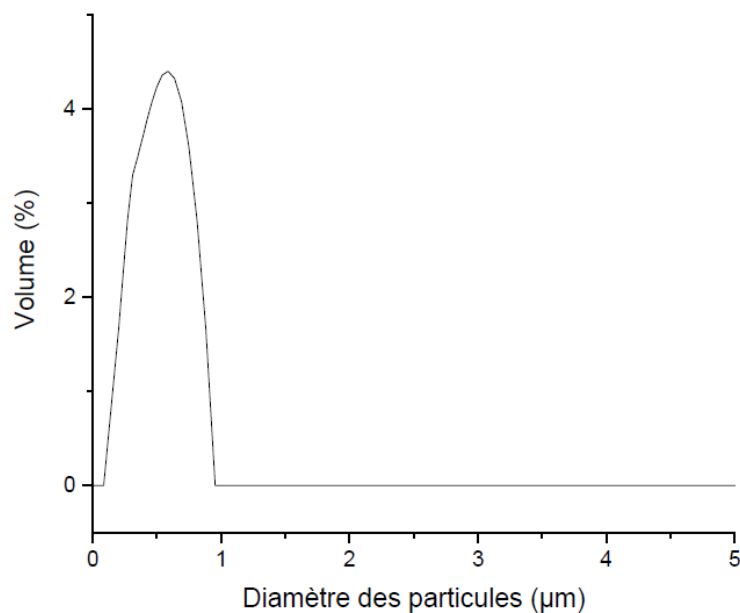


Figure 138: DDL d'une émulsion d'heptane à 0,1%

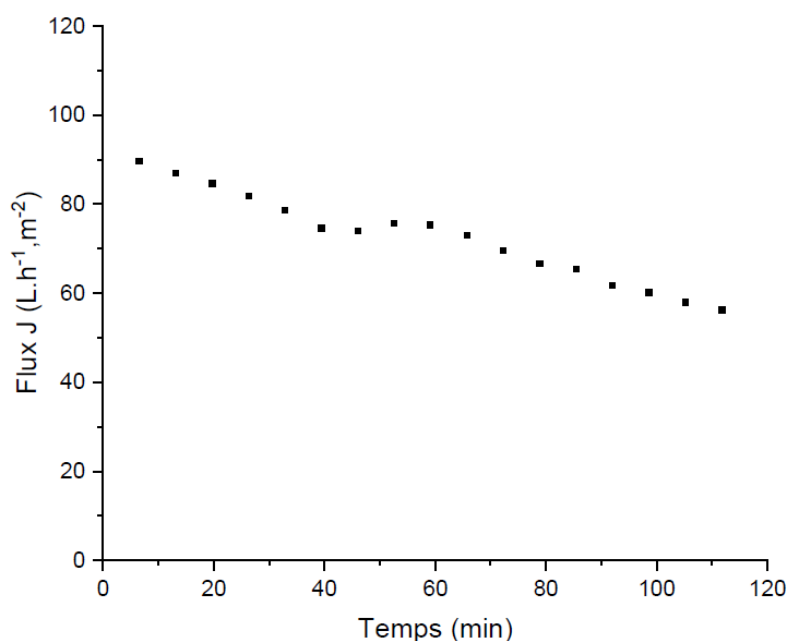


Figure 139: Mesure du flux lors de la filtration d'une émulsion d'heptane à 0,1% avec la membrane M6

Une mesure du Carbone Organique Total (COT), obtenue par la méthode Carbone Organique Non Purgeable (NPOC), a été faite sur la solution d'alimentation contenant l'émulsion initiale, sur le perméat et sur le rétentat après les deux heures de filtration. La valeur obtenue en COT est une mesure indirecte de la concentration en huile dans les solutions analysées. Des valeurs de concentration égales à 422 mg/L, 426 mg/L et 424 mg/L ont respectivement été obtenues. Les valeurs étant pratiquement identiques, on peut donc en conclure que la phase huileuse n'a pas été retenue par la membrane, probablement en raison d'une taille des pores trop importante.

Deux nouvelles membranes sont préparées à partir du PIM-1 (lot P18) et de PVP 40K et 90K à 10% wt. La membrane à base de PVP 40K est conditionnée à 4 bars (membrane M7). Une mesure du flux à différentes pressions est effectuée (Figure 142). Les photos MEB avant la filtration sont présentées Figure 141. La couche la plus dense de la membrane mesure 3,9 μm et la couche la moins dense 62,5 μm (Figure 141a) et b)). On arrive clairement à distinguer la porosité de la face supérieure de la membrane (Figure 141 c)) et de la face inférieure (Figure 141 d)).

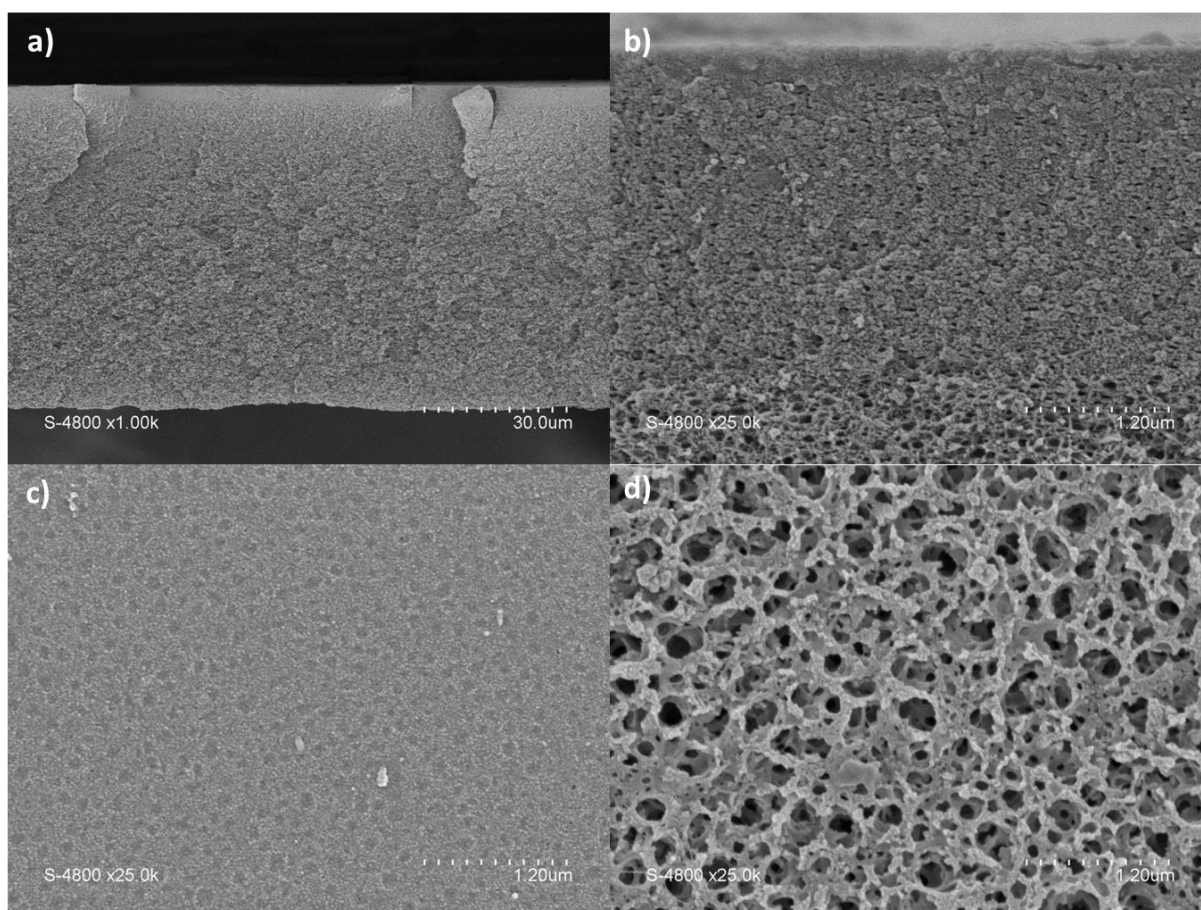


Figure 140: Image MEB membrane M7 avant filtration a) section b) section partie supérieure c) Face supérieure d) Face inférieure

Deux cycles de montée-descente en pression mettent en évidence un changement de structure pendant le conditionnement puisque la perméabilité chute entre les deux cycles. Le flux à 4 bars est de $105 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et est nettement inférieur que celui de la membrane M6. Une filtration d'émulsion d'heptane préparée par le même mode opératoire que précédemment est effectuée. La cellule de filtration est alimentée en continu et une pression de 0,5 bar est appliquée. Celle-ci n'est pas suffisante et rien ne passe à travers la membrane. On augmente progressivement la pression à 2,5 bars. Le flux est alors mesuré pendant 40 min (Figure 143). Il est très faible et se situe autour de $5 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. On arrive néanmoins à prendre un échantillon à la sortie de la cellule de filtration. L'analyse en COT nous donne une concentration de 77,9 mg/L pour le bac d'alimentation, de 15,4 mg/L pour le perméat et de 165,4 mg/L pour le rétentat et donc un taux de rétention égal à 95%.

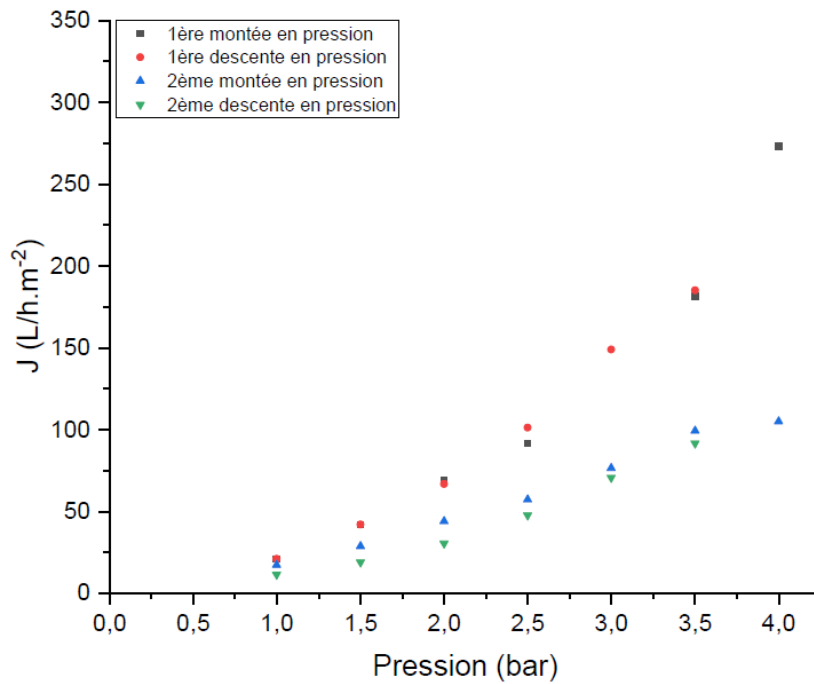


Figure 141: Mesure du flux à différentes pressions de la membrane M7 après conditionnement

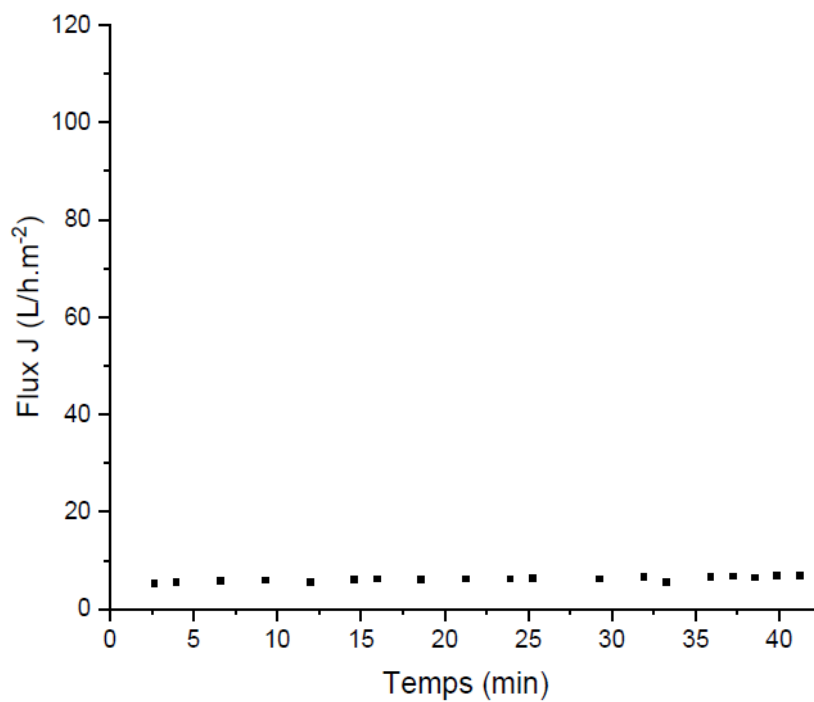


Figure 142: Mesure du flux lors de la filtration d'une émulsion d'heptane avec la membrane M7

Après la filtration de l'émulsion, la partie la plus dense de la membrane mesure 4,3 μm et la partie moins dense 65,4 μm (Figure 144a). La membrane ne semble pas s'être comprimée pendant la filtration. De plus, d'après la Figure 143, le flux lors de la filtration de l'émulsion reste stable.

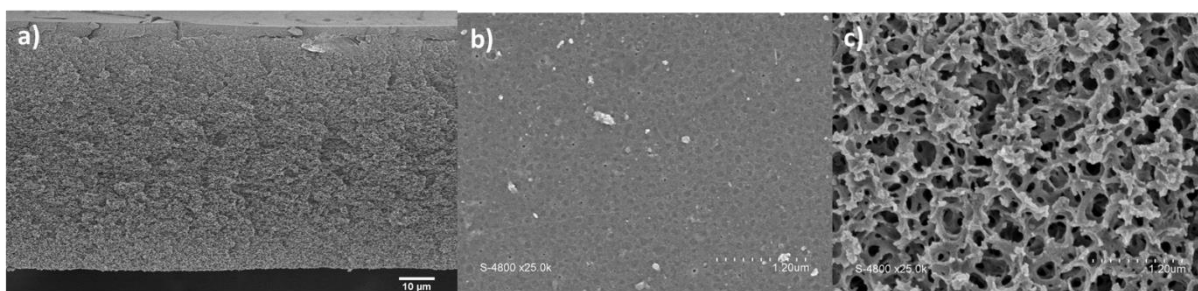


Figure 143: Images MEB de la membrane M7 après filtration: a) Section b) Face supérieure c) Face inférieure

La membrane à base de PVP 90K (M8) est également conditionnée à 4 bars. La mesure du flux à différentes pressions est représentée Figure 145. On constate que le flux à 4 bars est de $260 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, ce qui est nettement inférieur à celui de la membrane M6 préparée également avec du PVP 90K ($1430 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) mais supérieur à celui de la membrane M7 préparée avec du PVP 40K ($105 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$). Les conditions opératoires sont différentes car la membrane M6 a été préparée à 22°C alors que la M8 a été préparée à $30,6^\circ\text{C}$. Cette différence de température pendant l'étalement implique une vitesse d'évaporation du bon solvant différente. Ainsi, à $30,6^\circ\text{C}$, la concentration en polymère est plus élevée au moment de l'immersion de la solution étalée dans le bain de coagulation en raison d'une évaporation plus importante. Il en résulte une porosité et/ou une taille des pores plus faible qu'à 22°C .

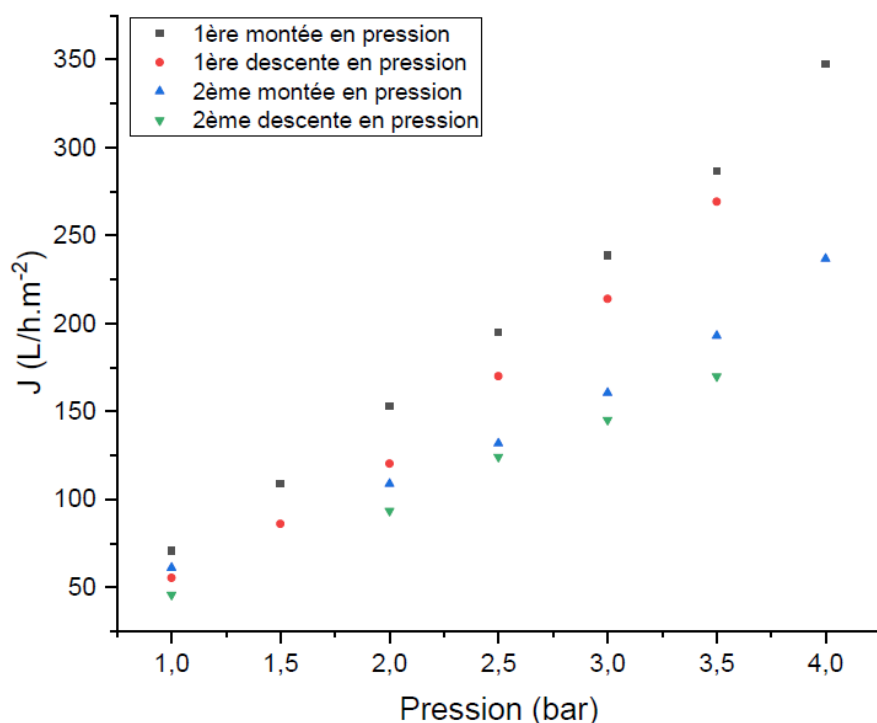


Figure 144: Mesure du flux à différentes pressions de la membrane M8 après conditionnement

Les images MEB de la membrane M8 sont présentées Figure 146. La couche la plus dense de la membrane mesure environ 2,4 μm et la couche la moins dense de environ 64 μm .

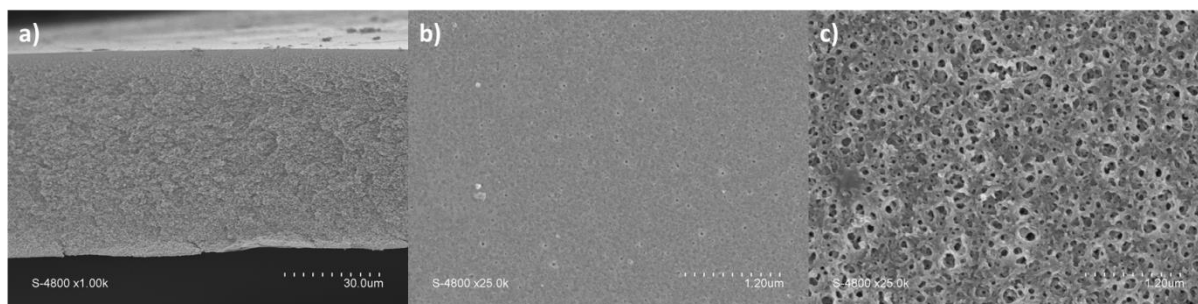


Figure 145: Images MEB de la membrane M8 avant la filtration de l'émulsion

L'émulsion d'heptane à 0,1 wt% est par la suite filtrée à température ambiante (Figure 147). Lorsque l'on applique un gradient de pression de 2,5 bars, le flux diminue progressivement pendant les 10 premières minutes passant de 90 à 70 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et semble stable ensuite. Le flux pendant la filtration est supérieur à la membrane M7 à 2,5 bars ce qui semble logique car le PVP utilisé est plus grand. On prélève des échantillons de l'émulsion avant la filtration et à la fin (perméat et rétentat) afin de réaliser une analyse COT. La COT est de 57,8 mg/L pour l'alimentation, de 47,5 mg/L pour le perméat et de 920 mg/L pour le rétentat. Le taux de rétention est estimé à 91%. Il est inférieur de 4% comparé à la membrane M7 mais le flux obtenu est nettement supérieur.

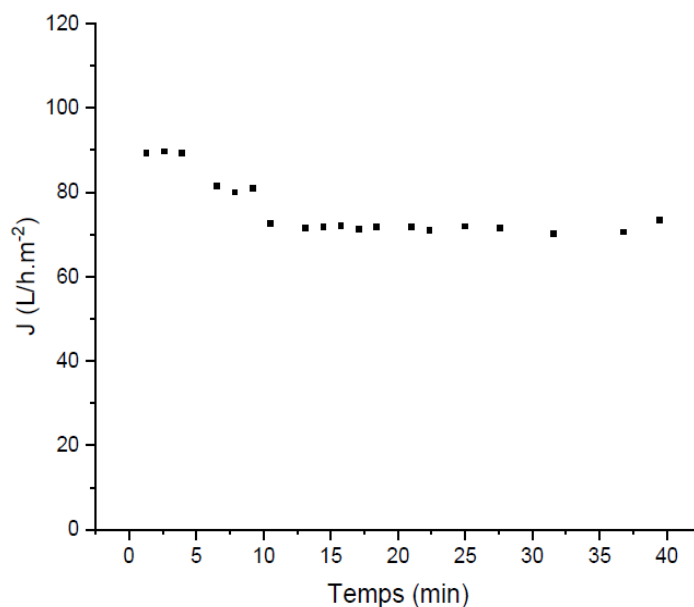


Figure 146: Mesure du flux lors de la filtration d'une émulsion d'heptane avec la membrane M8

Les images de la membrane après la filtration de l'émulsion sont présentées Figure 148. On constate que l'épaisseur de la couche la plus dense est de 4,3 μm et de 73,8 μm pour la couche la moins dense. Les mesures n'étant pas faites sur la même portion de la même membrane, on observe

quelques écarts d'épaisseur. Néanmoins on peut constater que la membrane ne s'est pas effondrée sur elle-même.

