



HAL
open science

Optimisation des propriétés de transport de films respirants à base de poly(éther-b-amide) par ajout de polyéthylène glycols et cyclodextrines pour des applications liées à l'emballage alimentaire: relations structure-propriétés de fonction

Thibaut Préfol

► **To cite this version:**

Thibaut Préfol. Optimisation des propriétés de transport de films respirants à base de poly(éther-b-amide) par ajout de polyéthylène glycols et cyclodextrines pour des applications liées à l'emballage alimentaire: relations structure-propriétés de fonction. Polymères. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSE1313 . tel-03526009

HAL Id: tel-03526009

<https://theses.hal.science/tel-03526009v1>

Submitted on 14 Jan 2022

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.



N° d'ordre NNT : 2020LYSE1313

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 34
Matériaux de Lyon

Spécialité de doctorat : Matériaux Polymères et Composites
Discipline : Physique-Chimie

Soutenue publiquement le 11/12/2020, par :
Thibaut Préfol

Optimisation des propriétés de transport de films respirants à base de poly(éther-b-amide) par ajout de polyéthylène glycols et cyclodextrines pour des applications liées à l'emballage alimentaire. Relations structure-propriétés de fonction.

Devant le jury composé de :

Domenek, Sandra	Maître de Conférences	AgroParisTech	Rapporteuse
Bruzaud, Stéphane	Professeur	Université de Bretagne-Sud	Rapporteur
Fatyeyeva, Kateryna	Maître de Conférences	Université de Rouen	Examinatrice
Fulchiron, René	Professeur	Université Lyon 1	Examinateur
Espuche, Eliane	Professeure	Université Lyon 1	Directrice de thèse
Gouanvé, Fabrice	Maître de Conférences	Université Lyon 1	Co-directeur de thèse

Université Claude Bernard – LYON 1

Administrateur provisoire de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALLIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Jean-François MORNEX
Directeur Général des Services	M. Pierre ROLLAND

COMPOSANTES SANTE

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT
Faculté d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Xavier PERROT
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA

COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur M. Marc BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Polytechnique Lyon	Directeur : Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI

« Pour pouvoir contempler un arc-en-ciel, il faut d'abord endurer la pluie »
Proverbe Chinois

À mes grands-parents Bernie, Josette, Daniel & Victor,
À mes parents Christine & Georges,
À mon frère Nicolas,
À Lucile,

Résumés

Optimisation des propriétés de transport de films respirants à base de poly(éther-bloc-amide) par ajout de poly(éthylène glycol)s et cyclodextrines pour des applications liées à l'emballage alimentaire. Relations structure/propriétés de fonction.

De nombreux produits alimentaires frais rapidement périssables tels que les fruits et les légumes présentent une activité respiratoire élevée qu'il est nécessaire d'optimiser une fois conditionnés dans un emballage pour prolonger leur durée de vie. Cette optimisation passe généralement par la maîtrise des flux gazeux au travers de l'emballage, ce qui reste à l'heure actuelle un véritable challenge. Ainsi, les acteurs du secteur sont à la recherche de nouveaux emballages polymères qui présentent des niveaux de perméabilité élevés et bien définis, notamment vis-à-vis des gaz respiratoires CO₂ et O₂. Dans ce contexte, le poly(éther-bloc-amide) (Pebax[®]) a été identifié comme un candidat prometteur pour l'application visée de par son caractère respirant et CO₂-phile. Dans ce travail, les propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂ de films Pebax[®] élaborés par voie solvant, ont cherché à être améliorées via l'incorporation d'espèces CO₂-philes de faible masse molaire de type polyéthylène glycol et/ou de molécules cages de type cyclodextrine – agents modifiants tous deux habilités au contact alimentaire. Les effets de la quantité et de la nature des agents modifiants sur les propriétés de fonction du film ont été étudiés. La stabilité des films a également été suivie dans le temps et une attention particulière a été portée sur l'éventuelle migration des agents incorporés. La caractérisation approfondie des matériaux élaborés a permis *in fine* d'établir des relations structure-propriétés pour chacun des systèmes étudiés.

Mots clés : *Pebax[®], polyéthylène glycol, cyclodextrine, films respirants, propriétés de transport, perméabilités aux gaz CO₂ et O₂, stabilité des films.*

Optimization of the transport properties of poly(ether-bloc-amide)-based breathable films by the addition of polyethylene glycols and cyclodextrins for food packaging applications. Structure-functional properties relationships.

Numerous fresh products rapidly perishable such as fruits and vegetables have an elevated respiratory activity which is necessary to optimize once they are conditioned in a package in order to extend their shelf-life. This optimization may be achieved by the control of gaseous flows through the package, which currently remains a true challenge. Thus, actors of the sector are in search of new polymeric packaging which present high and well-defined gas permeability levels, and that especially for both respiratory gas which are O₂ and CO₂. In this context, poly(ether-bloc-amide) (Pebax[®]) has been identified as a promising candidate for the intended application due to its breathable and CO₂-philic character. In this work, CO₂ and O₂ transport properties of Pebax[®]-based films prepared by solvent casting method have sought to be improved via the incorporation of CO₂-philic low molecular weight species belonging to the polyethylene glycol family and/or cage molecules of cyclodextrin type – additives both approved for contact with food. The effect of quantity and nature of these additives on the functional properties of film was investigated. A study of the film stability over time was also performed and a particular attention was paid on the potential migration of the incorporated additives. The detailed characterization of the developed materials permitted to establish *in fine* structure-properties relations for each studied systems.

Key-words: *Pebax[®], polyethylene glycol, cyclodextrin, breathable films, transport properties, CO₂ and O₂ permeabilities, film stability.*

Thèse du Fond Unique Interministériel (FUI) : projet RESPIRE[®].

Laboratoire de rattachement : Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), UMR 5223, Université Claude Bernard Lyon 1, 15 Bd A. Latarjet 62622 Villeurbanne Cedex France.

Remerciements

Ce travail marque l'aboutissement de trois années de travail mais aussi la fin de mes études. Je me devais d'écrire ces quelques mots pour exprimer toute ma gratitude envers les personnes qui m'ont accompagné et qui ont su m'épauler tout au long de ces dernières années.

Je tiens tout d'abord à remercier chaleureusement mes deux encadrants de thèse Eliane & Fabrice, pour leur disponibilité, leur bienveillance et leur professionnalisme. J'aimerais également les remercier pour la confiance qu'ils m'ont témoignée dans la réalisation de ce projet. Je repars enrichi de leurs enseignements et j'aimerais pour cela leur exprimer toute ma reconnaissance.

J'adresse également mes plus sincères remerciements à Mme Domenek, M. Bruzard, Mme Fatyeyeva et M. Fulchiron pour avoir accepté volontiers de faire partie de ce jury de thèse et pour avoir relu avec attention ce manuscrit.

J'aimerais remercier Nathalie, Guillaume, Pierre et Valentin, pour leurs conseils et l'aide qu'ils ont pu m'apporter ces trois dernières années au laboratoire mais aussi lorsque j'étais étudiant. Un grand merci également au « Chef Olivier » pour qui j'avais toujours une petite question, et qui prenait très volontiers le temps d'y répondre.

Mille mercis à l'ensemble des doctorants de l'IMP : Charlotte, Aileen, Oriane, Claire, Noémie, Antoine, Clément, Olivier, Anatole, Yoanh, Mathilde, Florian, Clémence, Dimitri, Büsra, Kilian, Félix, Mathieu, Laura, Luísa, Cyrielle, Sarra, Soumaya, Mohammad, Euphrasie, Manon, Mathilde.A, Benjamin, Amani, Chloé, Cindy, Hussein, Fanny, pour tous ces moments d'entraide (j'ai arrêté de compter le nombre d'aller-retours pour aller remplir les tanks d'azote), de partage et de bonne humeur qui font de ce laboratoire un lieu de travail des plus agréables. Je leur souhaite de grandes réussites ainsi qu'un avenir radieux aussi bien sur le plan professionnel que personnel.

Un grand « Pebax® » merci à « la team transport » : Mathilde.S, Raphaël (868 avec ce dernier et non plus 867) et Alexane. J'aimerais les remercier pour leur générosité, l'ensemble de nos échanges « scientifiques » mais aussi leur assistance au laboratoire et en dehors.

Je souhaite remercier plus particulièrement Mathurin, Hubert, Renaud, Léa & Clémentine, mes amis du « meilleur bureau car on rigole trop », avec qui j'ai passé trois merveilleuses années de partage, de joie, de jeux, de rires et de bonne humeur. Je garderai un très bon souvenir de tous ces petits moments que nous avons passé ensemble. 428 for ever !

Enfin je voudrais remercier l'ensemble de mes proches à commencer par mes amis : Laura, David, Nathan (oui je t'ai vu pousser activement avec tes petites jambes), William, Morgane, Audrey, Elodie, Charlène, Bertrand, Jéjo, M. RB, Big Chatelain, Alex, Fanny, Adeline, Charlène, Nini, Djoko, Maily,

pour tous vos petits mots d'encouragements et pour l'ensemble des moments de joie et de fête que nous avons pu partager ensemble ces dernières années, et qui je l'espère, perdureront encore longtemps.

Je tiens à remercier l'ensemble de ma famille, mon frère Nicolas et plus particulièrement mes parents pour tout ce qu'ils m'ont transmis depuis maintenant 27 ans ainsi que pour leur soutien sans faille. Me voilà arrivé au bout d'un de mes plus beaux projets, au bout de longues années d'études concrétisées par ce Doctorat ; cet aboutissement je le leur dois et pour cela je leur adresse un immense Merci.

Mes dernières pensées te sont destinées Lucile. Toi qui sais me tirer vers le haut et me rendre meilleur un peu plus chaque jour. J'ai toujours pu compter sur toi depuis notre rencontre. Merci d'être la femme que tu es, à mes côtés, je ne l'oublierai... jamais.

Sommaire

Résumés	5
Remerciements	7
Abréviations, nomenclature	15
Introduction générale	19
I. Contexte général : le gaspillage alimentaire, un enjeu social, économique et environnemental	21
II. L'emballage : une technologie nécessaire à la conservation d'un produit frais	24
II.1 Les fonctions d'un emballage alimentaire	24
II.2 L'atmosphère interne, facteur essentiel à la survie du métabolisme d'un produit frais	24
II.2.1 Le taux d'humidité relative	24
II.2.2 La production d'éthylène	25
II.2.3 La respiration du produit	25
II.3 Les technologies d'emballage alimentaire de produits frais « hyper respirants »	26
II.3.1 La technologie de l'emballage à atmosphère modifiée (MAP)	26
II.3.2 L'emballage respirant par technologie de perforation	27
III. La thèse au sein du projet « Fonds Unique Interministériels » RESPIRE	30
IV. Références	32
Chapitre I : Etude bibliographique	35
I. Introduction	38
II. Théorie du transport de molécules gazeuses au sein d'une membrane polymère dense	38
II.1 Les lois de Fick et le coefficient de diffusion	38
II.2 Le coefficient de solubilité et les différents modes de sorption	41
II.2.1 Isotherme de type Henry	41
II.2.2 Le mode de sorption selon Langmuir	42
II.2.3 Le « dual-mode » ou double mode de sorption	43
II.2.4 Le mode de sorption selon Flory-Huggins (ou B.E.T III)	43
II.2.5 Le mode B.E.T II	44
II.3 Perméabilité et sélectivité idéale	45
II.4 Les paramètres intrinsèques du polymère	47
II.4.1 Le volume libre	47
II.4.2 La mobilité des chaînes macromoléculaires	48
II.4.3 La densité d'énergie cohésive	50
II.4.4 La cristallinité	51

II.5	<u>Les paramètres extrinsèques au polymère</u>	52
II.5.1	<u>La nature du gaz</u>	52
II.5.2	<u>La température</u>	53
III.	<u>État de l'art des matériaux respirants et sélectifs pour la séparation membranaire CO₂/O₂</u>	55
III.1	<u>Les homopolymères</u>	55
III.1.1	<u>Les silicones</u>	55
III.1.2	<u>Les polymères à haut volume libre</u>	61
III.1.3	<u>Les polymères hydrophiles</u>	67
III.1.4	<u>Le poly(oxyéthylène)</u>	68
III.2	<u>Les systèmes polymères : copolymères, mélanges et membranes mixtes</u>	71
III.2.1	<u>Les membranes copolymères à base de polyéthers</u>	71
III.2.1.1	<u>Les polyuréthanes</u>	71
III.2.1.2	<u>Les poly(éther-bloc-amide)s</u>	73
III.2.1.3	<u>Autres copolymères segmentés polyéthers</u>	76
III.2.2	<u>Les membranes issues du mélange d'un polymère et d'un composé de faible masse molaire</u>	78
III.2.3	<u>Les membranes à matrice mixte</u>	79
III.2.3.1	<u>Les tamis moléculaires carbonés</u>	82
III.2.3.2	<u>Les zéolithes</u>	83
III.2.3.3	<u>Les réseaux organométalliques</u>	84
III.2.3.4	<u>Les silices</u>	87
III.2.4	<u>Les membranes à base de liquides ioniques</u>	88
III.2.4.1	<u>Les membranes liquides ioniques supportées</u>	89
III.2.4.2	<u>Les membranes polyliquides ioniques</u>	90
III.2.4.3	<u>Les membranes gel liquide ionique</u>	92
III.2.4.4	<u>Les membranes composites polymère/liquide ionique</u>	93
III.3.	<u>Bilan de l'état de l'art des matériaux polymères respirants et sélectifs CO₂/O₂</u>	94
IV.	<u>Sélection des systèmes d'étude</u>	97
V.	<u>Conclusion</u>	98
VI.	<u>Références</u>	99

Chapitre II : Matériaux et méthodes 109

I.	<u>Introduction</u>	111
II.	<u>Présentation des matériaux</u>	111
II.1	<u>La matrice : poly(éther-bloc-amide) (Pebax[®])</u>	111
II.2	<u>Les agents modifiants polyéthylène glycol et cyclodextrine</u>	112

II.2.1	<u>Le polyéthylène glycol</u>	112
II.2.2	<u>La cyclodextrine</u>	113
III.	<u>Protocole de préparation des films</u>	114
IV.	<u>Méthodes de caractérisation</u>	116
IV.1	<u>Analyse de la microstructure et de la morphologie</u>	117
IV.1.1	<u>La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</u>	117
IV.1.2	<u>La diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)</u>	117
IV.1.3	<u>Microscopie électronique à balayage (MEB)</u>	118
IV.1.4	<u>Microscopie électronique en transmission (TEM)</u>	118
IV.1.5	<u>Microscopie optique à lumière polarisée (MO-LP)</u>	119
IV.2	<u>Mesure de densité par pycnométrie à hélium</u>	119
IV.3	<u>Propriétés fonctionnelles</u>	120
IV.3.1	<u>Analyse mécanique dynamique (DMA)</u>	120
IV.3.2	<u>Sorption de vapeur d'eau</u>	121
IV.3.3	<u>Perméation aux gaz CO₂ et O₂</u>	124
IV.4	<u>Analyse de la stabilité temporelle de la composition des films</u>	128
V.	<u>Conclusion</u>	129
VI.	<u>Références</u>	130

Chapitre III : Caractérisation de la matrice copolymère référence de type poly(éther-bloc-amide)..... 131

I.	<u>Introduction</u>	133
II.	<u>Caractérisation de la matrice Pebax[®] MH1657</u>	133
II.1	<u>Analyse de la microstructure</u>	134
II.1.1	<u>Observations microscopiques : MEB, TEM et MO-LP</u>	134
II.1.2	<u>Étude de la microstructure par calorimétrie différentiel à balayage (DSC)</u>	136
II.1.3	<u>Étude de la microstructure à 23 °C par diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)</u>	138
II.2	<u>Thermostabilité du film référence par analyse thermogravimétrique (ATG)</u>	139
II.3	<u>Mesure de densité par pycnométrie à hélium</u>	140
II.4	<u>Propriétés fonctionnelles</u>	141
II.4.1	<u>Propriétés thermo-mécaniques</u>	141
II.4.2	<u>Propriétés d'hydratation</u>	143
II.4.3	<u>Propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂</u>	146
III.	<u>Conclusion</u>	149
IV.	<u>Références</u>	151

Chapitre IV : Développement de films respirants à base de Pebax® MH1657 et d'agents modifiants polyéthylène glycol de faible masse molaire. Caractérisation et étude des propriétés de fonction...... 155

<u>I.</u>	<u>Introduction</u>	158
<u>II.</u>	<u>Développement de films respirants Pebax®/PEG pour l'optimisation de la durée de vie de produits frais.</u>	158
<u>II.1</u>	<u>Introduction</u>	159
<u>II.2</u>	<u>Experimental</u>	161
<u>II.2.1</u>	<u>Chemical compounds</u>	161
<u>II.2.2</u>	<u>Preparation of the films</u>	161
<u>II.2.3</u>	<u>Film characterization</u>	162
<u>II.2.3.1</u>	<u>Differential scanning calorimetry (DSC) measurements</u>	162
<u>II.2.3.2</u>	<u>Wide Angle X-ray Scattering (WAXS) analysis</u>	162
<u>II.2.3.3</u>	<u>Gas pycnometry</u>	162
<u>II.2.3.4</u>	<u>Dynamic Mechanical Analysis (DMA)</u>	163
<u>II.2.3.5</u>	<u>Thermogravimetric analysis (TGA)</u>	163
<u>II.2.3.6</u>	<u>Water sorption analysis</u>	163
<u>II.2.3.7</u>	<u>Gas permeability</u>	164
<u>II.3</u>	<u>Results and discussion</u>	164
<u>II.3.1</u>	<u>Microstructure analysis</u>	165
<u>II.3.2</u>	<u>Density</u>	173
<u>II.3.3</u>	<u>Thermal mechanical properties</u>	176
<u>II.3.4</u>	<u>Hydration properties</u>	177
<u>II.3.5</u>	<u>Gas transport properties</u>	184
<u>II.3.6</u>	<u>Film stability</u>	188
<u>II.4</u>	<u>Conclusion</u>	191
<u>II.5</u>	<u>Supporting Information</u>	193
<u>III.</u>	<u>Les mélanges Pebax®/PEG de plus « haute masse molaire »</u>	195
<u>III.1</u>	<u>Aspect visuel</u>	195
<u>III.2</u>	<u>Analyse de la microstructure</u>	196
<u>III.2.1</u>	<u>Calorimétrie différentiel à balayage</u>	196
<u>III.2.1.1</u>	<u>Analyse de la phase polyéther du Pebax®</u>	201
<u>III.2.1.2</u>	<u>Analyse de la phase polyamide du Pebax®</u>	205
<u>III.2.2</u>	<u>Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)</u>	206
<u>III.3</u>	<u>Propriétés fonctionnelles</u>	208
<u>III.3.1</u>	<u>Propriétés thermo-mécaniques</u>	208

III.3.2	<u>Propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂</u>	212
III.4	<u>Stabilité des films dans le temps</u>	216
IV.	<u>Conclusion</u>	218
V.	<u>Références</u>	222

<u>Chapitre V : Développement de films respirants à base d'un agent modifiant de type cyclodextrine. Caractérisation et étude des propriétés de fonction.</u>			227
I.	<u>Introduction</u>	229	
II.	<u>Les mélanges binaires Pebax[®]/β-CD</u>	231	
II.1	<u>Aspect visuel des films</u>	231	
II.2	<u>Analyse de la microstructure</u>	232	
II.3	<u>Les propriétés fonctionnelles</u>	236	
II.3.1	<u>Les propriétés thermo-mécaniques</u>	236	
II.3.2	<u>Propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂</u>	238	
II.4	<u>Stabilité des films dans le temps</u>	242	
III.	<u>Les mélanges ternaires Pebax[®]/β-CD/PEG_{DME}</u>	244	
III.1	<u>Aspect visuel</u>	244	
III.2	<u>Analyse de la microstructure</u>	245	
III.2.1	<u>Analyse de la phase polyéther du Pebax[®]</u>	250	
III.2.2	<u>Analyse de la phase polyamide du Pebax[®]</u>	252	
III.3	<u>Les propriétés fonctionnelles</u>	253	
III.3.1	<u>Les propriétés thermo-mécaniques</u>	253	
III.3.2	<u>Propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂</u>	256	
III.4	<u>Stabilité des films dans le temps</u>	259	
IV.	<u>Conclusion</u>	262	
V.	<u>Références</u>	264	
<u>Conclusion générale</u>			267
<u>Annexes</u>			273

Abréviations, nomenclature

DLC : Date limite de consommation	α : sélectivité idéale
MAP : emballage à atmosphère modifiée (de l'anglais « Modified atmosphere packaging »)	p : pression
CO ₂ : dioxyde de carbone	c : concentration
O ₂ : dioxygène	k_D : constante de Henry
H ₂ O : eau	b : constante d'affinité des gaz
CH ₄ : méthane	c'_H : constante de saturation des sites
C ₂ H ₄ : éthylène	p^0 : pression de vapeur saturante
N ₂ : diazote	w : fraction massique
H ₂ : dihydrogène	φ, Φ : fraction volumique
DSC : calorimétrie différentiel à balayage	χ : paramètre de Flory-Huggins
LNCS : système de refroidissement à azote liquide	β : facteur d'immobilisation
WAXS : diffusion des rayons X aux grands angles	τ : facteur de tortuosité
ATG : analyse thermogravimétrique	a_w : activité de l'eau
DMA : analyse mécanique dynamique	G, M : gain de masse à l'équilibre
\emptyset : diamètre	M_t : gain de masse au temps t
e, L : épaisseur	t : temps
A : surface	$t_{1/2}$: temps de demi-sorption
J : flux	γ : coefficient d'antiplastification
	θ_{lag} : temps de retard
	E_D : énergie d'activation de la diffusion
	ΔH_s : enthalpie de sorption
	ΔH_{cond} : enthalpie de condensation du gaz
	ΔH_m : enthalpie de fusion du polymère
	ΔH_m : enthalpie du mélange

D : coefficient de diffusion	Pebax [®] : poly(éther-bloc-amide) commercial
S : coefficient de solubilité	PE : polyéther
P : coefficient de perméabilité	PEO : poly(oxyéthylène)
ΔH_m^∞ : enthalpie de fusion d'un polymère 100 % cristallin	PTMO : poly(oxytétraméthylène)
X_c : taux de cristallinité	PA : polyamide
FFV : fraction de volume libre	PA6 : polyamide-6
v : volume spécifique	PA12 : polyamide-12
v_0 : volume occupé	PEG : polyéthylène glycol
v_w : volume de van der Waals	TPE : thermoplastique élastomère
q : vecteur d'onde	CD : cyclodextrine
θ : angle de diffraction	β -CD : β -cyclodextrine
E' : module de conservation	PDMS : polydiméthylsiloxane
T_{\max} : température au maximum de la courbe dérivée de perte de masse (analyse thermogravimétrique)	PIM : polymère à microporosité intrinsèque
	PTMSP : poly(triméthylsilyl-1-pentyne)
	PMP : poly(4-méthyl-2-pentyne)
	PTBA : poly(tert-butylacétyle)
E_p : énergie d'activation de la perméation	PI : polyimide
R : constante universelle des gaz parfaits	PSF : polysulfone
ΔP : gradient de pression	TR-Polymère : polymère thermiquement réarrangé
HR : taux d'humidité relative	PBO : polybenzoxazole
T° : température	PBI : polybenzoimidazole
T_g : température de transition vitreuse	PBT : polybenzothiazole
T_m : température de fusion	
T_c : température de cristallisation	
EVOH : éthylène alcool vinylique	

PU : polyuréthane

PUU : polyuréthane-urée

NC : nitrate de cellulose

MMM : membrane à matrice mixte

CMS : tamis moléculaire carboné

MOF : réseau organométallique

LI : liquide ionique

PIL : polyliquide ionique

SILM : membrane liquide ionique supportée

PTFE : polytétrafluoroéthylène

Ph : phényle

Me : méthyle

PE : polyéthylène

PET : polytéréphtalate d'éthylène

PP : polypropylène

PLA : polyacide lactique

OPP : polypropylène orienté

n.a. : non annoté



Introduction générale

<u>Introduction générale</u>	19
<u>I. Contexte général : le gaspillage alimentaire, un enjeu social, économique et environnemental</u>	21
<u>II. L’emballage : une technologie nécessaire à la conservation d’un produit frais</u>	24
<u>II.1 Les fonctions d’un emballage alimentaire</u>	24
<u>II.2 L’atmosphère interne, facteur essentiel à la survie du métabolisme d’un produit frais</u>	24
<u>II.2.1 Le taux d’humidité relative</u>	24
<u>II.2.2 La production d’éthylène</u>	25
<u>II.2.3 La respiration du produit</u>	25
<u>II.3 Les technologies d’emballage alimentaire de produits frais « hyper respirants »</u>	26
<u>II.3.1 La technologie de l’emballage à atmosphère modifiée (MAP)</u>	26
<u>II.3.2 L’emballage respirant par technologie de perforation</u>	27
<u>III. La thèse au sein du projet « Fonds Unique Interministériels » RESPIRE</u>	30
<u>IV. Références</u>	32

I. Contexte général : le gaspillage alimentaire, un enjeu social, économique et environnemental

La mondialisation, le développement et l'élévation du niveau de vie au sein des pays développés ont rendu le régime alimentaire de nos sociétés plus varié. L'apparition des grands distributeurs a également contribué à ce changement et a révolutionné notre façon de consommer. Les aliments retrouvés dans la grande distribution et que nous consommons proviennent pour nombre d'entre eux de régions délocalisées des lieux de production et parfois même reculées du monde [1].

La qualité de ces aliments doit être préservée tout au long de la chaîne alimentaire, autrement dit de la production (récolte) – en passant par des étapes de transport, de stockage, de transformation et de distribution – jusqu'à la consommation.

Malheureusement, plus de 30 % des aliments produits destinés à la consommation humaine sont gaspillés à l'échelle planétaire [2]. En France et plus généralement en Europe, une part importante de ces pertes concerne très majoritairement la catégorie « produits frais » plus rapidement périssables (cf. Figure 1) [3]. Le gaspillage de ces aliments frais est devenu une préoccupation majeure pour les acteurs du secteur de l'agroalimentaire et de la sphère gouvernementale, en recherche de solutions. Une étude a identifié qu'une proportion importante de leurs déchets était générée en bout de chaîne par les distributeurs et les consommateurs [4].

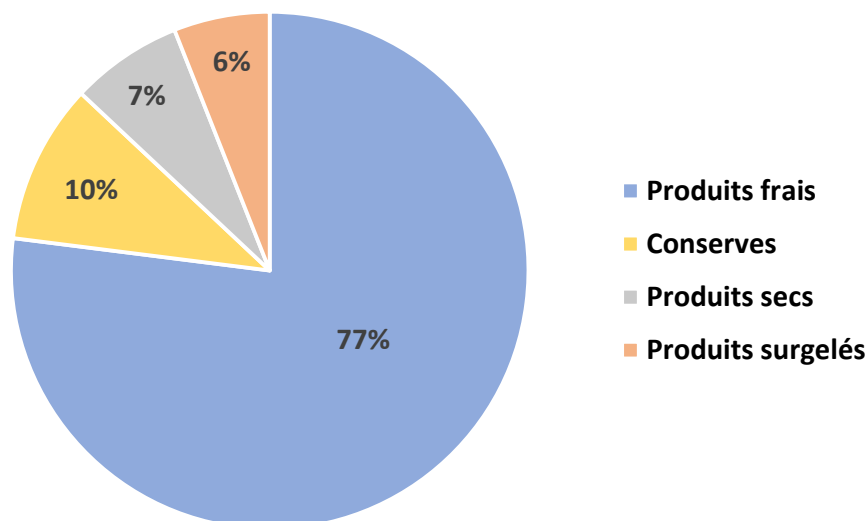


Figure 1 : Graphique représentant les catégories d'aliments les plus gaspillés en France en 2012 [3].

Ainsi, un rapport réalisé en France pour le compte du ministère de l'Agriculture en 2011 détaille la proportion des pertes alimentaires annuelles au niveau des établissements de la grande distribution : soit environ 137 et 507 tonnes pour un supermarché et un hypermarché respectivement [3]. Parmi les denrées les plus gaspillées figurent : les fruits et les légumes, la viande, le poisson et les produits de boulangerie.

Concernant les ménages, les études s'accordent sur le fait que les produits les plus gaspillés par les consommateurs sont ceux qui sont le plus périssables [3,5,6]. En 2009, une enquête s'est intéressée à l'étude des déchets ménagers britanniques dans le but d'en extraire des statistiques sur les quantités et les coûts que représentait le gaspillage en fonction de la nature des produits jetés. Cette analyse met en évidence la prépondérance des catégories « fruits » et « légumes » dans le gaspillage ménager en termes de masse, tandis qu'en termes de coût la catégorie « viande et poisson » se révèle être majeure (cf. Figure 2 et 3) [6].

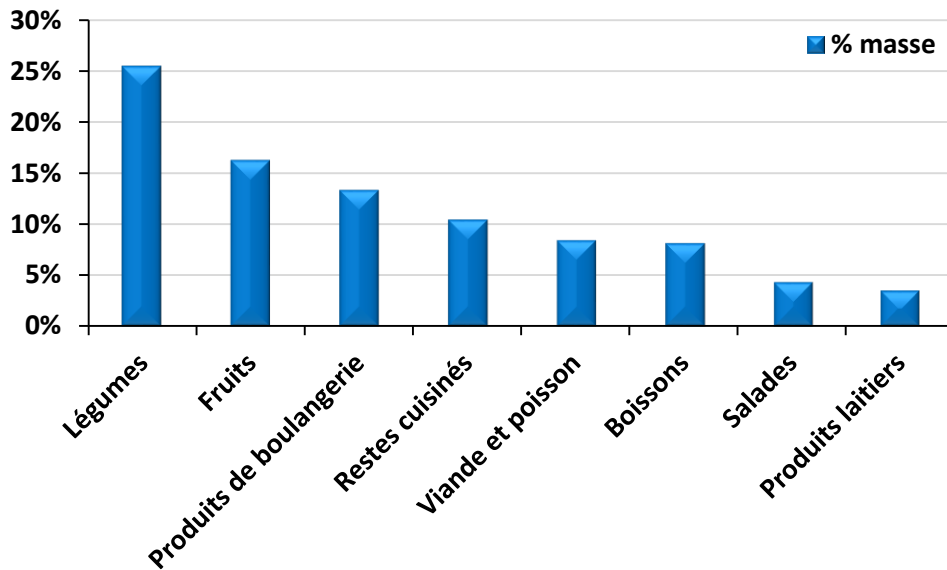


Figure 2 : Répartition du gaspillage en proportion massique concernant les différentes catégories de produits alimentaires retrouvés dans les déchets ménagers britanniques sur l'année 2008 [6].

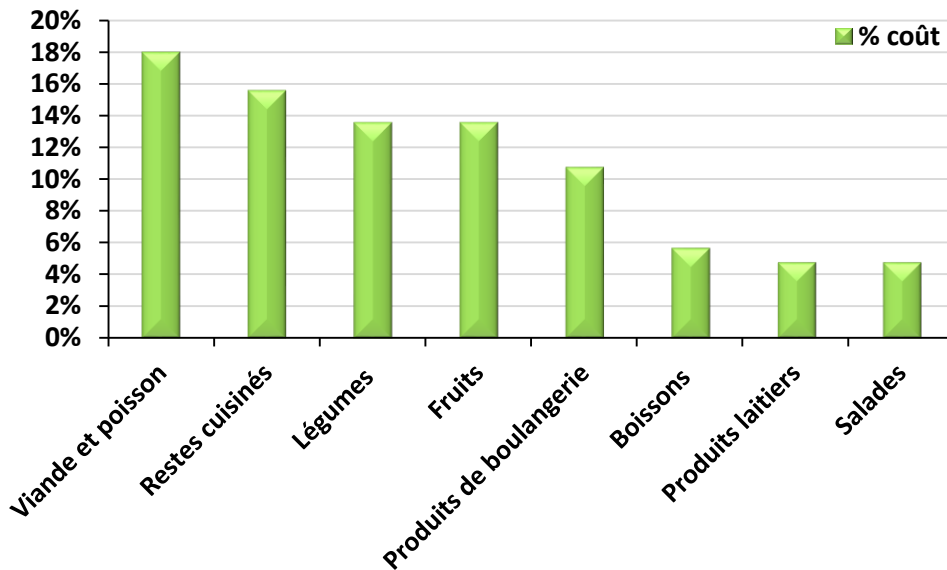


Figure 3 : Contribution des catégories des produits alimentaires au coût du gaspillage des ménages britanniques sur l'année 2008 [6].

L'enquête va plus loin et identifie la cause principale du gaspillage alimentaire potentiellement évitable des foyers britanniques : la non consommation à temps [7]. En effet, plusieurs études ont montré une corrélation entre la date limite de consommation (DLC) des produits alimentaires périssables et les quantités gaspillées au niveau des ménages [4,5,7]. En France, la DLC serait la deuxième cause de rejet après l'esthétisme du produit selon une enquête de TNS Sofres [8]. En 2012, 55 % des français interrogés affirmaient jeter délibérément tout produit possédant une DLC dépassée [8].

Concernant le gaspillage des produits frais, une problématique majeure commune ressort au niveau de la distribution et des consommateurs : le manque de temps, temps de vendre, temps de consommer. Du moment où un produit est récolté ou transformé, une véritable course contre la montre est engagée face à sa détérioration naturelle.

Un aliment ne doit pas présenter des signes de maturation trop avancés pour pouvoir être vendu. De plus, il doit conserver une qualité organoleptique (texture, couleur, odeur, saveur) et nutritionnelle optimale à la consommation. Un allongement du temps pendant lequel l'aliment garde toute sa fraîcheur permettrait aux distributeurs de réduire les rotations et les réapprovisionnements fréquents des produits les plus périssables, leurs déchets et coûts associés. Une augmentation de la DLC permettrait également aux ménages de mieux anticiper la péremption des produits à consommer. Ainsi, l'allongement de la durée de conservation des produits agroalimentaires frais a été identifié comme un levier prometteur de réduction du gaspillage et permettrait plus généralement à tous les acteurs de la chaîne alimentaire de mieux contrôler la qualité, la disponibilité et le coût de ces produits [3].

De nos jours, les industries agroalimentaires ont recours à différentes techniques de préservation pour maîtriser le vieillissement des produits frais sur des laps de temps relativement courts après la vente. Les deux méthodes les plus répandues, et bien souvent associées, reposent sur l'utilisation du froid et d'un emballage. L'abaissement de la température ralentit l'activité métabolique du produit, favorisant ainsi le retardement de sa sénescence. Si pour la majorité des aliments, les températures de conservation optimales sont bien définies, un réel progrès reste encore à parcourir concernant le développement des emballages. Les paragraphes suivants expliquent de quelle manière un emballage contribue à l'allongement de la durée de vie d'un produit frais. Ses principales fonctions et l'influence de la composition gazeuse de son atmosphère interne sur le vieillissement de l'aliment seront plus particulièrement décrites. Par la suite, les deux technologies actuellement dédiées à la conservation des produits frais (i. e. l'emballage à atmosphère modifiée et l'emballage perforé) seront plus largement détaillées et le positionnement de notre étude dans ce contexte générale sera défini.

II. L'emballage : une technologie nécessaire à la conservation d'un produit frais

II.1 Les fonctions d'un emballage alimentaire

La durée de vie d'un produit frais dans les conditions atmosphériques ambiantes est très limitée. En séparant l'aliment de l'environnement extérieur, l'emballage agit comme une véritable barrière protectrice à l'encontre des nombreux facteurs – d'ordre physique, chimique, microbiologique – néfastes à sa préservation. Si dans de nombreux domaines, l'emballage est conçu pour faciliter le transport et le stockage, résister aux chocs (aspect technique), informer le consommateur et apporter un service (aspect marketing) ; dans celui de l'agroalimentaire sa fonction principale consiste à retarder la sénescence du produit en lui fournissant une atmosphère interne favorable à sa conservation [9-12]. Par conséquent, le fonctionnement du métabolisme du produit emballé ainsi que les propriétés de transfert de masse au travers du film protecteur polymère sont essentiels à considérer dans le cadre du développement d'un nouvel emballage alimentaire.

II.2 L'atmosphère interne, facteur essentiel à la survie du métabolisme d'un produit frais

Les produits frais – qu'ils soient récoltés, transformés ou manufacturés – possèdent un métabolisme encore actif. De plus, chaque espèce possède un métabolisme qui lui est propre et doit donc être conservée de manière optimale dans une atmosphère environnante adéquate et de composition bien définie [13,14]. Les conditions atmosphériques créées au sein d'un emballage sont le résultat de l'interaction entre le métabolisme actif du produit (consommation et émission de certains gaz), l'emballage (au travers des flux entrants et sortants qu'il permet) et l'atmosphère externe [9,15]. Les gaz les plus influents sur le cycle de vie d'un produit frais sont le dioxygène « O₂ », le dioxyde de carbone « CO₂ », la vapeur d'eau (« H₂O », souvent retranscrite au travers de l'humidité relative présente au sein d'une atmosphère) et l'éthylène (« C₂H₄ », principalement pour les fruits et les légumes) [9-22]. Les points abordés par la suite décrivent dans quelle mesure ces gaz ont un impact sur la durée de vie d'un produit frais.

II.2.1 Le taux d'humidité relative

Le maintien d'un taux d'humidité optimisé au sein de l'atmosphère entourant le produit est un paramètre essentiel à considérer. Il convient d'éviter l'atteinte d'une atmosphère saturée en humidité qui entraîne des phénomènes de condensation d'eau sur le produit et les parois du film d'emballage, ainsi que des conditions favorables à la prolifération de microorganismes pathogènes propices au dépérissement du produit [14,21]. À l'inverse, une faible activité en eau peut provoquer de sérieuses altérations du produit conduisant à sa dessiccation [16,22].

II.2.2 La production d'éthylène

Le taux d'éthylène environnant est à redouter pour certains produits frais comme les fruits et les légumes. Pour certaines espèces dites climactériques (pommes, poires, tomates...), l'éthylène est produit en très grande quantité après la récolte, en lien avec leur activité respiratoire [17]. Cette molécule à l'état gazeux – considérée comme une hormone végétale naturelle – contribue fortement à l'accélération de la maturation, et donc à l'avancée du processus de vieillissement du produit. Si pour les espèces non climactériques la maturation est relativement indépendante du taux d'éthylène environnant, des désordres physiologiques (décoloration, flétrissement, perte de la fermeté...) peuvent apparaître en sa présence. Par conséquent, la production d'éthylène est à appréhender dans la conservation de certains produits frais. Des études ont démontré que la production d'éthylène était minorée en présence d'une atmosphère environnante appauvrie en O_2 [10,17].

II.2.3 La respiration du produit

La respiration d'un produit est l'élément central à considérer dans sa conservation. La respiration est un processus permanent chez les végétaux, qui en présence d' O_2 , permet la transformation de certaines substances (sucres, amidons, acides organiques) en simples molécules d' H_2O et de CO_2 , associée à une production d'énergie (chaleur, énergie métabolique) (cf. Figure 4) [10]. L'activité respiratoire d'un produit frais est variable au cours de son évolution et dépend de nombreux facteurs comme la température, la concentration en O_2 et en CO_2 au sein de l'emballage, son stade de maturation etc [17]. À partir du moment où un organisme vivant est retiré de son environnement naturel – milieu au travers duquel il puisait ses ressources vitales : eau, nutriments minéraux... –, ce dernier est entièrement dépendant de ses propres réserves énergétiques.

La fonction principale de l'emballage est alors de ralentir significativement l'activité respiratoire du produit – autrement dit sa consommation en O_2 et sa production de CO_2 – afin de réduire les pertes d'énergies emmagasinées nécessaires à sa survie. D'une manière générale, un appauvrissement de l'atmosphère environnante en O_2 associé à un enrichissement en CO_2 permettent un ralentissement de l'activité respiratoire du produit frais, bénéfique au retardement de sa sénescence [9-22]. Ainsi les concentrations en O_2 et en CO_2 dans l'espace de tête (espace compris entre le produit et l'emballage ou atmosphère interne) doivent être bien maîtrisées. En effet, la respiration des tissus végétaux et la diffusion des molécules gazeuses à travers l'emballage (i. e. flux d'entrée d' O_2 et flux de sortie de CO_2) contribuent à la modification de l'atmosphère interne (cf. Figure 4) [18].

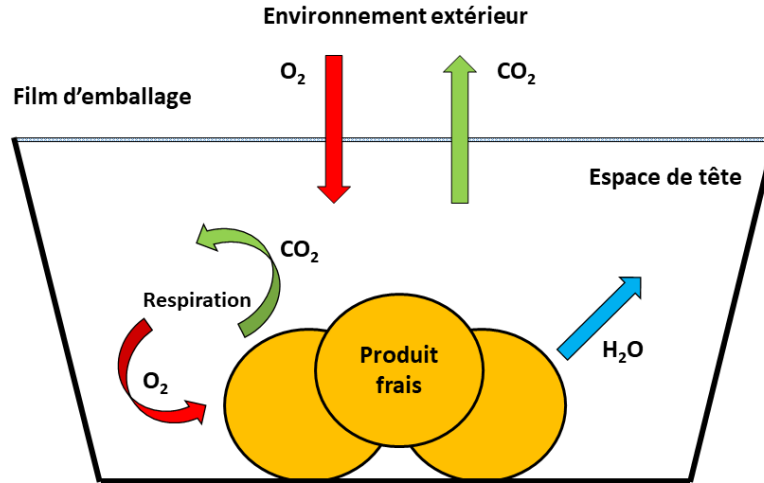


Figure 4 : Schéma représentant les échanges gazeux intervenant pour un produit frais emballé.

La composition de l'atmosphère interne doit donc permettre le maintien de l'activité métabolique du produit à un rythme ralenti. L'emballage doit également assurer des flux d'entrée d' O_2 et de sortie de CO_2 suffisants afin d'empêcher le déclenchement d'autres mécanismes non désirables (anaérobie, fermentation) conduisant à sa détérioration. En effet, la présence d'une trop faible concentration en O_2 ou d'une concentration en CO_2 trop élevée, peut engendrer une respiration de type anaérobie qui par l'émission de molécules d'éthanol et d'acétaldéhyde entraîne une perte de saveur du produit [10]. L'accumulation de CO_2 au sein de l'emballage conduit également à des réactions de fermentation favorables à la dégradation du produit [18,20]. Un contrôle des flux d' O_2 et de CO_2 à travers l'emballage est donc essentiel pour pouvoir maîtriser l'activité respiratoire d'un produit frais.

L'importante activité respiratoire de certains produits frais (e. g. les fruits et légumes crus, la salade...) engendre une importante consommation d' O_2 et un rejet de CO_2 en plus grande quantité dans l'espace de tête. Un apport d' O_2 adapté à leur rythme respiratoire élevé doit être fourni afin de maintenir leur activité métabolique, tout en évacuant plus largement le CO_2 accumulé au sein de l'emballage. Actuellement, deux technologies d'emballage tentent de répondre au mieux à la maîtrise des échanges gazeux nécessaires à la conservation de ces aliments frais « hyper respirants » : l'emballage à atmosphère modifiée et l'emballage perforé.

II.3 Les technologies d'emballage alimentaire de produits frais « hyper respirants »

II.3.1 La technologie de l'emballage à atmosphère modifiée (MAP)

La technologie de l'emballage à atmosphère modifiée souvent reprise dans la littérature sous l'acronyme anglais « MAP » (Modified Atmosphere Packaging) est l'une des techniques les plus utilisées de nos jours pour conserver bon nombre d'aliments frais. Le principe de cette technologie consiste à, comme son nom l'indique, modifier la composition gazeuse de l'atmosphère entourant le produit dans l'espace

de tête [17,19,28]. La composition gazeuse de cette atmosphère interne est alors différente de l'air ambiant extérieur (O_2 : 20,96 % ; CO_2 : 0,03 % ; N_2 : 78,08 %) et par conséquent plus favorable à la conservation de l'aliment. L'atmosphère au sein de l'emballage peut être modifiée de deux manières différentes dites « passive » et « active » [17,20]. Pour la méthode dite « passive », l'atmosphère interne est modifiée naturellement de par l'activité respiratoire du produit emballé et la perméabilité de l'emballage. Cette perméabilité doit pour cela être adaptée à l'activité respiratoire du produit, ce qui reste viable dans peu de situations. Cependant, l'équilibre atmosphérique optimal à la conservation du produit n'est atteint qu'à des temps bien supérieurs à ceux de sa durée de vie, rendant son champ d'action minime durant la phase où l'organisme est encore vivant [10,21].

Pour la voie dite « active », une atmosphère interne adéquate est créée lors de l'étape de conditionnement du produit. Dans ce cas précis, l'atmosphère interne est modifiée par : extraction des espèces gazeuses (emballage sous vide) ou injection d'un mélange de gaz (bien souvent : O_2 , CO_2 et/ou N_2) de composition bien définie et variable selon la nature du produit. Si cette technologie répond parfaitement à l'ajustement des conditions de conservation sur des durées relativement courtes, elle semble perdre de son efficacité avec le temps.

II.3.2 L'emballage respirant par technologie de perforation

La perforation permet d'augmenter significativement les flux gazeux au travers des films d'emballage initialement denses [21]. Les échanges gazeux s'effectuent principalement au travers des perforations comparés au reste du film polymère dense qui offre une plus grande résistance à la diffusion des molécules gazeuses.

Deux paramètres permettent d'ajuster les propriétés fonctionnelles de l'emballage en fonction de l'activité respiratoire du produit frais : la taille et la densité de perforation. Des diamètres et un nombre de perforation plus élevés favoriseront l'augmentation des flux aux gaz [23]. Selon le diamètre requis, la technique de perforation employée ne sera pas la même. Les plus larges perforations ou macro-perforations ($\varnothing > 1$ mm) sont réalisées mécaniquement à l'aide de tubes ou d'aiguilles [24,25], tandis que les micro-perforations ($\varnothing \approx 50 - 200$ μm) sont conçues par irradiation laser [26,27]. Les cadences industrielles élevées ne favorisent pas la réalisation de perforations sans défaut. Quelle que soit la technologie utilisée, des perforations à géométrie et taille variables peuvent apparaître rendant la prédiction des flux gazeux à travers l'emballage complexe (cf. Figure 5). La technologie laser offre cependant une plus grande précision et une meilleure reproductibilité sur le dimensionnement des perforations [24].

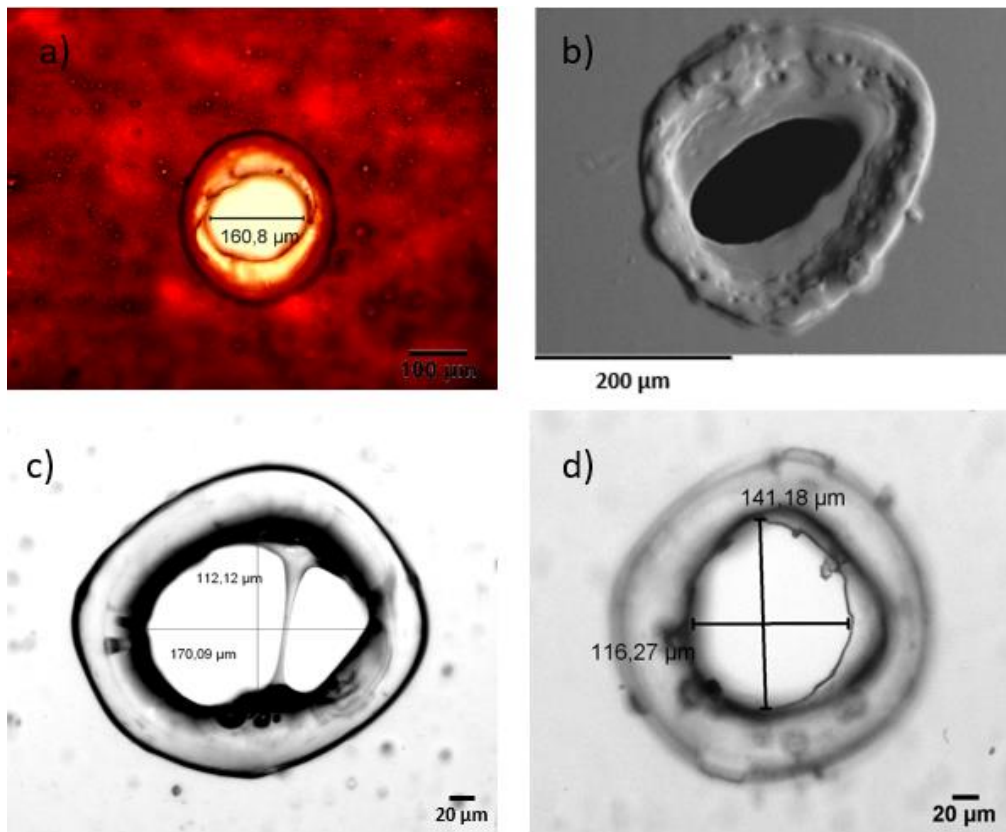


Figure 5 : Observations au microscope optique Gx20 a) Gx50 pour c) et d) et au microscope à balayage électronique b) de perforations réalisées par irradiation laser sur des films d'emballage OPP a) Polyéthylène/Polyester [27] b) et PET c) et d).

Si les flux gazeux d'un emballage perforé sont considérablement augmentés, inhibant ainsi les phénomènes de type anaérobie et fermentation, la perforation ne permet pas d'ajuster une sélectivité de perméabilités (e. g. CO_2/O_2) nécessaire à la sauvegarde d'une composition atmosphérique bénéfique à la préservation d'un aliment dans le temps. Ces tendances ont par exemple été montrées dans une étude de Mastromatteo *et al.* [29], où l'évolution des perméabilités au CO_2 et à l' O_2 de films polypropylène « PP » perforés a été observée en fonction de la densité et du diamètre de perforation (cf. Tableau 1). Les perméabilités au CO_2 et à l' O_2 augmentent avec la densité et le diamètre de perforation. A l'inverse, la sélectivité CO_2/O_2 est réduite et avoisine 1.

Tableau 1 : Évolution des perméabilités au CO₂ et à l'O₂ de films polypropylène en fonction de la densité et du diamètre de perforation [29].

Nombre de perforations/surface (1/m ²)	Diamètre des perforations (µm)	Perméabilités		Sélectivité
		x10 ⁹ (mol.cm/cm ² .h.atm)		
		CO ₂	O ₂	CO ₂ /O ₂
0	0	0,57	0,22	2,6
23,80	50	1,09	1,04	1,0
83,33	50	1,83	2,14	0,9
476,19	50	9,45	13,4	0,7
1190,47	50	22,9	33,2	0,7
21,36	70	1,07	1,16	0,9
74,78	70	1,43	2,09	0,7
427,35	70	5,90	8,50	0,7
1068,37	70	19,5	27,9	0,7
23,81	90	1,08	1,18	0,9
83,33	90	2,02	2,74	0,7
476,19	90	9,69	13,0	0,7
1190,47	90	24,4	38,6	0,6

T° = 4 °C ; épaisseur des films PP = 30 µm.

Pour résumer, cette introduction souligne le rôle essentiel de l'emballage dans la conservation d'un produit frais. L'atmosphère au sein de l'emballage doit être favorable au ralentissement de l'activité respiratoire du produit. Du moment où un produit est emballé, les contributions de la respiration du produit et de la perméabilité de l'emballage vont engendrer une modification de la composition gazeuse de l'atmosphère interne. Les propriétés de transfert de masse au travers du film d'emballage doivent donc être bien maîtrisées et adaptées à l'activité respiratoire du produit frais emballé. Certaines catégories d'aliments frais consomment et génèrent une grande quantité de gaz environnementaux (e. g. l'O₂ et le CO₂) ; dans ce cas les emballages doivent présenter des niveaux de perméabilité et sélectivité élevés pour le couple CO₂/O₂. Cependant, les technologies d'emballage actuellement utilisées pour ces produits ne permettent pas de répondre pleinement à ces attentes.

III. La thèse au sein du projet « Fonds Unique Interministériels » RESPIRE

C'est dans ce contexte qu'est né le projet FUI « RESPIRE » qui vise à développer un emballage alimentaire permettant d'ajuster les perméabilités aux gaz respiratoires (notamment le CO₂ et l'O₂) afin d'améliorer à terme la conservation de différentes catégories de produits frais « hyper respirants » – tels que les fruits, les légumes ou encore la salade. Ce projet collaboratif regroupe huit partenaires dont cinq industriels, un centre technique et deux laboratoires académiques. La technologie RESPIRE® vise à réutiliser le principe de la technologie de l'emballage perforé, en l'adaptant via le développement de formulations polymères respirantes et sélectives vis-à-vis du binaire gazeux CO₂/O₂ apposées sous forme d'un film mince (patch) sur une macro-perforation. Sous cette configuration, le substrat perforé – qui pourra être un film d'emballage conventionnel (e. g. PE, PP, PLA, PET) – jouera le rôle de support mécanique et contribuera à des flux gazeux élevés tandis que le film patch respirant développé devra fournir à l'emballage une sélectivité CO₂/O₂ élevée, jusque-là inexistante, sans nuire de façon notable aux flux gazeux.

Dans ce cadre, l'un des principaux verrous sera d'élaborer des systèmes polymères présentant à la fois des perméabilités et une sélectivité CO₂/O₂ élevées, ce qui reste actuellement difficile de par l'existence d'un compromis entre ces deux propriétés pour les matériaux polymères. En effet, comme nous le verrons plus en détails ultérieurement, l'augmentation des perméabilités pour ces matériaux est souvent accompagnée d'une perte de sélectivité. Les produits agroalimentaires étant en contact direct avec l'emballage, les formulations polymères développées devront – en plus d'être perméables et sélectives – être élaborées à partir de composés chimiques non toxiques ou dangereux pour la santé des utilisateurs/consommateurs.

Ainsi, les travaux réalisés à l'IMP se sont concentrés sur le développement de formulations filmogènes, respectant le critère d'alimentarité combinant hautes perméabilités et haute sélectivité vis-à-vis du couple CO₂/O₂. Pour ce faire, un copolymère éther-bloc-amide (Pebax®) de composition spécifique a tout d'abord été choisi comme matrice pour le développement de mélanges binaires et ternaires, qui seront mis en œuvre par voie solvant sous la forme de films minces autosupportés et caractérisés afin d'en établir des relations structure-propriétés en se basant sur le comportement mécanique et les propriétés de transport de gaz et d'hydratation.

Ces travaux de thèse sont articulés autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre présentera une étude bibliographique centrée autour des différentes thématiques liées au sujet de thèse. Ainsi, une première partie décrira les lois gouvernant le transport de petites molécules au sein d'un film polymère dense ainsi que les différents paramètres caractérisant les mécanismes de transport. Les différents facteurs liés aux matériaux et aux conditions d'analyse

expérimentale du transport seront également décrits. Une seconde partie concernera un état de l'art des systèmes polymères respirants et sélectifs vis-à-vis du CO₂ et de l'O₂. Les différentes voies d'association de matériaux recensées dans la littérature pour renforcer le caractère respirant et sélectif d'un polymère, seront évaluées au travers de leurs propriétés de fonction mais également selon le critère d'alimentarité. Enfin, la démarche scientifique de cette thèse sera explicitée à la lumière de ces analyses.

Le second chapitre présentera les matériaux et les agents modifiants sélectionnés ainsi que les méthodologies de caractérisation utilisées dans cette thèse.

Le troisième chapitre sera consacré à la caractérisation de la microstructure, de la morphologie et l'analyse des propriétés fonctionnelles du matériau Pebax[®] – sélectionné comme matrice des formulations de cette étude – sous la forme de film mis en œuvre par voie solvant.

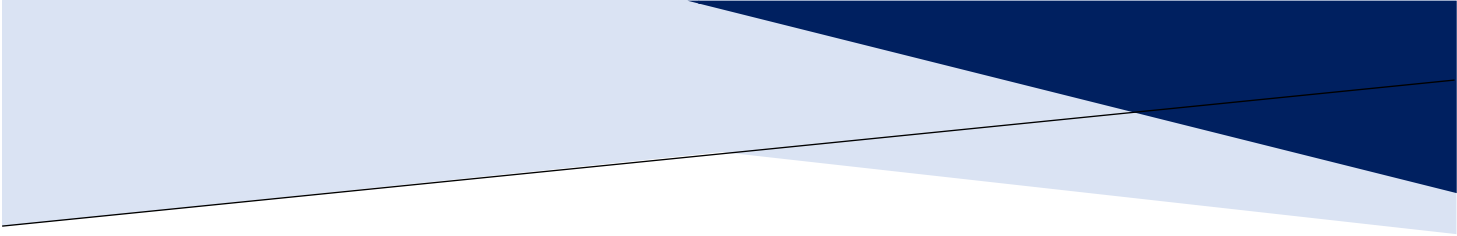
Le quatrième chapitre portera sur l'étude des systèmes Pebax[®] plastifiés avec des poly(éthylène glycol)s de faibles masses molaires. Les effets du taux, des bouts des chaînes et de la masse molaire des poly(éthylène glycol)s sur les propriétés fonctionnelles des films – en termes de transport de gaz, de mécanismes d'hydratation mais aussi de comportement mécanique – seront discutés. Ce chapitre comportera une étude sur la stabilité de ces membranes dans le temps, ce qui nous conduira également à étudier également les effets de l'introduction de poly(éthylène glycol)s de plus haute masse.

Le cinquième chapitre présentera une seconde voie d'étude consacrée à la réalisation de mélanges binaires à base de Pebax[®] et de charges organiques de type « cages » (cyclodextrines). Enfin, des mélanges ternaires à base de Pebax[®], de polyéthylène glycols de faible masse molaire et de cyclodextrines préparés sur la base des résultats obtenus avec les mélanges binaires, seront étudiés selon une démarche analogue à celle développée préalablement pour les mélanges binaires.

IV. Références

- [1] Food and Agriculture Organization of the United Nations, La situation mondiale de l'alimentation et de l'agriculture, 8. Produits alimentaires destinés aux consommateurs : commercialisation, transformation et distribution, (1996), disponible en ligne : <http://www.fao.org/3/W2612F/w2612f08.htm> (consulté le 16/03/2020).
- [2] J. Gustavsson, C. Cederberg, U. Sonesson, R. van Otterdijk, Global food losses and food waste, Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) and the Swedish Institute for Food and Biotechnology (SIK), (2011), 29 p.
- [3] H. Bourgade, O. Chartier, E. Cluzel, N. Hémon, P. Dole, F. Zuber, A. Fisher, Les innovations technologiques, leviers de réduction du gaspillage dans le secteur agroalimentaire : enjeux pour les consommateurs et pour les entreprises, Pôle Interministériel de Prospective et d'Anticipation des Mutations Économiques (PIPAME), (2014), 208 p.
- [4] M. Bond, T. Meacham, R. Bhunnoo, T. G. Benton, Food waste within global food systems, A Global Food Security report, (2013), 40 p.
- [5] France Nature Environnement (FNE), Résultats des caractérisations du gaspillage alimentaire dans les ordures ménagères et assimilées, (2011), 10 p.
- [6] L. Ventour, The Food we waste, Waste and Resources Action Programme (WRAP), (2008), 237 p.
- [7] T. Quested, H. Jonhson, Household Food and Drink Waste in the UK, Waste and Resources Action Programme (WRAP), (2009), 95 p.
- [8] TNS Sofrès, Les Français et le gaspillage, (2012), 25 p.
- [9] A. A. Kader, D. Zagory, E. L. Kerbel, C. Y. Wang, Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 28 (1989), 1-30.
- [10] D. Zagory, A. A. Kader, Modified Atmosphere Packaging of Fresh Produce, *Food Technology*, 42 (1988), 70-74 & 76-77.
- [11] D. R. Paul, R. Clarke, Modeling of modified atmosphere packaging based on designs with a membrane and perforations, *Journal of Membrane Science*, 208 (2002), 269-283.
- [12] R. Coles, D. McDowell, M. J. Kirwan, *Food Packaging Technology*, Blackwell Publishing Ltd, (2003), 340 p.
- [13] S. C. Fonseca, F. A. R. Oliveira, J. K. Brecht, Modelling respiration rate of fresh fruits and vegetables for modified atmosphere packages: a review, *Journal of Food Engineering*, 52 (2002), 99-119.
- [14] L. G. M. Gorris, H. W. Peppelmbos, Modified Atmosphere and Vacuum Packaging to Extend the Shelf Life of Respiring Food Products, *HortTechnology*, 2 (1992).
- [15] P. V. Mahajan, F. A. R. Oliveira, J. C. Montanez, J. Frias, Development of user-friendly software for design of modified atmosphere packaging for fresh and fresh-cut produce, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 8 (2007), 84-92.
- [16] Sandhya, Modified atmosphere packaging of fresh produce: Current status and future needs, *LWT - Food Science and Technology*, 43 (2010), 381-392.
- [17] C. Hartmann, Le froid et la sénescence des organes végétaux après récolte : quelques aspects théoriques et pratiques, *Int. J. Refrig*, 9 (1986), 296-302.