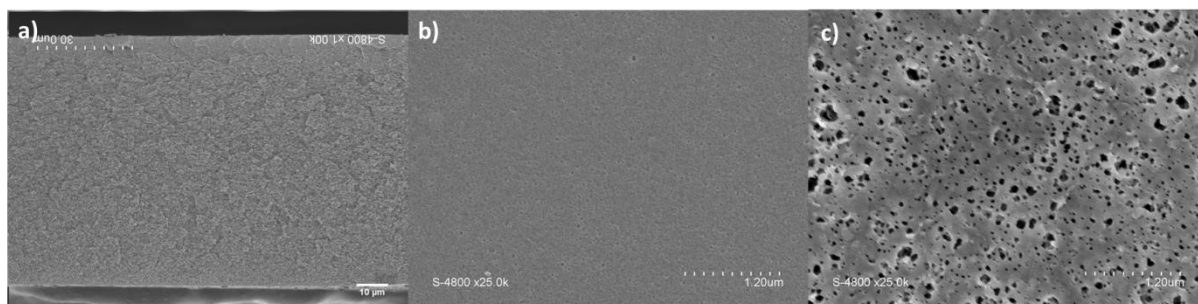


Figure 147: Images MEB de la membrane M8 après filtration de l'émulsion : a) Section, b) Face supérieure, c) Face inférieure

Pour la suite des expériences, une émulsion de dodécane à 0,1% a été préparée afin de tester la résistance des membranes de PIM-1 lors d'une filtration à chaud. La résistance à la température est en effet l'un des points forts du PIM-1 et il existe des applications dans le secteur de l'industrie pétrolière (séparation des eaux de procédés) qui nécessitent des températures élevées, ce que ne peut atteindre les membranes polymère usuelles. Le dodécane ($T_{eb}=216,2^{\circ}\text{C}$) est moins volatile que l'heptane ($T_{eb}=98,4^{\circ}\text{C}$) et permettrait de réaliser des tests à 60°C . L'émulsion préparée a été analysée par DDL (Figure 149). On constate que la taille des gouttelettes est relativement stable et se situe autour de $1\text{ }\mu\text{m}$.

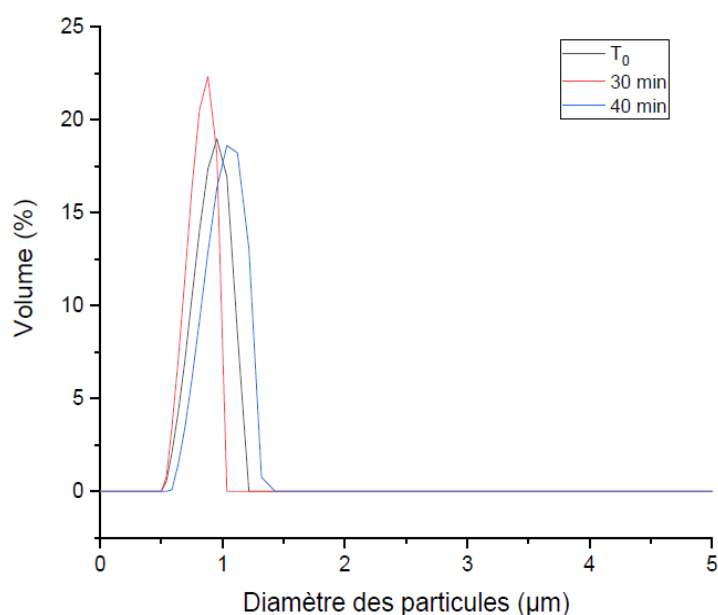


Figure 148: Mesure DDL d'une émulsion de dodécane en fonction du temps

Une membrane de PIM-1 est préparée (lot P18) avec du PVP 90K à 10%. Les images de la membrane initiale M9 avant filtration de l'émulsion sont présentées Figure 150. La couche « dense » est estimée à 2,4 μm et la couche « moins dense » à 69,1 μm .

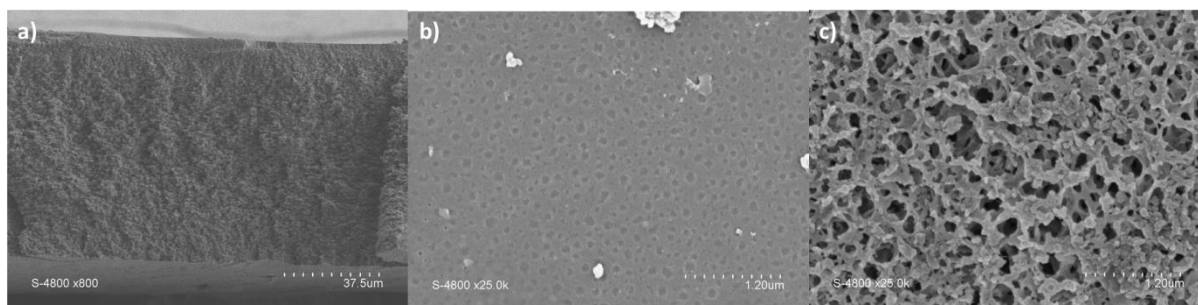


Figure 149: Images MEB de la membrane M9 avant filtration: a) Section, b) Face supérieure, c) Face inférieure

Après le conditionnement de la membrane, une mesure du flux est prise à des pressions allant de 0,5 à 4 bars. Le flux à 4 bars est estimé à $621 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (Figure 151). On constate que la membrane M9-1 semble stable (évolution linéaire) comme la précédente. L'émulsion de dodécane est par la suite filtrée à température ambiante (Figure 152). Lorsque l'on applique un gradient de pression de 4 bars, on observe une diminution du flux passant de 30 à $20 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ dans les 5 premières minutes et une valeur stable est atteinte par la suite. Après filtration, on estime le taux de rétention à 50% par mesure COT. On effectue un deuxième test sur un autre échantillon (M9-2). Après stabilisation de la membrane, on mesure le flux à différentes pressions allant de 1 à 4 bars. On observe une courbe linéaire après le conditionnement. Néanmoins on remarque que le flux est nettement inférieur que sur l'autre partie de la membrane. A 4 bars le flux est seulement de $78 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (Figure 154). Cela met en évidence un manque de reproductibilité des caractéristiques des membranes obtenues. Le fait de ne pas pouvoir contrôler la température et l'humidité ambiante lors de l'étalement constitue un point d'amélioration, surtout lorsque le procédé implique des solvants volatils.

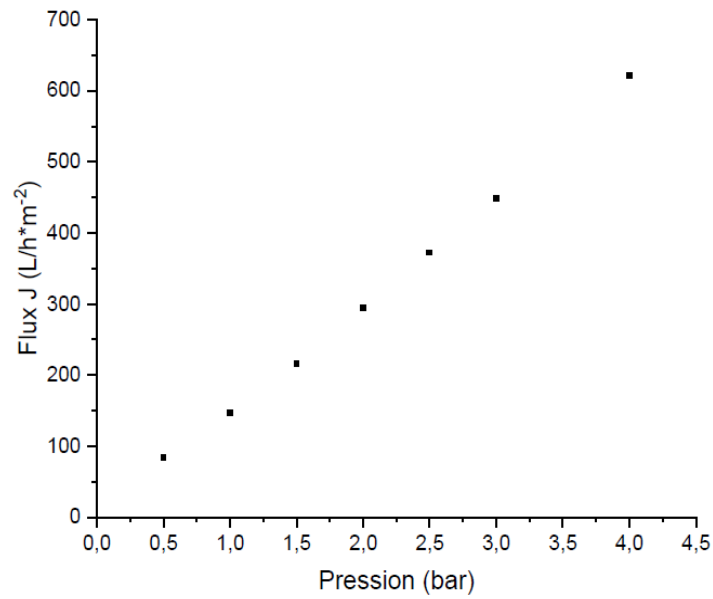


Figure 150: Mesure du flux à température ambiante de la membrane M9-1

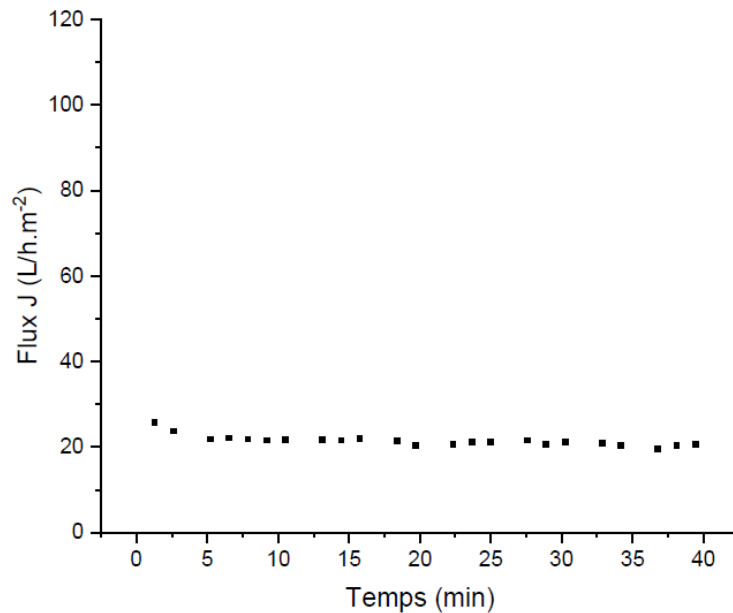


Figure 151: Mesure du flux lors de la filtration d'une émulsion de dodécane avec la membrane M9-1

Les images MEB de la membrane M9-1 après la filtration de l'émulsion sont présentées Figure 153. On constate que la couche « dense » de la membrane mesure 4,7 μm et que la couche « moins dense » mesure 55,5 μm . Au vu de ces résultats, on en conclut que la membrane est stable.

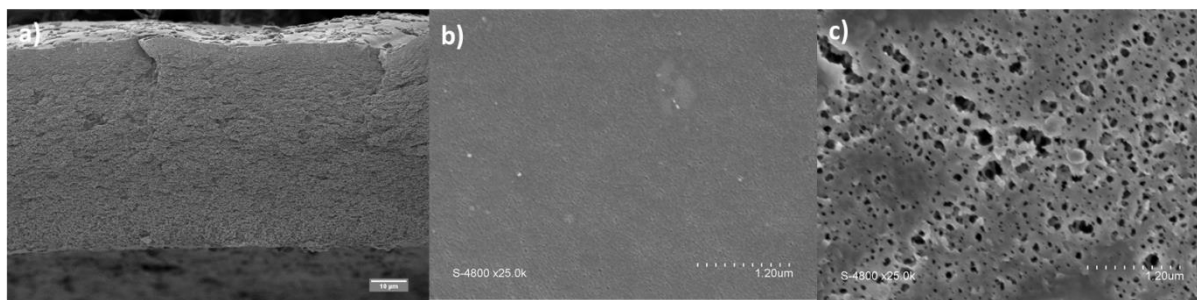


Figure 152: Images MEB de la membrane M9-1 après filtration de l'émulsion: a) Section b) Face du supérieure c) Face inférieure

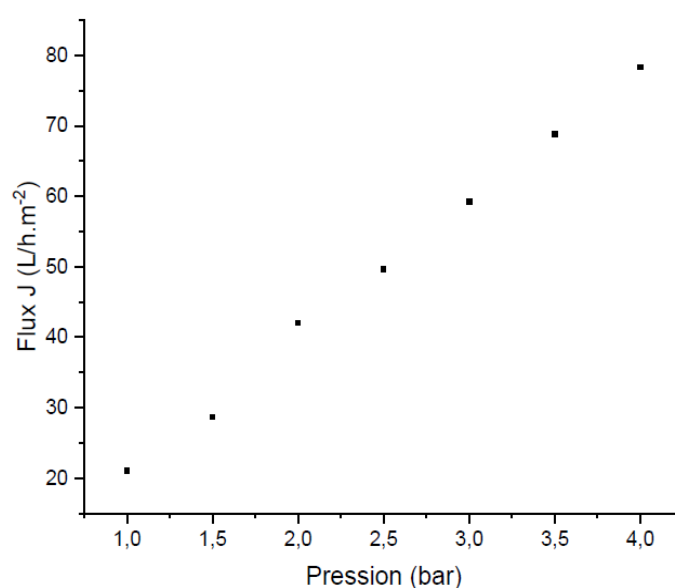


Figure 153: Mesure du flux à température ambiante de la membrane M9-2

Afin d'estimer l'effet de la température sur les propriétés de filtration, nous avons effectué une mesure du flux d'eau à 60°C. Si l'on normalise les valeurs de flux par la viscosité de l'eau à la température considérée, on remarque que le flux mesuré à 60°C est significativement supérieur à celui mesuré à température ambiante avec toutefois une linéarité observée dans les deux cas témoignant d'une stabilité de la membrane. Le PIM-1 étant réputé stable jusqu'à de fortes températures, la structure de la membrane ne devrait pas être impactée. Une hypothèse est que les propriétés physicochimiques de la membrane comme par exemple la mouillabilité aient été altérées par la température. Des analyses plus poussées devront être menées.

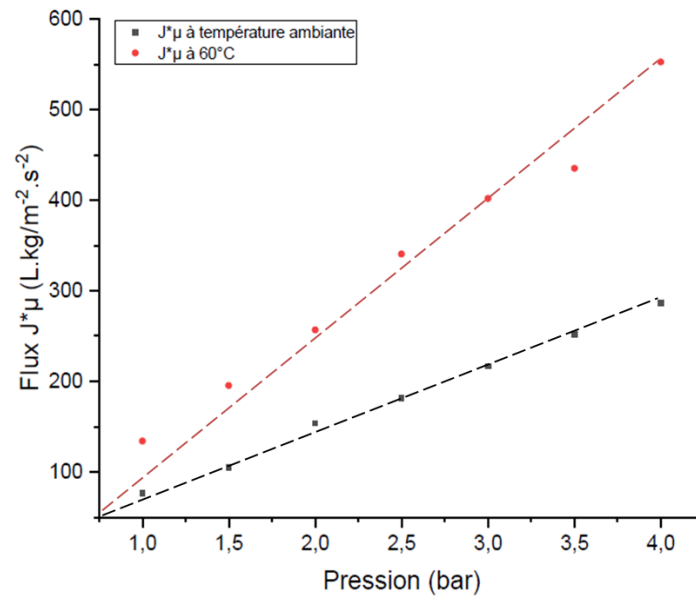


Figure 154: Comparaison $J^*\mu$ à température ambiante et à 60°C

L'émulsion de dodécane est alors filtrée pendant 40 min à 60°C à 4 bars. Le flux mesuré se situe entre 10 et 30 L.h⁻¹.m⁻² et diminue progressivement dans les 10 premières minutes de la filtration avant de se stabiliser (Figure 156). Le taux de rétention après la filtration de l'émulsion à chaud est estimé à 68%.

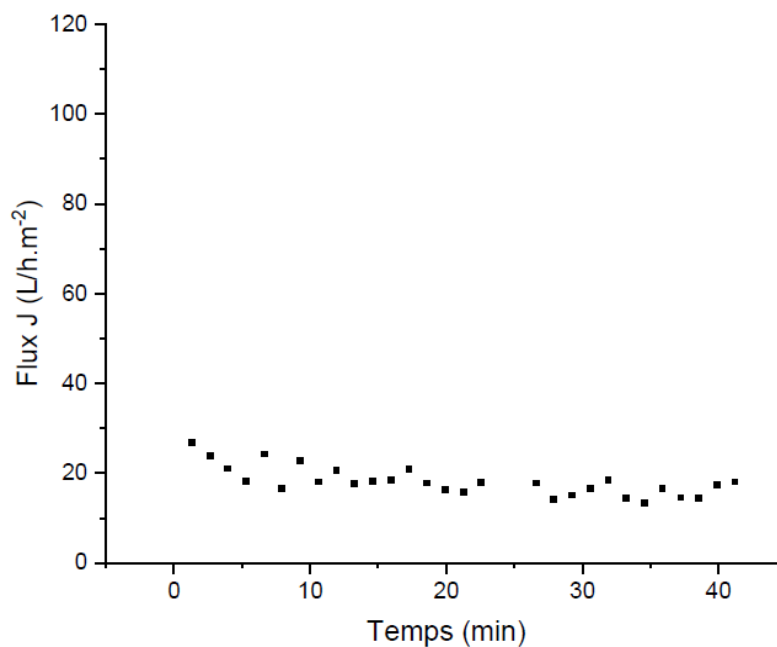


Figure 155: Flux lors d'une filtration d'émulsion de dodécane avec la membrane M9-2

Les images MEB de la membrane M9-2 sont présentées Figure 157. La couche « dense » mesure environ 1,7 μm et la couche « moins dense » 66,3 μm . La membrane ne semble pas s'être effondrée pendant la filtration.

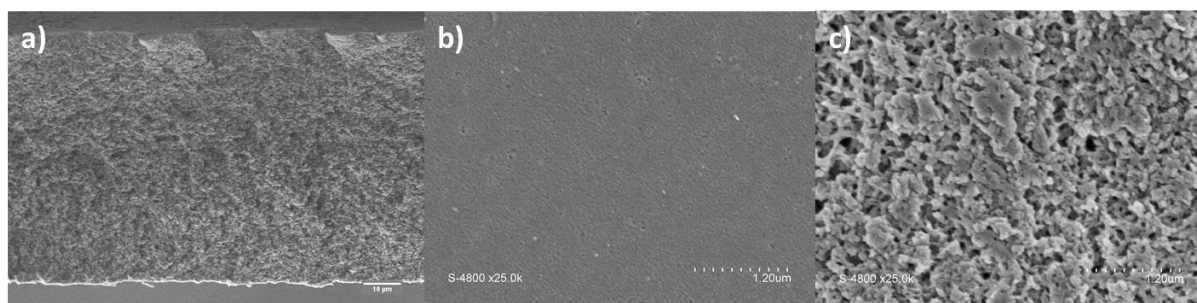


Figure 156: Images MEB de la membrane M9-2 après la filtration de l'émulsion: a) Section b) Face supérieure c) Face inférieure

Ces résultats restent très préliminaires et de nombreux points doivent être éclaircis. Néanmoins, nous montrons ici une nouvelle application potentielle pour les membranes de PIM-1 dans la séparation des eaux huileuses.

1.5. Elaboration de particules de polymères à microporosité intrinsèque pour la séparation huile/eau dans le traitement de l'Eau

➤ Introduction

Ce travail vise à valoriser la synthèse du PIM-1 via la mise en œuvre de particules sphériques de polymères par procédé prilling pour de la filtration d'émulsions sur un lit de billes. Ce projet, financé par l'institut Carnot Chimie Balard – Cirimat, est une collaboration entre l'équipe GPP (Groupe Poudres et Procédés) du laboratoire de recherche d'Albi en génie des Procédés des solides Divisés, de l'Energie et de l'Environnement (RAPSODEE) et l'équipe IP2 (Interface, Physico-chimie, Polymères) de l'institut Européen des membranes à Montpellier. Le projet se scinde en trois étapes distinctes. Dans un premier temps, la synthèse et la caractérisation du PIM-1 est réalisée à l'IEM. Dans un second temps, l'équipe RAPSODEE est en charge de l'étude de faisabilité et de l'élaboration de billes à morphologie et porosité contrôlée. Finalement, l'équipe IP2 effectuera des tests de filtration sur écoulement par gravité. Le projet est en cours et comme la préparation des billes a été réalisée par l'équipe RAPSODEE, seul un résumé succinct des principaux résultats est présenté dans ce manuscrit.

➤ Tests préliminaires :

Le procédé prilling ou spray-cooling est un dispositif qui permet l'obtention de particules sphériques d'un diamètre compris entre 20 et 3000 μm à partir de matière fondue ou coulable, de solutions, ou de suspensions¹⁷³. Ce procédé se scinde en deux étapes : la production de la goutte et la solidification de la particule. Cette technique a été utilisée pour produire des billes à base de PIM-1. Des expériences préliminaires ont permis de choisir certains paramètres nécessaires à la formation de billes sphériques. Il a été démontré qu'il était plus facile de faire des billes à partir d'un polymère

de faible masse molaire. La lot utilisé pour les résultats présentés est le P12 ($M_n = 51\,200$ g/mol). Les tests préliminaires ont été réalisés dans un bécher contenant le non-solvant et une solution de PIM-1 a été introduite goutte à goutte à l'aide d'une pipette pasteur. Plusieurs concentrations pour la solution de PIM-1 ont été testées. Le choix du non-solvant a également une importance capitale sur la forme, la taille et le temps de solidification des billes de polymères. Il a été observé que l'acétone, l'éthanol et l'acétate d'éthyle sont des coagulants dits « rapides » car le polymère précipite instantanément ce qui provoque une agglomération irréversible des billes. Au contraire, l'utilisation d'une solution aqueuse à 1% en alcool polyvinylique (PVA) est considérée comme un coagulant « lent ». Ce dernier solvant a permis la formation de billes de plus grande taille et dotées d'une forme sphéroïdale. De plus, il a été observé que l'ajout d'une agitation permettait de réduire le diamètre des particules.

L'objectif du projet est d'adapter la taille des billes de polymère tout en assurant une solidification rapide des billes pour éviter toute déformation. Ces tests préliminaires ont donc permis de mettre en place un nouveau système. L'injection du PIM-1 se fait directement en immersion dans une solution de PVA à 1% pour éviter une solidification trop rapide des billes, l'utilisation d'une agitation mécanique permet de maîtriser la taille des billes puis l'ajout d'un coagulant permet enfin de solidifier les billes. Ce système que l'on appellera « double injection » a été mis en place de façon à automatiser la formation des billes de polymère et d'assurer un meilleur contrôle des paramètres expérimentaux. Il se compose d'un pousse seringue (Harvard PHD 2000) relié à un bécher par un système d'injection à l'intérieur du bécher. La température a été fixée à 20°C pour toutes les expériences. La concentration en PIM-1 dans une solution de dichlorométhane est fixée à 100 g/L et le non solvant choisi est la solution aqueuse de PVA à 1%. Le débit du pousse seringue est fixé à 5mL/min. La vitesse d'agitation est fixée à 900 rpm et le coagulant choisi (l'acétone) est introduit après 10 min d'agitation. Le séchage des billes de PIM-1 a été réalisé sous vide ou en CO_2 supercritique via deux procédés résumés dans le Tableau 16.

Paramètres	Séchage « court »	Séchage « long »
Refroidissement de la chambre	2°C/min	2°C/min
Vitesse de rentrée du CO_2	4 min	7 min
Nombre de cycle d'échanges	15	15
Vitesse de chauffe	1°C/min	1°C/min
Rejet du gaz	0,05 bar/sec	0,01 bar/sec

Tableau 16: Paramètres de séchage au CO_2 supercritique

La structure des billes pour les trois modes de séchage est similaire (Figure 158). La bille se compose d'une peau poreuse et d'une structure interne spongieuse avec un enchevêtrement de pores interconnectés. Cette structure s'explique par la formation d'une peau et d'une couche interne poreuse en présence de non-solvant « lent » (PVA aqueux) puis l'ajout d'acétone, non-solvant « rapide » créer des cavités au centre des billes.

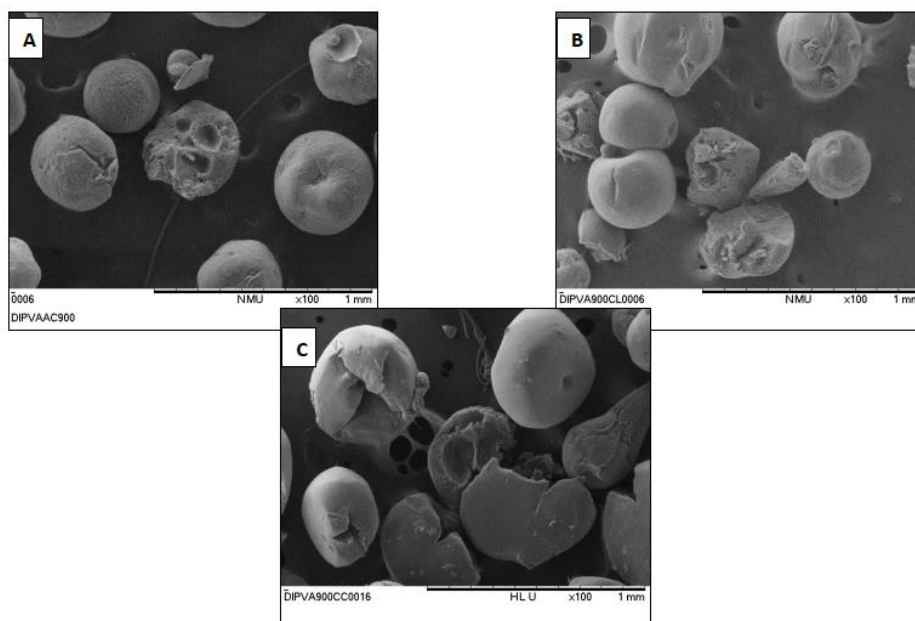


Figure 157: Images MEB de billes obtenues par méthode DIPVAAC sous agitation à 900 rpm par séchage: A) sous vide B) CO₂ supercritique programme long c) CO₂ supercritique programme court

➤ Résumé des résultats expérimentaux :

En respectant les paramètres de l'étude préliminaire, des billes de polymère en plus grande quantités ont été élaborées. Le protocole est le suivant : 10 mL d'une solution de PIM-1 a été injecté à 5 mL/min sous 900 rpm dans 87 mL de PVA 1%. Le mélange a ensuite été agité pendant 10 minutes à la même vitesse d'agitation et 33,33 mL d'acétone a été introduit au goutte à goutte à 0,8 mL/min dans le bécher. Le temps d'agitation totale est de 53 minutes. La Figure 159 est une photo prise au microscope optique des billes réalisées.



Figure 158: image au microscope optique KEYENCE de particules obtenue par méthode DIPVAAC

Les billes ont été observées au MEB après séchage selon deux méthodes : CO₂ supercritique avec un programme court ou à l'étuve sous vide.

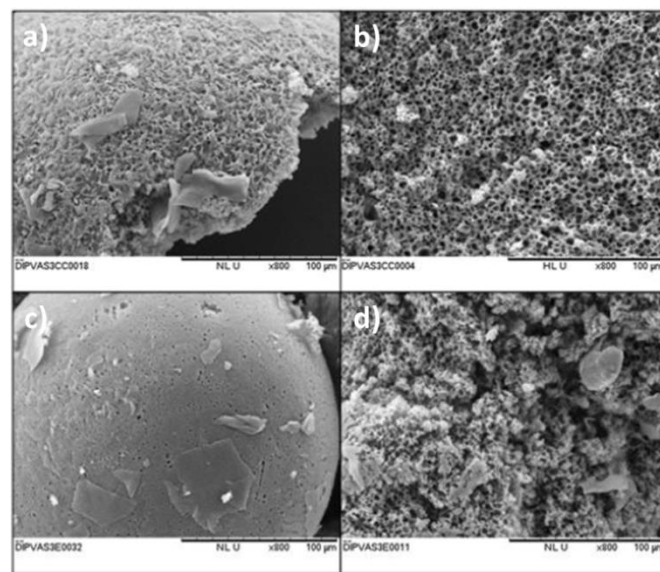


Figure 159: Images MEB de la surface et du cœur de la bille par séchage : a)b) CO₂ supercritique programme court c)d) à l'étuve sous vide

La porosité n'est pas quantifiable par observation MEB bien que les billes séchées au CO₂ supercritique paraissent plus poreuse, il est nécessaire d'établir des mesures de surfaces spécifiques par B.E.T pour corréler les observations. Pour les billes séchées dans l'étuve à vide, on obtient $S_p = 689,32 \text{ m}^2/\text{g}$ et pour les billes séchées au CO₂ supercritique on obtient $S_{p1} = 695.75 \text{ m}^2/\text{g}$ et $S_{p2} = 754.74 \text{ m}^2/\text{g}$. Le séchage par étuve à vide entraîne une porosité comparable à celle du polymère en poudre reçu ($684,5 \text{ m}^2/\text{g}$), en revanche pour le séchage au CO₂ supercritique il y a une tendance à l'augmentation de la porosité.

➤ Conclusion :

Ce projet a permis l'élaboration de particules sphériques poreuse à partir de PIM-1. De nombreux paramètres entrent en jeu lors de la formation de billes et il sera nécessaire de les adapter en fonction de la masse molaire du PIM-1 et faire une étude rhéologique pour permettre une meilleure reproductibilité lors de l'élaboration des billes.

2. Utilisation du PIM-1 pour de la séparation des gaz

2.1. Introduction

Les émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère ont augmenté de près de 80% entre les années 1970 et 2010¹⁷⁴. Leur augmentation est l'un des facteurs responsables du réchauffement climatique et est devenue un sujet de préoccupation majeure pour l'avenir. Le CO₂ et le CH₄ sont les principaux gaz à effet de serre. Ils sont libérés dans l'atmosphère en grande quantité naturellement (fonte du permafrost, volcan en activité, incendies naturels, respiration végétale et fongique etc.) mais également par l'activité humaine. Par exemple, les émissions anthropiques de CO₂ sont essentiellement causées par la combustion d'énergie fossile lors du transport de marchandises et de personnes, la production d'électricité pour le chauffage ainsi que par d'autres secteurs industriels tel que la production d'hydrogène et l'exploitation forestière. D'après le rapport du centre commun de recherche¹⁷⁵ (Joint Reasearch centre) établi en 2018, les émissions anthropiques mondiales de CO₂ à partir de ressources fossiles ont augmenté de 1,2% entre 2016 et 2017 pour atteindre 37,1 gigatonne d'émission de CO₂ dans l'atmosphère. Par conséquent, la recherche sur les méthodes de captage du CO₂ est d'un intérêt primordial afin de trouver des solutions durables. La séparation membranaire est une alternative intéressante aux autres procédés de séparation industriels à grande échelle tel que l'absorption d'amine, l'adsorption modulée en pression ou encore la distillation cryogénique. Ce type de membrane présente certains avantages tels que leur facilité de mise en œuvre et leur faible coût. Cependant leur application à l'échelle industrielle est limitée par leur perméabilité insuffisante. Ces dix dernières années, deux classes de polymères ont présenté d'excellents résultats en termes de perméabilité : les polymères réarrangés thermiquement et les polymères à microporosité intrinsèque. Une autre approche envisageable pour augmenter la perméabilité consiste en l'utilisation des membranes composites asymétriques. Elles sont constituées d'une matrice poreuse assurant uniquement un support mécanique et une couche sélective à leur surface. Dans le cadre d'un partenariat avec l'université de Prague des recherches ont été entreprises pour valoriser l'utilisation du PIM-1 en tant que membrane de séparation des gaz. Cette étude, menée en collaboration avec H. Schwarzová et V. Fila, a porté sur la préparation de membranes denses à base de polyimide hautement sélectifs, tel que Matrimid ou le 6FDA-DAM: DABA, et de polymère de microporosité intrinsèque PIM-1 dans le but d'améliorer la perméabilité des membranes. Le deuxième objectif est la préparation d'une membrane composite à couche mince à base de PIM-1 présentant des performances de séparation de gaz améliorées. La préparation du PIM-1 ainsi qu'une partie des membranes ont été réalisées à l'IEM tandis que les expériences de séparation des gaz ont été réalisées en République Tchèque. Un résumé succinct de ces résultats est présenté ci-dessous.

2.2. Elaboration de films denses pour la séparation des mélanges CO₂/CH₄

➤ Synthèse des polymères

Le PIM-1 a été synthétisé avec le protocole haute température présenté chapitre 3. Le polymère obtenu est de couleur jaune et est soluble dans le THF et le CHCl₃. Le rendement de la synthèse est de 77%. La masse molaire du PIM-1 obtenue est de: $M_w = 120\,700$ g/mol, $M_n = 32\,300$ g/mol et l'indice de polydispersité est de $\bar{D} = 3,7$. La synthèse du 6FDA-DAM:DABA (3:1) consiste en une polymérisation entre le 2,2'-bis(3,4-carboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride (6FDA), le 2,4,6-triméthyl-1,3-diaminobenzène (DAM), et le 3,5-diaminobenzoïque acid (DABA) à 180°C pendant 24h dans du NMP. Le schéma de la réaction est présenté Figure 161. Le rendement de la réaction est de 86% ($M_w = 74\,600$ g/mol, $M_n = 40\,600$ g/mol), $\bar{D} = 1,84$.

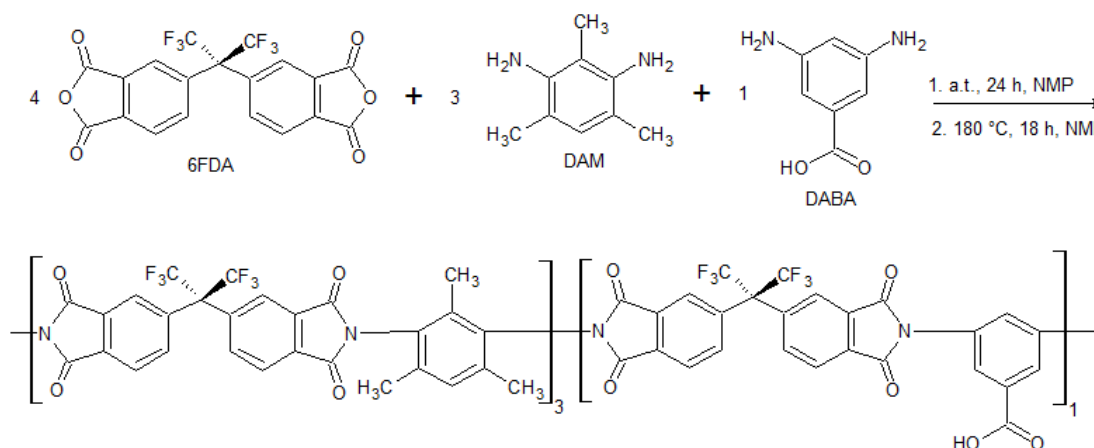


Figure 160: Synthèse du 6FDA-DAM:DABA

➤ Membrane préparée par mélange du PIM-1 et du 6FDA-DAM:DABA :

De nouvelles membranes denses sont préparées à partir de PIM-1 et de 6FDA-DAM:DABA (3 :1). Leur composition est présentée Tableau 17.

Nom	PIM-1 Vol. %	6FDA-DAM:DABA (3:1) Vol. %
PIM 2,5/6FDA 97,5	2,5	97,5
PIM 5/6FDA 95	5,0	95,0

Tableau 17: Composition des membranes denses d'un mélange de PIM-1 et de 6FDA-DAM: DABA (3:1)

Leur structure a été observée au MEB et présente une structure homogène (Figure 162). Bien que les membranes sont constituées d'un mélange de deux polymères distincts, aucune macroséparation de phase n'est observée.

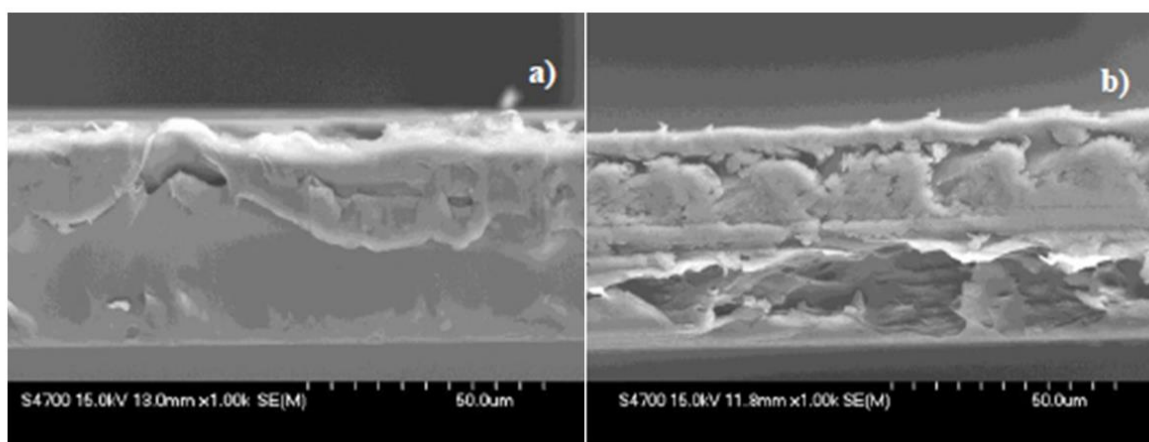


Figure 161: Images MEB de la section des membranes denses composée de PIM-1/6FDA-DAM:DABA (3:1) à différents ratios: a) 2,5:97,5 b) 5:95

Les caractéristiques de séparation du PIM-1 (5%)/6FDA (95%), du PIM-1 (2,5%)/6FDA (97,5%) et du 6FDA-DAM: DABA pur (3: 1) sont présentés sur la Figure 163. La perméabilité du CO₂ de la membrane est de 96 Barrer à 2 bars. Sa perméabilité est cinq fois plus élevée en ajoutant 2,5% en volume de PIM-1, et est 7 fois plus élevée en ajoutant 5% en volume. Dans le même temps, la sélectivité chute de 60 à 40 et 39. Malgré cela, ces deux membranes présentent de très bonnes performances de séparation et dépassent la limite supérieure de Robeson¹⁰¹.

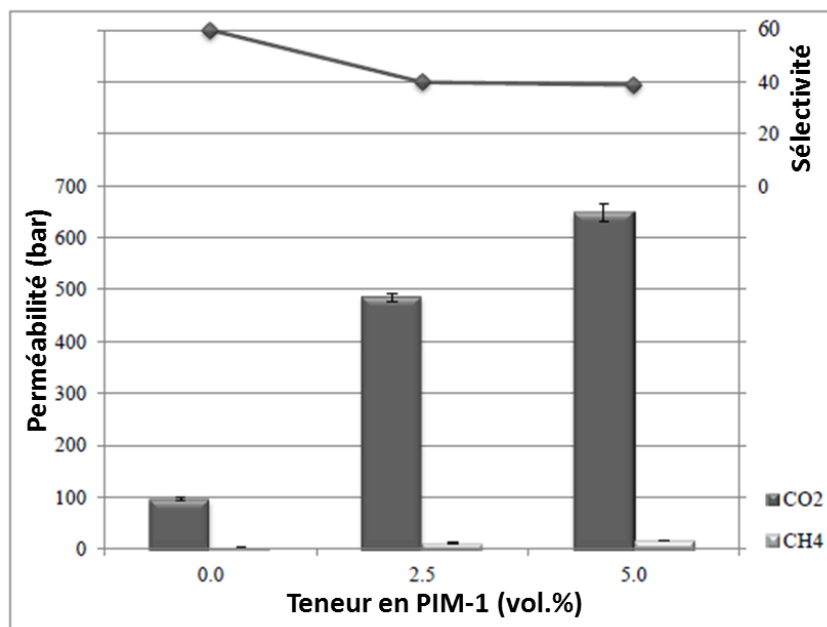


Figure 162: Perméabilité et sélectivité des membranes 6FDA-DAM: DABA (3: 1), DM-PIM5 / 6FDA95 et DM-PIM2.5 / 6FDA97.5, composition d'alimentation CO₂ / CH₄ 1: 1, pression d'alimentation 2 bars

➤ **Membrane préparée par mélange du PIM-1 et du Matrimid:**

Des membranes denses composées d'un mélange à 10% en PIM-1 et 90% en Matrimid et inversement à 90% en PIM-1 et 10% en Matrimid ont été préparées. Les images MEB de leur section sont présentées Figure 164. Les deux membranes ont une structure homogène.

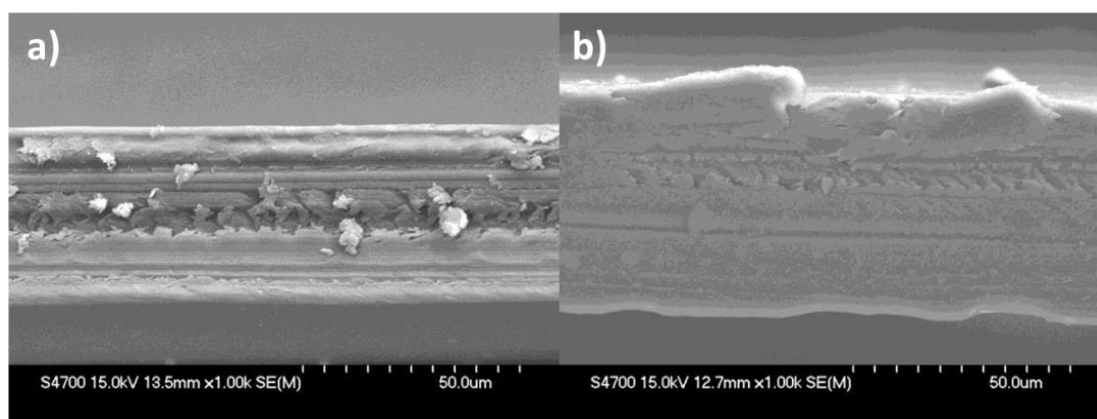


Figure 163: Images MEB de la section des membranes composée de: a) PIM90/Matrimid10 et b) PIM10/Matrimid90

Ces membranes sont utilisées en séparation des gaz avec une composition d'alimentation CO_2/CH_4 1:1 et une pression appliquée de 4 bars. Les résultats sont présentés dans le Tableau 18. La membrane pure en Matrimid présente une très bonne sélectivité mais une faible perméabilité. Lorsque l'on ajoute 10% en poids de PIM-1, la perméabilité au CO_2 augmente de 10 barrer tandis que la sélectivité passe de 47 à 42. Au contraire l'ajout d'une grande quantité de PIM-1 (90%) permet d'obtenir une bonne perméabilité mais une faible sélectivité. En comparant les résultats avec ceux obtenus dans la littérature¹⁷⁶, une tendance similaire est observée (voir Tableau 18).