- [18] P. Varoquaux, B. Gouble, M-N. Ducamp, G. Self, Procedure to optimize modified atmosphere packaging for fruit, *Fruits*, 57 (2002), 313-322.
- [19] R. Rodriguez-Aguilera, J. C. Oliveira, Review of Design Engineering Methods and Applications of Active and Modified Atmosphere Packaging Systems, *Food Engineering Reviews*, 1 (2009), 66-83.
- [20] A. Rojas-Graü, G. Oms-Oliu, R. Soliva-Fortuny, O. Martín-Belloso, The use of packaging techniques to maintain freshness in fresh-cut fruits and vegetables: a review, *International Journal of Food Science and Technology*, 44 (2009), 875-889.
- [21] F. A. R. Oliveira, S. C. Fonseca, J. C. Oliveira, J. K. Brecht, K. V. Chau, Development of perforation-mediated modified atmosphere packaging to preserve fresh fruit and vegetable quality after harvest, *Food Science and Technology International*, 4 (1998), 339-352.
- [22] D. Briassoulis, A. Mistrionis, A. Giannoulis, D. Giannopoulos, Optimized PLA-based EMAP systems for horticultural produce designed to regulate the targeted in-package atmosphere, *Industrial Crops and Products*, 48 (2013), 68-80.
- [23] H. Larsen, K. H. Liland, Determination of O₂ and CO₂ transmission rate of whole packages and single perforations in micro-perforated packages for fruit and vegetables, *Journal of Food Engineering*, 119 (2013), 271-276.
- [24] Z. Hussein, O. J. Caleb, U. L. Opara, Perforation-mediated modified atmosphere packaging of fresh and minimally produce-A review, *Food Packaging and Shelf Life*, 6 (2015), 16-20.
- [25] J. Montanez, F. A. R. Oliveira, J. Frias, M. Pinelo, P. V. Mahajan, L. M. Cunhas, M. C. Manso, Design of perforation-mediated modified atmosphere packaging for shredded carrots: mathematical modelling and experimental validation, *Proceedings of the Florida State Horticultural Society*, 118 (2005), 423-428.
- [26] C. Winotapun, N. Kerddonfag, P. Kumsang, B. Hararak, V. Chonhenchob, T. Yamwong, W. Chinsirikul, Microperforation of Three Common Plastic Films by Laser and Their Enhanced Oxygen Transmission for Fresh Produce Packaging, *Packaging Technology and Science*, 28 (2015), 367-383.
- [27] J. González, A. Ferrer, R. Oria, M. L. Salvador, Determination of O₂ and CO₂ transmission rates through microperforated films for modified atmosphere packaging of fresh fruits and vegetables, *Journal of food Engineering*, 86 (2008), 194-201.
- [28] M. Taghizadeh, A. Gowen, P. Ward, C. P. O'Donnell, Use of hyperspectral imaging for evolution of the shelf-life of fresh white button mushrooms (*Agaricus bisporus*) stored in different packaging films, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11 (2010), 423-431.
- [29] M. Mastromatteo, A. Lucera, V. Lampignano, M. A. Del Nobile, A new approach to predict the mass transport properties of micro-perforated films intended for food packaging applications, *Journal of Food Engineering*, 113 (2012), 41-46.



Chapitre I :
Étude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique	35
I. Introduction	38
II. Théorie du transport de molécules gazeuses au sein d'une membrane polymère dense	38
II.1 Les lois de Fick et le coefficient de diffusion	38
II.2 Le coefficient de solubilité et les différents modes de sorption	41
II.2.1 Isotherme de type Henry	41
II.2.2 Le mode de sorption selon Langmuir	42
II.2.3 Le « dual-mode » ou double mode de sorption	43
II.2.4 Le mode de sorption selon Flory-Huggins (ou B.E.T III)	43
II.2.5 Le mode B.E.T II	44
II.3 Perméabilité et sélectivité idéale	45
II.4 Les paramètres intrinsèques du polymère	47
II.4.1 Le volume libre	47
II.4.2 La mobilité des chaînes macromoléculaires	48
II.4.3 La densité d'énergie cohésive	50
II.4.4 La cristallinité	51
II.5 Les paramètres extrinsèques au polymère	52
II.5.1 La nature du gaz	52
II.5.2 La température	53
III. État de l'art des matériaux respirants et sélectifs pour la séparation membranaire CO₂/O₂	55
III.1 Les homopolymères	55
III.1.1 Les silicones	55
III.1.2 Les polymères à haut volume libre	61
III.1.3 Les polymères hydrophiles	67
III.1.4 Le poly(oxyéthylène)	68
III.2 Les systèmes polymères : copolymères, mélanges et membranes mixtes	71
III.2.1 Les membranes copolymères à base de polyéthers	71
III.2.1.1 Les polyuréthanes	71
III.2.1.2 Les poly(éther-bloc-amide)s	73
III.2.1.3 Autres copolymères segmentés polyéthers	76
III.2.2 Les membranes issues du mélange d'un polymère et d'un composé de faible masse molaire	78
III.2.3 Les membranes à matrice mixte	79
III.2.3.1 Les tamis moléculaires carbonés	82
III.2.3.2 Les zéolithes	83
III.2.3.3 Les réseaux organométalliques	84
III.2.3.4 Les silices	87

<u>III.2.4</u>	<u>Les membranes à base de liquides ioniques</u>	88
<u>III.2.4.1</u>	<u>Les membranes liquides ioniques supportées</u>	89
<u>III.2.4.2</u>	<u>Les membranes polyliquides ioniques</u>	90
<u>III.2.4.3</u>	<u>Les membranes gel liquide ionique</u>	92
<u>III.2.4.4</u>	<u>Les membranes composites polymère/liquide ionique</u>	93
<u>III.3.</u>	<u>Bilan de l'état de l'art des matériaux polymères respirants et sélectifs CO₂/O₂</u>	94
<u>IV.</u>	<u>Sélection des systèmes d'étude</u>	97
<u>V.</u>	<u>Conclusion</u>	98
<u>VI.</u>	<u>Références</u>	99

I. Introduction

Les matériaux développés dans le cadre de ces travaux de thèse sont destinés à être utilisés sous la forme d'un film/membrane de polymère « dense » – autrement dit non poreux. Cette membrane dense doit être la plus respirante et sélective possible vis-à-vis des gaz CO₂ et O₂. Les mécanismes et facteurs gouvernant les propriétés de transport de molécules gazeuses au travers d'une membrane de polymère dense sont donc importants à maîtriser dans l'objectif d'améliorer les propriétés fonctionnelles de cette dernière. Ils seront présentés dans la première partie de ce chapitre. Une seconde partie consistera en un état de l'art des matériaux respirants et sélectifs vis-à-vis des gaz CO₂ et O₂ recensés dans la littérature. Cette analyse bibliographique nous permettra de comparer les différents systèmes polymères sur la base de leurs propriétés de fonction mais également selon le critère d'alimentarité. Enfin, les matériaux sélectionnés à l'issue de cette analyse seront énoncés et notre démarche scientifique sera explicitée.

II. Théorie du transport de molécules gazeuses au sein d'une membrane polymère dense

Le transport de molécules gazeuses au sein d'une membrane polymère dense est décrit par un mécanisme de « dissolution-diffusion ». Dans ce modèle proposé par Graham [1], les molécules gazeuses se dissolvent sur une face de la membrane, puis diffusent dans le matériau sous l'effet d'un gradient de concentration.

D'une manière générale, le mécanisme de transport est décrit en trois étapes distinctes successives :

- l'absorption des molécules gazeuses à la surface amont (haut potentiel chimique) de la membrane
- la diffusion des molécules gazeuses au sein de la membrane
- la désorption des molécules gazeuses de la surface aval (faible potentiel chimique) de la membrane

Si les étapes d'absorption et de désorption renvoient à l'affinité du soluté pour le polymère, l'étape de diffusion, quant à elle, reflète la mobilité de la molécule gazeuse au sein de la membrane.

II.1 Les lois de Fick et le coefficient de diffusion

Considérons une membrane polymère d'épaisseur « e » et de surface « A » soumise à un gradient de concentration d'une espèce gazeuse « i ». Les molécules gazeuses diffusent alors de la région de plus haute concentration vers la région de plus faible concentration. Une mesure quantitative du transport de ces molécules est permise au travers du flux « J_i », qui se définit comme étant la quantité de molécules ayant traversé une unité de surface par une unité de temps :

$$J_i = \frac{Q_i}{At}$$

Équation I.1

« Q » étant la quantité de molécules gazeuses ayant traversée le film pour un temps « t » donné.

Fick a établi une relation entre le flux de matière et le gradient de concentration dans le régime stationnaire, en considérant que le déplacement des molécules au sein d'un matériau s'effectue aléatoirement [2]. Ainsi, la première loi de Fick s'écrit :

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z} \right)$$

Équation I.2

avec « D » le coefficient de diffusion.

Pour les films minces, cette expression est souvent simplifiée du fait d'une dimension (l'épaisseur) très inférieure aux deux autres. En considérant la diffusion des molécules gazeuses dans une seule direction x (celle de l'épaisseur), l'expression de la première loi de Fick devient :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

Équation I.3

La seconde loi de Fick de diffusion décrit la variation de concentration de l'espèce gazeuse en fonction de la position et du temps selon :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right)$$

Équation I.4

En considérant de nouveau la diffusion des molécules dans une unique direction x , l'expression de la seconde loi de Fick s'exprime selon :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)$$

Équation I.5

Dans ces expressions « D » peut être constant ou dépendre de la concentration. Dans ce dernier cas, il est noté « $D(c)$ » et la seconde loi de Fick devient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(c) \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)$$

Équation I.6

Considérons à présent l'établissement d'un flux d'une espèce gazeuse au travers d'une membrane d'épaisseur « e ». À l'atteinte du régime stationnaire et en considérant un gradient constant avec une concentration qui varie linéairement dans l'épaisseur de la membrane, le flux de l'espèce gazeuse peut être exprimé selon :

$$J = -D \frac{(c_2 - c_1)}{e}$$

Équation I.7

« c_1 » étant la concentration de l'espèce gazeuse à l'extrême surface amont et « c_2 » la concentration de l'espèce gazeuse à l'extrême surface aval (cf. Figure I.1).

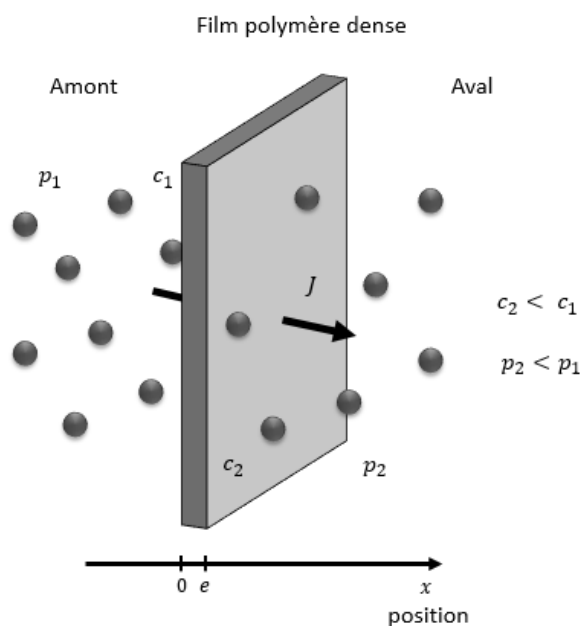


Figure I.1 : Représentation du flux d'une espèce gazeuse au travers d'un film polymère dense.

Le coefficient de diffusion « D » est un terme cinétique qui reflète la mobilité de la molécule gazeuse au sein de la matrice polymère dense. Il est exprimé en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

En considérant l'établissement d'un flux d'une espèce gazeuse au travers d'une membrane d'épaisseur « e », à l'atteinte du régime stationnaire et en considérant un gradient de concentration linéaire dans

l'épaisseur de la membrane, le coefficient de diffusion « D » peut être relié au flux « J » et aux concentrations de l'espèce gazeuse à l'extrême surface amont « c_1 » et aval « c_2 » de la membrane selon :

$$D = \frac{J \cdot e}{(c_1 - c_2)}$$

Équation I.8

II.2 Le coefficient de solubilité et les différents modes de sorption

D'une manière générale, le terme « sorption » est utilisé pour décrire la dissolution d'espèces au sein d'une matrice polymère [3]. Pour une température donnée, la concentration locale « c » d'un gaz dissous au sein d'une matrice polymère peut être reliée à la pression « p » selon la relation suivante :

$$c = S(c)p$$

Équation I.9

où « $S(c)$ » est le coefficient de solubilité. Le coefficient de solubilité est un paramètre thermodynamique qui renseigne sur l'affinité d'une espèce pour la matrice polymère. Il est dépendant de la nature des interactions pénétrant-polymère et de la condensabilité du gaz [3]. Le coefficient de solubilité « $S(c)$ » est exprimé en $\text{cm}_{\text{STP}}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{cm}_{\text{Hg}}$.

La représentation de la concentration de l'espèce gazeuse sorbée à l'équilibre en fonction de la pression est appelé « isotherme de sorption », du fait que les expérimentations s'effectuent à température constante. Selon la nature des interactions dominantes au sein du système pénétrant-polymère, différents modes de sorption sont observés [3-7].

II.2.1 Isotherme de type Henry

Dans ce cas de figure, le gaz est considéré comme idéal et il existe une relation linéaire entre la concentration de l'espèce gazeuse au sein de la membrane et la pression :

$$c = k_D p$$

Équation I.10

« k_D » est défini comme étant la constante de Henry et correspond au coefficient de solubilité du gaz pour le polymère. Ce mode de sorption est observé pour des interactions pénétrant-pénétrant et pénétrant-polymère relativement faibles. Ainsi, le gaz se solubilise de façon aléatoire au sein de la matrice polymère. L'isotherme de Henry décrit généralement la sorption de gaz au sein de matériaux caoutchoutiques (cf. Figure I.2).

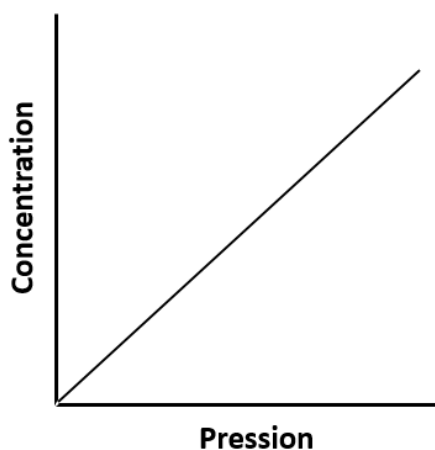


Figure I.2 : Isotherme de sorption de Henry.

II.2.2 Le mode de sorption selon Langmuir

Ce mode de sorption décrit des interactions pénétrant-polymère fortes. La sorption se produit sur des sites spécifiques au sein du matériau. Lorsque tous les sites sont occupés, il y a saturation et un palier est alors atteint (cf. Figure I.3).

La concentration des molécules gazeuses dissoutes est alors donnée par la relation suivante :

$$c = \frac{c'_H bp}{1 + bp}$$

Équation I.11

avec « c'_H » la constante de saturation des sites et « b » la constante d'affinité des gaz pour les sites de Langmuir.

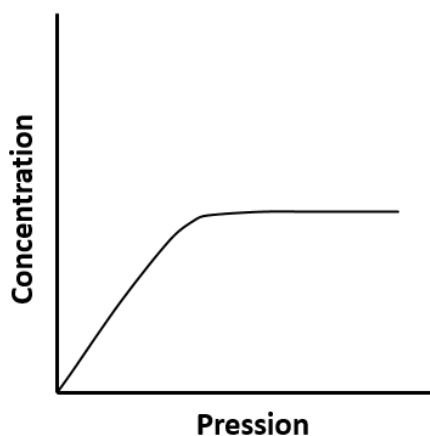


Figure I.3 : Isotherme de Langmuir.

II.2.3 Le « dual-mode » ou double mode de sorption

Le « dual-mode » est une combinaison des deux modèles décrits préalablement. Ce modèle énonce l'existence de deux populations distinctes de molécules, l'une sorbée selon la loi de Henry et l'autre selon le mode de sorption décrit par Langmuir. La concentration des molécules gazeuses dissoutes au sein du polymère est donc :

$$c = k_D p + \frac{c'_H b p}{1 + b p}$$

Équation I.12

Et le coefficient de solubilité a pour expression :

$$S = \frac{c}{p} = k_D + \frac{c'_H b}{1 + b p}$$

Équation I.13

Le coefficient de solubilité « S » est fonction de la pression.

L'isotherme de sorption « dual-mode » décrit généralement le comportement des gaz au sein des polymères vitreux (cf. Figure I.4).

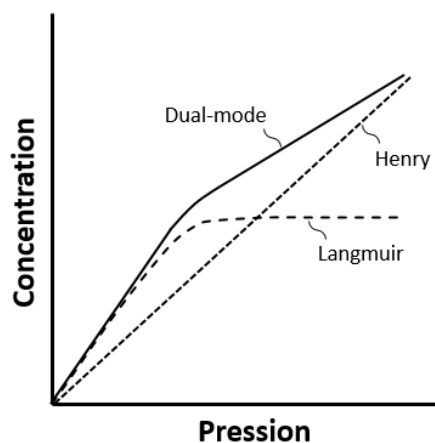


Figure I.4 : Isotherme « Dual-mode ».

II.2.4 Le mode de sorption selon Flory-Huggins (ou B.E.T III)

Dans ce cas de figure, les interactions pénétrant-pénétrant sont prédominantes. Dans ce modèle, le coefficient de solubilité augmente dans un premier temps linéairement puis exponentiellement avec la pression (cf. Figure I.5). Ainsi, une distribution unitaire aléatoire des molécules gazeuses au sein de la matrice polymère aurait lieu à basse pression, puis des agrégats de molécules sorbées se formeraient à plus haute pression conduisant à un phénomène de plastification.

La loi de Flory-Huggins – essentiellement utilisée pour décrire ce phénomène – est donnée par l'équation suivante :

$$\ln a = \ln \frac{p}{p^0} = \ln \varphi_1 + (1 - \varphi_1) + \chi(1 - \varphi_1)^2$$

Équation I.14

avec « a » l'activité – définie par le rapport de la pression du gaz « p » sur la pression de vapeur saturante « p^0 » pour une même température –, « φ_1 » la fraction volumique de l'espèce gazeuse dans le polymère et « χ » le paramètre d'interaction de Flory-Huggins.

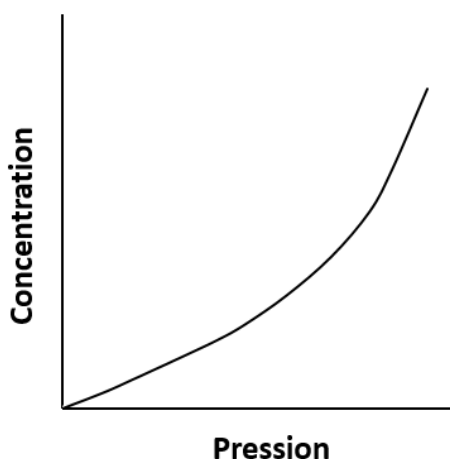


Figure I.5 : Isotherme de type Flory-Huggins.

Ce mode de sorption caractérise la sorption de vapeurs organiques au sein de matériaux caoutchoutiques et apparaît plus généralement pour des polymères présentant une capacité de gonflement [3-6].

II.2.5 Le mode B.E.T II

Ce modèle est la combinaison des modes de sorption décrits par Langmuir et Flory-Huggins (cf. Figure I.6). Il rend compte d'interactions pénétrant-polymère fortes. Ce mode de sorption est généralement obtenu pour des matériaux possédant des capacités de gonflement et des sites de sorption spécifiques. Ce type d'isotherme est souvent retrouvé dans le cas de la sorption de vapeur d'eau au sein de matériaux polymères hydrophiles [3-5,7].

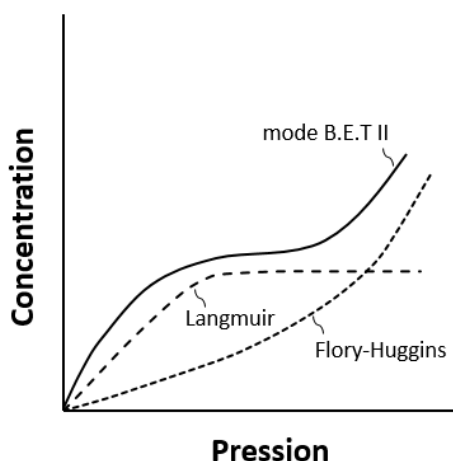


Figure I.6 : Isotherme de sorption de type B.E.T II.

Un tableau récapitulatif des modes de sorptions principalement rencontrés au sein des matériaux polymères reproduit d'une revue écrite par Klopffer et Flaconnèche [3] est affiché ci-dessous. Il associe chaque mode de sorption à la nature des interactions prédominantes dans un système pénétrant-polymère.

Tableau I.1 : Modes de sorption et interactions prédominantes associées.

Mode de sorption	Interactions prédominantes
Henry	polymère-polymère
Langmuir	pénétrant-polymère
Dual mode	combinaison des modes de Henry et Langmuir
Flory-Huggins	pénétrant-pénétrant
B.E.T II	combinaison des modes de Langmuir et de Flory-Huggins

II.3 Perméabilité et sélectivité idéale

Les performances des membranes polymères sont souvent évaluées au travers d'un paramètre intrinsèque au matériau : le coefficient de perméabilité « P ». En considérant une membrane polymère dense d'épaisseur « e » soumise à un gradient de pression, le coefficient de perméabilité de ce gaz peut être relié au flux (à l'état stationnaire) et aux pressions de gaz en amont et aval de la membrane selon :

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

Équation I.15

avec « p_1 » et « p_2 » les pressions de gaz amont et aval respectivement, « p_1 » étant supérieure à « p_2 ».

Ainsi, par recombinaison des Équations I.8, 9 et 15, on peut écrire que dans un transport Fickien, le coefficient de perméabilité d'un gaz au travers d'une membrane polymère dense n'est autre que le produit du coefficient de diffusion et du coefficient de solubilité :

$$P = DS$$

Équation I.16

Le coefficient de perméabilité peut être exprimé dans plusieurs unités dont le Barrer.

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}_{STP}^3 \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}_{Hg}} = 7,5 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}_{STP}^3 \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} = 3,349 \cdot 10^{-16} \frac{\text{mol} \cdot \text{m}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$$

Le second marqueur de performance d'une membrane concerne sa capacité à séparer des espèces différentes, par exemple un mélange de deux gaz « i » et « j ». Ce pouvoir de séparation est généralement évalué au travers du paramètre de sélectivité idéale noté « α » qui se définit comme étant le rapport des coefficients de perméabilité des deux gaz purs au sein de la membrane :

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j}$$

Équation I.17

avec « P_i » généralement supérieur à « P_j ».

Il existe un compromis entre les paramètres de perméabilité et de sélectivité pour les matériaux polymères. Autrement dit, quel que soit le binaire gazeux d'étude, un polymère possédant des perméabilités aux gaz « i » et « j » élevées, sera généralement très peu sélectif vis-à-vis de ces deux gaz et *vice versa* (cf. Figure I.7). Ce compromis a été décrit dans les travaux de Robeson une première fois en 1991 puis réévalué en 2008 [8,9]. À l'aide d'une analyse des données de la littérature pour un grand nombre de membranes polymères denses, l'auteur a représenté ce compromis par l'établissement d'une limite supérieure ou « Upper bound » pour de nombreuses paires de gaz ; dont une représentation schématique est donnée dans la Figure I.7.

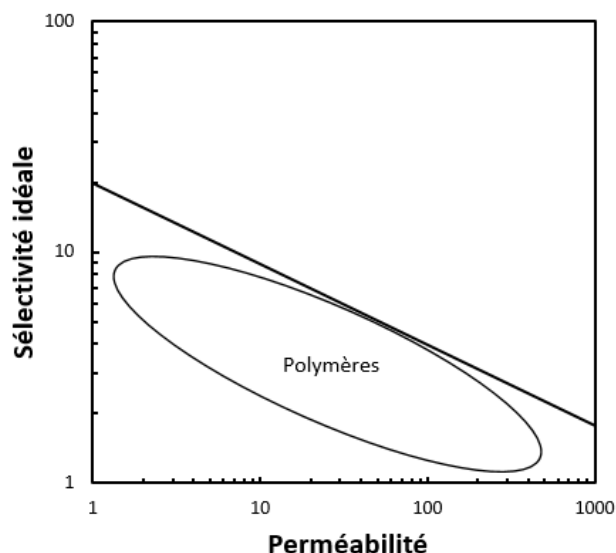


Figure I.7 : Schéma représentant le compromis perméabilité *versus* sélectivité idéale rencontré pour les polymères. L'Upper bound est symbolisé par la droite. L'ellipse regroupe les valeurs de la littérature pour une séparation donnée.

De nombreux facteurs intrinsèques ou extrinsèques au matériau peuvent avoir une influence sur la perméation de molécules gazeuses au sein d'une membrane polymère. Les facteurs intrinsèques sont reliés au volume libre du polymère, à la mobilité de ses chaînes macromoléculaires, à sa cristallinité ou encore à sa densité d'énergie cohésive ; tandis que les facteurs extrinsèques font référence aux conditions dans lesquelles l'expérimentation est réalisée : c'est-à-dire la nature du gaz, la température, la pression. Nous nous sommes donc attachés à décrire l'impact des facteurs d'intérêt majeurs pour la problématique de cette thèse dans les paragraphes suivants.

II.4 Les paramètres intrinsèques du polymère

II.4.1 Le volume libre

Un des modèles les plus répandus en science des polymères explicitant de nombreux phénomènes comme la diffusion de molécules gazeuses au sein du matériau, repose sur la théorie du volume libre [10-12]. Le volume libre se définit plus exactement comme le volume inoccupé par les atomes et les liaisons constituant les chaînes du polymère. La fraction de volume libre « FFV » au sein d'un polymère est souvent estimée à travers la relation suivante :

$$\text{FFV} = \frac{v - v_0}{v}$$

Équation I.18

où « v » est le volume spécifique du polymère ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) (i. e. l'inverse de sa masse volumique) et « v_0 » le volume occupé par les atomes et les liaisons des chaînes du polymère. « v_0 » peut être calculé à partir de la méthode de contribution des groupes établie par Bondi [13].

Selon cette théorie, c'est au travers du volume libre du polymère que le déplacement de molécules gazeuses est permis.

La diffusivité d'une espèce gazeuse au sein d'un polymère dépend donc fortement de la fraction de volume libre disponible au sein du matériau. Par ailleurs, un modèle empirique proposé par Fujita *et al.* permet de relier le coefficient de diffusion des gaz à la fraction de volume libre selon l'expression suivante [10] :

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

Équation I.19

où « D_0 » et « B » sont des constantes propres au système pénétrant/polymère et « FFV » la fraction de volume libre présente au sein du polymère.

II.4.2 La mobilité des chaînes macromoléculaires

La mobilité des chaînes macromoléculaires est variable d'un polymère à l'autre et peut être affectée par différents facteurs comme le taux d'insaturation, le degré de réticulation ou encore le taux de cristallinité [14]. En effet pour ce dernier point, la présence de cristallites peut dans certains cas gêner la mobilité des chaînes de la phase amorphe.

La diffusion de molécules gazeuses au sein d'un polymère est permise par les mouvements coopératifs des segments de chaînes macromoléculaires plus ou moins rapides selon la température [15]. En effet, le cheminement d'une molécule gazeuse s'effectue de « saut en saut » au sein des microcavités formées entre les chaînes macromoléculaires et redistribuées suite à leur relaxation (cf. Figure I.8). Par conséquent, une mobilité de chaînes élevée fournira plus d'opportunités à une molécule de « sauter » dans un élément de volume libre adjacent et favorisera donc sa diffusion [15, 16]. Il est admis que les groupements de types – O – ou – CH₂ – plus flexibles confèrent aux polymères une mobilité de chaînes élevée contrairement aux groupements plus volumineux (e. g. noyaux aromatiques) qui apportent de la rigidité.

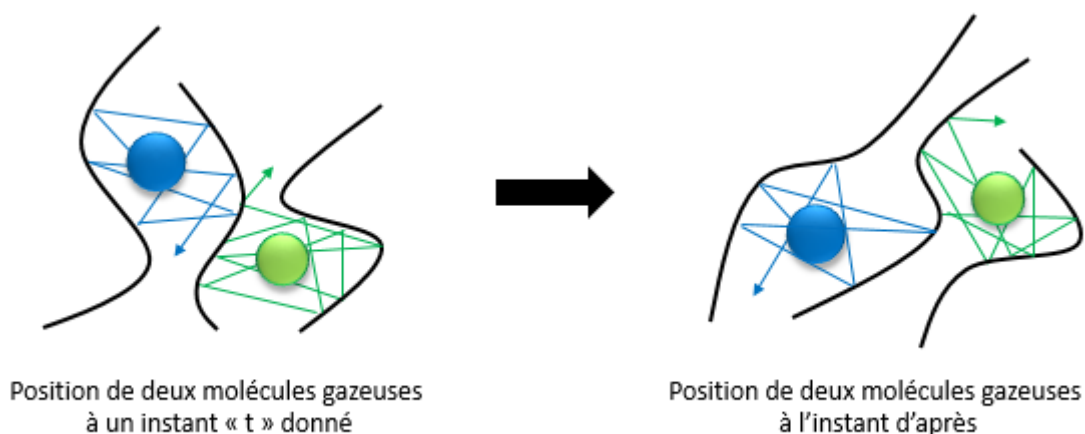


Figure I.8 : Représentation du déplacement de molécules gazeuses au sein des microcavités formées entre les chaînes du polymère.

La mobilité des segments de chaînes macromoléculaires peut être évaluée, entre autres, au travers de la température de transition vitreuse « T_g » du polymère – mesurable par calorimétrie différentielle à balayage « DSC ». La T_g marque le passage d'un polymère de l'état vitreux (état où les macromolécules sont dites « figées ») à l'état caoutchoutique (état caractérisé par une mobilité des chaînes élevée) lorsque la température augmente. La diffusion de petites molécules gazeuses est ainsi plus rapide lorsque que le polymère est à l'état caoutchoutique par rapport à l'état vitreux.

Par ailleurs, la mobilité des chaînes d'un polymère peut être corrélée au volume libre comme le montre la Figure I.9. Cette figure souligne que le volume libre augmente avec la température dans le domaine caoutchoutique. Pour ce qui concerne les polymères à l'état vitreux, l'excès de volume libre provenant de l'incapacité des chaînes à se réarranger suffisamment rapidement pour atteindre un état d'équilibre en dessous de la T_g permet la diffusion dans des « vides élémentaires pré-existants ». Il est à noter que l'excès de volume libre diminue avec la température dans l'état vitreux jusqu'à disparaître à la T_g , ce qui est à l'origine du passage d'un mode de sorption de type « dual-mode » à une loi de type Henry pour les polymères.

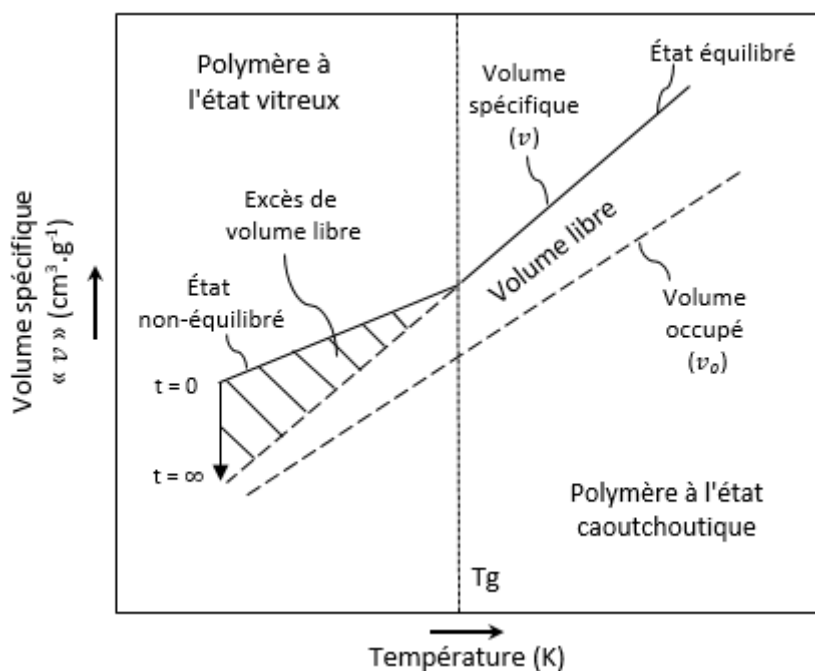


Figure I.9 : Variation du volume spécifique d'un polymère en fonction de la température – reproduit de [16].