Nom	Etude réalisée		M.F. Yong 2012	
	Perméabilité CO_2 (Barrer)	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$	Perméabilité CO_2 (Barrer)	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$
PIM-1	4700	8	3800	14
PIM90/Matrimid10	2800	12	2000	16
PIM10/Matrimid90	28	42	17	34
Matrimid	18	47	10	36

Tableau 18: Perméabilité au CO_2 et sélectivité de membrane de PIM-1, PIM-1/Matrimid et Matrimid

➤ Membrane composites à films mince (TFC):

Des membranes asymétriques composites formées par un support poreux à base d'Ultem 1000 ou de Matrimid® 5218 (Huntsman) et d'une couche dense de PIM-1 en surface ont été préparées par inversion de phase. Trois membranes ont été réalisées. Elles se composent de 5% de PIM-1 pour le support Ultem et 2% ou 5% de PIM-1 pour le support Matrimid. Les images MEB de la section de la membrane à base de Ultem sont présentées Figure 166.

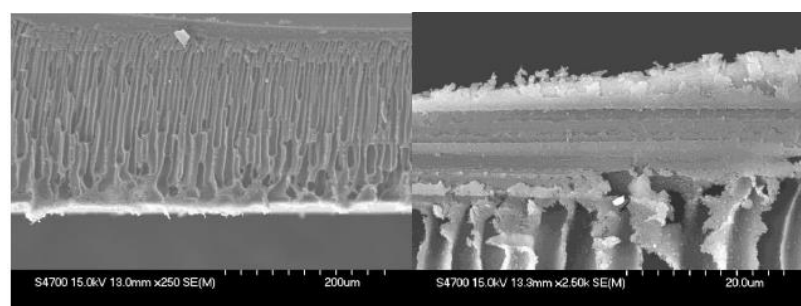


Figure 164: Images MEB de la section PIM-1 à 5% avec un support Ultem

Des tests de filtration des gaz ont été réalisés. La perméance au CO₂ n'est que de 2,9 GPU à 2 bar, soit 37 Barrer en utilisant l'épaisseur de couche sélective de 13 µm pour le calcul (estimé à partir des images MEB). La sélectivité de la membrane 5% PIM-1 / Ultem est de 11, il y a donc une légère augmentation par rapport au PIM-1 pur présentant une sélectivité de 8. Cette baisse de perméabilité est probablement due au réarrangement du support poreux en raison d'une solubilité partielle dans le chloroforme. Des membranes PIM-1 / Ultem ont été publiées réalisées Lin Hao en 2014¹⁷⁷ avec un ratio 50:50 PIM-1/Matrimid et présentent une sélectivité idéale de 23,2 et une perméabilité du CO₂ seul de 51,7 Barrer pour une pression d'alimentation de 3,5 bars ce qui est en accord avec les résultats obtenus.

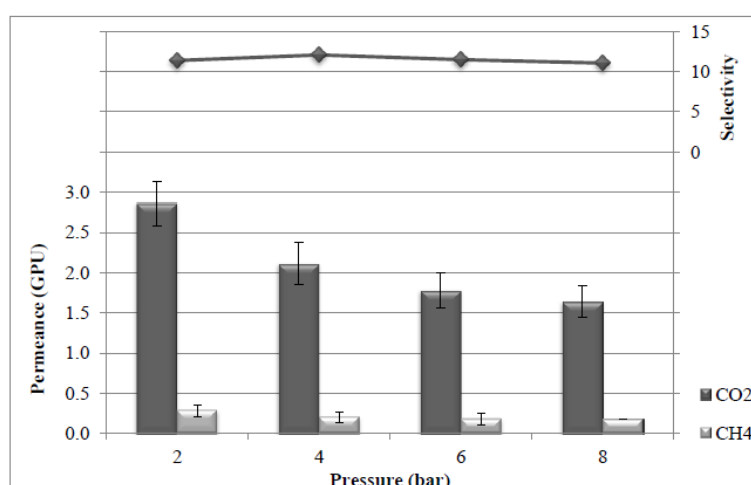


Figure 165: Perméance aux gaz mixtes et sélectivité de la membrane TFC-5% PIM-1 / Ultem, composition d'alimentation CO₂ / CH₄ 1: 1

Les images MEB de la section de la membrane à base de Matrimid et de PIM-1 à 5% sont présentées Figure 168.

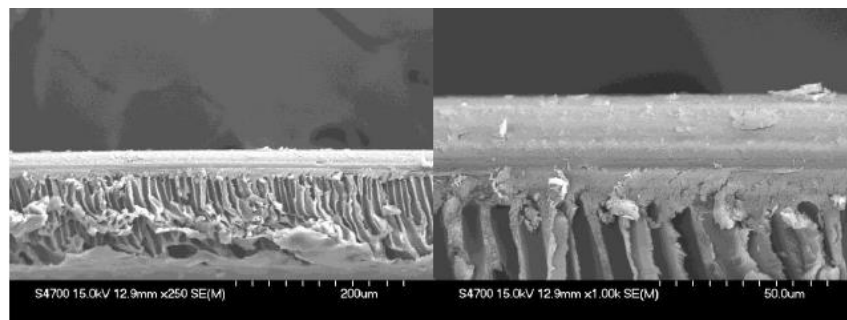


Figure 166: Images MEB de la section PIM-1 à 5% avec un support Matrimid

Les résultats de la perméance et de la sélectivité des gaz mixtes sont présentés à la Figure 169. La perméance au CO_2 des membranes TFC à base de PIM-1 a été considérablement améliorée de 2,9 à 68 GPU en remplaçant le support Ultem par celui du Matrimid (valeurs pour 2 bars). La perméance au CO_2 de la membrane TFC-5% PIM-1 / Matrimid est estimée à 1570 Barrer en utilisant pour le calcul l'épaisseur de la couche de séparation de 25 μm . La sélectivité a augmenté à 17. Cette amélioration de la sélectivité peut être causée par une interaction forte entre la matrice Matrimid et le PIM-1 qui serait le résultat d'un mélange partiel entre les deux phases au niveau de l'interface PIM-1 / Matrimid.

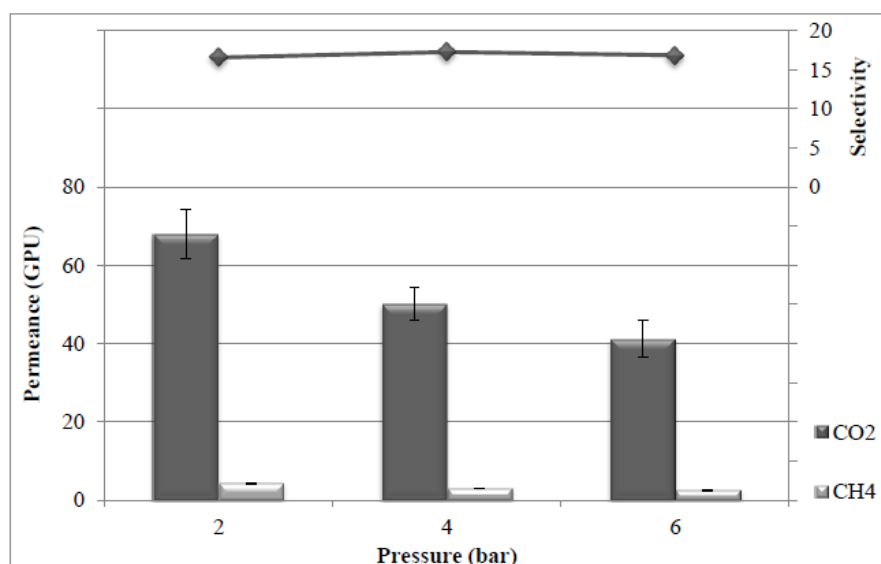


Figure 167: Perméance aux gaz mixtes et sélectivité de la membrane TFC-5% PIM-1 / Matrimid, composition de l'alimentation CO_2 / CH_4 1: 1

Par comparaison avec la membrane précédente (5% en PIM-1), la sélectivité de la membrane à 2% en PIM-1 augmente de 17 à 34 à 2 bars. La perméance est du même ordre de grandeur pour les deux membranes. Les images de la section de la membrane à 2% en PIM-1 sont présentées Figure 170. On observe que le PIM-1 et le Matrimid sont partiellement mélangés. Par conséquent, la perméabilité ne peut être estimée que difficilement car il n'est pas possible de déterminer l'épaisseur de la couche sélective. En fonction du choix de l'épaisseur de la couche de séparation, la perméance varie de 140 Barrer pour 2 μm (épaisseur de la couche PIM-1) à 1140 Barrer pour 16 μm (épaisseur de la couche PIM-1 et de la couche intermédiaire).

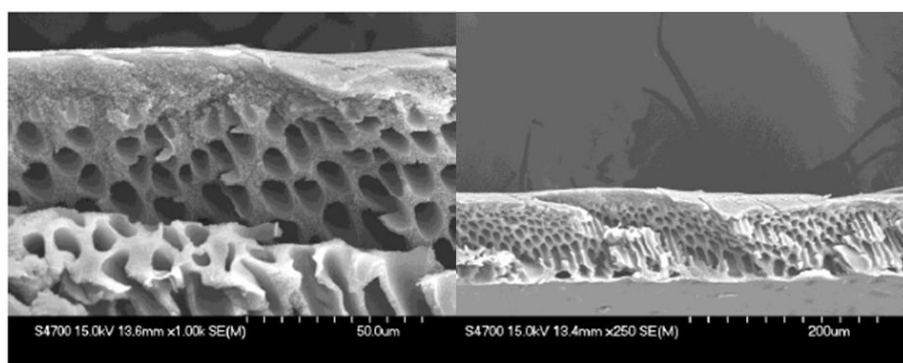


Figure 168: Images MEB de la section PIM-1 à 2% avec un support Matrimid

2.3. Conclusion

De nouvelles membranes à matrice mixte ont été réalisées à partir du PIM-1 synthétisé. Si les résultats paraissent prometteurs, il reste encore de nombreux points à approfondir de sorte à terminer l'étude. Le projet est toujours en cours.

3. Etude du transport de l'eau en milieu confiné

Le projet ANR TWIST (**T**ransport of **W**ater In **S**oft confinement**T**), coordonné par Marie Plazenet (LIPhy, Grenoble) vise à développer un cadre unificateur pour le transport de l'eau dans les matériaux poreux mous qui tient compte du couplage entre l'adsorption, la déformation et le transport. La stratégie empruntée combine des outils expérimentaux, de simulation moléculaire et théorique bien établis pour atteindre cet objectif ambitieux à toutes les échelles de longueur et de temps pertinentes. Ce projet est une collaboration entre le Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (LIPhy) de Grenoble, le laboratoire de Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes interfaciaux (PHENIX) à Paris, Le laboratoire Navier de Marne-la-Vallée et l'institut Européen des membranes de Montpellier. Les travaux de recherches se déroulent sur une durée de 4 ans et se divisent en quatre axes : (1) synthèse de membranes prototypiques de matière molle (2) Etude structurale et dynamique de l'échelle atomique à l'échelle du micron (3) théorie et simulation moléculaire du transport et de la poromécanique des fluides dans des environnements nanoconfinés (4) Expériences de transport d'eau dans des milieux poreux sous contrainte ou déformation constante. Ainsi, notre contribution a consisté à préparer des membranes de PIM-1 de dimensions différentes en fonction des analyses envisagées (étude poromécanique, diffusion des neutrons, RMN haute pression...) (Figure 171). Le projet est en cours mais les résultats obtenus dépassent très largement le cadre de ce travail et ne seront donc pas développés ici.

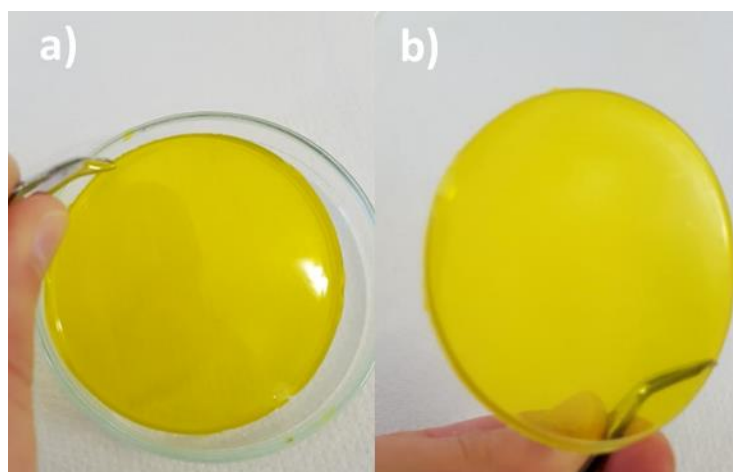


Figure 169: Exemple de membrane dense préparée pour le laboratoire Navier

CHAPITRE 5 : Matériel et méthode

1. Produits utilisés

➤ **Monomères :**

Le Tetrafluoroterephthalonitrile (Sigma-Aldrich, 99%) a été purifié par sublimation à 80°C. Le Tetrafluoroterephthalonitrile (Alfa Aesar, 98%) a été purifié deux fois par sublimations à 150°C, puis recristallisation dans l'acétate d'éthyle et pour finir par sublimation à 80°C. Le 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindane (Sigma-Aldrich, 99%) a été purifié par précipitation dans du dichlorométhane.

L'acide méthacrylique (99%, Sigma Aldrich) contient 250 ppm d'éther monométhyle d'hydroquinone et a, par conséquent, été purifié sur une colonne d'élimination d'inhibiteur avant utilisation.

➤ **Amorceurs :**

Le 4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid) (ACVA) (Sigma-Aldrich, ≥98%) et le carbonate de potassium (Sigma Aldrich, ≥99%) ont été utilisés sans purification préalable.

➤ **Agent RAFT:**

Le 4-Cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoic acid a été acheté chez Sigma-Aldrich et le 2-(1-isobutyl)sulfanylthiocarbonylsulfanyl-2-methylpropionic acid a été synthétisé comme décrit précédemment¹⁴⁸ par nos collaborateurs à Lille.

➤ **Membranes :**

Des membranes d'Alumina Anodisc™ (Whatman Inc., Royaume Unis) ont été utilisées. Leur taille nominale de pores est de 0,02 µm pour un disque de 25 mm de diamètre. Les filtres sont des disques plans d'alumine fabriqués par anodisation contrôlée de feuilles d'aluminium. Ils présentent une structure asymétrique consistant en une couche superficielle mince (~ 1 µm) avec une taille de pore d'environ 0,02 µm et une couche de support plus épaisse (~ 60 µm) avec une taille de pore d'environ 0,2 µm.

➤ **Solvants**

L'éthanol absolu (100%), le méthanol (Chloromanorme Hypersolv, 100%), l'acétate d'éthyle (100%), et l'acétone (100%) ont été achetés auprès de VWR. Le toluène (≥ 99,8%) et l'éther diéthylique (≥ 99,5%) proviennent de Fisher Scientific et le Diméthylacétamide (≥ 99,5%) et le dichlorométhane (≥99,8%) de chez Sigma-Aldrich.

➤ Réactions Oscillantes :

L'oscillateur de pH a été mis en place avec les produits suivant et sans purification : Potassium hexacyanoferrate (II) trihydraté (98+%, Alfa Aesar), Sulfite de sodium ($\geq 98\%$, Bioultra, anhydrous), acide sulfurique (Sigma Aldrich, 95-97%) et du vert de bromocrésol (Sigma-Aldrich). Les solutions ont été préparées une heure avant chaque essai dans de l'eau déminéralisée.

➤ Autres Réactifs

Toutes les polymérisations ont été réalisées dans une atmosphère d'azote. Du Trioxane (Sigma Aldrich, $\geq 99\%$) a été utilisé comme référence pour les RMN de l'acide polyméthacrylique. Une solution de trimethylsilyl diazomethane dans 2M de diéthyl ether a été utilisée pour la méthylation d'acide polyméthacrylique.

2. Techniques d'analyses

2.1. Caractérisation des polymères

➤ Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Pour les analyses du PIM-1, la masse molaire moyenne en nombre (M_n), la masse molaire moyenne en poids (M_w) et la dispersité du polymère ($\bar{D}$) ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans du tétrahydrofurane à 30°C avec un débit de $1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Les analyses ont été faites avec un instrument de Viscotek (TDA 305, instruments de Malvern, Worcestershire, Royaume-Uni) qui se compose d'un réseau de détecteurs triples (un détecteur de concentration, un détecteur de diffusion de la lumière et un viscosimètre) et de deux colonnes mixtes avec une taille de particule commune de $5\text{ }\mu\text{m}$. Les valeurs de masse molaire sont calculées grâce à une courbe d'étalonnage établie à partir d'échantillons de polystyrène. Pour les analyses du PMAA, la chromatographie par exclusion stérique a été réalisée sur un dispositif Viscotek (Malvern Instruments, Worcestershire, Royaume-Uni) possédant un triple détecteurs. L'appareil Viscotek CES est équipé de deux colonnes OHpak SB-806M HQ et une solution aqueuse de NaNO_3 ($0,2\text{ mole}\cdot\text{L}^{-1}$) a été utilisée comme éluant avec un débit de $0,7\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ à 35°C .

➤ Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés à température ambiante sur des spectromètres Bruker Avance fonctionnant à 400 MHz et 600 MHz en utilisant du DMSO deutéré (synthèse du PMAA) et du chloroforme (synthèse du PIM-1).

➤ **Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :**

Les spectres IR ont été enregistrés dans une région allant de 4000 à 600 cm^{-1} avec un spectromètre FTIR 710 Nicolet. Les analyses ont été réalisées sur des supports solides par réflexion avec un accessoire ATR équipé d'un diamant.

2.2. Elaboration des membranes poreuses de PIM-1

➤ **Applicateur automatique de film :**

Les membranes poreuses utilisées en filtration sont réalisées à l'aide d'un applicateur automatique de film motorisé Elcometer 4340. La solution est étalée à l'aide d'un couteau en acier pour réaliser des films de 250 μm d'épaisseur avec une vitesse d'étalement de 6,5 cm/s.

2.3. Caractérisation de la surface des membranes

➤ **Microscopie Electronique à balayage (MEB) couplé à la spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (EDX)**

La section transversale de la membrane, la surface supérieure et la surface inférieure avant et après filtration ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images MEB ont été obtenues en utilisant un Hitachi S4800 fonctionnant sous une tension de travail de 0,1 à 30 kV. Une analyse par spectroscopie aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a été effectuée avec un microscope Zeiss EVO HD15 couplé à un détecteur EDX Oxford X-MaxNSDD.

➤ **Angle de contact**

Les caractéristiques de mouillage des membranes ont été déterminées à l'aide d'un goniomètre à angle de contact (Digidrop gbx). Les mesures d'angle de contact sont pris en statique avec des gouttes d'eau déminéralisée de taille $\sim 30 \mu\text{l}$ en utilisant la méthode de Laplace-Young. Les mesures d'angle de contact sont une moyenne de trois mesures répétées sur la même membrane. Pour le PMAA, il faut mentionner qu'un effet cinétique (WCA décroissant avec le temps) a été observé à pH acide pour les membranes fonctionnalisées PMAA₂₃ et PMAA₄₈. Une hypothèse est que la présence de chaînes polymères hydrophiles dans les pores de la membrane pour PMAA₂₃ et PMAA₄₈ pourrait faciliter l'intrusion de l'eau dans la membrane.

La mesure de l'angle de contact est calculée à partir de la méthode des triangles à l'aide d'images numérisées et de calculs automatisés (logiciel Digidrop-CBX). Le logiciel permet de fixer trois points, qui forment un triangle sur la goutte. En faisant l'hypothèse que la goutte ait une forme

parfaitement sphérique, il applique la relation trigonométrique présentée eq 17 où « h » correspond à la hauteur du triangle et « w » à sa largeur.

$$\frac{\tan(\theta)}{2} = \frac{h}{w} \quad (17)$$

➤ **Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)**

Des analyses par spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS) ont été effectuées avec le dispositif ESCALAB 250 de ThermoElectron. La source d'excitation était la source monochromatique, ligne Al K α (1486,6 eV). La surface analysée a un diamètre de 500 μ m. Les spectres des photoélectrons ont été calibrés en énergie de liaison par rapport à l'énergie du composant de la liaison C-C du carbone C1 à 284,8 eV.

2.4. Caractérisation de la performance des membranes

➤ **Mesure de carbone organique total (COT)**

L'appareil TOC-L Shimadzu permet de mesurer le carbone total (TC), le carbone inorganique (IC), le carbone organique total (TOC) et le carbone organique non purgeable (NPOC). Pour la mesure du NPOC, l'échantillon est acidifié avant d'être quantifié par l'appareil. Le NPOC correspond au carbone organique non volatil et les carbones évacués lors du barbotage dans l'acide sont appelés carbones organiques purgeable (POC).

➤ **Mesures de perméabilité des membranes**

La perméabilité des disques membranaires (diamètre = 2,5 cm) a été estimée par test de filtration. Les membranes ont été installées dans une cellule de filtration de 10 ml (cellule agitée Amicon 8010) connectée à un réservoir d'eau et à une conduite d'air comprimé. Les mesures ont ensuite été effectuées à des pressions comprises entre 0 et 1 bar pour le PMAA et de 0 à 4 bars pour le PIM-1. La masse de l'eau passant à travers la membrane (perméat) a été enregistrée à l'aide de l'enregistreur de données RS232 à intervalles de temps réguliers. Toutes les expériences de filtration sur les membranes d'alumine ont été réalisées à 30 ° C (la solution a été préchauffée dans un bain de la série Stuart SW6) avec de l'eau déminéralisée. Les expériences de filtration sur les membranes de PIM-1 sont réalisées à température ambiante (entre 20 et 30°C) et à 60°C.