II.4.3 La densité d'énergie cohésive

Le transport d'une molécule gazeuse au travers d'un polymère dépend fortement de la nature des groupements chimiques contenus dans la chaîne macromoléculaire et de leur polarité. En effet en présence de groupements polaires, des interactions -inter et intramoléculaires (e. g. liaisons hydrogène) peuvent avoir lieu au sein du polymère augmentant ainsi la densité d'énergie cohésive du matériau, autrement dit la compacité des chaînes macromoléculaires. Une importante cohésion des chaînes du polymère réduit le nombre et la taille des éléments de volumes libres disponibles pour la diffusion des molécules gazeuses. Ainsi, une espèce gazeuse qui n'interagira que faiblement avec les groupements chimiques d'un polymère verra sa perméabilité diminuée si la densité d'énergie cohésive du matériau augmente. Par exemple, Steingiser *et al.* ont montré que la perméabilité à l' O_2 d'un polymère vinylique CH_2CHX était réduite avec la polarité du groupement fonctionnel « X » [17].

Tableau I.2 : Effet de la polarité des différents groupements fonctionnels « X » sur la perméabilité à l'O₂ d'un polymère vinylique CH₂CHX [18].

Groupement fonctionnel	P x 10 ⁻¹⁷ (mol.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)
	O ₂
H	1,3
Ph	1,1
Me	3,97E-01
F	3,96E-02
Cl	2,10E-02
CN	1,08E-04
OH	2,64E-05

T° = 23 °C, 0 % d'humidité relative.

En revanche pour d'autres gaz comme le CO₂ ou la vapeur d'eau, leur solubilité élevée pour les polymères possédant des groupements polaires peut entraîner des phénomènes de plastification et une augmentation de leurs perméabilités. En effet, la concentration des molécules gazeuses dissoutes au sein du matériau est suffisante pour venir rompre les interactions intermoléculaires et donc augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires et le volume libre.

II.4.4 La cristallinité

Un polymère peut être totalement amorphe ou semi-cristallin. Cependant, seuls les volumes libres disponibles au sein des phases amorphes permettent le transport des petites molécules gazeuses. En effet en science du transport, les cristallites formés au sein d'un polymère via l'agencement de ses chaînes macromoléculaires, sont considérés comme imperméables aux gaz du fait de leur forte cohésion et densité élevée comparativement aux segments de chaînes amorphes. Ces cristallites agissent donc comme des obstacles au passage des petites molécules gazeuses en rallongeant le chemin de diffusion de ces dernières par un phénomène de tortuosité et en réduisant dans certains cas la mobilité des segments de chaînes amorphes adjacents [18]. L'influence de la cristallinité d'un polymère sur le coefficient de diffusion d'un gaz a été décrite pour la première fois par Michaels *et al.* selon [18,19] :

$$D = \frac{D_a}{\tau\beta}$$

Équation I.20

avec « D_a » le coefficient de diffusion du gaz dans la phase amorphe du polymère, « τ » le facteur de tortuosité et « β » le facteur d'immobilisation des segments de chaînes amorphes. Lorsque ces effets d'immobilisation des chaînes amorphes sont négligeables : $\beta = 1$.

Dans leurs travaux, Michaels *et al.* ont également relié le facteur de tortuosité « τ » à la fraction volumique de phase amorphe du polymère « ϕ_a » selon :

$$\tau = \phi_a^{-n}$$

Équation I.21

avec « n » une constante dont la valeur est comprise entre 1 et 2 pour les polymères non orientés.

La présence de phases cristallines au sein d'un polymère réduit également le coefficient de solubilité des gaz. En effet, « S » est directement proportionnel à la fraction volumique de phase amorphe dans le matériau [19] :

$$S = S_a \times \phi_a$$

Équation I.22

avec « S_a » le coefficient de solubilité du gaz dans la phase amorphe du polymère et « ϕ_a » la fraction volumique de phase amorphe dans le matériau.

Par conséquent, pour les systèmes les plus simples où $\beta = 1$ (i. e. en l'absence d'un effet d'immobilisation des chaînes amorphes), par combinaison des Équations I.20, 21 et 22 on peut exprimer le coefficient de perméabilité d'un gaz au travers d'un polymère semi-cristallin selon :

$$P = DS = \frac{D_a S_a \phi_a}{\tau} = D_a S_a \phi_a^{n+1}$$

Équation I.23

II.5 Les paramètres extrinsèques au polymère

II.5.1 La nature du gaz

Les caractéristiques du gaz pénétrant sont à considérer dans le cadre d'expérimentations de perméation. Comme nous l'avons vu précédemment, la perméabilité d'une espèce gazeuse au travers d'un film polymère dense est régie par deux facteurs que sont la diffusivité et la solubilité de l'espèce au sein de la matrice polymère.

La diffusion est fonction de la taille du gaz pénétrant. Le coefficient de diffusion décroît lorsque la taille de l'espèce gazeuse augmente. Dans la littérature, la diffusivité est souvent corrélée avec la taille du gaz pénétrant par le volume critique, le volume de van der Waals, le diamètre cinétique ou encore le diamètre de Lennard-Jones [18,20,21].

La solubilité d'un gaz pénétrant dans un polymère – sous condition constante de température, pression et composition – est fonction de la condensabilité de ce gaz et de l'interaction polymère-gaz. En l'absence d'interactions spécifiques, c'est la condensabilité du gaz qui va jouer sur la solubilité. La solubilité augmente avec la condensabilité du gaz qui est caractérisée par une température critique, un

point d'ébullition ou une constante de force de Lennard-Jones élevé. D'une manière générale, les gaz volumineux sont plus condensables et donc plus solubles que les petites molécules gazeuses [3,20,21].

Tableau I.3 : Caractéristiques de molécules gazeuses [20,21].

Gaz	Diamètre cinétique (Å)	Volume critique (cm³.mol⁻¹)	Température critique (K)
He	2,60	57,3	5,2
H ₂ O	2,65	647	56,0
H ₂	2,89	65,0	33,2
CO ₂	3,30	94,3	304,2
O ₂	3,46	73,4	154,6
N ₂	3,64	89,0	126,2
EtOH	4,46	167	514,0

II.5.2 La température

Le coefficient de diffusion des gaz varie en fonction de la température selon une loi d'Arrhenius [3,22,23] :

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

Équation I.24

où « D_0 » est un facteur pré-exponentiel qui représente une valeur limite du coefficient de diffusion pour une agitation moléculaire infinie ($T \rightarrow \infty$) et « E_D » l'énergie d'activation de la diffusion.

Le coefficient de solubilité suit quant à lui une loi de Van't Hoff [22,23] :

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

Équation I.25

où « S_0 » est un facteur pré-exponentiel qui représente une valeur limite du coefficient de solubilité pour une agitation moléculaire infinie ($T \rightarrow \infty$) et « ΔH_s » l'enthalpie de sorption équivalente à :

$$\Delta H_s = \Delta H_{cond} + \Delta H_m$$

Équation I.26

où « ΔH_{cond} » est l'enthalpie de condensation du gaz et « ΔH_m » l'enthalpie de mélange (terme associé à la nature des interactions plus ou moins fortes entre le polymère et le pénétrant).

Ainsi, pour des gaz de faible masse molaire tels que N_2 , O_2 ou H_2 , « ΔH_s » est gouverné par « ΔH_m » qui est positif du fait d'interactions pénétrant-polymère faibles. Dans ce cas de figure, « S » augmente avec la température. À l'inverse pour des gaz et vapeurs plus condensables (e. g. CO_2 , hydrocarbures), le terme « ΔH_{cond} » est prépondérant et négatif. Par conséquent, « S » diminue avec la température.

De par l'expression du coefficient de perméabilité (Équation I.16) et la recombinaison des Équations I.24 et 25 on obtient :

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right)$$

Équation I.27

où « P_0 » un facteur pré-exponentiel qui représente une valeur limite du coefficient de perméabilité pour une agitation moléculaire infinie ($T \rightarrow \infty$) et « E_p » l'énergie d'activation de la perméation. De plus, « E_p » n'est autre que la somme de « E_D » et de « ΔH_s » [3,22,23]. Généralement, le coefficient de perméabilité augmente avec la température du fait de la prépondérance des effets de diffusion.

La première partie de ce chapitre nous a permis d'introduire les lois gouvernant le transport de molécules gazeuses au sein d'un film polymère dense et de définir les différents paramètres de transport. Les principaux marqueurs de performance d'une membrane que sont le coefficient de perméabilité des gaz et la sélectivité idéale, ont plus particulièrement été décrits. Enfin, les différents facteurs influençant les propriétés de transport d'un matériau polymère ont été rappelés.

L'objectif de ces travaux de thèse consistant à développer des formulations polymères respirantes et sélectives vis-à-vis du binaire gazeux CO_2/O_2 avec le respect des normes restrictives liées au contact alimentaire, un état de l'art a également été réalisé afin de positionner les systèmes polymères vis-à-vis de ces critères et d'identifier les plus adaptés pour l'application visée. Pour chaque système étudié, les composés chimiques et solvants utilisés pour la préparation des films ont été mentionnés afin de pouvoir discuter du critère d'alimentarité *in fine*. À l'issue de cette recherche bibliographique, les différents matériaux sélectionnés dans le cadre de cette étude et les méthodologies adoptées pour adapter les propriétés fonctionnelles seront énoncés.

III. État de l'art des matériaux respirants et sélectifs pour la séparation membranaire CO₂/O₂

Différentes familles de polymères se démarquent au sein de la littérature pour leur capacité à séparer des mélanges gazeux par procédé membranaire. Ces familles peuvent être scindées en deux catégories : d'un côté les homopolymères constitués d'une seule et même structure chimique dans l'ensemble du matériau et de l'autre les systèmes polymères de types copolymères, mélanges ou de type systèmes mixtes faisant intervenir des groupements/composés chimiques de nature différente. Nous verrons dans cette seconde partie comment les matériaux de ces différentes catégories se positionnent entre eux d'un point de vue des perméabilités et de la sélectivité aux gaz CO₂ et O₂.

III.1 Les homopolymères

De par leur structure, certaines familles d'homopolymères se distinguent pour leur caractère respirant (e. g. les silicones, les polymères à haut volume libre, les polymères hydrophiles sous certaines conditions) ou pour leur caractère CO₂-phile spécifique (e. g. le polyoxyéthylène). Les paragraphes suivants ont pour objectif de décrire plus amplement ces homopolymères, en exposant leurs principales caractéristiques, leurs propriétés de transport aux gaz d'intérêt et leurs limites.

III.1.1 Les silicones

Les multiples propriétés attrayantes de stabilité thermique, d'inertie chimique, de grande souplesse ou encore de biocompatibilité font des silicones des matériaux de choix dans de nombreux domaines d'application (e. g. médical, pharmaceutique, alimentaire...). On peut retrouver ces matériaux sous la forme de gels, de résines, d'huiles ou de gommes. Le terme commun « silicone » fait référence à la famille des polyorganosiloxanes. Ces derniers se distinguent des polymères conventionnels au squelette carboné de par leur structure organométallique. En effet, la chaîne macromoléculaire est constituée de liaisons Si–O et de groupements latéraux organiques (cf. Figure I.10). La nature chimique de ces groupements pendants impacte les propriétés fonctionnelles du matériau. Ces polymères sont bien souvent réticulés – par addition d'agent réticulant, de catalyseurs et parfois même sous l'action de la température – dans le but d'optimiser leurs propriétés fonctionnelles [24].

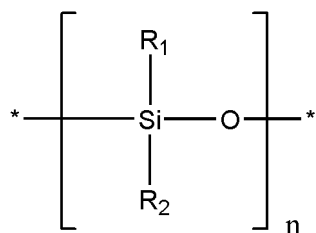


Figure I.10 : Structure chimique des polysiloxanes.

Les silicones sont également connus depuis de nombreuses années pour leurs perméabilités élevées aux gaz. Cette propriété provient essentiellement de leur structure chimique et plus particulièrement de la liaison silicium-oxygène. En effet, l'enchaînement atomique Si–O–Si – caractérisé par un grand angle de valence, une distance interatomique élevée et une absence de groupements chimiques sur l'atome d'oxygène – confère aux chaînes macromoléculaires du polymère une grande flexibilité et une mobilité élevée favorable à la diffusion d'espèces pénétrantes [24]. Ces polymères sont en effet caractérisés par des températures de transition vitreuse très basses.

Parmi eux, le poly(diméthylsiloxane) ou « PDMS » a longtemps été reconnu comme le matériau polymère le plus perméable aux gaz [25]. Il possède des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ élevées qui sont référencées à 3800 et 800 Barrer respectivement à 35 °C [26]. À titre de comparaison, les perméabilités au CO₂ et à l'O₂ mesurées sur un polyéthylène basse densité dans des conditions similaires sont de 12,6 et 3,0 Barrer respectivement [27].

Des travaux ont révélé que les propriétés de perméabilité aux gaz des polysiloxanes variaient grandement selon la nature des groupements pendants présents le long de la chaîne principale (cf. Tableau I.4) [28]. La substitution d'un méthyle latéral du PDMS par un groupement chimique plus volumineux rigide, entraîne une perte de flexibilité et de mobilité des chaînes, ce qui se traduit par une augmentation de T_g (cf. Tableau I.4). La perte d'amplitude de mouvements des chaînes macromoléculaires et la diminution des volumes libres disponibles pour la diffusion des pénétrants engendrent une diminution des perméabilités aux gaz (cf. Tableau I.4).

Dans cette même étude, Stern *et al.* ont également cherché à introduire des groupements hydrocarbonés (e. g. héxyle, octyle, phényle) au sein de la chaîne principale dans le but d'observer leur influence sur les propriétés de transport aux gaz [28]. Là encore, une diminution des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ a été observée. L'incorporation de ces groupements hydrocarbonés possédant des liaisons C–C moins flexibles en est la cause. En effet, les perméabilités sont drastiquement diminuées en présence de groupements volumineux encombrants très rigides comme le phényle ou lorsque les liaisons flexibles Si–O ont entièrement été substituées comme pour le poly(diméthylsil méthylène).

Il a également été noté que pour un même groupement alkyle substitué au niveau de la chaîne principale ou à la place d'un méthyle pendant, la diminution des perméabilités aux gaz est plus importante dans le cas de la substitution du groupement latéral (cf. Tableau I.4 : comparaison entre le poly(méthyl octyl siloxane) et le poly(sil octylène siloxane)). Si la sélectivité CO₂/O₂ calculée tend généralement à augmenter avec la rigidification des chaînes du polymère, les polysiloxanes restent très peu sélectifs vis-à-vis des molécules gazeuses de faible masse molaire.

Tableau I.4 : Influence de la structure chimique de différents polysiloxanes sur les propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂.

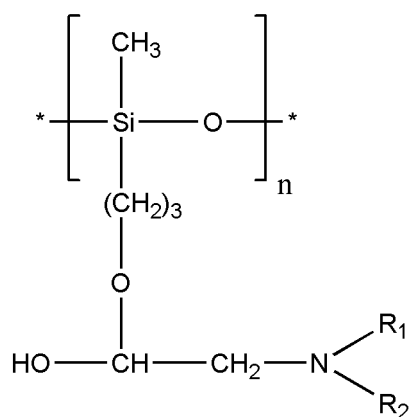
Polymère	Formule	Perméabilités (Barrer)		Sélectivité idéale	T _g (°C)	Réf.
		CO ₂	O ₂			
Poly(diméthylsiloxane)	[(CH ₃) ₂ SiO] _x	3800	800	4,8	-	[26]
Poly(diméthylsiloxane)	[(CH ₃) ₂ SiO] _x	4553	933	4,9	-123	[28]
Modification du groupement pendent						
Poly(méthylpropyl siloxane)	(CH ₃ C ₃ H ₇ SiO) _x	2303	383	6,0	-120	[28]
Poly(méthyl-octyl siloxane)	(CH ₃ C ₈ H ₁₇ SiO) _x	932	190	4,9	-92	[28]
Poly(phénylméthyl siloxane)	(C ₆ H ₅ CH ₃ SiO) _x	239	32	7,5	-70	[28]
Modification de la chaîne principale						
Poly(silhexylène siloxane)	[(CH ₃) ₂ Si(CH ₂) ₆ Si(CH ₃) ₂ O] _x	1306	265	4,9	-90	[28]
Poly(siloctylène siloxane)	[(CH ₃) ₂ Si(CH ₂) ₈ Si(CH ₃) ₂ O] _x	1199	237	5,1	-88	[28]
Poly(meta-silphenylène siloxane)	[(CH ₃) ₂ Si <i>m</i> -C ₆ H ₄ Si(CH ₃) ₂ O] _x	518	74	7,0	-48	[28]
Poly(diméthysilméthylène)	[(CH ₃) ₂ SiCH ₂] _x	549	101	5,4	-92	[28]

Conditions des expérimentations de perméation : T° = 35 °C, P : n.a. [26]

Conditions des expérimentations de perméation : T° = 35 °C, P = 100 psi. [28]

Les mesures de T_g ont été effectuées par DSC au Silicone Research Department, Dow Corning Corp., Midland, Michigan [28].

Senthilkumar *et al.* ont cherché par leurs travaux à améliorer les sélectivités aux gaz du PDMS sans affecter ses propriétés de perméabilité [29,30]. Ils ont pour cela préparé des films à partir de poly(diméthylsiloxane) substitués par différents groupements volumineux fonctionnalisés amine et hydroxyle sur la chaîne pendante (cf. Figure I.11).



Nom	R ₁	R ₂
PDMS-PhP (phényl amino-hydroxy)	H	
PDMS-DPP (diphényl amino-hydroxy)		
PDMS-DIP (diisopropylphényl amino-hydroxy)	H	

Figure I.11 : Structure chimique des PDMS fonctionnalisés [30].

L'introduction de groupements aromatiques volumineux entraîne une rigidification des chaînes du polymère, ce qui a été confirmé par les mesures de T_g . Plus les groupements incorporés sont rigides et encombrants plus la T_g du polymère augmente (cf. Tableau I.5). Les perméabilités aux gaz mesurées diminuent lorsque la rigidité des chaînes macromoléculaires augmente. En effet, la présence de ces constituants volumineux inhibe le mouvement et la rotation libre des segments de chaîne. De plus, la cohésion des chaînes est plus importante au sein de ces PDMS fonctionnalisés comme l'indiquent les diminutions de la distance inter-chaînes (*d-spacing*) et du taux de volume libre. D'un autre côté, la sélectivité de plusieurs paires de gaz a été améliorée comme par exemple pour CO_2/O_2 . C'est la différence de solubilité entre ces deux gaz qui est à l'origine de ce phénomène. En effet, la solubilité du CO_2 au sein des PDMS fonctionnalisés est considérablement augmentée de par les interactions favorables entre le gaz et les groupements polaires amine et hydroxyle (cf. Tableau I.5) [30]. Sur l'ensemble des PDMS fonctionnalisés étudiés, les films de PDMS-DIP présentent des perméabilités aux gaz relativement élevées et une sélectivité CO_2/O_2 deux fois plus importante qu'un PDMS standard (cf. Tableau I.5).

Tableau I.5 : Propriétés physico-chimiques et propriétés de transport de films denses de PDMS fonctionnalisés.

Polymère	T_g (°C)	FFV (%)	d -spacing	Perméabilités (Barrer)		Solubilités ($\times 10^2 \text{ cm}^3_{\text{STP}}/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$)		Sélectivité idéale CO_2/O_2
				CO_2	O_2	CO_2	O_2	
PDMS	-120	18	4,9	3800	825	-	-	4,6
PhP	-102	18	4,6	3150	530	4,0	0,5	5,9
DPP	-80	18	4,8	2590	340	5,5	0,5	7,6
DIP	-76	15	4,2	2050	180	6,0	0,5	11,4

*Les films denses ont été préparés par réticulation d'un PDMS terminé hydroxyle (75 %_m) et du PDMS fonctionnalisé (25 %_m) en milieu toluène. Agent réticulant : $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (1 %_m) [30].

Les T_g ont été déterminées sur des échantillons de films denses par mesure DSC : lors du premier scan, avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min, sous azote.

Les FFV ont été déterminés par l'intermédiaire de la méthode de Bondi [13].

Les distances inter-chaîne « d -spacing » ont été obtenues suite aux analyses WAXS en utilisant la loi de Bragg.

Conditions des expérimentations de perméation : $T^\circ = 35 \text{ °C}$ et $P : \text{n.a.}$

III.1.2 Les polymères à haut volume libre

Pour la majorité des polymères, la distance inter-chaînes est en moyenne inférieure à 5 Å conduisant à des volumes libres en relativement faible proportion et de petite taille [31]. Néanmoins, au cours de ces dernières années, des travaux sont parvenus à développer des polymères présentant un taux de volume libre élevé supérieur au commun des polymères (i. e. supérieur à 20 % du volume total du matériau) (cf. Tableau I.6). Ces nouveaux polymères sont caractérisés par des surfaces spécifiques élevées, des éléments de volumes libres plus nombreux et interconnectés ainsi que par une distance inter-chaînes plus importante (comprise entre 5 et 20 Å). Ils se définissent alors comme des matériaux microporeux [32]. Parmi eux on peut citer les polyacétylènes, les polymères à microporosité intrinsèque « PIMs » ou encore les polymères thermiquement réarrangés [33-37]. La microporosité formée au sein de ces matériaux provient exclusivement de leur structure chimique qui confère une grande rigidité de chaînes. Leur haut taux de volume libre conduit à des coefficients de perméabilité aux gaz élevés, parmi les plus élevés jamais recensés pour les matériaux polymères (cf. Tableau I.8 page 62).

Tableau I.6 : Caractéristiques de familles de polymères à haut volume libre en comparaison avec des polymères vitreux conventionnels. La structure chimique des polymères référencés dans ce tableau est détaillée dans les paragraphes suivants.

Polymères	T_g (°C)	Densité	Taux de volume libre (%)	Surface B.E.T (m ² /g)	Réf.
Polymères vitreux					
Polysulfone	186	1,24	14 - 18	< 1	[16,38]
6FDA-ODA Polyimide	300	1,43	16	n.a	[39]
Polycarbonate	150	1,20 - 1,09	14 - 16	n.a	[40]
Polyacétylènes					
PTMSP	> 250	0,75 - 0,81	29 - 34	550 - 780	[41]
PMP	> 250	0,78	28	n.a	[41]
PTBA	n.a	0,83	24	n.a	[41]
PIM					
PIM-1	> 400	n.a	24 - 26	730 - 850	[32,35,42]
PIM-7	> 400	n.a	n.a	507 - 760	[42,43]
TR-Polymères					
TR-PBO	n.a	1,29	26	530 - 710	[37]
TR-PBI	n.a	1,26	27	447	[44]

Les polyacétylènes furent les premiers polymères de cette catégorie à avoir été découverts. Ils doivent leurs propriétés à la structure de leur squelette moléculaire qui inhibe les rotations des segments de

chaînes et les changements de conformation. En effet, leurs chaînes principales possèdent une double liaison carbone et un groupement pendant volumineux encombrant (cf. Figure I.12). Parmi eux, le poly(triméthylsilyl-1-pentyne) plus connu sous l'acronyme « PTMSP » a fait l'objet d'un grand intérêt de la part de la communauté scientifique. Le PTMSP a été découvert pour la première fois en 1983 par l'équipe de Masuda et présente à ce jour les perméabilités aux gaz les plus élevées pour un matériau polymère [33]. En effet, d'après les résultats des travaux de Ichiraku et *al.*, des coefficients de perméabilité de 34 200 et 9 700 Barrer ont respectivement été obtenus pour les gaz CO₂ et O₂ à 30 °C (cf. Tableau I.8) [50]. Néanmoins, les membranes PTMSP ne sont pas encore développées industriellement à cause de l'instabilité chimique du polymère et de la relaxation progressive des volumes libres du polymère. En effet, des études ont montré que les perméabilités aux gaz diminuaient drastiquement avec le temps [16,45].

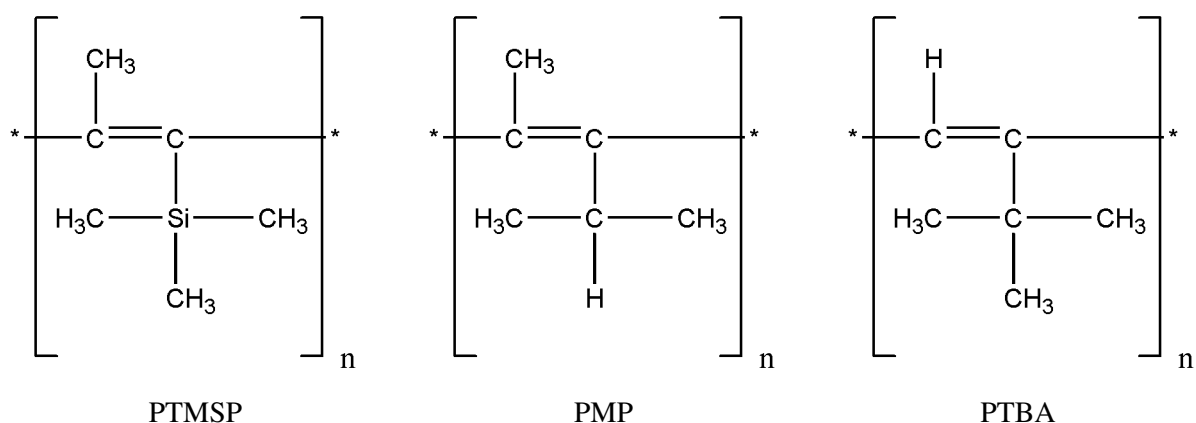


Figure I.12 : Structures chimiques de polyacétylènes.

Plus récemment, des polymères encore plus rigides ont été synthétisés dans le but de réduire au maximum les interactions entre les chaînes macromoléculaires et par conséquent la densité d'énergie cohésive du matériau. Ces nouveaux polymères ont été qualifiés de « polymères à microporosité intrinsèque » ou « PIMs ». Leurs structures chimiques sont différenciées par un numéro comme par exemple le PIM-1 et le PIM-7 (cf. Figure I.13). Ces polymères sont constitués de motifs aromatiques très rigides tout le long de leur chaîne principale. Ils ne possèdent aucune liaison simple où des rotations seraient possibles [35]. De plus à intervalle régulier, il y a un atome de carbone quaternaire qui lie deux cycles aromatiques. Ce spiro-centre introduit une contorsion régulière de la chaîne macromoléculaire (cf. Figure I.13 et 14). Les analyses thermiques ne dévoilent aucune T_g ou température de fusion « Tf » en dessous de leur température de dégradation (située entre 370 – 450 °C) [34]. Ainsi de par leur structure moléculaire et la conformation de leurs chaînes, les PIMs possèdent un haut taux de volume libre et des perméabilités aux gaz élevées (cf. Tableau I.8).

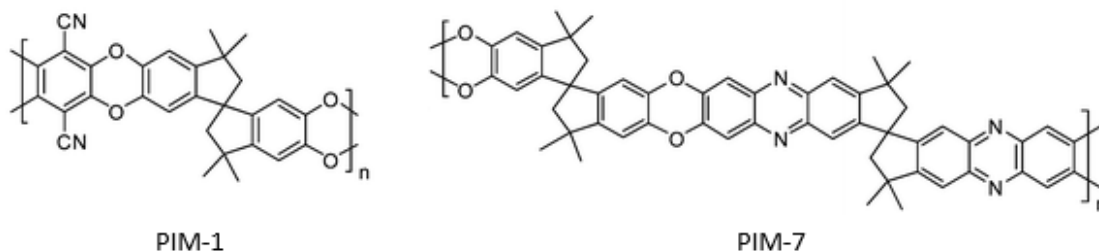


Figure I.13 : Structure chimique de polymères à microporosité intrinsèque.

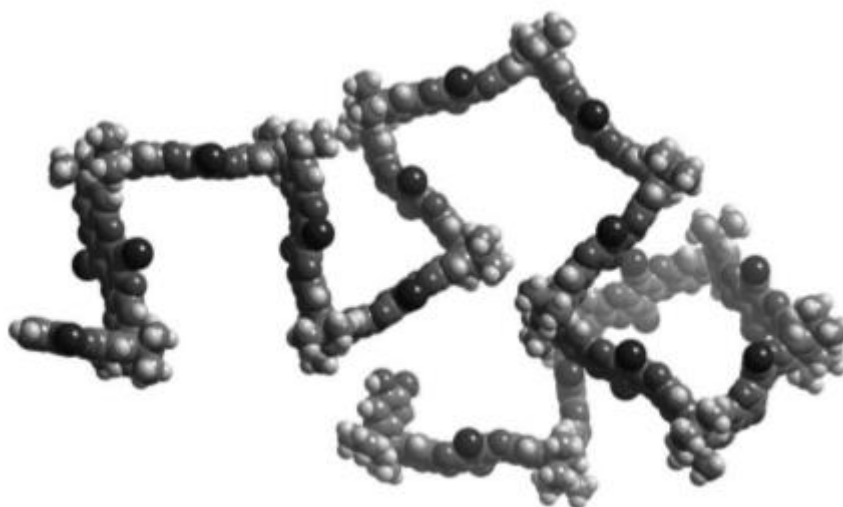


Figure I.14 : Représentation 3D d'une partie d'une macromolécule du PIM-1 montrant sa structure rigide et contorsionnée - image tirée de [35].

Dernièrement, une nouvelle famille de polymères a été découverte suite aux travaux de Park *et al.* [36,37]. Il s'agit des polymères thermiquement réarrangés ou « TR-Polymères ». Ces polymères possèdent d'excellentes performances de séparation du CO₂ et une bonne résistance aux phénomènes de plastification. Les polybenzoxazoles « PBOs » ont été la première génération de TR-Polymères étudiés et rapportés dans la littérature [36,37]. Ces polymères ont été préparés par réarrangement thermique de précurseurs polyimides aromatiques possédant un groupement fonctionnel hydroxyle en position « ortho » (abrégé par « H-PIs »). Si le PBO est insoluble dans des solvants organiques conventionnels, sa mise en œuvre (e. g. films minces, fibres creuses) par voie solvant est devenue réalisable par l'intermédiaire de précurseurs solubles. Le traitement thermique à haute température (350 – 450 °C) réalisé *a posteriori*, entraîne une modification de la structure moléculaire du précurseur convertissant peu à peu le polyimide initial en un TR-Polymère plus perméable aux gaz (cf. Tableau I.7) [46].

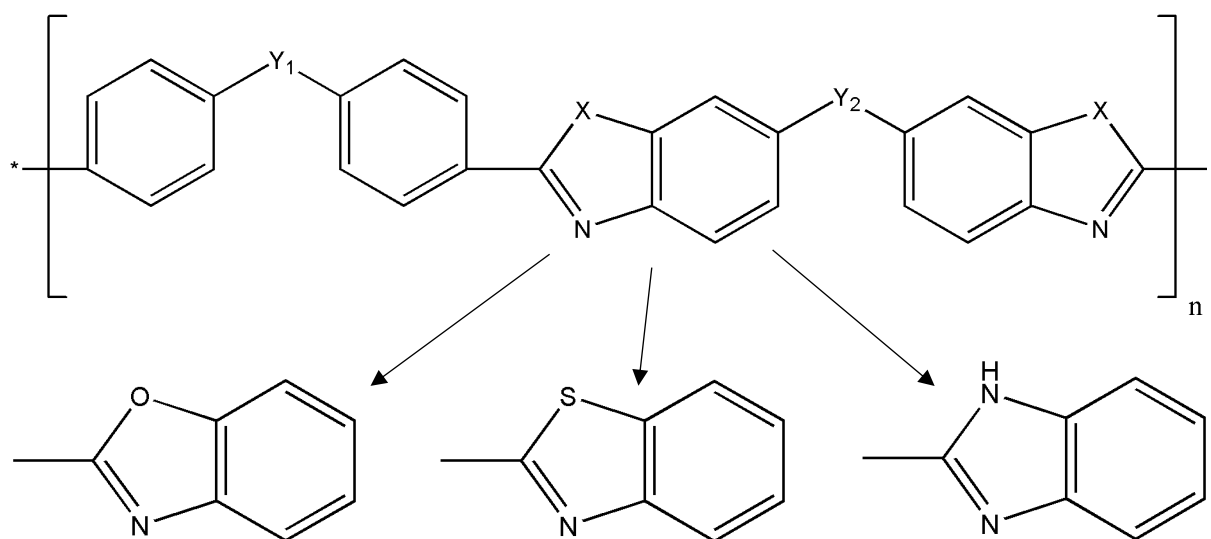
Tableau I.7 : Propriétés de transport de films minces polyimides traités thermiquement [46].

	Perméabilités (Barrer)			Sélectivités idéales	
	CO ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /CH ₄
PI (-OH) (300 °C)	10	2,6	0,08	3,8	125
PI (-OH) (350 °C)	24	5,5	0,9	4,4	27
PI (-OH) (400 °C)	297	59,8	4,9	5,0	61
TR-PBO	3575	776	80,8	4,6	44

Conditions des expérimentations de perméation : T° = 35 °C et P = 10 atm [46].

Précurseur H-PI : APAF-6FDA

Par la suite, d'autres TR-Polymères tels que les polybenzothiazoles « PBTs » ou les polybenzimidazoles « PBIs » ont pu être préparés selon un procédé similaire à partir de différents précurseurs. Ces polymères sont constitués de noyaux benzéniques et hétérocycliques interconnectés formant une structure très rigide de type « bâton » qui inhibent fortement les rotations possibles (cf. Figure I.15) [36,37]. Ils sont par conséquent moins denses et présentent un taux de volume libre supérieur à leurs précurseurs favorisant ainsi la diffusion des petites molécules gazeuses. Ces matériaux sont également caractérisés par une distribution de la taille des éléments de volume libre étroite, à l'origine des performances de séparation des gaz CO₂ et CH₄ par exemple. De plus, la dimension et la distribution de ces cavités peuvent être contrôlées et modulées en fonction de la nature du précurseur polyimide et du protocole expérimental (e. g. temps, température). En revanche, les propriétés mécaniques de ces matériaux sont fragilisées par le traitement à haute température [47].



X : O, benzoxazole

X : S, benzothiazole

X : NH, benzimidazole

où Y_1 et Y_2 peuvent être :

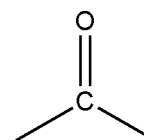
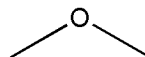
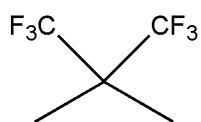


Figure I.15 : Structure chimique de TR-Polymères a) TR-PBO, b) TR-PBT et c) TR-PBI.

Tableau I.8 : Perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ de polymères à haut volume libre en comparaison avec des polymères vitreux conventionnels.

Polymères	Perméabilités (Barrer)		Sélectivités idéales CO ₂ /O ₂	FFV (%)*	Conditions expérimentales		Réf.
	CO ₂	O ₂			Temp.	Pression	
Polymères vitreux							
Polysulfone	5,6 - 7,5	1,4 - 1,5	4,0 - 5,0	14 - 18	n.a./35 °C	1500 Torr/ 5-20 atm	[38,48]
Polyimide	16,7	3,9	4,3	16	35 °C	10 atm	[39]
Polycarbonate	1,4 - 6,0	5,4 - 26,2	3,9 - 4,9	16	25 °C	1 atm	[40]
Polyacétylènes							
PTMSP	28000 - 34200	7730 - 9700	3,6 - 3,5	29 - 34	23 °C/30 °C	50 psig/n.a	[49,50]
PMP	6700 - 10700	1780 - 2700	3,8 - 4,0	28	35 °C/25 °C	2 bar/1 atm	[51,52]
PTBA	560	130	4,3	24	25 °C	1 atm	[52]
PIM							
PIM-1	2300 - 6500	370 - 1300	6,2 - 5,0	25	25 °C/30 °C	65 psi/0,2 bar	[32,35]
PIM-7	1100	190	5,8	n.a	30 °C	0,2 bar	[35]
TR-Polymères							
TR-PBO-1	1680	339	5	26	25 °C	1 atm	[36,37]
TR-PBO-2	73	13	5,6	22	25 °C	1 atm	[36,37]
TR-PBO-4	596	93	6.4	24	25 °C	1 atm	[36,37]
TR-PBO-6	4139	895	4.6	n.a	25 °C	1 atm	[36,37]
TR-PBT	1606	344	4.7	n.a	25 °C	1 atm	[37]
TR-PBI	1624	337	4,8	27	25 °C	n.a	[44]

[39] Polyimide : 6FDA-ODA.

[37] précurseur TR-PBO-1 : 6FDA-APAF, précurseur TR-PBO-2 : OPDA-APAF, précurseur TR-PBO-4 : BPDA-APAF, précurseur TR-PBO-6 : 6FDA-DABT.

[44] précurseur TR-PBO-1 : 6FDA-DAB.

* Les taux de volume libre ont été calculés par l'intermédiaire de la méthode de Bondi.

III.1.3 Les polymères hydrophiles

Les polymères hydrophiles possèdent une forte affinité pour l'eau. Ces matériaux sont constitués de groupements ionisés (e. g. sulfonate, amine quaternaire, carboxylate...) et/ou polaires (e. g. carbonyle, sulfone, amide, ester, uréthane, amine, cyano, alcool ou éther) capables de créer des interactions fortes avec les molécules d'eau (e. g. de type liaisons hydrogène). À l'inverse, un polymère possédant des chaînes hydrocarbonées aliphatiques, aromatiques ou des dérivés halogénés, sera considéré comme hydrophobe.

Les polymères hydrophiles possèdent de très bonnes propriétés barrières aux gaz en milieu sec. En effet, ces matériaux développent généralement en leur sein de fortes interactions inter- et intramoléculaires de par la présence de groupements fonctionnels polaires dans leur structure. Par conséquent, la densité d'énergie cohésive de ces polymères est élevée ce qui rend la diffusion des petites molécules gazeuses plus difficiles. Cette caractéristique est cependant altérée par l'humidité présente dans l'atmosphère environnante pour des activités supérieures à 0,5. En effet, les matériaux hydrophiles possèdent une forte affinité pour la vapeur d'eau et absorbent facilement des molécules d'H₂O. L'eau joue alors le rôle de plastifiant et vient rompre la cohésion du matériau. Les perméabilités aux gaz sont par conséquent drastiquement augmentées.

Cet effet a notamment été montré dans les travaux de Gontard *et al.* [27] où les variations de perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ de films comestibles à base de gluten de blé ont été mesurées en passant d'un milieu anhydre et à une atmosphère humide (taux d'humidité relative > 90 %). Les perméabilités de différents polymères hydrophiles aux deux gaz d'intérêt sont également reportées à titre de comparaison (cf. Tableau I.9) [27,53,54,55].

Tableau I.9 : Perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ de films polymères mesurées à température ambiante et sous différentes conditions d'humidité relative (HR) – informations regroupées des travaux de Gontard *et al.* [28], Despond *et al.* [53] et Lieberman *et al.* [54].

Films	Perméabilités (Barrer)		Sélectivité idéale CO ₂ /O ₂	T° (°C) - HR (%)	Réf.
	CO ₂	O ₂			
État anhydre					
EVOH	-	0,0005	-	23 - 0	[27]
PA6	0,06	0,04	1,5	23 - 0	[27]
Chitosane	0,005	0,002	2,5	25 - 0	[27]
Chitosane	0,03	0,024	1,3	23 - 0	[53]
Gluten de blé	0,02	0,004	5	25 - 0	[27]
Cellophane	-	0,004	-	23 - 0	[27]
État hydraté					
EVOH	-	0,02	-	23 - 95	[27]
PA6	-	0,03	-	23 - 100	[27]

Chitosane	23,9	1,4	17,1	25 - 93	[27]
Chitosane	1,16	0,16	7,25	25 - 98	[53]
Gluten de blé	110	3,9	28,2	25 - 95	[27]
Cellophane	-	0,4	-	23 - 95	[27]
Amidon	79	3,2	24,7	23 - 100	[27]
Collagène	0,6	0,04	15,0	23 - 63	[54]
	25,8	1,4	18,4	23 - 93	[54]

Comme le montrent les valeurs indiquées dans le tableau ci-dessus, les coefficients de perméabilité des polymères hydrophiles à l'état anhydre sont très faibles, faisant d'eux des matériaux de choix pour des applications « barrière ». En revanche en atmosphère humide, les perméabilités aux gaz sont drastiquement augmentées de plusieurs ordres de grandeur de par l'effet plastifiant de l'eau. On peut également noter que la sélectivité CO_2/O_2 des films de polymère hydrophile est considérablement améliorée à l'état hydraté de par la solubilité plus élevée du CO_2 dans l'eau [53,54,55]. Les polymères hydrophiles recouvrent donc un large domaine de perméation selon leur état d'hydratation, passant d'un statut de matériaux barrières à celui de matériaux respirants. Néanmoins, la forte prise en eau au sein de ces polymères entraîne généralement une forte chute de leurs propriétés mécaniques préjudiciables pour l'application visée.

III.1.4 Le poly(oxyéthylène)

Une autre approche permettant d'obtenir une sélectivité vis-à-vis du CO_2 réside dans l'utilisation de matériaux dits CO_2 -philes qui, par la présence de groupements spécifiques dans leur structure, développent des affinités pour ce gaz. Parmi eux, le poly(oxyéthylène) « PEO » est connu pour avoir une forte affinité pour le CO_2 car il possède des fonctions éthers polaires qui génèrent des interactions dipôle - quadripôle avec cette molécule gazeuse. Ainsi, des sélectivités élevées au CO_2 vis-à-vis de gaz non polaires (e. g. O_2 , H_2 , N_2 ...) ont été observées de par la solubilité plus importante du CO_2 au sein du polymère [56]. Le PEO a donc été identifié comme un matériau prometteur pour la séparation membranaire du CO_2 .

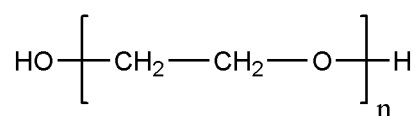


Figure I.16 : Structure chimique du poly(oxyéthylène).

Selon sa masse molaire, le PEO existe sous différentes formes. À faible masse molaire, on le retrouve plus généralement sous l'appellation de poly(éthylène glycol) « PEG ». Les PEGs sont liquides pour des masses molaires inférieures ou égales à 600 g/mol et présentent l'apparence d'une cire pour des masses molaires comprises en 600 et 3000 g/mol [57]. Les PEOs, de plus hautes masses molaires sont des

polymères thermoplastiques qui présentent l'avantage d'être filmogènes et solubles dans l'eau. Le poly(oxyéthylène) présente par ailleurs l'avantage d'être non toxique [59,62]. Les PEGs de faibles masses molaires sont habilités au contact alimentaire d'après un rapport de l'Autorité Européenne de Sécurité des Aliments [62]. On trouve d'ailleurs ce polymère dans de nombreux objets de notre quotidien (e. g. crème hydratante, shampoings, additif alimentaire...). Les caractéristiques de non toxicité, de solubilité dans l'eau et d'affinité pour le CO₂ pourraient rendre ce polymère attractif pour l'application visée.

Cependant, au-delà d'une valeur de masse molaire moyenne de 3000 g/mol, ces polymères ont tendance à avoir un taux de cristallinité élevé préjudiciable pour leurs propriétés de perméation aux gaz comme l'ont démontré les travaux de Lin *et al.* [56] et Pethe *et al.* [58].

Tableau I.10 : Perméabilités aux gaz CO₂ et à l'O₂ de films denses PEO semi-cristallin.

Films	M _w (g/mol)	X _c (% _m)	Perméabilités (Barrer)		Sélectivité idéale	Réf.
			CO ₂	O ₂	CO ₂ /O ₂	
PEO	1 000 000	72,7	12	0,68	17,6	[56]
PEO	200 000	77	6,7	0,4	16,8	[58]

[56] Conditions des expérimentations de perméation : T° = 35 °C, P : n.a. Le taux de cristallinité (X_c) a été calculé à partir de l'enthalpie de fusion déterminée par DSC (première chauffe, vitesse de chauffe : 20 °C/min). Les films ont été élaborés par voie solvant (eau).

[58] Conditions des expérimentations de perméation : T° = 23 °C, P : n.a. Le taux de cristallinité (X_c) a été calculé à partir de l'enthalpie de fusion déterminée par DSC (vitesse de chauffe : 10 °C/min). Les films ont été élaborés par voie fondue.

Différentes alternatives ont permis de limiter la cristallinité du PEO : son branchement et sa réticulation [59], son mélange à d'autres polymères [60] ou encore le développement de copolymères possédant des segments souples PEO/PEG de faibles masses molaires [61].

En résumé, de nombreux polymères ont été identifiés pour leurs caractères respirant et sélectif vis-à-vis de la paire de gaz CO₂/O₂. Parmi eux, les polymères à T_g élevée et à haut volume libre présentent de très hautes perméabilités. D'un autre côté, des polymères à très basse T_g comme le PDMS – avec une très grande mobilité de chaîne – présentent également des perméabilités élevées aux gaz. Néanmoins dans ces deux cas, les sélectivités aux deux gaz d'intérêt de ce projet sont faibles. Les matériaux hydrophiles ont un caractère barrière aux gaz à l'état anhydre de par leur forte densité d'énergie cohésive. En présence d'une atmosphère riche en eau, le phénomène de plastification par l'eau est à l'origine de l'augmentation considérable des perméabilités et de la sélectivité CO₂/O₂. Néanmoins dans ce dernier cas, les propriétés mécaniques de ces polymères sont fortement dégradées. Le poly(oxyéthylène) a été identifié comme un matériau prometteur pour des applications membranaires de séparation du CO₂ du fait des interactions fortes entre les fonctions éther et le CO₂. Cependant, au-delà d'une valeur de masse molaire moyenne de 3000 g/mol, ces polymères ont tendance à avoir un taux de cristallinité élevé ce qui les rend très peu respirants.

D'après cette première analyse de la littérature, aucun homopolymère ne se détache des autres en présentant à la fois une perméabilité au CO₂ et une sélectivité CO₂/O₂ élevées (cf. Figure I.17). Généralement, les polymères les plus perméables sont moins sélectifs et inversement. L'optimisation des propriétés de perméabilité et de sélectivité d'un système polymère pour une paire de gaz donnée, a été envisagée à plusieurs reprises par la communauté scientifique via l'association de composés aux structures chimiques différentes pour donner naissance à différentes catégories de membranes (e. g. les membranes copolymères, les membranes composées du mélange d'un polymère et d'un composé de faible masse molaire, les membranes à matrice mixte ou encore les membranes à base de liquides ioniques).

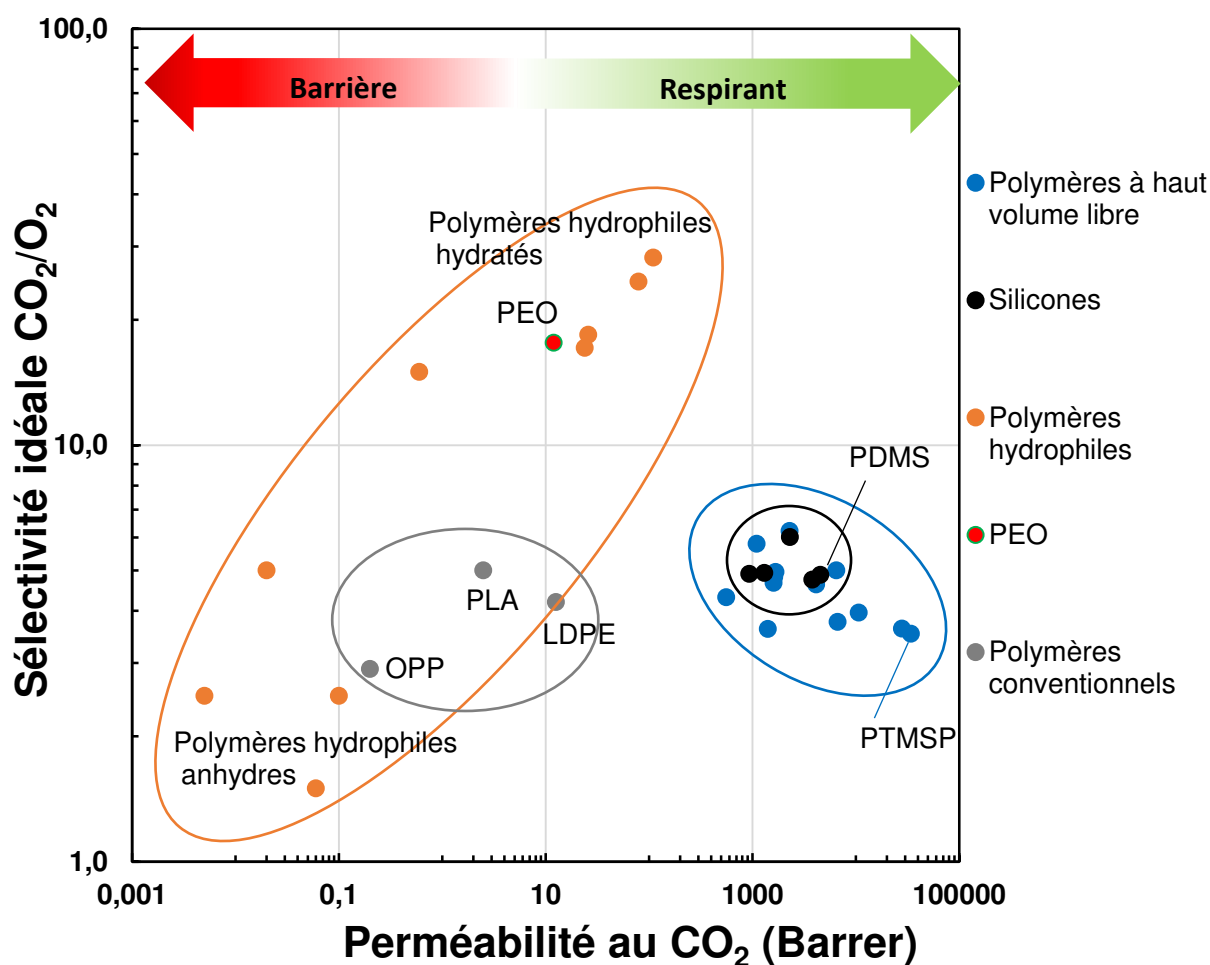


Figure I.17 : Représentation des différentes familles de polymères selon leurs perméabilités au CO₂ et leur sélectivité idéale CO₂/O₂.

III.2 Les systèmes polymères : copolymères, mélanges et membranes mixtes

III.2.1 Les membranes copolymères à base de polyéthers

Les approches de type copolymères permettent de combiner les propriétés avantageuses des familles de matériaux décrites précédemment tout en limitant leurs inconvénients respectifs. Ainsi, plusieurs études ont montré qu'il était possible de limiter la cristallinité d'un poly(oxyéthylène) en développant des copolymères segmentés à base de PEO/PEG de faibles masses molaires. Ces matériaux contribuent à une catégorie spécifique chez les copolymères – plus connue sous le nom de thermoplastiques élastomères « TPEs » – de par la coexistence de domaines flexibles et rigides qui confèrent une grande élasticité au matériau à température ambiante tout en conservant une large plage de température d'utilisation et une mise en œuvre aisée. Plusieurs familles de copolymères de type TPEs, faisant intervenir soit des segments PEO ou des dérivés polyéther CO₂-philes, sont reconnus pour leur caractère respirant et sélectif vis-à-vis du CO₂. Nous allons discuter plus précisément dans les paragraphes suivants des polyuréthanes incluant des segments souples de type polyéther et des poly(éther-*bloc*-amide)s.

III.2.1.1 Les polyuréthanes

Les thermoplastiques élastomères polyuréthanes « TPU » possèdent de bonnes propriétés mécaniques, de résistance chimique, de biocompatibilité et de respirabilité qui les rendent très attractifs pour des applications biomédicales ou de séparation membranaire [63]. Les TPUs sont des copolymères à blocs linéaires constitués de segments flexibles et rigides. Ces derniers sont généralement préparés à partir de trois constituants : une longue chaîne polyol (e. g. polyéther, polyester...), un diisocyanate et une courte chaîne diol ou diamine qui fait office d'allongeur de chaîne [64]. L'allongeur de chaîne et les groupements diisocyanate forment les segments rigides du copolymère, tandis que les longues chaînes polyols constituent les segments flexibles [64]. C'est au travers des segments souples polyols que le transport des petites molécules gazeuses a principalement lieu [65]. La microstructure des TPUs est bien souvent rapportée dans la littérature comme étant à phase séparée du fait de l'incompatibilité de leurs segments flexibles et rigides [66].

Les propriétés fonctionnelles de ces matériaux sont grandement impactées par la nature, la taille et la proportion des deux blocs. Par exemple, les travaux de Knight *et al.* ont montré que les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ de films polyuréthane-urée « PUUs » – élaborés à partir de 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène « MDI », de poly(oxypropylène) « PPO » et d'éthylène diamine « EDA » – avaient été augmentées respectivement de 25,3 à 114,9 Barrer et de 3,9 à 15,8 Barrer (à T° = 25 °C), en doublant la masse molaire des segments souples PPO de 1025 à 2025 g/mol [67]. Les résultats d'une étude de Park *et al.* ont également révélé qu'il était possible d'améliorer les perméabilités aux gaz de membranes polyuréthanes en substituant les segments souples polyéthers par des segments encore plus flexibles de

type PDMS [68]. Les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ mesurées à 30 °C sur les PUs et PUUs synthétisés sont reportées dans le Tableau I.11.

Tableau I.11 : Perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ de copolymères uréthanes et uréthane-urées avec différentes natures de blocs souples [68].

Films	Composition (Ratio molaire)	T _g (°C)	Perméabilités (Barrer)		Sélectivité idéale
			CO ₂	O ₂	CO ₂ /O ₂
Blocs souples éthers					
PU (PEO)	MDI/PEO/BD (3/1/2)	-30,6	35,7	4,9	7,3
Blocs souples siloxanes					
PUU (PDMS900)	MDI/PDMS/BD (3/2/1)	-106,8	984	292	3,4
PUU (PDMS1600)	MDI/PDMS/BD (3/2/1)	-120,1	3300	925	3,6
PDMS*	-	-	3800	800	4,8
Blocs souples mixtes					
PUU (PDMS-PEO)	MDI/PDMS/PEO/BD (3/1/0,2/1,8)	-114,5	624	127	4,9
PUU (PDMS-PEO)	MDI/PDMS/PEO/BD (3/0,2/1/1,8)	-50,8	57,6	7,3	7,9

« MDI » : 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène; « PEO » : poly(oxyéthylène) avec une masse molaire (M_n) de 1000 g/mol ; « BD » : 1,4-butane diol ; « PDMS » : poly(diméthyl siloxane) ».

Le nombre associé au PDMS correspond à la valeur de sa masse molaire (M_n) : par exemple PDMS900.

Les films ont été élaborés par voie solvant dans du N,N-Diméthylformamide « DMF ».

Conditions des expérimentations de perméation : T° = 30 °C et P = 76 cmHg.

Les T_g ont été mesurées par DSC. Balayage en température : -150 à 250 °C, vitesse de chauffe : 5 °C/min.

* Référence des perméabilités au CO₂ et à l'O₂ d'un PDMS [26].

Les matériaux PUU-PDMS caractérisés présentent des valeurs de T_g des blocs souples nettement inférieures à celles du PU-PEO. La substitution des segments polyéthers par des segments plus flexibles de type PDMS entraîne une forte augmentation des perméabilités aux gaz. En effet, la plus grande mobilité et la relaxation importante des segments de chaîne PDMS sont favorables à la diffusion des molécules gazeuses. Il a également été remarqué que plus la chaîne polysiloxane est longue plus les perméabilités aux gaz sont élevées du fait d'un taux plus important de segments souples au sein du matériau [68]. En revanche, la sélectivité CO₂/O₂ diminue significativement suite à l'apport des segments PDMS peu sélectifs vis-à-vis de ces deux gaz.

La nature de l'allongeur de chaîne utilisé pour la préparation des membranes polyuréthanes peut également avoir une influence sur les propriétés de perméation aux gaz de ces dernières [69,70]. L'effet de la longueur de l'allongeur de chaîne diol sur les propriétés de transport de membranes polyéther-polyuréthanes a été étudié par Sanserdeh *et al* [70]. Ils ont observé que la T_g des blocs souples diminue avec la longueur de l'allongeur de chaîne diol et que les perméabilités aux gaz sont augmentées (cf.

Tableau I.12). Cette amélioration des propriétés a été associée au gain de mobilité des chaînes macromoléculaires et à l'augmentation du taux de volume libre au sein de la matrice polymère [70].

Tableau I.12 : Effet de la longueur d'allongeur de chaîne diol sur les propriétés de transport de membranes polyuréthanes.

Films	Composition	T_g (°C)	Perméabilités (Barrer)		Sélectivité idéale
			CO ₂	O ₂	CO ₂ /O ₂
PU	TDI/PTMO/EG*	-17,2	24,2	2,1	11,5
PU	TDI/PTMO/BDO*	-20,8	26,5	2,4	11,0
PU	TDI/PTMO/HDO*	-23,2	29,2	2,5	11,7
PU	TDI/PTMO/DDO*	-25,1	32,1	2,7	11,9

Conditions des expérimentations de perméation : $T^\circ = 25$ °C et $P = 10$ bar. Méthode pression constante/volume variable. Les films ont été préparés par voie solvant dans du tétrahydrofurane « THF ».

* « EG » : éthylène glycol ; « BDO » : 1,4-butane diol ; « HDO » : 1,6-hexane diol, « DDO » : 1,10-décane diol.

III.2.1.2 Les poly(éther-bloc-amide)s

Les poly(éther-*bloc*-amide)s sont des élastomères thermoplastiques dont certains commerciaux sont plus généralement retrouvés sous leur appellation commerciale Pebax® (Arkema). Ce sont plus précisément des copolymères à blocs composés de segments rigides amide « PA » et de segments flexibles éther « PE » (cf. Figure I.18). La coexistence de domaines flexibles et rigides confère au matériau une grande souplesse à température ambiante et une mise en œuvre aisée avec une large gamme de température d'utilisation. D'une manière générale, les blocs PE sont à l'état fondu à température ambiante (T_m blocs PE < 20 °C) tandis que les blocs PA sont semi-cristallins (T_m blocs PA > 150 °C) [71]. Par conséquent, c'est au travers des unités éthers que s'effectue principalement le transport des petites molécules gazeuses. De plus, la présence de fonctions éthers CO₂-philes favorise la séparation du CO₂ vis-à-vis des gaz non polaires. Il existe une multitude de grades de Pebax® avec des propriétés qui peuvent grandement différer selon la nature, la masse molaire et la proportion des blocs qui les constituent. Les principaux groupements chimiques retrouvés pour la partie amide sont le Nylon-6 « PA6 », le Nylon 11 « PA11 » et le Nylon-12 « PA12 ». En ce qui concerne la partie souple, les principaux polyéthers retrouvés sont le poly(oxyéthylène) « PEO », le poly(oxypropylène) « PPO » et le poly(oxytétraméthylène) « PTMO ».

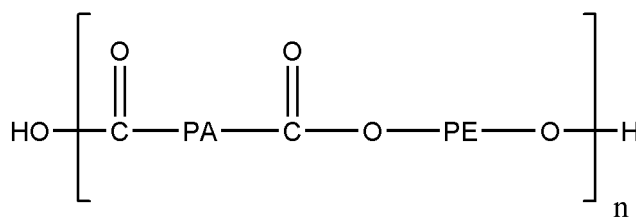


Figure I.18 : Structure chimique des poly(éther-bloc-amide)/(Pebax®).

Au début du XXI^{ème} siècle, les travaux de Bondar *et al.* mettent en valeur les poly(éther-*b*-amide)s pour leur capacité de séparation du CO₂ vis-à-vis des gaz non polaires tels que le diazote « N₂ » et le dihydrogène « H₂ ». Des sélectivités CO₂/N₂ et CO₂/H₂ élevées de 51,4 et 9,8 ont été respectivement obtenues avec un copoly(éther-*b*-amide) PEO(55 %_m)-PA12 (à 35 °C pour un gradient de pression de 10 atm) [61].

Les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ de différents grades Pebax[®], extraites de la littérature, ont été reportées dans le Tableau I.13. Le grade Pebax[®] MH1657 se démarque pour son critère de sélectivité CO₂/O₂ élevé situé aux alentours de 22 – 23. La présence de segments considérés comme polaires (PEO, PA6) au sein de ce grade conduit à des sélectivités CO₂/gaz non polaires élevées comparativement aux autres grades composés de segments moins polaires (PTMO, PA12). En revanche, l'augmentation de la polarité des groupements tend à augmenter la densité d'énergie cohésive du matériau. Ainsi, la compacité plus importante – due aux interactions -intra et inter-chaînes – observée pour le grade Pebax[®] MH1657, conduit à une diffusion plus lente des gaz ce qui explique que ses perméabilités aux gaz soient moins élevées (cf. Tableau I.13) [61].