➤ Adsorption-désorption de Gaz (BET)

Les analyses B.E.T ont été effectuées avec un appareil ASAP 2020 de la marque Micromeritics. L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote a été réalisée après un dégazage de 120 °C, pendant 12 h, sous un vide de l'ordre de 1 µm Hg. La mesure d'adsorption et de désorption est réalisée à température constante d'azote liquide 77K.

A partir de la transformé linéaire du modèle mathématique de B.E.T

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} = A \cdot \frac{P}{P_0} + B \quad (18)$$

On calcul la transformée B.E.T à partir de l'équation suivante:

P : pression à l'équilibre

P₀ : pression de vapeur saturante

V_a : volume absorbé à la pression relative P/P₀

V_m: volume d'absorbant requis pour former une monocouche complète

C : constante liée aux caractéristiques thermodynamiques du système gaz-solide

Suit le modèle B.E.T, la "transformée BET": $\left(\frac{P}{P_0}, \frac{\frac{P}{P_0}}{V_a \cdot [1 - \frac{P}{P_0}]}\right)$ est une droite pour laquelle le pente et l'ordonnée à l'origine font référence à V_m et C.

$$A = \frac{V_m P}{RT} N_{Ar} \varepsilon \quad (19)$$

➤ Diffusion dynamique de la lumière :

La mesure du diamètre des particules est effectuée avec un analyseur de taille de particules (Anton Paar particle analyser litesizer 500) à 25°C.

3. Mode opératoire : chapitre II

3.1. Synthèse de PMAA à partir de Dopa-CTA

Un exemple représentatif de la polymérisation du MAA dans l'éthanol est décrit ci-après. Dans un ballon à fond rond, du Dopa-CTA (55 mg, 0,14 mmol), de l'ACVA (4 mg, 0,014 mmol), du trioxane (0,18 g, 2 mmol) ont été dissous dans du MAA (1 g, 11,5 mmol) et 4,8 mL d'EtOH. Le trioxane a été utilisé comme référence interne pour la RMN. Le mélange résultant a été désaéré par barbotage d'azote pendant 30 min et immergé dans un bain d'huile thermostaté à 70 °C pendant 8h30. La

conversion du monomère a été déterminée par spectroscopie RMN ^1H dans le DMSO- d_6 via l'intégration relative des protons du 1,3,5-trioxane et des protons vinyliques du MAA.

RMN ^1H (600 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): 12,31 (s, large, 1H, COOH de PMAA); 8,73 (s, H, Aryl-OH); 8,60 (s, H, Aryl-OH); 7,83 (m, J = 8 Hz, 2H, o-2H-Ph du CTA à l'extrémité de la chaîne); 7,62 (m, J = 8 Hz, 1 H, p-H-Ph du CTA à l'extrémité de la chaîne); 7,5 (s, NH-CH₂-CH₂); 7,46 (m, J = 7 Hz, 2H, m-2HPh du CTA à l'extrémité de la chaîne); 2,39 (m, 4H, CH₂CH₂ du CTA à l'extrémité de la chaîne); 2-0,91 (m, 5H, protons méthylène et méthyl du PMAA).

3.2. Synthèse de PMAA à partir de dithiobenzoate d'acide 4-cyanopentanoïque (CADB) comme agent RAFT

Un exemple représentatif de polymérisation du MAA dans l'éthanol est décrit ci-après. Dans un ballon à fond rond, l'agent RAFT CADB (80 mg, 0,29 mmol), l'ACVA (8 mg, 0,029 mmol), et le trioxane (0,18 g, 2 mmol) ont été dissous dans du MAA (2 g, 22,9 mmol) et 4,8 mL d'EtOH. Le trioxane a été utilisé comme référence interne pour la RMN. Le mélange résultant a été désaéré par barbotage d'azote pendant 30 minutes et immergé dans un bain d'huile thermostaté à 70 ° C pendant 8h30. La conversion du monomère a été déterminée par spectroscopie RMN ^1H dans le DMSO- d_6 via l'intégration relative des protons du 1,3,5-trioxane et des protons vinyliques du MAA.

RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): 12,33 (s, large, 1H, COOH de PMAA); 7,83 (m, J = 8 Hz, 2H, o-2H-Ph du CTA d'extrémité de chaîne); 7,62 (m, J = 8 Hz, 1 H, p-H-Ph du CTA d'extrémité de chaîne); 7,46 (m, J = 7 Hz, 2H, m-2HPh du CTA d'extrémité de chaîne); 2,35 ppm (m, 4H, CH₂CH₂ du CTA d'extrémité de chaîne); 2-0,93 ppm (m, 5H, protons méthylène et méthyl du PMAA).

3.3. Traitement des images

Les images ont tout d'abord été extraites de la vidéo à l'aide du logiciel VLC® avant d'être traitées par le logiciel Image J®. Pour cela, une commande macro a été écrite de sorte à traiter toutes les images de façon automatisée. La commande permet d'extraire une section de chaque image dont la forme et la taille peut être adaptée, puis d'analyser cette section pour en déterminer les niveaux RGB (Red-Green-Blue). Le code utilisé est le suivant :

```
dir1 = getDirectory("Choose Source Directory ");  
dir2 = getDirectory("Choose Destination Directory ");  
list = getFileList(dir1);  
setBatchMode(true);
```

```

for (i=0; i<list.length; i++) {

showProgress(i+1, list.length);

open(dir1+list[i]);

makeOval(1186, 678, 31, 30);

run("RGB Measure");

}

```

La macro produit un fichier de résultats comportant les mesures RGB qui est ensuite retraité sur Origin®.

3.4. Fabrication d'une image de série temporelle (time-series image)

Pour créer une image de série temporelle, une seconde commande macro a été écrite afin de prélever une portion d'image sur toutes les images et de les enregistrer en tant qu'images de façon automatisée. Le code utilisé est le suivant :

```

dir1 = getDirectory("Choose Source Directory ");
format = getFormat();
dir2 = getDirectory("Choose Destination Directory ");
list = getFileList(dir1);
setBatchMode(true);
for (i=0; i<list.length; i++) {
showProgress(i+1, list.length);
open(dir1+list[i]);
makeRectangle(250, 0, 43, 1080);
run("Copy");
run("Show Info...");
newImage("Untitled", "RGB white", 43, 1080, 1);
run("Paste");
if (format=="8-bit TIFF" || format=="GIF")
convertTo8Bit();
saveAs(format, dir2+list[i]);
close();
}
function getFormat() {
formats = newArray("TIFF", "8-bit TIFF", "JPEG", "GIF", "PNG",
"PGM", "BMP", "FITS", "Text Image", "ZIP", "Raw");
Dialog.create("Batch Convert");
Dialog.addChoice("Convert to: ", formats, "TIFF");
Dialog.show();
return Dialog.getChoice();
}

```

```

}
function convertTo8Bit() {
if (bitDepth==24)
run("8-bit Color", "number=256");
else
run("8-bit");
}

```

Une fois toutes les sections d'images créées, le montage est réalisé à l'aide du logiciel Image J® (File/import/Image Sequence puis Image/Stacks/Make Montage).

4. Mode opératoire : chapitre III

4.1. Purification des monomères

➤ **Tetrafluoroterephthalonitrile (TFTPN) :**

Le TFTPN est purifié dans une ampoule à sublimation immergée dans un bain d'huile à 80 ou 150°C en fonction du fournisseur du monomère. Dans le tube réfrigérant, on introduit de l'éthanol refroidit à l'azote liquide que l'on change régulièrement au cours de la sublimation. De plus l'ampoule à sublimation est mise sous vide. Le TFTPN vient former des cristaux contre la paroi froide du réfrigérant. Les cristaux obtenus sont plus purs que le TFTPN initial. Les cristaux sont ensuite récupérés. Pour le TFTPN provenant de Sigma-Aldrich, la sublimation s'effectue à 80°C. Pour le TFTPN provenant d'Alfa Aesar l'opération est répétée à plusieurs reprises à 150°C puis après une recristallisation, le réactif est sublimé une dernière fois à 80°C. La recristallisation est la seconde méthode qui permet d'améliorer la pureté du TFTPN. Le TFTPN est dissous dans l'acétate d'éthyle à 50°C, puis, après refroidissement à température, des cristaux blanc apparaissent. Ils sont ensuite récupérés par filtration et séchés une nuit sous vide à 60°C.



Figure 170: Exemple de purification du TFTPN en provenance de Alfa Aesar a) TFTPN avant purification b) Sublimation à 150°C c) TFTPN final après toutes les étapes de purification

➤ **,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindane (TTSBI)**

Dans un erlenmeyer de 1L, on dissout 10 g de PIM-1 et on le solubilise au goutte à goutte sous agitation et à 50°C (environ 30mL). Après dissolution complète du monomère, on ajoute 400 mL de dichlorométhane pour précipiter le monomère. Après avoir été laissé sous agitation quelques minutes, la solution est filtrée sous vide. Le produit est ensuite récupéré et laissé sécher sous vide à 60°C une nuit afin d'éliminer les traces de solvants. Le rendement final de la purification se situe entre 70 et 75%. Le monomère est marron initialement, il devient gris clair après une purification puis blanc après la seconde. La RMN du TTSBI a été réalisé dans du DMSO deutéré : δ ppm 8,51 (s, OH de l'aromatique), 6,50 (s,H), 6,07 (s,H), 2,09 (m, 2H), 1,23 (m, 3H).

4.2. Synthèse du PIM-1

➤ **Protocole à basse température :**

Toute la verrerie a été préalablement lavée à l'acétone puis séchée dans une étuve à 110°C la veille de la synthèse. Dans un ballon bicol, équipé d'un réfrigérant droit le 5,5',6,6'-tétrahydroxy-3,3,3',3'-tétraméthyl-1,1'-spirobisindane (TTSBI) (7,00 g, $2,10^{-3}$ mol), le tétrafluorotéréphtalonitrile (TFTPN) (3,99g, $2,10^{-3}$ mol), et le carbonate de potassium anhydre (11,57g, 8,3 mol) ont été dispersés dans 40mL de N,N-Diméthylformamide (DMF). Le milieu réactionnel est porté à reflux à 80°C, sous agitation à 250 rpm et sous atmosphère inerte (N_2) pendant 72h. Le produit obtenu est refroidi à température ambiante. Après avoir été filtré, il est dispersé pendant deux heures dans 700 mL d'eau, filtré puis séché une nuit. L'opération est répétée une seconde fois. Le produit est ensuite dissout dans 140 mL de chloroforme puis précipité dans 300 mL de méthanol. Il est ensuite récupéré par filtration et séché à l'étuve deux jours à 100°C.

➤ **Protocole à haute température**

Toute la verrerie a été préalablement lavée à l'acétone puis séchée dans une étuve à 110°C la veille de la synthèse. Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant droit, le 5,5',6,6'-tétrahydroxy-3,3,3',3'-tétraméthyl-1,1'-spirobisindane (TTSBI) (11,2 g, $3,29,10^{-3}$ mole), le tétrafluorotéréphtalonitrile (TFTPN) (6,58g, $3,29,10^{-3}$ mole), et le carbonate de potassium anhydre (13,77g, $9,96,10^{-3}$ mole) ont été dispersés dans 100 mL de diméthyl acétamide et 50 mL de toluène sous atmosphère inerte (N_2). Après un temps nécessaire à la dissolution des monomères, le milieu réactionnel est porté au reflux à 160°C sous agitation mécanique (200 rpm) pendant 50 min. Après refroidissement à température ambiante, le polymère est précipité dans du méthanol sous agitation, puis filtré. Le solide est ensuite solubilisé dans 500 mL de chloroforme puis précipité dans 1,2 L de méthanol sous agitation. Le filtrat est lavé à l'acétone puis dispersé dans du 1,4-dioxane pendant 30 min afin d'éliminer les oligomères

de faible masse moléculaire ainsi que les produits cycliques. Le filtrat est à nouveau lavé à l'acétone puis séché à 60°C pendant 30 min. Le solide est dispersé dans de l'eau distillée puis porté à reflux pendant une nuit. Le filtrat est ensuite dispersé sous agitation dans du méthanol pendant 30 min, puis filtré et séché sous vide à 100°C à l'étuve pendant 2 jours.

Les spectres RMN ^1H (400 MHz) et ^{13}C (600 MHz) ont été réalisés avec du chloroforme deutéré. RMN ^1H : δ ppm 6,81(br, H), 6,42(br, H), 2,17-2,33(br, 4H), 1,31-1,36 (12H,br. m). Le pic du chloroforme est présent à 7,26ppm, et on observe des traces de dioxane et d'eau à 3,70 ppm et 1,57pmm respectivement. RMN ^{13}C : δ ppm 149,72 (C-aromatique), 146,94 (C-aromatique), 139,22 (C-aromatiques), 112,32 (CN), 110,57 (C), 109,41 (C), 94,10 (C), 58,82 (CH_2), 57,17(C), 43,61 (C), 31,37-29,93 (CH_3)

4.3. Modification PIM-1

➤ Hydrolyse acide

Le PIM-1 est mélangé dans de l' H_2SO_4 , CH_3COOH et de l'eau déminéralisé dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant. Le mélange est porté à reflux à 105°C pendant 72h. Une analyse RMN a été effectuée dans le DMSO pour les exemples C1 et C4. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ ppm 7,63–8,00 (br, 4H), 6,85 (br, 2H), 6,26 (br, 2H), 1,91(br, 4H), 1,25–1,35 (br, 12H).

➤ Hydrolyse basique

Le PIM-1 est mélangé puis porté à reflux à 120°C dans une solution de NaOH à 20% avec une solution 1 :1 $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$. Après 72h de réaction, le mélange réactionnel est filtré sous vide et lavé à l'eau distillé. Le mélange est de nouveau porté à reflux, puis mélangé avec de l'eau déminéralisée. On ajoute quelques goutte d'acide chlorhydrique à 1M pendant 2h. Le solide est ensuite récupéré, lavé à l'eau puis au méthanol puis séché sous vide pendant une nuit à 120°C. L'analyse RMN dans le DMSO est effectuée. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ ppm 7,67–8,05 (br, 4H), 6,90 (br, 2H), 6,29 (br, 2H), 2,15 (br, 4H), 1,32–1,39 (br, 12H).

➤ Modification en deux étapes

Le PIM-1 (1,08 mmol) est mélangé au DMSO (442,4 mmol) à température ambiante pendant 1h. On ajoute 3,62 mmol de K_2CO_3 pour augmenter le pH de la solution autour de 9-10. On ajoute du H_2O_2 (32,6 mmol) à 25% au goutte à goutte. La réaction est mélangée pendant 24h puis on ajoute 250mL d'eau. La solution est laissée sous agitation pendant 24h. Le produit est récupéré par filtration sous vide et séché à l'étuve sous vide à 25°C pendant 24h. Le produit obtenu est nommé PIM- CONH_2 . Une analyse RMN est effectuée. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ ppm 7,63–8,02 (br, 4H), 6,84 (br, 2H), 6,22 (br, 2H), 2,09 (br, 4H), 1,25–1,33 (br, 12H);

50 mg de PIM-CONH₂ est mélangé avec 0,8mL de MeCN et 0,6 mL (1,2 mmol) de H₂HO₄ à 2M. Par la suite, 2,4 mmol de NaNO₂ ont été ajoutés à la solution à 0°C. La solution est chauffée à 90°C pendant 6h. Le mélange est dilué avec 4mL d'eau déminéralisé et 8 mL d'acétate d'éthyle. La partie organique est récupérée puis concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif. La solution est précipitée dans le méthanol, filtrée puis séchée sous vide à 110°C pendant une nuit.

➤ Amidoxime

Le PIM-1 est dissous dans le THF dans un tricol surmonté d'un réfrigérant droit. Le mélange est chauffé à 65°C sous atmosphère inerte. L'hydroxylamine est ajoutée au goutte à goutte dans la solution jusqu'à la formation d'un précipité. La solution est chauffée à 69°C pendant 20h. Après refroidissement, on ajoute 150mL d'éthanol. La solution est refroidie à température ambiante. On ajoute 150mL d'éthanol. Le précipité blanc formé est récupéré et lavé à plusieurs reprises avec de l'éthanol. Le produit est ensuite séché à 110°C pendant une nuit.

➤ Ethanolamine

Dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant droit, on mélange l'éthanolamine avec le PIM-1 (6% wt). Le mélange est porté à reflux sous atmosphère inerte à 120°C pendant 20h. La mélange est refroidie à température ambiante puis 80mL d'éthanol est ajouté pendant 15 min. Le polymère obtenu est filtré sous vide et lavé à l'eau déminéralisée. Le produit est séché à l'étuve sous vide à 110°C pendant une nuit.

4.4. *Elaboration de membrane à base de PIM-1 ou PIM-1 modifié*

➤ **Préparation des membranes poreuses par la méthode NIPS :**

Le PIM-1 est solubilisé sous agitation magnétique dans du chloroforme ou du THF. La solution est ensuite filtrée sur coton. A l'aide d'un applicateur de film, on réalise un film de 250 µm sur une plaque de verre. La plaque de verre est immédiatement immergée dans le non solvant (l'acétone pour le chloroforme et l'eau pour le THF). La membrane est laissée une heure dans l'acétone puis est conservée dans de l'eau distillée jusqu'à utilisation. La membrane est rincée à l'eau distillée avant utilisation. Un tableau récapitulatif est présenté Tableau 19 :

Membrane	Solvant	Température		Taux humidité dans l'air (%)	Lot de PIM- 1
		Air ambiant	Plaque chauffante		
M1	CHCl ₃	23,7	26	75,4	P4
M2	THF	28,5	26	52,1	P6
M3	THF	32	26	87,1	P7
M4	THF	19	25	56,4	P15

Tableau 19: Conditions opératoire des membranes poreuses préparées par la méthode NIPS

➤ **Préparation des membranes denses par la méthode de coulée à sec (dry cast)**

Une solution de PIM-1 à 10% wt est préparée dans du chloroforme. La solution est filtrée sur coton et est versée dans une boîte de pétri en verre. La membrane est ensuite placée dans une enceinte fermée saturée en vapeur de chloroforme pendant 48h. Après évaporation du solvant, la membrane s'est naturellement décollée de la paroi de la boîte de pétri. Elle est stockée dans une pochette plastique jusqu'à utilisation.

5. Mode opératoire : chapitre IV

5.1. Préparation des membranes poreuses pour de la séparation des eaux huileuses :

Le PIM-1 est solubilisé sous agitation magnétique dans du THF. La solution est ensuite filtrée sur coton. A l'aide d'un applicateur de film, on réalise un film de 250 µm sur une plaque de verre. La plaque de verre est immédiatement immergée dans le non solvant : l'acétone. La membrane est laissée une heure dans l'acétone puis est conservée dans de l'eau distillée jusqu'à utilisation. La membrane est rincée à l'eau distillée avant utilisation. Un récapitulatif est présenté dans le Tableau 20 :

Membrane	Additif	Solvant	Température		Taux humidité dans l'air (%)	Lot de PIM-1
			Air ambient	Plaque chauffante		
M6	PVP 90K	CDCl ₃	22	26	16,0%	19
M7	PVP 40K	CDCl ₃	28,9	26	16,0%	19
M8	PVP 90K	CDCl ₃	30,6	28	47,9%	19
M9	PVP 90K	CDCl ₃	30	28	37,5%	19

Tableau 20: Conditions opératoires des membranes poreuses préparées par la méthode NIPS

5.2. Préparation des émulsions huile dans l'eau

Emulsion	Huile	Pourcentage massique huile (wt%) :	Pourcentage massique SDS (wt%) :
E1	Heptane	1	$1,5 \times 10^{-1}$
E2	Heptane	0,1	$3,875 \times 10^{-3}$
E3	Dodécane	0,1	$1,5 \times 10^{-1}$

Tableau 21: Récapitulatif des différentes préparation d'émulsions

Dans une bouteille on ajoute l'huile, le tensioactif et l'eau pour préparer une émulsion de 400mL. La solution est homogénéisée pendant deux heures à 5000 trs/min à l'aide d'un homogénéisateur de laboratoire. On rajoute l'autre partie du tensioactif et la solution est homogénéisée une seconde fois à 5000 trs/min pendant deux heures. La solution est ensuite émulsionnée pendant 15 min à 15 000trs/min sous régime turbulent. La solution est ensuite laissée au repos 24h au frigo avant utilisation.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail de recherche était de développer des membranes auto-oscillantes dotées d'un flux pulsatile. Pour cela, il est proposé de coupler une membrane d'ultrafiltration stimuli-répondante à un oscillateur chimique pendant une opération de filtration. De sorte à obtenir le phénomène d'auto-oscillation, un polymère pH-sensible est greffé à la surface et dans les pores d'une membrane préformée. Couplée à un oscillateur de pH, un changement cyclique et autonome de ses propriétés structurales à l'échelle macroscopique est observé. En particulier, nous avons démontré la possibilité de modifier de façon périodique la taille des pores de la membrane, provoquant de fait l'apparition d'un flux pulsatile.

Notre démarche a consisté dans un premier temps à réaliser une étude bibliographique sur les différents oscillateurs chimiques existants ainsi que sur leur couplage avec des polymères sensibles. De nombreuses recherches ont été effectuées par l'équipe du Prof. Ryo Yoshida (Université de Tokyo, Japon) avec l'oscillateur Belousov–Zhabotinsky. Dans ce travail, nous avons préféré choisir l'oscillateur de pH Bromate-Sulfite-Ferrocyanure (BSF) qui présente une forte variation de pH dans une gamme allant de 3,5 à 6,5. Pour obtenir l'effet de flux pulsatile, il fallait donc combiner ces oscillations de pH avec un polymère pH-répondant qui présentait un changement de conformation de grande amplitude en relation avec le pH. Un polyélectrolyte, le poly(acide méthacrylique) (PMAA) est ainsi choisi puisqu'il possède une transition de conformation (pelote compacte $\leftrightarrow$ chaîne étendue) pour une valeur de pH d'environ 4,8. Le choix de la membrane qui serait modifiée a été plus délicat car il fallait qu'elle résiste aux conditions plutôt drastiques imposées par la présence de l'oscillateur (changement de pH, oxydo-réduction...). Nous avons opté pour deux stratégies distinctes : dans la première, nous utiliserions une membrane commerciale d'alumine dont la taille des pores est connue et dont la facilité de modification est bien documentée. Par contre, sa stabilité chimique restait à démontrer, ce qui nous amène à la seconde stratégie consistant à préparer de nouvelles membranes poreuses à base de polymères à microporosité intrinsèques, connus pour leur excellente résistance aux produits chimiques.

Ainsi, dans un premier temps, nous avons choisi de travailler avec une membrane commerciale d'alumine. Nous avons synthétisé par polymérisation RAFT des polymères PMAA répondants au pH et fonctionnalisés par un groupe adhésif dopamine en bout de chaîne. Des PMAA de différentes tailles ont ensuite été greffés sur les membranes d'alumine. Il a été observé que la localisation du greffage (surface uniquement ou surface et pores) dépendait de la capacité de ces polymères à diffuser dans les pores et donc de leur masse molaire. Les membranes pH-répondantes obtenues ont

ensuite été placées dans une cellule de filtration et couplées à l'oscillateur BSF. Après optimisation des conditions, un changement périodique et autonome de large amplitude de la perméabilité a été observé en raison des cycles d'extension-contraction des chaînes de PMAA. Nous avons ainsi mis au point pour la première fois une membrane de filtration auto-oscillante dotée d'un flux pulsatile. Néanmoins, nous avons observé un défaut de stabilité de la membrane d'alumine dans ces conditions qui entraînait une diminution de la perméabilité au cours du temps.

Dans un second temps, nous avons tenté de développer des membranes polymères plus stables à partir du PIM-1. Si les films denses en PIM-1 étaient connus dans la littérature, la préparation de membranes poreuses pour le traitement d'une phase aqueuse est inédite. Les synthèses du PIM-1 et de différentes variantes hydrophiles se sont avérées plutôt délicates en raison d'un manque de reproductibilité des expériences rapportées dans la littérature. Il y a une grande partie de savoir-faire à acquérir, ce qui a pris du temps et nous n'avons pu fonctionnaliser ces membranes par du PMAA et ainsi aller jusqu'à la préparation de membranes auto-oscillantes.

Malgré ces difficultés, nous avons valorisé la préparation de PIM-1 au travers de 3 projets. D'une part, il a été utilisé pour la séparation d'eaux huileuses à partir de membranes planes de PIM-1 et en filtration sur lit fluidisé à partir de billes de PIM-1. D'autre part, il a également été utilisé pour la séparation de mélanges gazeux CO_2/CH_4 . Enfin, les membranes de PIM-1 sont actuellement en cours d'étude pour comprendre les mécanismes impliqués dans le transport de l'eau en milieu confiné. Ces projets sont autant de pistes exploratoires qu'il reste à finaliser et qui vont bien au-delà des objectifs de ce travail.

Une des premières perspectives évidentes est de fonctionnaliser des membranes de PIM-1 poreuses avec du PMAA de sorte à en faire des membranes auto-oscillantes. Toutefois, nous avons observé une certaine fragilité des membranes de PIM-1 liée à la nature super-vitreuse du polymère, combinée à la présence d'un volume poreux. Comme alternative, il nous paraît ainsi intéressant d'imaginer la synthèse de copolymères triblocs ABA intégrant le polymère pH-sensible et le PIM-1. La membrane formée par auto-assemblage serait d'une toute autre nature et permettrait de faire apparaître du PMAA sur toutes les interfaces. Le polymère pH-sensible est fonctionnalisé par un groupe dopamine qui est sensé pouvoir adhérer sur de nombreux substrats. Ainsi, remplacer l'alumine par d'autres matériaux, y compris des matériaux plus classiques dans le domaine des membranes comme la poly(éther suflone) représenterait une perspective intéressante puisqu'elle démontrerait la nature universelle de la stratégie envisagée. Enfin, il paraît évident que des membranes auto-oscillantes ne peuvent pas être appliquées industriellement s'il faut ajouter de façon continue des produits chimiques requis pour établir l'oscillateur de pH. Dès lors, la perspective

serait d'intégrer dans la structure même de la membrane les différents éléments nécessaires à l'oscillateur chimique. Cette même démarche a été poursuivie avec succès par l'équipe du Prof. Ryo Yoshida. On peut d'ailleurs noter que la diffusion non désirée des éléments constituant l'oscillateur vers la solution environnante peut être fortement ralentie voire évitée en remplaçant les brosses de polymères par des gels de polymères. Enfin, pour terminer, la meilleure des perspectives serait d'alimenter chimiquement les mouvements d'oscillation par la solution à traiter. Pour cela, il faudrait qu'un des éléments requis pour la réaction d'oscillation soit naturellement présent dans la solution d'alimentation.

Références bibliographiques

1. Yashin, V. V., Kuksenok, O., Dayal, P. & Balazs, A. C. Mechano-chemical oscillations and waves in reactive gels. *Reports on Progress in Physics* **75**, 066601 (2012).
2. Wei, M., Gao, Y., Li, X. & Serpe, M. J. Stimuli-responsive polymers and their applications. *Polymer Chemistry* **8**, 127–143 (2017).
3. Feil, H., Bae, Y. H., Feijen, J. & Kim, S. W. Effect of Comonomer Hydrophilicity and Ionization on the Lower Critical Solution Temperature of N-Isopropylacrylamide. *Macromolecules* **26**, 2496–2500 (1993).
4. Yoshida, R., Takahashi, T., Yamaguchi, T. & Ichijo, H. Self-Oscillating Gel. *Journal of the American Chemical Society* **118**, 5134–5135 (1996).
5. Yoshida, R. *et al.* Self-oscillating gel as novel biomimetic materials. *Journal of Controlled Release* **140**, 186–193 (2009).
6. Yoshida, R. Self-Oscillating Gels Driven by the Belousov-Zhabotinsky Reaction as Novel Smart Materials. *Advanced Materials* **22**, 3463–3483 (2010).
7. Ueki, T. & Yoshida, R. Recent aspects of self-oscillating polymeric materials: designing self-oscillating polymers coupled with supramolecular chemistry and ionic liquid science. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 10388–10397 (2014).
8. Self-Oscillating Polymer Gels As Novel Biomimetic Materials. *conf. Proc. IEEE Eng. Med. Biol. Soc.* **4** (2013).
9. Tamate, R., Mizutani Akimoto, A. & Yoshida, R. Recent Advances in Self-Oscillating Polymer Material Systems. *The Chemical Record* **16**, 1852–1867 (2016).
10. Yoshida, R. & Ueki, T. Evolution of self-oscillating polymer gels as autonomous polymer systems. *NPG Asia Materials* **6**, e107 (2014).
11. Tabata, O., Hirasawa, H., Aoki, S., Yoshida, R. & Kokufuta, E. Ciliary motion actuator using self-oscillating gel. in vol. 95 234–238 (Sens. Actuators, A, 2002).
12. Maeda, S., Hara, Y., Sakai, T., Yoshida, R. & Hashimoto, S. Self-Walking Gel. *Advanced Materials* **19**, 3480–3484 (2007).
13. Shiraki, Y. & Yoshida, R. Autonomous Intestine-Like Motion of Tubular Self-Oscillating Gel. *Angewandte Chemie International Edition* **51**, 6112–6116 (2012).
14. Sakai, T. & Yoshida, R. Self-Oscillating Nanogel Particles. *Langmuir* **20**, 1036–1038 (2004).
15. Taniguchi, H., Suzuki, D. & Yoshida, R. Characterization of Autonomously Oscillating Viscosity Induced by Swelling/Deswelling Oscillation of the Microgels. *The Journal of Physical Chemistry B* **114**, 2405–2410 (2010).
16. Suzuki, D., Taniguchi, H. & Yoshida, R. Autonomously Oscillating Viscosity in Microgel Dispersions. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 12058–12059 (2009).
17. Ueki, T. *et al.* Autonomous viscosity oscillation via metallo-supramolecular terpyridine chemistry of branched poly(ethylene glycol) driven by the Belousov–Zhabotinsky reaction. *Soft Matter* **10**, 1349–1355 (2014).
18. Ueki, T., Shibayama, M. & Yoshida, R. Self-oscillating micelles. *Chemical Communications* **49**, 6947 (2013).
19. Ueno, T., Bundo, K., Akagi, Y., Sakai, T. & Yoshida, R. Autonomous viscosity oscillation by reversible complex formation of terpyridine-terminated poly(ethylene glycol) in the BZ reaction. *Soft Matter* **6**, 6072–6074 (2010).
20. Yoshida, R. & Murase, Y. Self-oscillating surface of gel for autonomous mass transport. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **99**, 60–66 (2012).
21. Murase, Y., Maeda, S., Hashimoto, S. & Yoshida, R. Design of a Mass Transport Surface Utilizing Peristaltic Motion of a Self-Oscillating Gel. *Langmuir* **25**, 483–489 (2009).
22. Masuda, T. *et al.* Self-Oscillating Polymer Brushes. *Angewandte Chemie International Edition* **52**, 7468–7471 (2013).

23. Fechner, T. Ueber Umkehrungen der Polarität in der einfachen Kette. *Journal für chemie und physik* 129–151 (1828).
24. Liesegang, R. E. Ueber einige Eigenschaften von Gal-lerten. *Naturwissenschaftliche Wochenschrift* 353–362 (1896).
25. Ostwald, W. Periodisch veränderliche Reaktionsgeschwindigkeiten. *Physik. Z.* 87–88 (1899).
26. Bredig, G. & Weinmayr, J. Eine periodische Kontaktkatalyse. *Z. Phys. Chem.* 601–611 (1903).
27. Lotka, A. J. Contribution to the Theory of Periodic Reactions. *The Journal of Physical Chemistry* **14**, 271–274 (1910).
28. Lotka, A. J. Undamped oscillations derived from the law of mass action. *Journal of the American Chemical Society* **42**, 1595–1599 (1920).
29. Bray, W. C. A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis. *Journal of the American Chemical Society* **43**, 1262–1267 (1921).
30. Bray, W. C. & Liebhafsky, H. A. Reaction involving hydrogen peroxide, iodine and iodate ions. *Journal of the American Chemical Society* **53**, 38–44 (1931).
31. Winfree, A. T. The prehistory of the Belousov-Zhabotinsky oscillator. *Journal of Chemical Education* **61**, 661 (1984).
32. Belousov, B. P. The Periodically Acting Reaction and Its Mechanism. *Sbornik referatov po radioconnoy medicine* 145–146 (1958).
33. Zhabotinsky, A. M. Periodic processes of malonic acid oxidation in a liquid phase. *Biofizika* **9** 306–311 (1964).
34. Zhabotinsky. Periodic oxidizing reactions in the liquid phase. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 392–395 (1964).
35. Field, R. J. & Burger, M. *Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems*. (1985).
36. Chance, B., Ghosh, A. K. & Pye, K. *Biological and Biochemical Oscillators*. (1973).
37. Bornmann, L., Busse, H. & Hess, B. Oscillatory oxidation of malonic acid by bromate 1. Thin-layer chromatography. *Z. Naturforsch. B* 28 93–97 (1973).
38. Bornmann, L., Busse, H. & Hess, B. Oscillatory oxidation of malonic acid by bromate. 2. Analysis of products by gas chromatography and mass spectrometry. 824–827 (1973).
39. Bornmann, L., Busse, H. & Hess, B. Oscillatory oxidation of malonic acid by bromate. 3. CO₂ and BrO₃⁻ titration. 514–516 (1973).
40. Körös, E., Orbán, M. & Nagy, Z. S. Periodic Heat Evolution during Temporal Chemical Oscillations. 30–31 (1973).
41. Beck, M. T. & váradi, Z. One, two and three-dimensional spatially periodic chemical reactions. 15–16 (1972).
42. Rastogi, R. P. & Yadava, K. D. S. Generation of chemical waves. 19–20 (1972).
43. Babu, J. S. & Srinivasulu, K. 361 (1976).
44. Janjic, D., Stroot, P. & Burger, U. Oscillations chimiques du système BrO₃⁻/Ce⁴⁺/acétylacétone. Communication préliminaire Janjic, D.; Stroot, P.; Burger, U. 266–271 (1974).
45. Kuhnert, L. & Linde, H. Die Reaktion von Diazoniumsalz mit Bromat, eine neue oszillierende Reaktion in homogener Phase. 19–20 (1977).
46. Körös, E. & Orbán, M. Uncatalysed oscillatory chemical reactions. 371–372 (1978).
47. Field, R. J., Koros, E. & Noyes, R. M. Oscillations in chemical systems. II. Thorough analysis of temporal oscillation in the bromate-cerium-malonic acid system. *Journal of the American Chemical Society* **94**, 8649–8664 (1972).
48. Field, R. & Noyes, R. M. Oscillatory chemical reactions. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 95–119 (1974).
49. Prigogine, I. & Lefever, R. Symmetry Breaking Instabilities in Dissipative Systems. II. *The Journal of Chemical Physics* **47**, 1045–1047 (1967).
50. Self-Organization In Non-Equilibrium Systems pigogine 1977.pdf.
51. Boissonade, J., Dulos, E. & Kepper, P. Des structures de Turing à la chimiomécanique. 17–21 (2009).

52. Epstein, I. R., Pojman, J. A. & Nicolis, G. An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos. *Physics Today* **52**, 68–68 (1999).
53. Epstein, I. R. The role of flow systems in far-from-equilibrium dynamics. *Journal of Chemical Education* **66**, 191 (1989).
54. Sagués, F. & Epstein, I. R. Nonlinear chemical dynamics. *Dalton Trans.* 17 (2003).
55. Orbán, M., Kurin-Csörgei, K. & Epstein, I. R. pH-Regulated Chemical Oscillators. *Accounts of Chemical Research* **48**, 593–601 (2015).
56. Orblin, M. & Epstein, I. R. Chemical Oscillators in Group VIA: The Cu(II)-Catalyzed Reaction between Hydrogen Peroxide and Thiosulfate Ion'. 6.
57. Okazaki, N., Rábai, G. & Hanazaki, I. Discovery of Novel Bromate–Sulfite pH Oscillators with Mn^{2+} or MnO_4^- as a Negative-Feedback Species. *The Journal of Physical Chemistry A* **103**, 10915–10920 (1999).
58. Kovács, K. M. & Rábai, G. Large Amplitude pH Oscillations in the Hydrogen Peroxide–Dithionite Reaction in a Flow Reactor. *The Journal of Physical Chemistry A* **105**, 9183–9187 (2001).
59. Szántó, T. G. & Rábai, G. pH Oscillations in the BrO_3^- – SO_3^{2-} /HSO₃[–] Reaction in a CSTR. *The Journal of Physical Chemistry A* **109**, 5398–5402 (2005).
60. Edblom, E. C., Orban, Miklos. & Epstein, I. R. A new iodate oscillator: the Landolt reaction with ferrocyanide in a CSTR. *Journal of the American Chemical Society* **108**, 2826–2830 (1986).
61. Rábai, G., Nagy, Z. V. & Beck, M. T. Quantitative description of the oscillatory behavior of the iodate-sulfite-thiourea system in CSTR. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **33**, 23–29 (1987).
62. Edblom, E. C., Luo, Y., Orbin, M., Kustin, K. & Epstein, I. R. Kinetics and Mechanism of the Oscillatory Bromate-Sulfite-Ferrocyanide Reaction'. 6.
63. Molnár, I. & Szalai, I. Pattern Formation in the Bromate–Sulfite–Ferrocyanide Reaction. *The Journal of Physical Chemistry A* **119**, 9954–9961 (2015).
64. Molnár, I., Kurin-Csörgei, K., Orbán, M. & Szalai, I. Generation of spatiotemporal calcium patterns by coupling a pH-oscillator to a complexation equilibrium. *Chem. Commun.* **50**, 4158–4160 (2014).
65. Dúzs, B. & Szalai, I. Design of localized spatiotemporal pH patterns by means of antagonistic chemical gradients. *RSC Advances* **8**, 41756–41761 (2018).
66. Rábai, G., Kaminaga, A. & Hanazaki, I. Mechanism of the Oscillatory Bromate Oxidation of Sulfite and Ferrocyanide in a CSTR. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 16441–16442 (1996).
67. Zagora, J., Voslař, M., Schreiberová, L. & Schreiber, I. Excitable dynamics in the bromate–sulfite–ferrocyanide reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics* **4**, 1284–1291 (2002).
68. Kim, Y. S., Tamate, R., Akimoto, A. M. & Yoshida, R. Recent developments in self-oscillating polymeric systems as smart materials: from polymers to bulk hydrogels. *Mater. Horiz.* **4**, 38–54 (2017).
69. Merindol, R. & Walther, A. Materials learning from life: concepts for active, adaptive and autonomous molecular systems. *Chemical Society Reviews* **46**, 5588–5619 (2017).
70. Yoshida, R., Yamaguchi, T. & Ichijo, H. Novel oscillating swelling-deswelling dynamic behaviour for pH-sensitive polymer gels. *Materials Science and Engineering: C* **4**, 107–113 (1996).
71. Yoshida, R., Sakai, T., Ito, S. & Yamaguchi, T. Self-Oscillation of Polymer Chains with Rhythmical Soluble-Insoluble Changes. *Journal of the American Chemical Society* **124**, 8095–8098 (2002).
72. Masuda, T., Akimoto, A. M., Nagase, K., Okano, T. & Yoshida, R. Design of Self-Oscillating Polymer Brushes and Control of the Dynamic Behaviors. *Chemistry of Materials* **27**, 7395–7402 (2015).
73. Masuda, T., Akimoto, A. M., Nagase, K., Okano, T. & Yoshida, R. Artificial cilia as autonomous nanoactuators: Design of a gradient self-oscillating polymer brush with controlled unidirectional motion. *Science Advances* **2**, e1600902 (2016).
74. Tamate, R., Ueki, T., Shibayama, M. & Yoshida, R. Self-Oscillating Vesicles: Spontaneous Cyclic Structural Changes of Synthetic Diblock Copolymers. *Angewandte Chemie* **126**, 11430–11434 (2014).