La proportion des blocs PE et PA a également une grande influence sur les propriétés de perméabilité et sélectivité aux gaz. Une étude d'Armstrong *et al.* montre que les Pebax[®] avec une plus grande proportion de segments souples sont caractérisés par des niveaux de perméabilités plus élevés à 23 °C (e. g. Pebax[®] 2533, 3533, 4033) (cf. Tableau I.13) [72]. Cette augmentation est reliée à la plus faible cristallinité des copolymères – les segments polyéther étant à l'état fondu à la température d'expérimentation indépendamment de leur taux – favorisant ainsi le passage des molécules gazeuses. Ils ont également noté que l'augmentation des perméabilités au CO₂ est bien plus importante que celle à O₂ à en juger par les valeurs de sélectivités idéales (cf. Tableau I.13). Cela s'explique par le fait que le CO₂ possède une forte affinité pour les groupements polyéther et une solubilité plus élevée au sein du matériau comparée à O₂ [72].

Husken *et al.* ont étudié l'effet de la longueur des segments souples sur les perméabilités et la sélectivité des gaz CO₂ et O₂ de films copolymères « PEO – tétra amide T6T6T » [73]. Ils ont observé une amélioration des perméabilités au CO₂ de 75 à 180 Barrer ainsi que celles à O₂ de 4,4 à 8,8 Barrer à 35 °C, en modifiant la masse molaire du bloc souple PEO de 1000 à 2000 g/mol. Les sélectivités idéales calculées sont quant à elles augmentées de 16 à 21 [73]. Là encore les améliorations des propriétés de transport s'expliquent par l'augmentation du taux de segments souples polyéther CO₂-philes (de 61,6 à 76,2 %_m).

Tableau I.13 : Perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ et sélectivité CO₂/O₂ de différents grades Pebax®.

Films	Blocs PE	Blocs PA	Taux de PE (% _m)	Perméabilités (Barrer)		Sélectivité idéale	Conditions expérimentales		Réf.
				CO ₂	O ₂	CO ₂ /O ₂	Temp.	Pression	
Pebax® 2533 ¹	PTMO	PA12	80	257	24	10,7	25 °C	1 bar	[74]
Pebax® 3533	PTMO	PA12	70	132	7	18,9	25 °C	4 atm	[75]
Pebax® MH1657 ²	PEO	PA6	60	76 - 79	3,3 - 3,6	23,0 - 21,9	25 °C/30 °C	1 bar/1 bar	[74,76]
Pebax® 1074	PEO	PA12	55	64,8	-	-	25 °C	2 bar	[77]
Pebax® MV3000	-	-	-	30,9	3,1	10,0	20 °C	3 bar	[78]
Pebax® 2533 ^{vf}	PTMO	PA12	86*	170	17,1	9,9	23 °C	n.a	[72]
Pebax® 4033 ^{vf}	PTMO	PA12	71*	67	7,2	9,3	23 °C	n.a	[72]
Pebax® 5533 ^{vf}	PTMO	PA12	47*	31,7	3,5	9,1	23 °C	n.a	[72]
Pebax® 6333 ^{vf}	PTMO	PA12	37*	12,6	1,6	7,9	23 °C	n.a	[72]
Pebax® 7233 ^{vf}	PTMO	PA12	20*	2,6	0,54	4,8	23 °C	n.a	[72]

* proportion molaire (%_{mol}).

[74] ¹Solvants utilisés : i-propanol/butanol (50/50 %_m)

[75] Solvants utilisés : 1-propanol/1-butanol (75/25 %_m)

[74] ²Solvants utilisés : propanol/eau (70/30 %_m) ; [75] Solvants utilisés : éthanol/eau (70/30 %_m).

[77] Solvant utilisé : DMF.

[78] Solvant utilisé : 1-butanol.

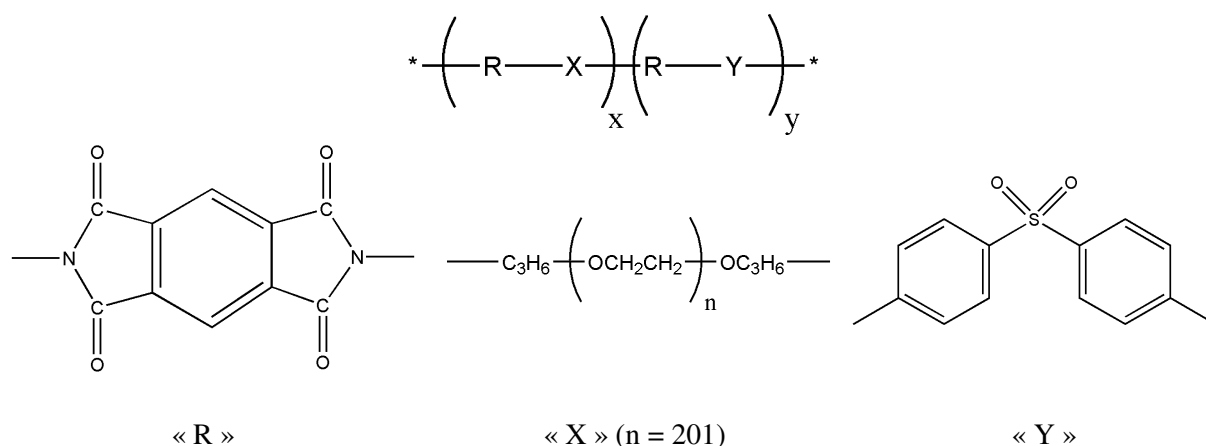
[72] Les films Pebax® ont été conçus par voie fondue « ^{vf} ».

La série des grades Pebax® xx33 est constituée de blocs PA12 et PTMO. Les deux premiers chiffres « xx » font référence à la dureté Shore D du grade.

Depuis, de nombreuses études ont cherché à améliorer les propriétés de transport de ces matériaux en les associant à d'autres composés chimiques (e. g. charges inorganiques [97], liquides ioniques [74]...). En plus d'être respirant et sélectif vis-à-vis du CO₂, certains grades Pebax® présentent l'avantage d'être solubles dans des solvants non-toxiques (e. g. eau, éthanol) et inertes chimiquement, faisant d'eux de très bons candidats pour des applications liées au domaine alimentaire.

III.2.1.3 Autres copolymères segmentés polyéthers

D'autres copolymères à base de polyéthers – développés plus particulièrement pour la séparation du CO₂ et du N₂ – présentent une microstructure similaire à celles des polyuréthanes et des Pebax®. Selon la littérature, les copoly(éther imide)s « PEIs » peuvent atteindre des perméabilités aux gaz CO₂ et N₂ du même ordre de grandeur que leur homologue poly(éther-*b*-amide) [75,79]. En effet, une étude de Okamoto *et al.* rapporte une perméabilité au CO₂ de 140 Barrer et une sélectivité idéale CO/N₂ de 70 sur un film PEI à base de PM-pDDS/PEO (« PM » : dianhydre pyromellitique ; « pDDS » : 4,4'-diaminodiphényl sulfone ; « PEO » : poly(oxyéthylène) ») à T° = 25 °C et P = 2 atm [79]. La structure chimique du PEI est détaillée sur la Figure I.19. De la même manière, le transport gazeux se produit principalement au travers des segments souples polyéther, qui contribuent également à l'amélioration des sélectivités CO₂/gaz non polaires de par leur affinité pour le CO₂ [79].



Solvant utilisé pour la préparation des films : diméthylacétamide « DMAc ».

Figure I.19 : Structure chimique du film PEI PM-pDDS/PEO.

Le poly(oxyéthylène)-poly(butylène téréphtalate) « PEO-PBT » est également un copolymère polyéther présentant des perméabilités au CO₂ et des sélectivités CO₂/gaz non polaires élevées. Il est notamment utilisé comme couche fine sélective des membranes industrielles « Polyactive™ » développées pour des applications de séparation membranaire post-combustion [80].

L'influence de la longueur des blocs PEO sur les perméabilités au CO₂ de films PEO(77 %_m)-PBT(23 %_m) a été évaluée dans une étude de Rhaman *et al.* [81]. Des masses molaires de 1500 et 3000 g/mol

ont entre autres été étudiées. Les films Polyactive™ 1500 présentent une perméabilité au CO₂ plus élevée à 30 °C. La perméabilité plus faible recensée sur les films Polyactive™ 3000 est due à la présence en plus grande proportion de cristaux des blocs souples (T_m = 41 °C ; cf. Tableau I.14) conduisant à une augmentation du chemin de diffusion des molécules gazeuses. En revanche, les expériences de perméation à 50 °C démontrent que les films Polyactive™ 3000 présentent une perméabilité au CO₂ plus élevée du fait que les chaînes souples polyéthers soient plus longues et à l'état fondu à cette température de mesure.

Tableau I.14 : Effet de la longueur du bloc PEO sur la perméabilité au CO₂ de films Polyactive™ à 30 et 50 °C.

Films	T _m PE (°C)	Xc PE (%)	Perméabilités au CO ₂ (Barrer)	
			à 30 °C	à 50 °C
Polyactive™ 1500	28	37	169	278
Polyactive™ 3000	41	54	71	360

DSC : un balayage en température de -100 à 250 °C a été effectuée avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

« T_m PE » : température de fusion des blocs PE.

Le taux de cristallinité a été calculé à partir de l'enthalpie de fusion des blocs PE obtenue sur la deuxième montée en température et l'enthalpie de fusion théorique d'un PEO 100 % cristallin référencée à 166.4 J/g [81].

Conditions des expérimentations de perméation : T° = 30 – 50 °C et P = 1 bar.

Solvant utilisé pour la préparation des films : chloroforme.

Les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ de films Polyactive™ 1500 et Pebax® MH1657 (T° = 30 °C et P = 1 bar) ont été comparées dans une étude de Lillepärq *et al.* (cf. Tableau I.15) [76]. Les films Polyactive™ possèdent une sélectivité CO₂/O₂ proche de celle du Pebax® mais des perméabilités aux gaz deux fois plus élevées. La différence des niveaux de perméabilités entre les deux membranes s'explique par le taux plus important de segments souples PEO au sein du copolymère Polyactive™ (77 %_m contre 60 %_m). Les films Polyactive™ présentent donc des propriétés fonctionnelles attrayantes pour notre projet. Le point négatif du copolymère Polyactive™, qui nous a contraint à ne pas le sélectionner pour cette étude, réside dans le fait qu'il soit soluble dans des solvants non adaptés aux critères d'alimentarité tel que le tétrahydrofurane « THF » classé comme produit cancérigène, mutagène et reprotoxique « CMR ».

Tableau I.15 : Comparaison des perméabilités aux gaz de films Polyactive™ et Pebax®.

Films	Perméabilités (Barrer)		Sélectivité idéale
	CO ₂	O ₂	CO ₂ /O ₂
Pebax® MH1657	79	3,6	21,9
Polyactive™ 1500	181	8,7	20,8

Solvants utilisés pour la préparation des films denses Pebax® : éthanol/eau (70/30 %_m).

Solvant utilisé pour la préparation des films denses Polyactive™ : THF.

En résumé, nous avons vu que les copolymères contenant des blocs souples polyéthers CO₂-philes (e. g. PEO, PTMO...) présentaient de manière générale des propriétés fonctionnelles attrayantes pour ce projet, à savoir des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ élevées ainsi qu'une sélectivité idéale CO₂/O₂ élevée. Cependant, au regard des solvants utilisés pour la préparation de ces films copolymères, seuls certains grades commerciaux de poly(éther-bloc-amide)s se démarquent pour leur solubilité au sein de solvants adaptés au critère d'alimentarité (e. g. eau, éthanol), comme par exemple le Pebax® MH1657.

D'autres voies d'amélioration des propriétés fonctionnelles d'un polymère se basant sur l'introduction d'un composé de faible masse molaire au sein d'un polymère, ont été proposées dans la littérature. Le paragraphe suivant décrit les résultats de certains travaux, principalement axés sur l'addition de composés à base des groupements éthers – groupements chimiques représentant un grand intérêt pour cette étude de par leur caractère CO₂-phile.

III.2.2 Les membranes issues du mélange d'un polymère et d'un composé de faible masse molaire

L'approche mélange se basant sur l'association de composés aux propriétés physico-chimiques différentes est une méthode relativement simple et peu onéreuse qui permet de combiner les avantages de chacun des composants dans le but d'obtenir un matériau aux propriétés supérieures à celles de ses composants purs. Le transport des gaz au travers de ces membranes dépend principalement de la proportion et de la miscibilité des composants ainsi que de la morphologie engendrée [14]. Une distinction est faite entre les mélanges homogènes et hétérogènes. Les mélanges miscibles conduisent à une unique phase homogène. En revanche, les mélanges immiscibles ou partiellement miscibles sont formés de plusieurs phases (bien souvent deux). Dans ce dernier cas, les interfaces entre les phases jouent aussi un rôle essentiel sur les propriétés finales du matériau [82]. Des travaux ont rapporté une amélioration des propriétés fonctionnelles de certains polymères suite à l'ajout de composés éthers de faibles masses molaires (e. g. PEGs). Cette stratégie permet de s'affranchir du haut taux de cristallinité observé pour les polyéthers à haute masse molaire tout en bénéficiant de leur caractère CO₂-phile.

Par exemple, des mélanges nitrate de cellulose/PEG300 homogènes sur une gamme de composition de 0 à 50 %_m, ont été réalisés dans les travaux de Kawakami *et al.* [83]. Les mélanges réalisés à partir de 20 %_m de PEG300 affichent une forte augmentation des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ due à un effet plastifiant du PEG de faible masse molaire. En effet, l'unique T_g du nitrate de cellulose diminue de 45 °C à environ 30 °C pour un taux de PEG de 50 %_m. L'amélioration de la perméabilité au CO₂ est plus importante comparativement à celle à O₂ conduisant ainsi à une augmentation de la sélectivité CO₂/O₂ (cf. Tableau I.16). Cet effet est lié à la forte affinité du CO₂ pour le PEG.

Yave *et al.* ont réalisé le mélange d'un copolymère PEO-PBT avec 40 %_m de poly(éthylène glycol)-butyle éther « PEG-BE » d'une masse molaire de 206 g/mol [84]. Les caractérisations morphologiques en surface effectuées par microscopie à force atomique ont révélé une microstructure à phases séparées

avec une phase rigide PBT et une phase PEO enrichie en PEG-BE. Une forte hausse de la perméabilité au CO₂ a été mesurée sur ce film PEO-PBT/PEG-BE (60/40 %_m) avec une valeur de 400 Barrer contre 150 Barrer pour le copolymère seul de par l'effet plastifiant du PEG-BE (à T° = 30 °C et P = 300 mbar) [84].

Les travaux de Nakagawa *et al.* ont montré l'obtention d'un mélange hétérogène suite à l'ajout de 30 %_m de PEG300 au sein d'un PTMSP [85]. Les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ ont été fortement réduites suite à l'ajout de l'additif de par la réduction du volume libre du polymère. La perméabilité au CO₂ du mélange atteint une valeur de 147 Barrer proche de la perméabilité théorique au CO₂ d'un PEO 100 % amorphe (≈ 143 Barrer) calculée par Lin *et al.* [56,85]. La sélectivité CO₂/O₂ est quant à elle doublée de par la présence du polyéther (cf. Tableau I.16).

Tableau I.16 : Perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ et sélectivité CO₂/O₂ de mélanges de polymères.

Membranes	Taux d'additifs (% _m)	Perméabilités (Barrer)		Sélectivités idéales	Réf.
		CO ₂	O ₂	CO ₂ /O ₂	
NC	0	13,4	2,6	5,2	[83]
NC/PEG300	25	15,5	1,9	8,2	[83]
NC/PEG300	50	120	10,3	11,7	[83]
PEO-PBT	0	150	-	-	[84]
PEO-PBT/PEG-DBE300	40	750	-	-	[84]
PTMSP	0	28010	7725	3,6	[85]
PTMSP/PEG300	30	147	21	7,0	[85]

[83] Conditions des expérimentations de perméation : T° = 25 °C et P : n.a. Solvant utilisé : THF.

[84] Conditions des expérimentations de perméation : T° = 30 °C et P = 300 mbar. Solvant utilisé : THF.

[85] Conditions des expérimentations de perméation : T° = 30 °C et P : n.a. Solvants utilisés : Toluène/Méthanol.

Dans ce paragraphe, nous avons vu qu'il était possible d'obtenir des systèmes polymères présentant des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ ainsi qu'une sélectivité CO₂/O₂ relativement élevées, par l'intermédiaire d'un mélange avec des composés éther de faible masse molaire (e. g. PEGs). Les additifs PEGs, qui pour rappel sont habilités au contact alimentaire, pourraient s'avérer être des additifs de choix pour notre étude. Dans les paragraphes qui suivent nous allons nous diriger vers de nouvelles voies d'amélioration des propriétés de fonction d'un polymère, basées sur son association avec des charges inorganiques et des liquides ioniques.

III.2.3 Les membranes à matrice mixte

Les approches de type membranes à matrice mixte « MMMs » (de l'anglais « Mixed Matrix Membranes ») ont également été développées dans le but de surpasser la limite perméabilité/sélectivité décrite par Robeson [8,9]. Le concept des MMMs repose sur l'association de charges inorganiques et

d'une matrice polymère. Les membranes inorganiques possèdent de hautes propriétés de séparation gazeuse mais restent très fragiles et onéreuses. Ces problématiques peuvent être solutionnées par l'apport d'une phase organique polymère aux propriétés mécaniques supérieures et au coût de fabrication plus attractif. L'impact des charges inorganiques sur les propriétés finales de la membrane hybride est relié à plusieurs facteurs comme la structure chimique, la chimie de surface, la morphologie ou encore la taille des charges. Deux catégories de charges peuvent être utilisées selon les propriétés finales désirées : les charges poreuses ou non poreuses [86].

- Les charges poreuses :

Les charges poreuses peuvent jouer le rôle de tamis moléculaire. Dans ce cas, il est attendu que le transport des espèces se produit au travers de pores au dimensionnement fixe et la séparation des espèces s'effectue selon leur taille et/ou leur forme. En présence de charges rigides aux pores larges (la taille des pores étant grandement supérieure à la plus grosse molécule du mélange d'alimentation), le mécanisme de tamisage moléculaire n'est plus le seul mécanisme à considérer. Ainsi, le mécanisme de flux mettant en jeu les phénomènes de surface est décrit dans la littérature [87]. Dans ce cas, les molécules les plus condensables sont adsorbées et diffusent plus rapidement en surface des pores contrairement aux espèces moins condensables bien souvent plus petites [87].

- Les charges non-poreuses :

Les charges non-poreuses peuvent améliorer la séparation des espèces en augmentant la tortuosité et en diminuant la diffusion des espèces les plus volumineuses. D'autre part, l'ajout de charges inorganiques peut venir rompre la cohésion des chaînes macromoléculaires au voisinage de l'interface, augmentant ainsi le taux de volume libre et par conséquent la diffusion des molécules gazeuses. Par exemple, Ahn *et al.* ont observé une légère augmentation du volume libre d'une membrane polysulfone lors de l'ajout de silice [88]. Les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ mesurées sur un film chargé à 20 %_m en silice (T° = 35 °C, P = 4,4 atm), ont ainsi respectivement augmenté de 6,3 à 19,7 Barrer et de 1,4 à 5,0 Barrer comparées à une membrane polysulfone seul [88].

Pour les deux types de charges, la présence de fonctions polaires superficielles permet également des interactions favorables avec les gaz polaires (e. g. CO₂) et contribue à l'amélioration de la solubilité de ces pénétrants au sein de la membrane à matrice mixte (cf. III.2.3.4 *Les silices*).

Une bonne mouillabilité des chaînes macromoléculaires pour les charges inorganiques est nécessaire pour ne pas engendrer de défauts à l'interface polymère/particule. De par leur nature chimique différente de celle du polymère, les charges ont tendance à s'agglomérer et/ou sédimenter. La faible adhésion polymère/charges ne facilite pas la formation de MMMs sans défauts. Différentes natures de défauts peuvent apparaître à l'interface des deux phases (cf. Figure I.20) :

- Création de vides (morphologie « sieve-in-the-cage »)

La faible affinité entre la matrice organique et la charge inorganique peut engendrer des zones de vides à l'interface, ce qui est souhaitable ou préjudiciable selon l'application visée [89]. Cette morphologie particulière est retrouvée sous le nom de « sieve-in-the-cage » dans la littérature que l'on pourrait traduire par « tamis en cage » (cf. Figure I.20). Les vides formés à l'interface réduisent la sélectivité mais augmentent la perméabilité de la membrane. Dans ce cas précis, la morphologie est qualifiée d'interface perméable. Les molécules gazeuses passent préférentiellement au travers des vides formés qui offrent moins de résistance à leur diffusion. Elles viennent donc contourner la particule inorganique avec des perméabilités apparentes plus élevées [90].

- Rigidification des chaînes du polymère :

Une rigidification des chaînes du polymère à proximité de la surface des particules inorganiques peut également avoir lieu (cf. Figure I.20). Elle induit généralement une baisse du volume libre due à une plus faible mobilité des chaînes macromoléculaires. Les perméabilités dans ces régions sont donc plus faibles que dans le reste du volume de la matrice organique. En revanche, une meilleure sélectivité de mobilité s'effectue dans ces régions d'interface. D'après les travaux de Moore *et al.* [91], cette rigidification est détectable par une caractérisation thermique DSC de la MMM. Si la T_g du matériau hybride est plus élevée que celle qui apparaît sur le polymère seul ou si une deuxième T_g apparaît, alors un phénomène de rigidification se produit [91].

- Obstruction des pores (cas en présence de charges poreuses) :

Lors de la conception de MMMs à base de charges poreuses, les cavités de ces dernières peuvent être plus ou moins obstruées en surface par les chaînes macromoléculaires de la matrice polymère. Ainsi l'obstruction partielle ou totale des pores peut altérer significativement les propriétés de transport de la MMM (cf. Figure I.20). Les mauvaises performances observées sur des membranes PDMS/zéolithe dans les travaux de Clarizia *et al.* ont justement été attribuées à une mauvaise accessibilité des pores de la charge par les chaînes de l'élastomère [92].

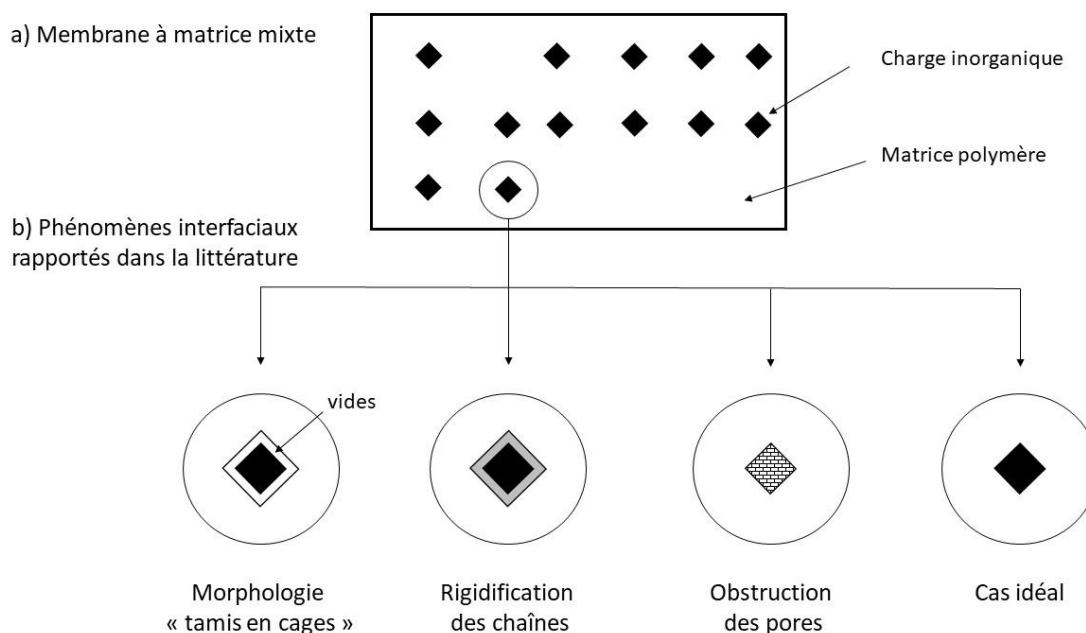


Figure I.20 : Schéma représentant en a) une Membrane à matrice mixte et en b) les défauts interfaciaux rapportés dans la littérature.

De nombreuses charges inorganiques ont été introduites au sein d'une matrice polymère dans le but d'obtenir des MMMs aux propriétés optimisées. La littérature fait notamment mention des tamis moléculaires carbonés « CMS » (de l'anglais : « carbon molecular sieves »), des zéolithes, des réseaux organométalliques « MOFs » (de l'anglais « metal organic framework ») et des silices [93]. Les résultats d'études portées sur les propriétés fonctionnelles de ces MMMs sont reportés dans les paragraphes suivants.

III.2.3.1 Les tamis moléculaires carbonés

Les tamis moléculaires carbonés « CMS » sont obtenus par décomposition d'un précurseur polymère lors d'une pyrolyse à haute température 500 – 800 °C. Ces charges possèdent une microstructure interne formée d'un réseau de cavités connectées composé de micropores ($\varnothing = 1 - 2$ nm) et d'ultramicro pores ($\varnothing < 1$ nm) distribués aléatoirement dans une matrice amorphe carbonée. Les ultramicro pores permettent le tamisage moléculaire ; autrement dit la séparation des pénétrants selon leur taille et leur forme [94].

Vu *et al.* ont étudié les propriétés de transport de MMMs polyéther-imide (Ultem[®] 1000)/CMS et polyimide (Matrimid[®] 5218)/CMS ($T^\circ = 35$ °C et $P = 50$ psia) (cf. Tableau I.17) [95].

Tableau I.17 : Perméabilités aux gaz CO₂, O₂ et CH₄ et sélectivité CO₂/O₂ et CO₂/CH₄ de MMMs à base de charges CMS.

Membranes	Perméabilités (Barrer)			Sélectivités idéales	
	CO ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /CH ₄
Matrimid [®] 5218	10,0	2,12	0,28	4,7	35,7
Ultem [®] 1000	1,45	0,38	0,037	3,8	39,2
CMS	44,0	22,0	0,22	2,0	200
Matrimid 5218 [®] /CMS(36 % _{vol})	12,6	3,0	0,24	4,2	52,5
Ultem 1000 [®] /CMS(35 % _{vol})	4,48	1,09	0,083	4,1	54,0

Solvant utilisé : dichlorométhane.

Les résultats de leurs travaux rapportent une augmentation des perméabilités aux gaz CO₂, O₂ et CH₄ pour les deux membranes Matrimid 5218[®]/CMS(36 %_{vol}) et Ultem 1000[®]/CMS(35 %_{vol}) comparées aux matrices polymères seuls. La sélectivité CO₂/O₂ calculée n'évolue pas avec l'ajout des charges. La différence de taille entre les deux molécules gazeuses n'est pas assez importante. En revanche, la sélectivité CO₂/CH₄ des MMMs est fortement augmentée avec l'ajout de CMS de par l'effet tamis des charges poreuses, le méthane étant une molécule plus volumineuse que le CO₂ [21,95].

III.2.3.2 Les zéolithes

Les zéolithes sont des cristaux microporeux d'aluminosilicates plus ou moins hydratés à la structure tridimensionnelle. Ces matériaux sont formés d'un réseau de cavités interconnectées avec une distribution de taille étroite et une fenêtre d'ouverture généralement comprise entre 3 et 10 Å [92]. Là encore, la séparation des espèces pénétrantes au travers de ces charges s'effectuent par la différence de taille et de forme. Il existe une grande variété de charges zéolithes qui diffèrent selon le dimensionnement de leur réseau de pores et/ou par leur caractère hydrophile ou hydrophobe. De nombreux systèmes polymères/zéolithes ont été rapportés dans la littérature [96-99]. Parmi ces résultats, les travaux portés sur les propriétés de perméation aux gaz CO₂ et O₂ de films issus du mélange de zéolithes et d'un polymère respirant (e. g. PDMS, Pebax[®]), ont fait l'objet d'un plus grand intérêt pour cette étude bibliographique au vu des objectifs du projet. Par exemple, l'influence de l'incorporation de zéolithes « silicalite-1 » sur les propriétés de transport d'un PDMS a été investiguée par Jia *et al.* (cf. Tableau I.18) [98].

Tableau I.18 : Propriétés de transport de membranes mixtes PDMS/silicalite-1.

Membranes	Perméabilités (Barrer)			Sélectivités idéales	
	CO ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /CH ₄
PDMS	2890	571	838	5,1	3,4
PDMS/Si-1(50 % _m)	3150	563	566	5,6	5,6
PDMS/Si-1(64 % _m)	4260	730	500	5,8	8,5
PDMS/Si-1(70 % _m)	3835	655	433	5,9	8,9

Conditions des expérimentations de perméation : $T^{\circ} = 30^{\circ}\text{C}$ et $P = 1\text{ atm}$. Un traitement thermique à 80°C a été réalisé durant 4-5 h afin de réticuler le film composite PDMS.

L'addition des charges zéolithes au sein du PDMS a pour effet d'augmenter les perméabilités aux gaz CO_2 et O_2 jusqu'à une limite de 64 %_m. En revanche les perméabilités au CH_4 diminuent avec l'ajout des charges. Les zéolithes jouent le rôle de tamis moléculaire en favorisant la diffusion des plus petites espèces (e. g. CO_2 , O_2 ...) et en freinant celle des plus volumineuses (e. g. CH_4 ...). On peut ainsi remarquer que la sélectivité CO_2/O_2 n'évolue que légèrement contrairement à la sélectivité CO_2/CH_4 qui augmente significativement.

Une étude de Murali *et al.* s'est également intéressée à l'effet des zéolithes 4A sur les propriétés de séparation gazeuse du Pebax[®] MH1657 (cf. Tableau I.19) [99]. Les perméabilités aux gaz et la sélectivité CO_2/O_2 des MMMs augmentent avec le taux de charges (jusqu'à 20 %_m). Pour un taux de 30 %_m, une forte augmentation des perméabilités aux gaz CO_2 et O_2 est observée accompagnée d'une diminution de la sélectivité CO_2/O_2 . Les auteurs ont envisagé la formation de microvides à l'interface matrice/charge pour expliquer ce phénomène [99].

Tableau I.19 : Effet de la zéolithe 4A sur les propriétés de transport de membranes à base de Pebax[®] MH1657.

Membranes	Perméabilités (Barrer)		Sélectivités idéales
	CO_2	O_2	CO_2/O_2
Pebax [®] MH1657	55,8	4,7	11,9
Pebax [®] MH1657/Z-4A (5 % _m)	71,4	5,8	12,3
Pebax [®] MH1657/Z-4A (10 % _m)	97,0	7,8	12,4
Pebax [®] MH1657/Z-4A (20 % _m)	113,7	7,6	15,0
Pebax [®] MH1657/Z-4A (30 % _m)	155,8	17,9	8,7

[96] Conditions des expérimentations de perméation : $T^{\circ} = 30^{\circ}\text{C}$ et $P = 1 - 3\text{ MPa}$. Solvants utilisés pour la préparation de la membrane composite Pebax[®]/zéolithe 4A : éthanol/eau (70/30 %_m). Un polyéthersulfone ultramicroporeux est utilisé comme support de la MMM.