75. Onoda, M., Ueki, T., Shibayama, M. & Yoshida, R. Multiblock copolymers exhibiting spatio-temporal structure with autonomous viscosity oscillation. *Scientific Reports* **5**, (2015).
76. Suzuki, D., Kobayashi, T., Yoshida, R. & Hirai, T. Soft actuators of organized self-oscillating microgels. *Soft Matter* **8**, 11447 (2012).
77. Maeda, S., Hara, Y., Yoshida, R. & Hashimoto, S. Peristaltic Motion of Polymer Gels. *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 6690–6693 (2008).
78. Suzuki, D., Sakai, T. & Yoshida, R. Self-Flocculating/Self-Dispersing Oscillation of Microgels. *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 917–920 (2008).
79. Suzuki, D. & Yoshida, R. Temporal Control of Self-Oscillation for Microgels by Cross-Linking Network Structure. *Macromolecules* **41**, 5830–5838 (2008).
80. Shiraki, Y., Akimoto, A. M., Miyata, T. & Yoshida, R. Autonomous Pulsatile Flow by Peristaltic Motion of Tubular Self-Oscillating Gels. *Chemistry of Materials* **26**, 5441–5443 (2014).
81. Murase, Y., Takeshima, R. & Yoshida, R. Self-Driven Gel Conveyor: Effect of Interactions Between Loaded Cargo and Self-Oscillating Gel Surface: Self-Driven Gel Conveyor: Effect of Interactions *Macromolecular Bioscience* **11**, 1713–1721 (2011).
82. Murase, Y., Hidaka, M. & Yoshida, R. Self-driven gel conveyor: Autonomous transportation by peristaltic motion of self-oscillating gel. *Sensors and Actuators B: Chemical* **149**, 272–283 (2010).
83. Budd, P. M., McKeown, N. B. & Fritsch, D. Free volume and intrinsic microporosity in polymers. *Journal of Materials Chemistry* **15**, 1977 (2005).
84. Budd, P. M. *et al.* Solution-Processed, Organophilic Membrane Derived from a Polymer of Intrinsic Microporosity. *Advanced Materials* **16**, 456–459 (2004).
85. Budd, P. M. *et al.* Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials. *Chemical Communications* 230 (2004)
86. Chaukura, N. Interaction of a Polymer of Intrinsic Microporosity (PIM-1) with Penetrants. *American Journal of Applied Chemistry* **3**, 139 (2015).
87. McKeown, N. B. The synthesis of polymers of intrinsic microporosity (PIMs). *Science China Chemistry* **60**, 1023–1032 (2017).
88. Wang, Y. *et al.* Polymers of intrinsic microporosity for energy-intensive membrane-based gas separations. *Materials Today Nano* **3**, 69–95 (2018).
89. McKeown, N. B. Polymers of Intrinsic Microporosity. *ISRN Materials Science* **2012**, 1–16 (2012).
90. Ma, X.-H. & Yang, S.-Y. Polyimide Gas Separation Membranes. in *Advanced Polyimide Materials* 257–322 (Elsevier, 2018).
91. Ghanem, B. S., McKeown, N. B., Budd, P. M., Selbie, J. D. & Fritsch, D. High-Performance Membranes from Polyimides with Intrinsic Microporosity. *Advanced Materials* **20**, 2766–2771 (2008).
92. Heuchel, M., Fritsch, D., Budd, P. M., McKeown, N. B. & Hofmann, D. Atomistic packing model and free volume distribution of a polymer with intrinsic microporosity (PIM-1). *Journal of Membrane Science* **318**, 84–99 (2008).
93. Polak-Kraśna, K. *et al.* Mechanical characterisation of polymer of intrinsic microporosity PIM-1 for hydrogen storage applications. *Journal of Materials Science* **52**, 3862–3875 (2017).
94. Tian, Y., Lin, C., Wang, Z. & Jin, J. Polymer of intrinsic microporosity-based macroporous membrane with high thermal stability as a Li-ion battery separator. *RSC Advances* **9**, 21539–21543 (2019).
95. Althumayri, K. *et al.* The influence of few-layer graphene on the gas permeability of the high-free-volume polymer PIM-1. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **374**, 20150031 (2016).
96. Santoso, B., Yanaranop, P., Kang, H., Leung, I. K. H. & Jin, J. A Critical Update on the Synthesis of Carboxylated Polymers of Intrinsic Microporosity (C-PIMs). *Macromolecules* **50**, 3043–3050 (2017).

97. Satilmis, B., Alnajrani, M. N. & Budd, P. M. Hydroxyalkylaminoalkylamide PIMs: Selective Adsorption by Ethanolamine- and Diethanolamine-Modified PIM-1. *Macromolecules* **48**, 5663–5669 (2015).
98. Du, N., Song, J., Robertson, G. P., Pinnau, I. & Guiver, M. D. Linear High Molecular Weight Ladder Polymer via Fast Polycondensation of 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindane with 1,4-Dicyanotetrafluorobenzene. *Macromolecular Rapid Communications* **29**, 783–788 (2008).
99. Li, J., Zhang, M., Feng, W., Zhu, L. & Zhang, L. PIM-1 pore-filled thin film composite membranes for tunable organic solvent nanofiltration. *Journal of Membrane Science* **601**, 117951 (2020).
100. Du, N., Dal-Cin, M. M., Robertson, G. P. & Guiver, M. D. Decarboxylation-Induced Cross-Linking of Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs) for Membrane Gas Separation. *Macromolecules* **45**, 5134–5139 (2012).
101. Robeson, L. M. The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science* **320**, 390–400 (2008).
102. Budd, P. M. & McKeown, N. B. Highly permeable polymers for gas separation membranes. *Polymer Chemistry* **1**, 63 (2010).
103. Amooghin, A. E., Sanaeepur, H., Pedram, M. Z. & Kargari, A. *New advances in polymeric membranes for CO₂ separation*. (2016).
104. McKeown, N. B., Budd, P. M. & Book, D. Microporous Polymers as Potential Hydrogen Storage Materials. *Macromolecular Rapid Communications* **28**, 995–1002 (2007).
105. Maffei, A. V., Budd, P. M. & McKeown, N. B. Adsorption Studies of a Microporous Phthalocyanine Network Polymer. *Langmuir* **22**, 4225–4229 (2006).
106. McKeown, N. B. *et al.* Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs): Bridging the Void between Microporous and Polymeric Materials. *Chemistry - A European Journal* **11**, 2610–2620 (2005).
107. Cook, M., Gaffney, P. R. J., Peeva, L. G. & Livingston, A. G. Roll-to-roll dip coating of three different PIMs for Organic Solvent Nanofiltration. *Journal of Membrane Science* **558**, 52–63 (2018).
108. Zhou, S., Zhao, Y., Zheng, J. & Zhang, S. High-performance functionalized polymer of intrinsic microporosity (PIM) composite membranes with thin and stable interconnected layer for organic solvent nanofiltration. *Journal of Membrane Science* **591**, 117347 (2019).
109. Fritsch, D., Merten, P., Heinrich, K., Lazar, M. & Priske, M. High performance organic solvent nanofiltration membranes: Development and thorough testing of thin film composite membranes made of polymers of intrinsic microporosity (PIMs). *Journal of Membrane Science* **401–402**, 222–231 (2012).
110. Qiu, J., Charleux, B. & Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems. *Progress in Polymer Science* **26**, 2083–2134 (2001).
111. Matyjaszewski, K. & Spanswick, J. Controlled/living radical polymerization. *Materials Today* **8**, 26–33 (2005).
112. Braunecker, W. A. & Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science* **32**, 93–146 (2007).
113. Grishin, D. F. & Grishin, I. D. Controlled radical polymerization: Prospects for application for industrial synthesis of polymers (Review). *Russian Journal of Applied Chemistry* **84**, 2021–2028 (2011).
114. Krys, P. & Matyjaszewski, K. Kinetics of Atom Transfer Radical Polymerization. *European Polymer Journal* **89**, 482–523 (2017).
115. Moad, G. & Rizzardo, E. Chapter 1. The History of Nitroxide-mediated Polymerization. in *Polymer Chemistry Series* (ed. Gimes, D.) 1–44 (Royal Society of Chemistry, 2015).
116. Tian, X. *et al.* Recent Advances in RAFT Polymerization: Novel Initiation Mechanisms and Optoelectronic Applications. *Polymers* **10**, 318 (2018).

117. Wang, J.-S. & Matyjaszewski, K. Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *Journal of the American Chemical Society* **117**, 5614–5615 (1995).
118. Wang, J.-S. & Matyjaszewski, K. 'Living'/Controlled Radical Polymerization. Transition-Metal-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator. *Macromolecules* **28**, 7572–7573 (1995).
119. Bertin, D., Gigmes, D., Marque, S. R. A. & Tordo, P. Kinetic subtleties of nitroxide mediated polymerization. *Chemical Society Reviews* **40**, 2189 (2011).
120. Grubbs, R. B. Nitroxide-Mediated Radical Polymerization: Limitations and Versatility. *Polymer Reviews* **51**, 104–137 (2011).
121. Gigmes, D., Bertin, D., Lefay, C. & Guillauneuf, Y. Kinetic Modeling of Nitroxide-Mediated Polymerization: Conditions for Living and Controlled Polymerization. *Macromolecular Theory and Simulations* **18**, 402–419 (2009).
122. Matyjaszewski, K. & Davis, T. P. *Handbook of radical polymerization*. (Wiley Interscience, 2002).
123. Chiefari, J. *et al.* Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromolecules* **31**, 5559–5562 (1998).
124. D. Charmot, P. Corpart, D. Michelet, S. Z. Zard, T. Biadatti. Procède de synthèse de polymère blocs par polymérisation. 130 (1998).
125. Moad, G., Rizzardo, E. & Thang, S. H. Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A Third Update. *Australian Journal of Chemistry* **65**, 985 (2012).
126. Perrier, S. 50th Anniversary Perspective : RAFT Polymerization—A User Guide. *Macromolecules* **50**, 7433–7447 (2017).
127. Moad, G. Mechanism and Kinetics of Dithiobenzoate-Mediated RAFT Polymerization - Status of the Dilemma. *Macromolecular Chemistry and Physics* **215**, 9–26 (2014).
128. Matyjaszewski, K. Overview: Fundamentals of Controlled/Living Radical Polymerization. in *Controlled Radical Polymerization* (ed. Matyjaszewski, K.) vol. 685 2–30 (American Chemical Society, 1998).
129. Kocak, G., Tuncer, C. & Bütün, V. pH-Responsive polymers. *Polymer Chemistry* **8**, 144–176 (2017).
130. Wang, X., Ye, X. & Zhang, G. Investigation of pH-induced conformational change and hydration of poly(methacrylic acid) by analytical ultracentrifugation. *Soft Matter* **11**, 5381–5388 (2015).
131. Chaduc, I., Lansalot, M., D'Agosto, F. & Charleux, B. RAFT Polymerization of Methacrylic Acid in Water. *Macromolecules* **45**, 1241–1247 (2012).
132. Pelet, J. M. & Putnam, D. High Molecular Weight Poly(methacrylic acid) with Narrow Polydispersity by RAFT Polymerization. *Macromolecules* **42**, 1494–1499 (2009).
133. Zaidi, S. J., Mauritz, K. A. & Hassan, M. K. Membrane Surface Modification and Functionalization. in *Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels* (ed. Mondal, Md. I. H.) 1–26 (Springer International Publishing, 2018).
134. Remigny, J. C. & Desclaux, S. Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules. 1–21 (2007).
135. Rackley, S. A. Membrane separation systems. in *Carbon Capture and Storage* 187–225 (Elsevier, 2017).
136. Bell, C.-M. Comparison of polyelectrolyte coated PVDF membranes in thermopervaporation with porous hydrophobic membranes in membrane distillation using plate-and-frame modules. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **104**, 58–65 (2016).
137. *Filters and filtration handbook*. (Elsevier, Butterworth-Heinemann, 2008).
138. Muskat, M., Wyckoff, R. D., Botset, H. G. & Meres, M. W. Flow of Gas-liquid Mixtures through Sands. *Transactions of the AIME* **123**, 69–96 (1937).
139. Giacobbo, A., Bernardes, A. M. & Rosa, M. J. F. Concentration Polarization in Ultrafiltration/Nanofiltration for the Recovery of Polyphenols from Winery Wastewaters. 11 (2018).

140. Sablani, S., Goosen, M., Al-Belushi, R. & Wilf, M. Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review. *Desalination* **141**, 269–289 (2001).
141. Kim, J. Recent Progress on Improving the Sustainability of Membrane Fabrication. *Journal of Membrane Science and Research* (2019).
142. Shojaie, S. S., Krantz, W. B. & Greenberg, A. R. Dense polymer film and membrane formation via the dry-cast process part I. Model development. *Journal of Membrane Science* **94**, 255–280 (1994).
143. Wang, D.-M. & Lai, J.-Y. Recent advances in preparation and morphology control of polymeric membranes formed by nonsolvent induced phase separation. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2**, 229–237 (2013).
144. Tasselli, F. Non-solvent Induced Phase Separation Process (NIPS) for Membrane Preparation. in *Encyclopedia of Membranes* (eds. Drioli, E. & Giorno, L.) 1–3 (Springer Berlin Heidelberg, 2014).
145. Lee, H., Dellatore, S. M., Miller, W. M. & Messersmith, P. B. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. *Science* **318**, 426–430 (2007).
146. Kang, S. M. *et al.* One-Step Multipurpose Surface Functionalization by Adhesive Catecholamine. *Advanced Functional Materials* **22**, 2949–2955 (2012).
147. Waite, J. H. & Tanzer, M. L. Polyphenolic Substance of *Mytilus edulis*: Novel Adhesive Containing L-Dopa and Hydroxyproline. *Science* **212**, 1038–1040 (1981).
148. Zobrist, C. *et al.* Functionalization of Titanium Surfaces with Polymer Brushes Prepared from a Biomimetic RAFT Agent. *Macromolecules* **44**, 5883–5892 (2011).
149. Colombani, O., Lejeune, E., Charbonneau, C., Chassenieux, C. & Nicolai, T. Ionization Of Amphiphilic Acidic Block Copolymers. *The Journal of Physical Chemistry B* **116**, 7560–7565 (2012).
150. Mandel, M. & Leyte, J. C. Interaction of poly(methacrylic acid) and bivalent counterions. I. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **2**, 2883–2899 (1964).
151. Sakurai, M. *et al.* Temperature Dependence of Viscosities and Potentiometric Titration Behavior of Aqueous Poly(acrylic acid) and Poly(methacrylic acid) Solutions. *Polymer Journal* **25**, 1247–1255 (1993).
152. Kasprzyk-Horde, B. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. 110 (2004).
153. Petukhov, D. I., Buldakov, D. A., Tishkin, A. A., Lukashin, A. V. & Eliseev, A. A. Liquid permeation and chemical stability of anodic alumina membranes. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **8**, 561–570 (2017).
154. Grinthal, A. & Aizenberg, J. Adaptive all the way down: Building responsive materials from hierarchies of chemomechanical feedback. *Chemical Society Reviews* **42**, 7072 (2013).
155. Rábai, G., Kaminaga, A. & Hanazaki, I. Mechanism of the Oscillatory Bromate Oxidation of Sulfite and Ferrocyanide in a CSTR. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 16441–16442 (1996).
156. Sato, N., Hasegawa, H. H., Kimura, R., Mori, Y. & Okazaki, N. Analysis of the Bromate–Sulfite–Ferrocyanide pH Oscillator Using the Particle Filter: Toward the Automated Modeling of Complex Chemical Systems. *The Journal of Physical Chemistry A* **114**, 10090–10096 (2010).
157. Satilmis, B. & Budd, P. M. Selective dye adsorption by chemically-modified and thermally-treated polymers of intrinsic microporosity. *Journal of Colloid and Interface Science* **492**, 81–91 (2017).
158. Santoso, B., Yanaranop, P., Kang, H., Leung, I. K. H. & Jin, J. A Critical Update on the Synthesis of Carboxylated Polymers of Intrinsic Microporosity (C-PIMs). *Macromolecules* **50**, 3043–3050 (2017).
159. Naderi, M. Surface Area. in *Progress in Filtration and Separation* 585–608 (Elsevier, 2015).
160. Weng, X. *et al.* Chiral Polymers of Intrinsic Microporosity: Selective Membrane Permeation of Enantiomers. *Angewandte Chemie International Edition* **54**, 11214–11218 (2015).

161. Jeon, J. W. *et al.* Highly Carboxylate-Functionalized Polymers of Intrinsic Microporosity for CO₂-Selective Polymer Membranes. *Macromolecules* **50**, 8019–8027 (2017).
162. Yanaranop, P., Santoso, B., Etzion, R. & Jin, J. Facile conversion of nitrile to amide on polymers of intrinsic microporosity (PIM-1). *Polymer* **98**, 244–251 (2016).
163. Wu, W.-H., Thomas, P., Hume, P. & Jin, J. Effective Conversion of Amide to Carboxylic Acid on Polymers of Intrinsic Microporosity (PIM-1) with Nitrous Acid. *Membranes* **8**, 20 (2018).
164. Patel, H. A. & Yavuz, C. T. Noninvasive functionalization of polymers of intrinsic microporosity for enhanced CO₂ capture. *Chemical Communications* **48**, 9989 (2012).
165. Korson, L., Drost-Hansen, W. & Millero, F. J. Viscosity of water at various temperatures. *The Journal of Physical Chemistry* **73**, 34–39 (1969).
166. Gupta, R. K., Dunderdale, G. J., England, M. W. & Hozumi, A. Oil/water separation techniques: a review of recent progresses and future directions. *Journal of Materials Chemistry A* **5**, 16025–16058 (2017).
167. Bian, H., Yong, J., Yang, Q., Hou, X. & Chen, F. Simple and Low-Cost Oil/Water Separation Based on the Underwater Superoleophobicity of the Existing Materials in Our Life or Nature. *Frontiers in Chemistry* **8**, (2020).
168. Yu, L., Han, M. & He, F. A review of treating oily wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* **10**, S1913–S1922 (2017).
169. Jepsen, K., Bram, M., Pedersen, S. & Yang, Z. Membrane Fouling for Produced Water Treatment: A Review Study From a Process Control Perspective. *Water* **10**, 847 (2018).
170. Zhang, C., Li, P. & Cao, B. Fabrication of Superhydrophobic–Superoleophilic Fabrics by an Etching and Dip-Coating Two-Step Method for Oil–Water Separation. **55** (2016).
171. Al Malek, S. A., Abu Seman, M. N., Johnson, D. & Hilal, N. Formation and characterization of polyethersulfone membranes using different concentrations of polyvinylpyrrolidone. *Desalination* **288**, 31–39 (2012).
172. Ong, C. S. *et al.* Effect of PVP Molecular Weights on the Properties of PVDF-TiO₂ Composite Membrane for Oily Wastewater Treatment Process. *Separation Science and Technology* **49**, 2303–2314 (2014).
173. Oxley, J. D. Spray cooling and spray chilling for food ingredient and nutraceutical encapsulation. in *Encapsulation Technologies and Delivery Systems for Food Ingredients and Nutraceuticals* 110–130 (Elsevier, 2012).
174. Groupe d’experts intergouvernemental sur l’évolution du climat. *Changements climatiques 2014: l’atténuation du changement climatique* : (GIEC, 2015).
175. Crippa, M. *et al.* *Fossil CO₂ emissions of all world countries: 2018 report*. (2018).
176. Yong, W. F. *et al.* Molecular engineering of PIM-1/Matrimid blend membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science* **407–408**, 47–57 (2012).
177. Hao, L., Li, P. & Chung, T.-S. PIM-1 as an organic filler to enhance the gas separation performance of Ultem polyetherimide. *Journal of Membrane Science* **453**, 614–623 (2014).

Table des Figures:

Figure 1: Orbites solutions des équations de Lotka-Volterra pour une valeur de $\alpha = 2/3$, $\beta = 4/3$, $\gamma = 1$ et $\delta = 1$, pour une gamme de conditions initiales (échelle de couleurs) de 0.9 à 1.8. Les solutions sont obtenues par un algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4 [Credits : Brice2000, CC BY-SA 4.0, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=44187098]	9
Figure 2: Solutions des équations de Lotka-Volterra obtenues par un algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4, pour une valeur de $\alpha = 2/3$, $\beta = 4/3$, $\gamma = 1$ et $\delta = 1$, pour une gamme de conditions initiales (échelle de couleurs) de 0,9 à 1,8. [Credits Brice2000, CC BY-SA 4.0, https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=44187097]	10
Figure 3: Réacteur ouvert à réservoir agité	11
Figure 4: Domaine de bistabilité dans un réacteur CSTR en fonction du débit	12
Figure 5: Processus de rétroaction positive et négative dans un oscillateur de pH à un substrat[55]	14
Figure 6: Processus de production et de consommation d'ions hydrogène dans un oscillateur de pH à deux substrats[55]	14
Figure 7: Oscillateur de pH: a) ISF b) BSF	17
Figure 8: Ensemble de réactions qui constituent l'oscillateur BSF	17
Figure 9: pH des oscillateurs chimiques BS (ligne pleine) et BSF (ligne pointillée)	18
Figure 10: Exemple d'oscillations périodiques mesurées pour une valeur de k_0 égal à $1,1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	19
Figure 11: Diagramme de bifurcation de BSF à un paramètre, k_0	20
Figure 12: Diagramme de bifurcation à deux paramètres, k_0 et $[\text{SO}_3^{2-}]$	20
Figure 13: Corrélation entre la complexité et la fonctionnalité de systèmes moléculaires. Du contrôle structurel aux systèmes réactifs et adaptatifs[69]	22
Figure 14: a) Microgel auto-oscillant[76] b) Actionneurs biomimétiques à mouvement péristaltique[77] c) Convoyeur de gel auto-entraîné[77] d) Gel auto-marchant[12]	25
Figure 15: Classification générale des PIMs[88]	28
Figure 16: a) Structure chimique du polymère à microporosité intrinsèque PIM-1 b) Modèle moléculaire d'un fragment de PIM-1[95]	30
Figure 17: Différentes voies de synthèses du PIM-1	32
Figure 18: Différentes fonctions chimiques obtenues après l'hydrolyse basique du PIM-1	33
Figure 19: Modification de la fonction nitrile du PIM-1	34
Figure 20: Principe de l'ATRP[114], [118]	37
Figure 21: Principe de la polymérisation NMP[121]	38
Figure 22: Structure d'un agent de transfert Thiocabonylthio	38
Figure 23: Mécanisme d'une polymérisation RAFT[126], [127]	39
Figure 24: Représentation des différents effets observés lors de l'étape d'amorçage lent, et des réactions de transfert et de terminaison sur a) la cinétique de propagation b) l'évolution des masses molaires observées lors d'une PRC.[128]	40
Figure 25: Dissociation des groupes ionisables du PMAA	42
Figure 26: Méthodes de modification de surface utilisant les approches a) «Grafting to» et b) «Grafting from»[133]	42
Figure 27: Positionnement des procédés de filtration en fonction du diamètre des pores[134]	43
Figure 28: Exemple de module tubulaire	45
Figure 29: Structure d'un module en fibres creuse en configuration Externe- Interne[135]	46
Figure 30: Schéma d'un module enroulé en spirale[135]	46
Figure 31: Représentation d'un module plan en filtration tangentielle[136]	47