III.2.3.3 Les réseaux organométalliques

Les réseaux organométalliques « MOFs » (de l'anglais « Metal Organic Framework ») sont des charges nanoporeuses composées d'un ion métallique et de ligands organiques formant une structure coordonnée étendue selon une, deux ou trois dimensions (cf. Figure I.21) [100].

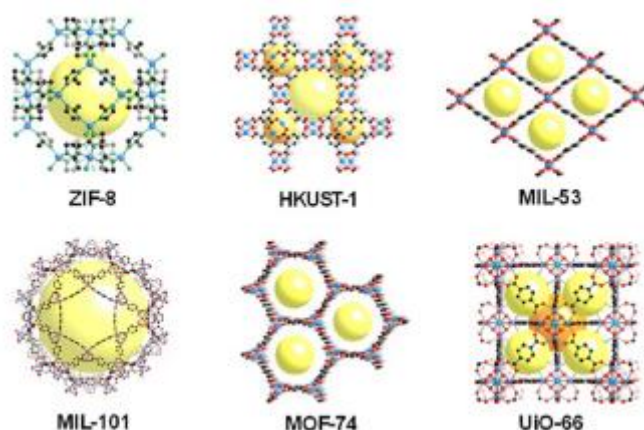


Figure I.21 : Structure cristallographique de MOFs – [47].

La présence de ligands organiques favorise généralement la compatibilité entre les MOFs et les polymères, empêchant ainsi la formation d'une morphologie de type « tamis en cage ». Les nombreuses combinaisons métal/ligands possibles ont permis la synthèse d'une grande variété de MOFs aux structures et aux propriétés physico-chimiques spécifiques. Ces matériaux sont très attractifs pour des applications de séparation membranaire du fait qu'il soit possible de contrôler la taille et la forme de leurs pores ainsi que leurs fonctionnalités chimiques [47]. Les paragraphes suivants rapportent les résultats de travaux de recherche concernant les propriétés de transport de MMMs à base de MOFs.

Alentiev *et al.* ont amélioré les perméabilités aux gaz CO_2 et O_2 d'une membrane composite PIM-1 suite à l'ajout de 33 %_{vol} de MOF « MIL-101 » (Matériau de l'Institut Lavoisier) constitués de nanoparticules mésoporeuses de téréphtalate de chrome (cf. structure cristallographique Figure I.21) [101]. Les perméabilités aux gaz CO_2 et O_2 ont respectivement été augmentées de 3250 et 701 Barrer à 8440 et 1010 Barrer comparativement au PIM-1 non chargé (cf. Tableau I.20). D'après les résultats des analyses de spectroscopie d'annihilation des positrons « PALS », l'addition des MOFs entraîne une augmentation du volume libre au sein du polymère, à l'origine de l'augmentation des perméabilités aux gaz [101].

La littérature fait également référence à une sous-catégorie des MOFs : les molécules cages « ZIFs » (de l'anglais « Zeolitic Imidazolate Frameworks »). Ces cages sont composées d'un ion métallique cobalt ou zinc et de ligands imidazolate. L'origine de leur appellation provient de leurs similitudes avec les zéolithes sur les aspects topologiques et d'angle de liaison. Au sein de cette famille, les ZIF-8 (cf. structure cristallographique Figure I.21) ont plus particulièrement été étudiées pour des applications de séparation gazeuse. Les ZIF-8 sont caractérisées par une ouverture de pore de 3,4 Å de diamètre permettant la séparation des gaz selon un effet tamis et d'une cavité de pore plus large ($\text{Ø} = 11,6 \text{ \AA}$) favorisant la diffusion des pénétrants [102].

Des MMMs à base de Matrimid® et de ZIF-8 ont été préparées par Ordoñez *et al* [103]. Ils ont observé une augmentation des perméabilités aux gaz CO_2 et O_2 ($T^\circ = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 2000 \text{ Torr}$) pour des taux de

30 et 40 %_m de charges ajoutées, due à une augmentation de la distance inter-chaînes et du volume libre (cf. Tableau I.20). Cependant au-delà de 40 %_m, les perméabilités aux gaz mesurées diminuent (cf. Tableau I.20). En effet, des taux de charges élevés réduisent la proportion de polymère disponible pour le transport des gaz et peuvent engendrer des phénomènes de tortuosité ainsi qu'une diminution du volume libre de la matrice polymère [103].

Nafisi *et al.* ont également étudié l'influence de l'incorporation de ZIF-8 sur les propriétés de transport d'une matrice Pebax[®] 2533 pour des taux de charges compris entre 5 et 35 %_m [104]. Les membranes sont formées d'une double couche visible au microscope à balayage électronique ; l'une étant constituée d'une phase riche en polymère avec des charges dispersées et l'autre d'une phase riche en ZIF-8 agglomérées retenues ensemble par la matrice polymère [104]. Les perméabilités au CO₂ et à l'O₂ sont fortement augmentées de 351 à 1287 Barrer et de 29 à 280 Barrer respectivement, pour un taux de charge de 35 %_m (cf. Tableau I.20). La sélectivité CO₂/O₂ augmente légèrement puis diminue avec le taux de charges. L'amélioration des perméabilités aux gaz a été attribuée à un double phénomène : la décohésion des chaînes macromoléculaires par les charges dispersées au sein de la phase riche en polymère et la présence d'une phase riche en charges inorganiques poreuses favorable à la diffusion des molécules gazeuses [104].

Tableau I.20 : Propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂ de MMMs à base de MOFs.

Membranes	Perméabilités (Barrer)		Sélectivités idéales	Réf.
	CO ₂	O ₂	CO ₂ /O ₂	
PIM-1	3250	701	4,6	[101]
PIM-1/MIL-101 (33 % _{vol})	8440	1010	8,4	
Matrimid	9,5	2,2	4,3	[103]
Matrimid/ZIF-8 (30 % _m)	14,2	3,4	4,2	
Matrimid/ZIF-8 (40 % _m)	24,6	5,9	4,2	
Matrimid/ZIF-8 (50 % _m)	4,7	1,1	4,3	
Matrimid/ZIF-8 (60 % _m)	8,1	2,0	4,1	
Pebax [®] 2533	351	29	12,1	[104]
Pebax [®] 2533/ZIF-8 (5 % _m)	365	31	11,8	
Pebax [®] 2533/ZIF-8 (10 % _m)	427	35	12,2	
Pebax [®] 2533/ZIF-8 (15 % _m)	574	42	13,7	
Pebax [®] 2533/ZIF-8 (20 % _m)	857	77	11,1	
Pebax [®] 2533/ZIF-8 (25 % _m)	1082	105	10,3	
Pebax [®] 2533/ZIF-8 (30 % _m)	1176	115	10,2	
Pebax [®] 2533/ZIF-8 (35 % _m)	1287	120	10,7	

[101] Conditions des expérimentations de perméation : T° : n.a, P : n.a.

Solvant utilisé : chloroforme.

[103] Conditions des expérimentations de perméation : T° = 35 °C et P = 2000 Torr.

Solvant utilisé : chloroforme.

[104] Conditions des expérimentations de perméation : $T^\circ = T^\circ_{\text{amb}}$ et $P = 2$ bar.
Solvant utilisé : éthanol.

III.2.3.4 Les silices

Une multitude de particules de silice existent et diffèrent selon leur taille, leur chimie de surface et leur (non-)porosité. Selon leurs caractéristiques, la séparation des espèces gazeuses au sein des MMMs préparées sera différente.

Kim *et al.* ont étudié les propriétés de transport de membranes Pebax[®]/silice hydrophile préparées par polymérisation *in situ* du tétraéthoxysilane « TEOS » par procédé sol-gel pour des taux de silice compris entre 10 et 19 %_m [75]. Les MMMs présentent des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ ainsi qu'une sélectivité CO₂/O₂ supérieures à celles de la matrice Pebax[®] seul (cf. Tableau I.21). L'amélioration de ces propriétés a été attribuée à plusieurs facteurs : la baisse de la cristallinité des blocs PA, la présence d'interfaces polymère/charges favorables à la sorption des pénétrants et la forte affinité des molécules de CO₂ pour les domaines de silices due à la présence de fonctions superficielles –OH [75].

Ahn *et al.* ont quant à eux étudié l'influence de l'incorporation de nanoparticules de silices hydrophobes (fonctions triméthylsilyles) sur les propriétés de transport d'un PIM-1 pour des taux de silice compris entre 6,7 et 23,5 %_m [105]. Les charges ont tendance à s'agglomérer au sein de la matrice polymère. Elles viennent ainsi rompre la cohésion des chaînes macromoléculaires du polymère et former des microvides aux interfaces polymère/charges [105]. L'augmentation du volume libre favorise l'augmentation des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ mais compromet simultanément la sélectivité CO₂/O₂ (cf. Tableau I.21).

Des silices mésoporeuses « MCM-41 » ont été utilisées afin d'empêcher la création de vides non-sélectifs [106]. En effet, la pénétration des chaînes du polymère à l'intérieur des larges pores de la charge ($\varnothing = 40$ Å) est permise, améliorant ainsi la mouillabilité du polymère pour la charge et la dispersion des charges au sein du matériau. La diffusion des molécules gazeuses est quant à elle facilitée au travers des mésopores qui offrent moins de résistance. Reid *et al.* ont par exemple observé une amélioration des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ sans altération de la sélectivité CO₂/O₂ sur des membranes polysulfone « PSF » chargées à 30 %_m de MCM-41 (cf. Tableau I.21) [106].

Tableau I.21 : Perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ et sélectivité CO₂/O₂ de MMMs à base de silice.

Membranes	Taux de silice (% _m)	Perméabilités (Barrer)		Sélectivités idéales	Réf.
		CO ₂	O ₂	CO ₂ /O ₂	
Pebax [®] MH1657	0	122	5,84	20,9	[75]
Pebax [®] MH1657/Si	10	154	6,82	22,6	
Pebax [®] MH1657/Si	19	205	8,74	23,5	

PIM-1	0	6000	1340	4,5	[105]
PIM-1/Si	6,7	6200	1480	4,2	
PIM-1/Si	13	10100	2330	4,3	
PIM-1/Si	19,1	12182	3221	3,8	
PIM-1/Si	23,5	13400	3730	3,6	
PSF	0	7,53	1,5	5,0	[106]
PSF/MCM-41	30	20,5	3,83	5,4	

[75] Conditions des expérimentations de perméation : $T^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$ et $P = 3\text{ atm}$.

Solvants utilisés : n-propanol/butanol (75/25 %_m). Les silices sont diluées dans du propanol avant l'ajout à la solution de Pebax[®].

[105] Conditions des expérimentations de perméation : $T^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$ et $P = 50\text{ psig}$.

Solvant utilisé : chloroforme.

[106] Conditions des expérimentations de perméation : $T^{\circ} = 35^{\circ}\text{C}$ et $P = 1500\text{ Torr}$.

Solvant utilisé : chloroforme.

La littérature est très riche en références concernant le développement de MMMs pour des applications liées à la séparation membranaire. L'addition de charges inorganiques poreuses a contribué dans de nombreux cas à l'amélioration des propriétés fonctionnelles d'une matrice polymère. Nous avons vu par ailleurs que plusieurs facteurs avaient un impact sur les propriétés finales de la MMM : à savoir les caractéristiques de la charge (taille, porosité, chimie de surface), la quantité de charge ajoutée, la dispersion des charges au sein de la matrice polymère et la qualité des interfaces polymère/charges. L'addition de charges de type « cages » se révèle être une approche intéressante pour notre étude car ces dernières peuvent engendrer des chemins de diffusion préférentiels pour les petites molécules gazeuses. En revanche, à notre connaissance, aucune législation n'a étudié l'alimentarité de ces charges.

III.2.4 Les membranes à base de liquides ioniques

Les liquides ioniques « LIs » sont des sels composés d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique. Ils se caractérisent par une température de fusion inférieure à 100°C , une stabilité chimique et électrochimique, une faible inflammabilité, une pression de vapeur saturante négligeable, des propriétés de solubilité modulables et une très haute conductivité ionique [107].

Les liquides ioniques « RTILs » (abréviation de l'anglais : « Room Temperature Ionic Liquids ») ont été plus largement exploités pour leur propriété d'être liquides à des températures inférieures à 25°C . Les nombreuses combinaisons anion/cation possibles ont permis la synthèse d'une grande variété de RTILs aux propriétés spécifiques et ajustables. Les principaux cations et anions utilisés pour la préparation des RTILs sont présentés dans la Figure I.22. Les RTILs, et particulièrement ceux à base de cations imidazolium plus largement étudiés dans la littérature [108], présentent des interactions fortes entre la paire d'ions et le CO_2 qui sont à l'origine d'une solubilité élevée du CO_2 .

Les capacités d'absorption du CO_2 ont cherché à être améliorées en fonctionnalisant ces liquides ioniques par des groupements chimiques réactifs vis-à-vis du gaz acide. Ces liquides ioniques fonctionnalisés sont retrouvés sous le terme de « liquides ioniques à tâche spécifique » ou « TSILs »

[109]. Les travaux de Bates *et al.* ont par exemple reporté une amélioration des capacités d'absorption du CO₂ d'un TSIL [NH₂p-bim][BF₄] où les cations imidazolium avaient été fonctionnalisés par une amine primaire [110]. Les TSILs présentent également l'avantage de pouvoir absorber le CO₂ à des faibles pressions par réactions chimiques contrairement aux RTILs. Néanmoins, les TSILs restent limités d'un point de vue industriel du fait de leur très grande viscosité – qui tend à augmenter après chimisorption – et leur coût élevé.

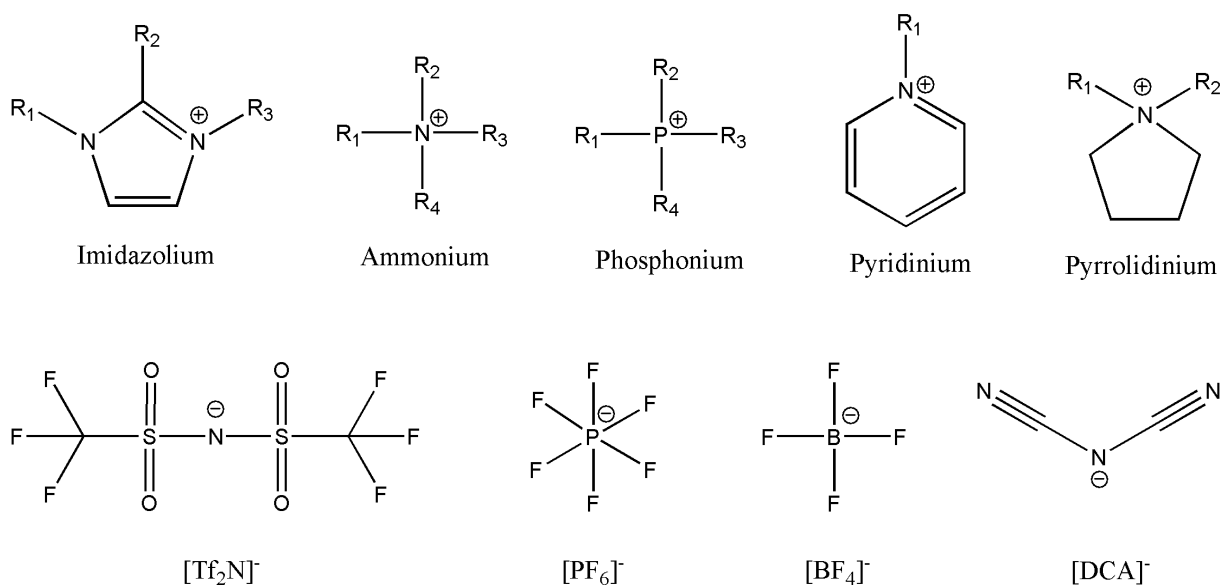


Figure I.22 : Structure chimique des cations et anions majoritairement retrouvés chez les RTILs.

Différentes natures de membranes à base de liquides ioniques ont été développées et rapportées dans la littérature. Parmi elles, on peut citer les membranes liquides ioniques supportées « SILMs », les membranes à base de liquides ioniques polymérisés « PILMs », les membranes gel liquide ionique et les membranes composites polymère/liquide ionique.

III.2.4.1 Les membranes liquides ioniques supportées

De manière générale, les membranes liquides supportées sont composées d'un support poreux organique ou inorganique imprégné d'un liquide immobilisé (e. g. solvant aminé) dans les pores par forces capillaires. Ces membranes sont attractives pour des applications de séparation membranaire car les vitesses de diffusion des espèces gazeuses sont plus élevées dans les liquides qu'au travers des phases solides [111]. Toutefois, les pertes de liquide – liées à son évaporation et à sa désadhésion du support lors de l'application d'un différentiel de pression élevé – freinent le développement industriel de ces membranes. La substitution de ces solvants volatiles par des liquides ioniques à faible pression de vapeur saturante a permis d'améliorer la stabilité de ces membranes alors renommées « membranes liquides

ioniques supportées » ou « SILMs ». La viscosité élevée des LIs offre également une plus grande résistance à la désadhésion du liquide lors de l'application d'un différentiel de pression élevé [108].

Des études ont montré que la nature du support poreux avait une grande influence sur la stabilité de ces membranes. Par exemple, Neves *et al.* ont rapporté que les SILMs composées de RTILs à base de cations imidazolium et d'un support PVDF au caractère hydrophobe présentaient une meilleure stabilité mécanique face à la pression comparée à un PVDF de nature chimique différente moins hydrophobe pour une dimension de pores équivalente [111]. Les auteurs ont expliqué ce phénomène par la plus grande affinité chimique du LI pour le support le plus hydrophobe. La dimension des pores du support est également un paramètre à prendre en compte. Une réduction de la taille des pores peut être bénéfique à la stabilité des SILMs car une plus forte pression doit être appliquée pour sortir le liquide ionique immobilisé à l'intérieur des pores [112]. Généralement, les supports présentent une taille de pores comprise entre 100 et 200 μm [108].

Le transfert de masse au travers des SILMs à base de RTILs est généralement décrit par un mécanisme de dissolution-diffusion. La sélectivité de ces membranes est principalement régie par la différence de solubilité entre les gaz. En 2009, un modèle développé par Scovazzo *et al.* énonce que deux paramètres impactent la perméabilité et la sélectivité au CO_2 des SILMs : le volume molaire et la viscosité des RTILs [106]. Les membranes composées de RTILs peu visqueux et de faible volume molaire auraient ainsi tendance à être plus perméables et sélectives vis-à-vis du CO_2 [109]. Les études expérimentales effectuées sur les SILMs à base de RTILs imidazolium semblent confirmer le modèle théorique (cf. Tableau I.22) [109].

Tableau I.22 : Propriétés physico-chimiques et de transport au gaz CO_2 et O_2 de SILMs.

SILMs	Viscosité (mPa.s)	V_{mol} (cm^3/mol)	Perméabilités (Barrer)		Sélectivité idéale
			CO_2	O_2	CO_2/O_2
[emim][Tf ₂ N]	26	252,7	1702	144	11,8
[emim][TfO]	45	191,7	1171	61	19,2
[C ₆ mim][Tf ₂ N]	55	332,5	1136	122	9,3
[bmim][PF ₆]	176	211,4	544	36	15,1

[109] Support : fibres de verre. $T^\circ = 30^\circ\text{C}$, P : n.a.

La majorité des SILMs étudiées affichent un caractère respirant et sélectif intéressant vis-à-vis du CO_2 . Néanmoins, le manque de stabilité mécanique de ces membranes freine encore leur développement pour des applications de séparation membranaire.

III.2.4.2 Les membranes polyliquides ioniques

Les polyliquides ioniques « PILs », préparés à partir de liquides ioniques, sont référencés comme une sous classe de polyélectrolytes car ils portent un groupement électrolyte au sein de leur motif répétitif (cation ou anion) [108]. Les PILs peuvent être modulés à façon au vu des nombreuses combinaisons

cation/anion possibles. La chaîne principale peut porter un anion, un cation ou les deux espèces (cf. Figure I.23). Ces matériaux présentent l'intérêt de combiner les propriétés propres aux liquides ioniques et aux polymères. Ainsi, le caractère ionique du matériau permettra d'assurer une solubilité élevée pour les gaz polaires et donc une séparation plus efficace vis-à-vis des gaz non polaires, tandis que d'un autre côté de plus hautes résistances mécaniques seront obtenues via la polymérisation du monomère LI.

En 2007, les résultats des travaux de Tang *et al.* montrent que de nombreux PILs imidazolium ont des capacités d'absorption du CO₂ supérieures à celles de leur monomère respectif. Plus important encore, les phénomènes d'absorption et de désorption du gaz des PILs semblent s'effectuer plus rapidement et de manière réversible [113]. Plusieurs groupes de recherche se sont donc intéressés aux PILs pour des applications de séparation membranaire.

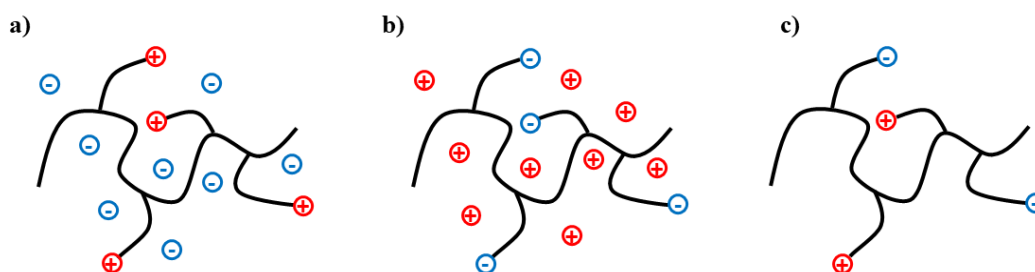
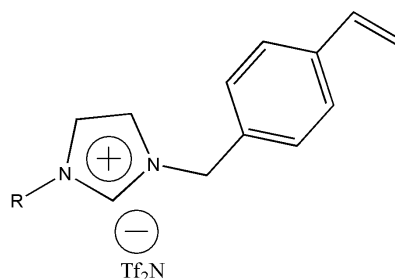


Figure I.23 : Schéma représentant un PIL cationique et ses contre-anions (a), un PIL anionique et ses contre-cations (b), un PIL zwitterionique (c).

Des membranes PILs imidazolium styrène contenant des groupements alkyle plus ou moins longs sur le cation imidazolium (cf. structure chimique du monomère Figure I.24) avec de bonnes performances de séparation du CO₂ (e. g. sélectivité CO₂/N₂ ≈ 30), ont été préparées par Bara *et al.* [114]. En revanche, la perméabilité au CO₂ mesurée sur ces membranes est peu élevée. En effet, si la perméabilité au CO₂ des PILs augmentent avec la longueur de la chaîne alkyle présente sur le cation imidazolium de par l'établissement d'un encombrement stérique favorable à une augmentation du volume libre, cette dernière n'excède pas une valeur de 32 Barrer (à T° = 20 °C et P = 2 atm) (cf. Tableau I.23) [114].



avec R : méthyle, butyle ou hexyle

Figure I.24 : Structure chimique du monomère imidazolium styrène - [114].

Tableau I.23 : Perméabilités aux gaz CO₂ et N₂ et sélectivité idéale CO₂/N₂ de PILS imidazolium styrène avec différents groupements alkyle présents sur le cation imidazolium.

PILS	Perméabilités (Barrer)		Sélectivité idéale
	CO ₂	N ₂	CO ₂ /N ₂
R : méthyle	9,2	0,29	31,7
R : butyle	20	0,67	29,9
R : hécyle	32	1,4	22,9

Des membranes PILs ont également été conçues par modification d'un poly(diphénylacétylène), en introduisant des groupements imidazolium sur ses chaînes pendantes [115]. Les PILs présentent de plus faibles perméabilités au CO₂ mais une sélectivité CO₂/O₂ améliorée comparées au polymère non modifié, du fait de l'introduction des groupements imidazolium polaires. Les perméabilités au CO₂ diminuent de 250 à 56 Barrer tandis que la sélectivité CO₂/O₂ augmente de 5,4 à 8,4 (T° = 25 °C et P = 1 atm) [115].

Les perméabilités gazeuses des PILMs restent grandement inférieures à celles des SILMs dues à une plus faible diffusivité des pénétrants au sein des solides denses. Une des voies d'amélioration des propriétés de ces membranes a été d'associer des liquides ioniques aux PILs pour former des membranes hybrides PILs-LIs. De par leur nature ionique, une bonne compatibilité est observée entre ces deux composants. L'incorporation de liquides ioniques au sein d'une matrice PILs favorise l'augmentation des perméabilités gazeuses de par la présence d'une phase liquide où la diffusivité des pénétrants est plus élevée. De plus, un effet plastifiant du liquide ionique peut avoir lieu et contribuer à l'augmentation des coefficients de diffusion et donc des perméabilités aux gaz.

Bara *et al.* ont par exemple observé une amélioration des perméabilités au CO₂ de 400 % suite à l'addition de 20 %_{mol} [emim][Tf₂N] au sein d'un PIL imidazolium (à T° = 22 °C et P = 2atm) [116]. Clarisle *et al.* ont également rapporté une augmentation des perméabilités au CO₂ de 52 % et 46 % suite à l'ajout de 20 %_{mol} de [emim][Tf₂N] au sein des PILs vinyle fonctionnalisés *n*-hexyl et disiloxane (à T° = T°amb et P = 2 atm) [117].

III.2.4.3 Les membranes gel liquide ionique

L'élaboration de membranes à partir d'un gel physique à base de liquides ioniques s'est avérée être une approche au futur prometteur. Des membranes gel liquide ionique ont été préparées en mélangeant un liquide ionique à une faible quantité de gélifiant organique de bas poids moléculaire (2 – 5 %_m) à haute température. Lorsque le système refroidit, un gel physique se forme dû aux interactions de type liaison hydrogène et/ou forces de van der Waals entre le gélifiant et le liquide ionique, générant ainsi un réseau non-covalent dans tout l'échantillon [108]. Une fois supportés, ces gels physiques présentent des perméabilités aux gaz élevées et une plus grande résistance à la pression comparée aux SILMs.

Les travaux de Voss *et al.* ont par exemple rapporté des perméabilités au CO₂ de 650 Barrer sur des membranes gel à base de [C₆mim][Tf₂N] (la température et le gradient de pression utilisés pour la mesure de la perméabilité au CO₂ ne sont pas précisés ; gélifiant : acide 12-hydroxyoctadécanoïque) [118]. La stabilité mécanique des membranes gel liquide ionique est améliorée comparativement aux SILMs. En effet, les pressions appliquées pour désolidariser le gel du support polyéthersulfone sont plus élevées (2,7 MPa contre 2,2 MPa pour les SILMs [C₆mim][Tf₂N]) [118].

Néanmoins, ces membranes suivent un compromis entre stabilité mécanique et respirabilité. En effet, Nguyen *et al.* ont observé qu'en augmentant le taux de gélifiant aspartame au sein d'un LI [C₆mim][Tf₂N], le module élastique et la pression de désolidarisation du gel augmentent tandis que les perméabilités aux gaz diminuent simultanément [119]. Pour un faible taux de gélifiant incorporé (20 %_m), les perméabilités au CO₂ mesurées sur ces membranes atteignent tout de même des valeurs élevées de 930 Barrer (T° = T°_{amb} et P = 1 bar ; support : PTFE) [119].

Récemment, des membranes gels « vertes » dénommées Ion-Jelly[®] ont été développées à partir de gélatine et de liquides ioniques pour des applications de séparation membranaire [120]. Ces membranes gel supporté sur de la cellulose affichent des perméabilités aux gaz élevées mais des sélectivités CO₂/gaz non polaire faibles (à T° = 30 °C et P = 0,07 MPa). Par exemple, des perméabilités aux gaz CO₂ et N₂ de 482 et 72 Barrer pour une sélectivité CO₂/N₂ de 6,7 ont été obtenues avec le LI [emim][DCA], et des perméabilités au CO₂ et à l'O₂ de 120 et 24 Barrer pour une sélectivité CO₂/O₂ égale à 5 ont été obtenues avec les membranes à base de [bmim][DCA].

III.2.4.4 Les membranes composites polymère/liquide ionique

L'association de polymères non chargés à des liquides ioniques est également une approche qui a aboutie à l'obtention de membranes plus stables du fait que le liquide ionique soit emprisonné au sein de la matrice polymère. Des interactions d'ordre physique et/ou chimique peuvent avoir lieu entre les deux composants. Bien souvent, ces membranes – retrouvées dans la littérature sous les termes de membranes « gel ion » ou « gel polymère/liquide ionique » – sont préparées par voie solvant et forment des films denses autosupportés. Les perméabilités aux gaz de ces membranes augmentent généralement avec le taux de liquide ionique au détriment des propriétés mécaniques [108].

Les résultats de l'étude de Friess *et al.* montrent que les perméabilités aux gaz des membranes composites PVDF-HFP/[enim][TFSI] augmentent considérablement suite à l'ajout du RTIL [21]. À l'origine le PVDF-HFP est considéré comme un matériau barrière car ses perméabilités aux gaz sont inférieures à 1 Barrer. En revanche suite à l'ajout d'un taux élevé de liquide ionique (80 %_m), ce polymère devient très respirant avec des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ mesurées à 533 et 36 Barrer respectivement (à T° = 25 °C et P = 1 bar) [21]. Néanmoins, les propriétés mécaniques du matériau sont fortement diminuées. En effet, les modules de Young mesurés par des essais de traction diminuent de 1,6 GPa pour le polymère seul à environ 3 MPa pour le mélange chargé à 80%_m de [enim][TFSI]. Les

auteurs associent ces changements de perméabilité à l'effet plastifiant du LI au sein de la matrice polymère et la baisse du taux de cristallinité dans le matériau. La diminution des propriétés mécaniques s'explique quant à elle par la nature liquide du LI qui possède de faibles propriétés mécaniques [21].

Bernardo *et al.* ont étudié l'influence du taux de liquide ionique [bmim][CF₃SO₃] sur les propriétés fonctionnelles des grades Pebax[®] MH1657 et 2533. Une forte augmentation des perméabilités aux gaz est observée sur le grade Pebax[®] MH1657 avec le taux de liquide ionique [74]. Ainsi, les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ augmentent de 76 à 324 Barrer et de 3,3 à 19,8 Barrer respectivement suite à l'addition d'un taux de LI de 80 %_m. Cependant, la sélectivité CO₂/O₂ est diminuée de 21,7 à 16,4 induite par l'effet plastifiant du LI (à T° = 25 °C et P = 1 bar). L'addition de LI n'a pas eu d'influence sur les valeurs de perméabilité aux gaz du grade Pebax[®] 2533, et ce pour des taux de LIs compris entre 0 et 80 %_m. Les auteurs énoncent une absence de variation des paramètres de solubilité et de diffusivité du matériau en présence de LI. En revanche, les essais mécaniques effectués sur les grades Pebax[®] MH1657 et Pebax[®] 2533 révèlent que le module d'Young et la déformation à rupture diminuent pour des hauts taux de LIs incorporés (> 20 %_m). La perte des propriétés mécaniques est expliquée par la diminution du taux de cristallinité et la présence du LI [74].