Figure 32: Principe de la filtration en mode frontale[137]	47
Figure 33: Principe de la filtration en mode tangentielle[137].....	48
Figure 34: Exemple de l'estimation du seuil de coupure d'une membrane	50
Figure 35: Représentation du phénomène de polarisation de concentration[139], [140]	51
Figure 36: Principe de l'élaboration de membrane par procédé de coulée à sec.....	52
Figure 37: Préparation de membranes par séparation de phases induite par un non solvant[143] ...	53
Figure 38: Diagramme de phase ternaire général d'une séparation de phase induite par un non solvant[144]	53
Figure 39: Fonctionnalisation d'une membrane d'alumine par réaction avec du poly(acide méthacrylique) terminé par une fonction catéchol. L'agrandissement montre la chimisorption de la chaîne polymère dans un pore.	55
Figure 40: RMN ^1H du PMAA ₂₃ synthétisé avec l'agent RAFT Dopa-CTA dans le DMSO- d_6	57
Figure 41: RMN ^1H du PMAA _{23,5} synthétisé avec CADB comme agent RAFT dans le DMSO- d_6	57
Figure 42: Distribution des masses molaires des échantillons de PMAA	58
Figure 43: Dosage potentiométrique du PMAA _{23,5} ([PMAA] = 1,94 g.L ⁻¹) par une solution d'HCl 0,1M en débutant avec 10% d'excès de NaOH.	59
Figure 44: Relation entre la quantité de fonctions protonées du PMAA et le volume ajouté de solution de HCl. La quantité de fonctions PMAAH se stabilise à une valeur de 0,947 mmol à un volume ajouté de HCl de 11,3 mL.	61
Figure 45: Degré d'ionisation (α) du PMAA _{23,5} en fonction du pH.....	61
Figure 46: pKa apparent en fonction du pH du PMAA _{23,5} . La ligne rouge en pointillés représente la courbe de dosage hypothétique d'un PMAA possédant une conformation de pelote étendue telle qu'extrapolée à partir du graphique Henderson-Hasselbach[150]	62
Figure 47: Spectre XPS de survol de la membrane d'alumine greffée PMAA _{23,5} sans dopamine.....	64
Figure 48: Spectre XPS C1s haute résolution de membrane d'alumine greffée PMAA _{23,5} sans médiation par un groupe catéchol	64
Figure 49: Variation de la perméabilité des membranes fonctionnalisées par du PMAA ₂₃ synthétisé avec un agent RAFT à terminaison dopamine (courbe rouge) et du PMAA _{23,5} synthétisé avec CADB comme agent RAFT (courbe noire)	65
Figure 50: Spectre XPS de survol d'une membrane d'alumine non greffée	66
Figure 51: Spectre XPS de survol d'une membrane d'alumine greffée avec du PMAA ₂₃	66
Figure 52: Spectre XPS de survol d'une membrane d'alumine greffée avec du PMAA ₄₈	67
Figure 53: Spectre XPS de survol d'une membrane d'alumine greffée avec du PMAA ₆₂	67
Figure 54: Spectre XPS haute résolution C1s d'une membrane d'alumine non greffée	68
Figure 55: Spectre XPS haute résolution C1s d'une membrane d'alumine greffée avec du PMAA ₂₃	69
Figure 56: Spectre XPS haute résolution C1s d'une membrane d'alumine greffée avec du PMAA ₄₈	69
Figure 57: Spectre XPS haute résolution C1s d'une membrane d'alumine greffée avec du PMAA ₆₂	70
Figure 58: a) Cartographie par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie du carbone réalisée sur la coupe transversale des membranes d'alumine modifiées et de la membrane vierge. Les images vont de la surface supérieure de la membrane au côté inférieur de la gauche vers la droite. b) Analyse colorimétrique des cartographies EDX du carbone (niveau de couleur vs distance).....	70
Figure 59: Cartographie EDX couleur de l'oxygène sur la section transversale des membranes. La face supérieure de la membrane est à gauche et la face inférieure à droite des images.....	71
Figure 60: Cartographie EDX couleur de l'aluminium sur la section transversale des membranes. La face supérieure de la membrane est à gauche et la face inférieure à droite des images.....	72

Figure 61: Images MEB en coupe des membranes	72
Figure 62: Images MEB de la face supérieure des membranes	73
Figure 63: Images MEB de la face inférieure des membranes	73
Figure 64: pH et potentiel redox mesurés en fonction du temps du mélange en réacteur fermé de NaBrO ₃ (75 mM) avec Na ₂ SO ₃ (70 mM) à une température de 30°C.....	75
Figure 65: pH et potentiel redox mesurés en fonction du temps du mélange en réacteur fermé de NaBrO ₃ (75 mM), Na ₂ SO ₃ (70 mM), et H ₂ SO ₄ (7,5 mM) à une température de 30°C.	76
Figure 66: pH et potentiel redox mesurés en fonction du temps du mélange en réacteur fermé de NaBrO ₃ (75 mM), Na ₂ SO ₃ (70 mM), H ₂ SO ₄ (7,5 mM), et K ₄ Fe(CN) ₆ (15 mM) à une température de 30°C.	76
Figure 67: pH et potentiel redox mesurés en fonction du temps pour $k_0 = 3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	77
Figure 68: Illustration schématique d'un diagramme de bifurcation. SSL: état d'équilibre à pH «bas», SSH: état d'équilibre à pH «élevé», H-Osc: branche pH «élevé» du domaine d'oscillation, L-Osc: branche de pH «bas» du domaine d'oscillation.	78
Figure 69: pH et potentiel redox mesurés en fonction du temps pour $k_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	78
Figure 70: Illustration schématique du contrôle de la taille des pores via des cycles de contraction-extension des chaînes polymères. Les couleurs bleu et jaune se réfèrent respectivement à un pH neutre et acide.	79
Figure 71: pH et potentiel redox mesurés en fonction du temps pour $k_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	79
Figure 72: Diagramme de bifurcation expérimental à un paramètre mesuré par variation progressive de k_0 . [KBrO ₃] ₀ = 75 mM; [Na ₂ SO ₃] ₀ = 70 mM; [K ₄ Fe(CN) ₆] ₀ = 15 mM, [H ₂ SO ₄] ₀ = 7,5 mM. T=30°C. Les lignes pointillées correspondent aux valeurs de k_0 égales à $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (bleu), $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (rouge), $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (vert) utilisées dans les Figures 67, 69, et 71.	80
Figure 73: Montage en réacteur CSTR pour analyser l'oscillateur BSF avec électrode de pH et acquisition vidéo	81
Figure 74: Image de série temporelle constituée de 381 sections d'images extraites de la prise vidéo de trois oscillations de pH et mises bout à bout pour représenter une période d'environ 30 minutes.	81
Figure 75: Signal bleu du RGB extrait du suivi vidéo du changement de couleurs du vert de bromocrésol couplé aux valeurs de pH	82
Figure 76: Montage de filtration de l'oscillateur BSF dans une cellule de filtration avec une membrane	82
Figure 77: Corrélation entre la perméabilité de la membrane et les oscillations du pH, telles qu'estimées à partir du pourcentage de signal bleu provenant de l'indicateur de pH vert de bromocrésol	83
Figure 78: Variation de la perméabilité de trois membranes d'alumine modifiées avec du poly (acide méthacrylique) à terminaison dopamine avec différents degrés de polymérisation PMAA ₆₂ , PMAA ₄₈ , PMAA ₂₃ et d'une membrane vierge d'alumine. Le domaine oscillatoire a été atteint en appliquant un gradient de pression de 0,2 ; 0,2 et 0.4 bar pour PMAA ₆₂ , PMAA ₄₈ , PMAA ₂₃ , respectivement. Les lignes striées représentent les périodes d'oscillation du pH dans la cellule de filtration (jaune pour pH acide et bleu pour pH neutre) telles qu'observées par le traitement du signal vidéo.	84
Figure 79: Comparaison de l'amplitude et de la période d'oscillation des différentes membranes	86
Figure 80: Procédé de filtration avec membranes auto-oscillantes. Deux réservoirs contenant du sulfite et du ferrocyanure d'une part, et du bromate d'autre part, sont pressurisés et connectés à une cellule de filtration en mode frontal. De l'acide sulfurique et un indicateur de pH (vert de	

bromocrésol) sont ajoutés pour respectivement accélérer et visualiser les oscillations de pH. L'agrandissement montre la membrane d'alumine fonctionnalisée par le poly(acide méthacrylique) lors de la filtration (à gauche) et deux configurations de fonctionnalisation différentes (superficielle et dans le pore).	87
Figure 81: Variation du flux d'eau et donc du k_0 des membranes modifiées PMAA ₂₃ , PMAA ₄₈ , PMAA ₆₂ et de la membrane vierge en fonction du temps de filtration.	88
Figure 82: Mécanisme simplifié de couplage entre l'oscillation du pH et le changement de la taille des pores de la membrane.	88
Figure 83: Mécanisme proposé avec une boucle de rétroaction mécanique du changement de la taille des pores sur l'oscillateur de pH.	89
Figure 84: Diagrammes de bifurcation à un paramètre. La courbe noire est le diagramme de bifurcation expérimental tel que mesuré par la variation par étape de k_0 tandis que la courbe rouge est le diagramme de bifurcation simulé. Les deux lignes pointillées correspondent à la zone expérimentale k_0 des oscillations de pH observées en présence d'une membrane fonctionnalisée par du PMAA ₄₈	92
Figure 85: Évolution du pH simulée en fonction du temps pour une valeur de k_0 fixe de $4.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. 93	93
Figure 86: Évolution du pH simulée en fonction du temps pour une valeur de k_0 fixe de $1.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. 93	93
Figure 87: Évolution du pH simulée en fonction du temps avec un k_0 oscillant expérimental, tel que mesuré lors de la filtration avec la membrane d'alumine modifiée par le PMAA ₄₈	93
Figure 88: Synthèse du PIM-1[84].	96
Figure 89: Spectre RMN ^1H dans le DMSO du TTSBI.	98
Figure 90: Spectre RMN ^1H dans le CDCl_3 du PIM-1 synthétisé.	98
Figure 91: RMN ^{13}C PIM-1 lot P15.	99
Figure 92: Spectre infrarouge du TTSBI.	99
Figure 93: Spectre FTIR du PIM-1.	100
Figure 94: Courbe d'adsorption-désorption du PIM-1 lot P4.	101
Figure 95: Modification fonction nitrile en acide carboxylique par hydrolyse acide.	101
Figure 96: Spectres FTIR du PIM-1 (en noir) et du PIM-CONH ₂ (en rouge).	103
Figure 97: RMN ^1H après l'hydrolyse acide du PIM-1.	103
Figure 98: Spectre FTIR de l'hydrolyse acide du PIM-1.	104
Figure 99: Spectre FTIR de la modification du PIM-1 par hydrolyse acide.	105
Figure 100: Spectre FTIR du PIM-1 modifié par hydrolyse acide.	106
Figure 101: RMN ^1H du polymère modifié par hydrolyse acide.	106
Figure 102: PIM-1 après hydrolyse.	107
Figure 103: Spectre FTIR du PIM-1 modifié par hydrolyse basique.	108
Figure 104: RMN ^1H du PIM-1 modifié par hydrolyse basique.	108
Figure 105: Principe de la modification du PIM-1 en PIM-CONH ₂	109
Figure 106: Spectre FTIR de la modification du PIM-1 en PIM-CONH ₂	109
Figure 107: RMN ^1H modification PIM-1 en CONH ₂	110
Figure 108: Seconde partie de la réaction: modification du PIM-CONH ₂ en C-PIM.	110
Figure 109: Spectre FTIR du PIM-CONH ₂ modifié avec NaNO_2	111
Figure 110: Principe modification PIM-1 en PIM-amidoxime.	111
Figure 111: Spectre FTIR de la modification amidoxime-1.	112
Figure 112: Spectre FTIR de la modification amidoxime-2.	113
Figure 113: Spectre FTIR de la modification amidoxime 3.	113

Figure 114: Structure chimique des différents produits possibles après réaction du PIM-1 avec de l'éthanolamine (EA)	114
Figure 115: Spectre FTIR avant et après modification avec de l'éthanolamine	115
Figure 116: Images MEB d'une membrane de PIM-1 : a) section b) Agrandissement de la partie supérieure c) Agrandissement de la partie inférieure (lot 3, membrane M1).....	117
Figure 117: Images MEB de la membrane M1 de PIM-1 (CHCl ₃ /eau): a) face supérieure b) phase inférieure.....	117
Figure 118: Mesure du Flux à différentes pressions d'une membrane PIM-1 non stabilisée.....	118
Figure 119: Mesure du flux à différentes pressions d'une membrane PIM-1 stabilisée à 4 bars pendant 30min	119
Figure 120: Images MEB de la membrane M2 (THF/eau) de PIM-1 (lot n°5) : a) et b) section, c) Face supérieure, d) Face inférieure	120
Figure 121: Cycle de montées et descente en pression appliqué sur une membrane PIM-1	121
Figure 122: Images MEB de la membrane de PIM-1 M3 avant conditionnement: a) section b) agrandissement de la partie inférieure c) Face supérieure d) Face inférieure	122
Figure 123: Images MEB membrane PIM-1 M3 après filtration: a) Section b) Agrandissement de la section sur la partie supérieure c) Face supérieure d) Face inférieure.....	122
Figure 124: Cycles de montées et descentes en pression appliqués sur la membrane PIM-1 M4.....	123
Figure 125: Images MEB de la membrane PIM-1 M4 a) Avant stabilisation b) Après stabilisation ...	124
Figure 126: Mesure du flux*μ de la membrane PIM-1 M4.....	125
Figure 127: Images MEB de la section de la membrane PIM-1 M4 a) Après filtration à température ambiante b) Après filtration à 60°C.....	125
Figure 128: Cycles de montées et descentes en pression de la membrane M5.....	126
Figure 129: Membrane PIM-1 poreuse préparée à partir du lot 3: a) section b) Face supérieure c) Face inférieure.....	126
Figure 130: Membrane PIM-1 poreuse a) Avant modification b) Après modification à l'éthanolamine	127
Figure 131: Images MEB après modification avec de l'éthanolamine: a) Section b) Face inférieure c) Face supérieure	127
Figure 132: Mesure de l'angle de contact d'une membrane PIM-1 aux interfaces a) Air/Eau et b) Huile/ Eau	129
Figure 133: Mesure d'angle de contact sur une membrane PIM-1 lot P4 : a) interface air/eau b) interface eau/huile c) interface air/huile	131
Figure 134: DDL d'une émulsion d'heptane à 1%	132
Figure 135: Images MEB de la membrane M6 a) section b) face du dessus c) face du dessous	133
Figure 136: Mesure du flux à différentes pressions de la membrane M6 après conditionnement ...	133
Figure 137: Images MEB de la membrane M6 après filtration: a) Section b) Face supérieure c) Face inférieure.....	134
Figure 138: DDL d'une émulsion d'heptane à 0,1%	134
Figure 139: Mesure du flux lors de la filtration d'une émulsion d'heptane à 0,1% avec la membrane M6	135
Figure 140: Image MEB membrane M7 avant filtration a) section b) section partie supérieure c) Face supérieure d) Face inférieure	136
Figure 141: Mesure du flux à différentes pressions de la membrane M7 après conditionnement ...	137
Figure 142: Mesure du flux lors de la filtration d'une émulsion d'heptane avec la membrane M7...	137

Figure 143: Images MEB de la membrane M7 après filtration: a) Section b) Face supérieure c) Face inférieure	138
Figure 144: Mesure du flux à différentes pressions de la membrane M8 après conditionnement ...	138
Figure 145: Images MEB de la membrane M8 avant la filtration de l'émulsion	139
Figure 146: Mesure du flux lors de la filtration d'une émulsion d'heptane avec la membrane M8 ..	139
Figure 147: Images MEB de la membrane M8 après filtration de l'émulsion : a) Section, b) Face supérieure, c) Face inférieure	140
Figure 148: Mesure DDL d'une émulsion de dodécane en fonction du temps	140
Figure 149: Images MEB de la membrane M9 avant filtration: a) Section, b) Face supérieure, c) Face inférieure	141
Figure 150: Mesure du flux à température ambiante de la membrane M9-1	142
Figure 151: Mesure du flux lors de la filtration d'une émulsion de dodécane avec la membrane M9-1	142
Figure 152: Images MEB de la membrane M9-1 après filtration de l'émulsion: a) Section b) Face du supérieure c) Face inférieure	143
Figure 153: Mesure du flux à température ambiante de la membrane M9-2	143
Figure 154: Comparaison $J^* \mu$ à température ambiante et à 60°C.....	144
Figure 155: Flux lors d'une filtration d'émulsion de dodécane avec la membrane M9-2	144
Figure 156: Images MEB de la membrane M9-2 après la filtration de l'émulsion: a) Section b) Face supérieure c) Face inférieure	145
Figure 157: Images MEB de billes obtenues par méthode DIPVAAC sous agitation à 900 rpm par séchage: A) sous vide B) CO ₂ supercritique programme long c) CO ₂ supercritique programme court	147
Figure 158: image au microscope optique KEYENCE de particules obtenue par méthode DIPVAAC	147
Figure 159: Images MEB de la surface et du cœur de la bille par séchage : a)b) CO ₂ supercritique programme court c)d) à l'étuve sous vide	148
Figure 160: Synthèse du 6FDA-DAM:DAMA	150
Figure 161: Images MEB de la section des membranes denses composée de PIM-1/6FDA-DAM:DABA (3:1) à différents ratios: a) 2,5:97,5 b) 5:95	151
Figure 162: Perméabilité et sélectivité des membranes 6FDA-DAM: DABA (3: 1), DM-PIM5 / 6FDA95 et DM-PIM2.5 / 6FDA97.5, composition d'alimentation CO ₂ / CH ₄ 1: 1, pression d'alimentation 2 bars	151
Figure 163: Images MEB de la section des membranes composée de: a) PIM90/Matrimid10 et b) PIM10/Matrimid90	152
Figure 164: Images MEB de la section PIM-1 à 5% avec un support Ultem	153
Figure 165: Perméance aux gaz mixtes et sélectivité de la membrane TFC-5% PIM-1 / Ultem, composition d'alimentation CO ₂ / CH ₄ 1: 1.....	153
Figure 166: Images MEB de la section PIM-1 à 5% avec un support Matrimid	154
Figure 167: Perméance aux gaz mixtes et sélectivité de la membrane TFC-5% PIM-1 / Matrimid, composition de l'alimentation CO ₂ / CH ₄ 1: 1	154
Figure 168: Images MEB de la section PIM-1 à 2% avec un support Matrimid	155
Figure 169: Exemple de membrane dense préparée pour le laboratoire Navier.....	156
Figure 170: Exemple de purification du TFTPn en provenance de Alfa Aesar a) TFTPn avant purification b) Sublimation à 150°C c) TFTPn final après toutes les étapes de purification	164

Table des Schémas

Schéma 1: PIM synthétisé par formation d'un dibendioxine[89]	29
Schéma 2: PIM préparé via la formation de bases de Tröger[87].....	29
Schéma 3: Polymères dérivés du PIM basés sur la formation d'imide[89]	29
Schéma 4: Synthèse des dopa-PMAA.....	55

Table des Tableaux:

Tableau 1: Oscillateurs de pH à un substrat présentant une large gamme de pH	15
Tableau 2: Oscillateurs de pH à deux substrats présentant une large gamme de pH	15
Tableau 3: Récapitulatif de la solubilité du PIM-1 dans les solvants usuels[86].....	30
Tableau 4: Exemples de conditions opératoires et masses molaires obtenues lors de la synthèse du PIM-1	32
Tableau 5: Caractéristiques structurales des PMAA synthétisés	56
Tableau 6: Résultats XPS du greffage des PMAA	68
Tableau 7: Angle de contact de l'eau (°) à la surface des membranes pour un pH au-dessus et en dessous du pKa du PMAA.....	74
Tableau 8 : Réactions chimiques impliquées dans le mécanisme BSF.....	90
Tableau 9: Lois de vitesse des différentes réactions impliquées dans l'oscillateur BSF	91
Tableau 10: Vitesses spécifiques associées à chaque espèce impliquées dans l'oscillateur BSF	91
Tableau 11: Résultats en chromatographie d'exclusion stérique des différents lots de PIM-1 .. Erreur ! Signet non défini.	
Tableau 12: Récapitulatif des conditions opératoires des hydrolyses basiques testées sur le PIM-1	102
Tableau 13: Solubilité du PIM-1 avant et après modification	102
Tableau 14: Rappel de la valeur de la viscosité en fonction de la température[165].....	124
Tableau 15: Tableau récapitulatif des différentes filtrations d'émulsions effectuées sur des membranes de PIM-1	131
Tableau 16: Paramètres de séchage au CO ₂ supercritique	146
Tableau 17: Composition des membranes denses d'un mélange de PIM-1 et de 6FDA-DAM: DABA (3:1)	150
Tableau 18: Perméabilité au CO ₂ et sélectivité de membrane de PIM-1, PIM-1/Matrimid et Matrimid	152
Tableau 19: Conditions opératoire des membranes poreuses préparées par la méthode NIPS.....	168
Tableau 20: Conditions opératoires des membranes poreuses préparées par la méthode NIPS	169
Tableau 21: Récapitulatif des différentes préparation d'émulsions	169