Comme l'ont montré ces études, les perméabilités aux gaz sont bien souvent maximisées pour des taux très élevés de LIs ajoutés (60 - 80 %_m). Néanmoins, l'incorporation de tels taux peut conduire à des systèmes à phases séparées, et dans le pire des cas, à une exsudation du liquide ionique en surface. Des études ont d'ores et déjà observé ce phénomène préjudiciable à la stabilité des membranes [76].

III.3. Bilan de l'état de l'art des matériaux polymères respirants et sélectifs CO₂/O₂

En résumé, la littérature met en exergue un défi partagé par l'ensemble de la communauté scientifique dans le domaine de la séparation gazeuse membranaire, qui n'est autre que surmonter le compromis perméabilité/sélectivité existant pour les matériaux polymères. Différentes approches ont été envisagées et ont permis l'obtention de membranes aux propriétés fonctionnelles optimisées. L'ensemble de ces approches a pour facteur commun le fait d'associer des composés chimiques de natures différentes afin de bénéficier de leurs propriétés avantageuses réciproques tout en limitant leurs inconvénients.

Nous avons vu par exemple que la cristallinité du PEO avait pu être réduite via l'élaboration de copolymères avec des segments PEO courts. Ainsi, la flexibilité des segments souples polyéthers du copolymère et leur affinité pour le CO₂ ont abouti à l'obtention de membranes performantes pour la séparation du CO₂ vis-à-vis des gaz non polaires.

Les membranes formées à partir de mélanges faisant intervenir un polymère et une espèce amenant un effet plastifiant voire une interaction spécifique avec le CO₂ ou d'un mélange polymère/charges inorganiques, ont également vu leurs propriétés fonctionnelles optimisées comparativement à celles de leurs composants purs.

Enfin dernièrement, les membranes à base de liquides ioniques font l'objet d'un grand intérêt pour leurs capacités de séparation du CO₂, notamment vis-à-vis des gaz N₂, H₂ et CH₄. Néanmoins, la stabilité de ces membranes reste encore à optimiser. Concernant l'application visée dans le cadre de ce projet, la toxicité encore mal définie des liquides ioniques reste un frein pour leur utilisation. Les membranes les plus performantes des différentes familles référencées dans cet état de l'art ont été comparées au sein d'un même graphique, où les propriétés de perméabilité au CO₂ en fonction de la sélectivité CO₂/O₂ sont reportées. On remarque que les membranes de types copolymères, mélanges ou de type systèmes mixtes faisant intervenir des groupements/composés chimiques de nature différente présentent généralement un meilleur compromis perméabilité/sélectivité et se situent globalement à un niveau intermédiaire entre les familles d'homopolymères les plus perméables (e. g. silicones, polymères à haut volume libre) et les familles d'homopolymères les plus sélectives (e. g. PEO, polymères hydrophiles hydratés) (cf. Figure I.25). Cela laisse donc entrevoir que ces approches sont efficaces et permettent d'obtenir des membranes à la fois respirantes et sélectives.

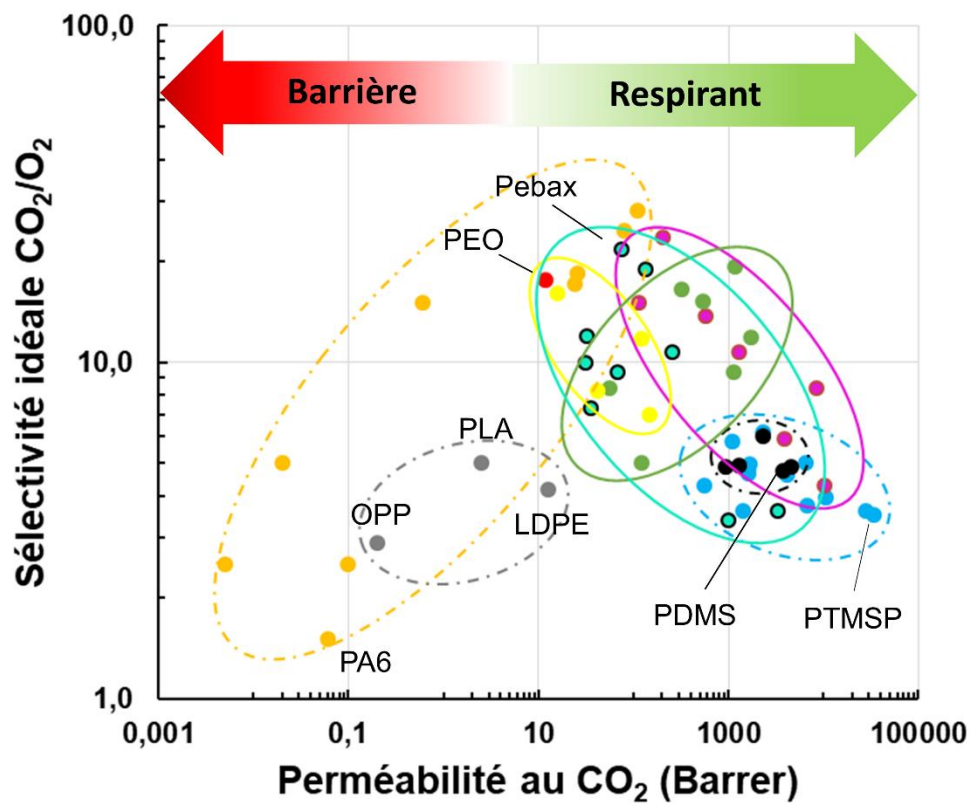


Figure I.25 : Représentation de la perméabilité au CO₂ en fonction de la sélectivité idéale CO₂/O₂ des différentes membranes rapportées dans cet état de l'art regroupées par famille.

IV. Sélection des systèmes d'étude

Parmi l'ensemble des matériaux référencés dans l'état de l'art et plus généralement dans la littérature, les copolymères poly(éther-bloc-amide)s sont des candidats de choix pour l'application visée ; d'une part pour leurs propriétés d'inertie chimique et de solubilité dans des solvants non toxiques (e. g. eau, éthanol), et de l'autre pour leurs perméabilités aux gaz relativement élevées ainsi que leur forte affinité pour le CO₂. Il existe une large gamme de poly(éther-bloc-amide)s commerciaux (Pebax®) aux propriétés ajustables. Ainsi, nous avons sélectionné le grade Pebax® MH1657 comme matrice de nos formulations pour son caractère respirant et sa sélectivité CO₂/O₂ élevée.

Par la suite nous avons cherché à améliorer les propriétés fonctionnelles du Pebax® en l'associant à des composés chimiques respectant les critères d'alimentarité. Nous avons pour cela sélectionné les PEGs – déjà référencés dans cet état de l'art pour leur forte affinité avec le CO₂ – qui d'après des études toxicologiques ne présentent pas de danger pour la santé humaine en tant qu'additifs de matériaux destinés au contact alimentaire [62]. Dans une seconde approche, nous avons cherché à ajouter des charges organiques poreuses de type cage (cyclodextrines) afin d'engendrer hypothétiquement des chemins préférentiels offrant moins de résistance pour la diffusion de petites molécules gazeuses ; à l'image des résultats obtenus sur certains systèmes MMMs polymère/charge de type cage [121]. Les cyclodextrines respectent également le critère d'alimentarité requis pour ce projet [122]. Elles entrent d'ailleurs dans la composition de médicaments, de cosmétiques et de compléments alimentaires [123]. De la bibliographie plus spécifique à ces charges encore peu utilisées dans les applications membranaires sera détaillée dans le Chapitre II et V.

V. Conclusion

Ce chapitre bibliographique nous a permis d'aborder en premier lieu les lois qui régissent le transport des molécules gazeuses au sein d'un film polymère dense et ses différents paramètres. Pour rappel, dans le cadre de notre projet qui vise à améliorer la conservation de produits frais « hyper respirants », nous cherchons à développer des formulations polymères à la fois perméables et sélectives vis-à-vis des gaz respiratoires CO₂ et O₂ sous la forme de films minces autosupportés.

Nous avons vu qu'il était possible d'améliorer la perméabilité aux gaz de films polymères denses en jouant sur les paramètres de diffusivité et de solubilité des gaz pour la matrice polymère. L'amélioration de la diffusivité des molécules gazeuses peut se faire via l'augmentation du volume libre du polymère, l'augmentation de la mobilité de ses chaînes macromoléculaires ou encore la diminution de sa cristallinité. D'un autre côté, la solubilité du gaz peut être améliorée en jouant sur l'affinité de la molécule gazeuse pour le polymère, qui dans notre situation peut se concevoir via l'intégration de groupements polaires CO₂-philes. Concernant l'amélioration de la sélectivité des deux gaz d'intérêt, une plus grande augmentation de la perméabilité au CO₂ par rapport à celle de O₂ peut également être envisagée par la présence de groupements polaires au sein du matériau développé, pour lesquels le CO₂ interagit plus favorablement.

Dans une seconde partie, un état de l'art des matériaux respirants et sélectifs vis-à-vis des gaz CO₂ et O₂ a été réalisé. Nous avons vu qu'aucun homopolymère ne présentait à la fois des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ élevées ainsi qu'une sélectivité CO₂/O₂ élevée. En revanche, les différentes stratégies recensées dans la littérature, basées sur l'association de composés chimiques aux propriétés physico-chimiques différentes, ont bien souvent permis d'aboutir à une amélioration des propriétés fonctionnelles de membranes polymères. Par la suite, c'est au travers de l'analyse du critère d'alimentarité et des propriétés des différents systèmes reportés dans cet état de l'art, que nous avons pu sélectionner nos systèmes d'étude.

Les principales caractéristiques des matériaux utilisés dans le cadre de cette étude seront décrites dans le chapitre suivant. Les paramètres expérimentaux tels que la préparation des différents mélanges étudiés et leur mise en forme de sorte à obtenir des membranes autosupportées ainsi que les différentes méthodes de caractérisation seront détaillés avant de passer à la discussion des résultats expérimentaux dans les chapitres suivants.

VI. Références

- [1] T. Graham, On the law of the diffusion of gases, *Philosophical Magazine*, 32 (1866), 401-420.
- [2] A. Fick, Ueber Diffusion, *Pogg. Ann. der. Phys. Und Chem*, 170 (1855), 59-86.
- [3] M. H. Klopffer, B. Flaconnèche, Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review, *Oil and Gas Science of Technology*, 56 (2001), 223-244.
- [4] R. Charifou, Optimisation des propriétés barrière de matériaux polymères par association avec des composés inorganiques pour des applications biomédicales : influence des approches nanocomposites et dépôts de couches minces siliciées, Thèse de Doctorat de l'Université de Lyon, (2015), 218 p.
- [5] F. Gouanvé, Comportement à l'eau d'un composite à matrice polyester insaturé renforcée par des fibres de lin, Thèse de Doctorat de l'Université de Rouen, (2005), 197 p.
- [6] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, Cornell University Press, (1953).
- [7] R. J. Hernandez, R. Gavara, Sorption and Transport of Water in Nylon-6 Films, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32 (1994), 2367-2374.
- [8] L. M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *Journal of Membrane Science*, 62 (1991), 165-185.
- [9] L. M. Robeson, The upper bound revisited, *Journal of Membrane Science*, 320 (2008), 390-400.
- [10] H. Fujita, Comments on free volume theories for polymer-solvent systems, *Chemical Engineering Science*, 48 (1993), 3037-3042.
- [11] J. S. Vrentas, J. L. Duda, H. -C. Ling, Free-Volume Theories for Self-Diffusion in Polymer-Solvent Systems. I. Conceptual Differences in Theories, *Journal of Polymer Science*, 23 (1985), 275-288.
- [12] J. S. Vrentas, J. L. Duda, H. -C. Ling , A. C. Hou, Free-volume theories for self-diffusion in polymer-solvent systems. II. Predictive capabilities, *Journal of Polymer Science*, 23 (1985), 289-304.
- [13] D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymer: Their Correlation with Chemical Structure: Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier third edition, 1990.
- [14] S. C. George, S. Thomas, Transport phenomena through polymeric systems, *Progress in Polymer Science*, 26 (2001), 985-1017.
- [15] K. Ghosal, B. D. Freeman, Gas Separation Using Polymer Membranes: An Overview, *Polymers for Advanced Technologies*, 5 (1994), 673-697.
- [16] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, Third Edition, A John Wiley & Sons, Ltd., (2012), 575 p.

- [17] S. Steingiser, S. P. Nemphos, M. Salame, H. F. Mark, *Encyclopedia of chemical technology*, Third Edition, 3 (1978), 481 p.
- [18] A. S. Michaels, H. J. Bixler, Flow of gases through polyethylene, *Journal of Polymer Science*, 50 (1961), 413-439.
- [19] A. S. Michaels, H. J. Bixler, Solubility of Gas in Polyethylene, *Journal of Polymer Science*, 50 (1961), 393-412.
- [20] R. M. Barrer, In *Diffusion in Polymers*, J. Crank and G. S. Park, Eds Academic Press, (1968), 165-217.
- [21] K. Friess, J. C. Jensen, F. Bazzarelli, P. Izák, V. Jarmarová, M. Karčíková, J. Schauer, G. Clarizia, P. Bernardo, High ionic liquid content polymeric gel membranes: Correlation to membrane structure with gas and vapor transport properties, *Journal of Membrane Science*, 415-416 (2012), 801-809.
- [22] Y. Yampolskii, B. Freeman, *Membrane Gas Separation*, A John Wiley & Sons Ltd, (2010), 370 p.
- [23] P. Parvasi, F. Sabzi, *Theoretical Aspects of Gas Transport in Polymer*, Transport Properties of Polymeric Membranes, Elsevier Inc, (2018), 425-439.
- [24] M. Biron, Silicones ou siloxanes Structure et propriétés, *Techniques de l'Ingénieur*, N2 880 (2007), 15 p.
- [25] K. Kammermeyer, Silicone Rubber as a Selective Barrier, *Industrial and Engineering Chemistry*, 49 (1957), 1685-1686.
- [26] T. C. Merkel, V. I. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman, I. Pinnau, Gas Sorption, Diffusion, and Permeation in Poly(dimethylsiloxane), *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 38 (2000) 415-434.
- [27] N. Gontard, R. Thibault, B. Cuq, S. Guilbert, Influence of Relative Humidity and Film Composition on Oxygen and Carbon Dioxide Permeabilities of Edible Films, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44 (1996), 1064-1069.
- [28] S. A. Stern, V. M. Shah, B. J. Hardy, Structure-Permeability Relationships in Silicone Polymers, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 25 (1987), 1263-1298.
- [29] U. Senthilkumar, B. S. R. Reddy, Structure–gas separation property relationships of non-ionic and cationic amino-hydroxy functionalized poly (dimethylsiloxane) membranes, *Journal of Membrane Science*, 232 (2004), 73-83.
- [30] U. Senthilkumar, B. S. R. Reddy, Polysiloxanes with pendent bulky groups having amino-hydroxy functionality: Structure–permeability correlation, *Journal of Membrane Science*, 292 (2007), 72-79.
- [31] S. Thomas, I. Pinnau, N. Du, M. D. Guiver, Pure- and mixed-gas permeation properties of a microporous spirobisindane-based ladder polymer (PIM-1), *Journal of Membrane Science*, 333 (2009), 125–131.
- [32] N. B. McKeown, *Polymers of Intrinsic Microporosity: Review article*, International Scholarly Research Network ISRN Materials Science, (2012), 16 p.

- [33] T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]: A New High Polymer Synthesized with Transition-Metal Catalysts and Characterized by Extremely High Gas Permeability, *Journal of the American Chemical Society*, 105 (1983), 7473-7474.
- [34] P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials, *Chemical Communication*, (2004), 230-231.
- [35] P. M. Budd, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, B. S. Ghanem, K. J. Reynolds, N. B. McKeown, D. Fritsch, Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity, *Journal of Membrane Science*, 251 (2005), 263-269.
- [36] H. B. Park, C. H. Jung, Y. M. Lee, A. J. Hill, S. J. Pas, S. T. Mudie, E. Van Wagner, B. D. Freeman, D. J. Cookson, Polymers with Cavities Tuned for Fast Selective Transport of Small Molecules and Ions, *Science*, 318 (2007), 254-257.
- [37] H. B. Park, S. H. Han, C. H. Jung, Y. M. Lee, A. J. Hill, Thermally rearranged (TR) polymer membranes for CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 359 (2010), 11-24.
- [38] B. D. Reid, F. A. Ruiz-Trevino, I. H. Musselman, K. J. Balkus Jr, and J. P. Ferraris, Gas Permeability Properties of Polysulfone Membranes Containing the Mesoporous Molecular Sieve MCM-41, *Chemistry of Materials*, 13 (2001), 2366-2373.
- [39] K-I. Okamoto, K. Tanaka, H. Kita, M. Ishida, M. Kakimoto, Y. Imai, Gas Permeability and Permselectivity of Polyimides Prepared from 4,4'-Diaminotriphenylamine, *Polymer Journal*, 24 (1992), 451-457.
- [40] J. C. Schmidhauser, K. L. Longley, The Effect of Bisphenol Monomer Structure on the Gas Permeability of Aromatic Polycarbonates, *Journal of Applied Polymer Science*, 39 (1990), 2083-2096.
- [41] K. Nagai, S. Kanehashi, S. Tabei, T. Nakagawa, Nitrogen permeability and carbon dioxide solubility in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)-based binary substituted polyacetylene blends, *Journal of Membrane Science*, 251 (2005), 101-110.
- [42] N. B. McKeown, P. M. Budd, Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage, *Chemical Society Reviews*, 35 (2006), 675-683.
- [43] P. M. Budd, N. B. McKeown, D. Fritsch, Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs): High Free Volume Polymers for Membrane Applications, *Macromolecular Symposia*, 245-246 (2006), 403-405.
- [44] S. H. Han, J. E. Lee, K-J. Lee, H. B. Park, Y. M. Lee, Highly gas permeable and microporous polybenzimidazole membrane by thermal rearrangement, *Journal of Membrane Science*, 357 (2010), 143-151.
- [45] L. M. Robeson, W. F. Burgoyne, M. Langsam, A. C. Savoca, C. F. Tien, High performance polymers for membrane separation, *Polymer*, 35 (1994), 4970-4978.
- [46] Q Liu, D. R. Paul, B. D. Freeman, Gas permeation and mechanical properties of thermally rearranged (TR) copolyimides, *Polymer*, 82 (2016), 378-391.

- [47] M. Galizia, W. S. Chi, Z. P. Smith, T. C. Merkel, R. W. Baker, B. D. Freeman, 50th Anniversary Perspective: Polymers and Mixed Matrix Membranes for Gas and Vapor Separation: A Review and Prospective Opportunities, *Macromolecules*, 50 (2017), 7809-7843.
- [48] J. S. McHattie, W. J. Koros, D. R. Paul, Gas transport properties of polysulphones: 1. Role of symmetry of methyl group placement on bisphenol rings, *Polymer*, 32 (1991), 840-850.
- [49] I. Pinnau, C. C. Casillas, A. Morisato, B. D. Freeman, Hydrocarbon/Hydrogen Mixed Gas Permeation in Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP), Poly(1-phenyl-1-propyne) (PPP), and PTMSP/PPP Blends, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 34 (1996), 2613-2621.
- [50] Y. Ichiraku, S. A. Stern, An investigation of the high gas permeability of poly (1-trimethylsilyl-1-propyne), *Journal of Membrane Science*, 34 (1987), 5-18.
- [51] L. Shao, J. Samseth, M-B. Hägg, Crosslinking and stabilization of nanoparticle filled PMP nanocomposite membranes for gas separations, *Journal of Membrane Science*, 326 (2009), 285-292.
- [52] A. Morisato, I. Pinnau, Synthesis and gas permeation properties of poly(4-methyl-2-pentyne), *Journal of Membrane Science*, 121 (1996), 243-250.
- [53] S. Despond, E. Espuche, A. Domard, Water Sorption and Permeation in Chitosan Films: Relation between Gas Permeability and Relative Humidity, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 39 (2001), 3114-3127.
- [54] E. R. Lieberman, S. G. Gilbert, Gas permeation of collagen films as affected by cross-linkage, moisture, and plasticizer content, *Journal of Polymer Science*, 41 (1973), 33-43.
- [55] P. Dole, C. Joly, E. Espuche, I. Alric, N. Gontard, Gas transport properties of starch based films, *Carbohydrate Polymers*, 58 (2004), 335-343.
- [56] H. Lin, B. D. Freeman, Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide), *Journal of Membrane Science*, 239 (2004), 105-117.
- [57] S. L. Liu, L. Shao, M. L. Chua, C. H. Lau, H. Wang, S. Quan, Recent progress in the design of advanced PEO-containing membranes for CO₂ removal, *Progress in Polymer Science*, 38 (2013), 1089-1120.
- [58] V. V. Pethe, H. P. Wang, A. Hiltner, E. Baer, B. D. Freeman, Oxygen and Carbon Dioxide Permeability of EAA/PEO Blends and Microlayers, *Journal of Applied Polymer Science*, 110 (2008), 1411-1419.
- [59] H. Lin, B. D. Freeman, Materials selection guideline for membrane that remove CO₂ from gas mixture, *Journal of Molecular Structure*, 739 (2005), 57-74.

- [60] A. Ghadimi, M. Amirilargani, T. Mohammadi, N. Kasiri, B. Sadatnia, *Journal of Membrane Science*, 458 (2014), 14-26.
- [61] V. I. Bondar, B. D. Freeman, I. Pinnau, Gas Transport Properties of Poly(ether-*b*-amide) Segmented Block Copolymers, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 38 (2000), 2051-2062.
- [62] F. Aguilar, H. Autrup, S. Barlow, L. Castle, R. Crebelli, W. Dekant, K-HEngel, N. Gontard, D. Gott, S. Grilli, R. Gürtler, J. Chr. Larsen, C. Leclercq, J-C Leblanc, F. X. Malcata, W. Mennes, M. R. Milana, I. Pratt, I. Rietjens, P. Tobback, F. Toldrá, The use of polyethylene glycol (PEG) as a film coating agent for use in food supplement products, *The EFSA Journal*, 414 (2006), 1-22.
- [63] N. Dolmaire, F. Méchin, E. Espuche, J-P. Pascault, Modification of a Hydrophilic Linear Polyurethane by Crosslinking with a Polydimethylsiloxane. Influence of the Crosslink Density and of the Hydrophobic/Hydrophilic Balance on the Water Transport Properties, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 44 (2006), 48-61.
- [64] S. Mondal, J. L. Lu, Z. Yong, Free volume and water vapor permeability of dense segmented polyurethane membrane, *Journal of Membrane Science*, 280 (2006), 427-432.
- [65] John. S. McBride, T. A. Massaro, S. L. Cooper, Diffusion of Gases Through Polyurethane Block Polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 23 (1979), 201-214.
- [66] H. Li, B. D. Freeman, O. Max Ekiner, Gas permeation properties of poly(urethane-urea)s containing different polyethers, *Journal of Membrane Science*, 369 (2011), 49-58.
- [67] P.M. Knight, D.J. Lyman, Gas permeability of various block copolyether-urethanes, *Journal of Membrane Science*, 17 (1984), 245-254.
- [68] H. B. Park, C. K. Kim, Y.M. Lee, Gas separation properties of polysiloxane/polyether mixed soft segment urethane urea membranes, *Journal of Membrane Science*, 204 (2002), 257-269.
- [69] L-S Teo, C-Y Chen, J-F Kuo, The gas transport properties of amine-containing polyurethane and poly(urethane-urea) membranes, *Journal of Membrane Science*, 141 (1998), 91-99.
- [70] M. A. Semsarzadeh, B. Ghalei, Characterization and gas permeability of polyurethane and polyvinyl acetate blend membranes with polyethylene oxide-polypropylene oxide block copolymer, *Journal of Membrane Science*, 401-402 (2012), 97-108.
- [71] V. I. Bondar, B. D. Freeman, I. Pinnau, Gas Sorption and Characterization of Poly(ether-*b*-amide) Segmented Block Copolymers, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37 (1999), 2463-2475.

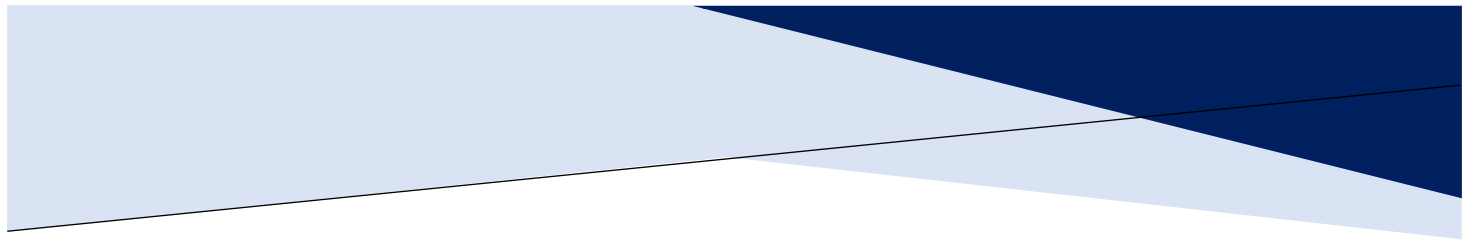
- [72] S. Armstrong, B. Freeman, A. Hiltner, E. Baer, Gas permeability of melt-processed poly(ether block amide) copolymers and the effect of orientation, *Polymer*, 53 (2012), 1383-1392.
- [73] D. Husken, T. Visser, M. Wessling, R. J. Gaymans, CO₂ permeation properties of poly(ethylene oxide)-based segmented block copolymers, *Journal of Membrane Science*, 346 (2010), 194-201.
- [74] P. Bernardo, J. C. Jansen, Fabio Bazzarelli, F. Tasselli, A. Fuoco, K. Friess, P. Izák, V. Jarmarová, M. Kačírková, G. Clarizia, Gas transport properties of Pebax/room temperature ionic liquid gel membranes, *Separation and Purification Technology*, 97 (2012), 73-82.
- [75] J. H. Kim, Y. M. Lee, Gas permeation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)-silica hybrid membrane, *Journal of Membrane Science*, 193 (2001), 209-225.
- [76] J. Liljepärg, P. Georgopoulos, S. Shishatskiy, Stability of blended polymeric materials for CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 467 (2014), 269-278.
- [77] N. Azizi, H. R. Mahdavi, M. Isanejad, T. Mohammadi, Effects of low and high molecular mass PEG incorporation into different types of poly(ether-b-amide) copolymers on the permeation properties of CO₂ and CH₄, *Journal of Polymer Research*, 24 (2017), 1-14.
- [78] S. Magana, G. Sudre, F. Gouanvé, F. Cousin, E. Espuche, Influence of the Film-Forming Process on the Nanostructuring of Pebax®/1-Ethyl-3-Methylimidazolium Triflate Ionic Liquid: Consequences on the Thermal, Mechanical, Gas, and Water Transport Properties, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 55 (2017), 778-788.
- [79] K. Okamoto, M. Fujii, S. Okamoto, H. Suzuki, K. Tanaka, H. Kita, Gas Permeation Properties of Poly(ether imide) Segmented Copolymers, *Macromolecules*, 28 (1995), 6950-6956.
- [80] T. Brinkmann, J. Liljepärg, H. Notzke, J. Pohlmann, S. Shishatskiy, J. Wind, T. Wolff, Development of CO₂ Selective Poly(Ethylene Oxide)-Based Membranes: From Laboratory to Pilot Plant Scale, *Engineering*, 3 (2017), 485-493.
- [81] M. M. Rahman, V. Filiz, S. Shishatskiy, C. Abetz, P. Georgopoulos, M. Munir Khan, S. Neumann, V. Abetz, Influence of Poly(ethylene glycol) Segment Length on CO₂ Permeation and Stability of PolyActive Membranes and Their Nanocomposites with PEG POSS, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7 (2015), 12289-12298.
- [82] H. A. Mannan, H. Mukhtar, T. Murugesan, R. Nasir, D. F. Mohshim, A. Mushtaq, Recent Applications of Polymer Blends in Gas Separation Membranes, *Chemical Engineering and Technology*, 36 (2013), 1838-1846.

- [83] M. Kawakami, H. Iwanaga, Y. Hara, M. Iwamoto, S. Kagawa, Gas Permeabilities of Cellulose Nitrate/Poly(ethylene Glycol) Blend Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 27 (1982), 2387-2393.
- [84] W. Yave, A. Car, S. S. Funari, S. P. Nunes, K-V. Peinemann, CO₂-Philic Polymer Membrane with Extremely High Separation Performance, *Macromolecules*, 43 (2010), 326-333.
- [85] T. Nakagawa, T. Saito, S. Asakawa, Y. Saito, Polyacetylene derivatives as membranes for gas separation, *Gas Separation and Purification*, 2 (1988), 1-8.
- [86] T-S. Chung, L. Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja, Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, *Progress in Polymer Science*, 32 (2007), 483-507.
- [87] T. T. Moore, R. Mahajan, D. Q. Vu, W. J. Koros, Hybrid Membrane Materials Comprising Organic Polymers with Rigid Dispersed Phases, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 50 (2004), 311-321.
- [88] J. Ahn, W-J. Chung, I. Pinnau, M. D. Guiver, Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation, *Journal of Membrane Science*, 314 (2008), 123-133.
- [89] M. Anson, J. Marchese, E. Garis, N. Ochoa, C. Pagliero, ABS copolymer-activated carbon mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation, *Journal of Membrane Science*, 243 (2004), 19-28.
- [90] R. Mahajan, R. Burns, M. Schaeffer, W. J. Koros, Challenges in Forming Successful Mixed Matrix Membranes with Rigid Polymeric Materials, *Journal of Applied Polymer Science*, 86 (2002), 881-890.
- [91] T. T. Moore, W. J. Koros, Non-ideal effects in organic-inorganic materials for gas separation membranes, *Journal of Molecular Structure*, 739 (2005), 87-98.
- [92] G. Clarizia, C. Algieri, E. Drioli, Filler-polymer combination: a route to modify gas transport properties of a polymeric membrane, *Polymer*, 45 (2004), 5671-5681.
- [93] M. G. Buonomenna, W. Yave and G. Golemme, Some approaches for high performance polymer based membranes for gas separation: block copolymers, carbon molecular sieves and mixed matrix membranes, *RSC Advances*, 2 (2012), 10745-10773.
- [94] P. Kowalczyk, P. A. Gauden, A. P. Terzyk, S. Furmaniak, Microscopic model of carbonaceous nanoporous molecular sieves—anomalous transport in molecularly confined spaces, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010), 11351-11361.

- [95] D. Q. Vu, W. J. Koros, S. J. Miller, Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves I. Preparation and experimental results, *Journal of Membrane Science*, 211 (2003), 311-334.
- [96] D. R. Paul, D. R. Kemp, The diffusion time lag in polymer membranes containing adsorptive fillers, *Journal of Polymer Science*, 41 (1973), 79-93.
- [97] M. Hussein, A. König, Mixed-Matrix Membrane for Gas Separation: Polydimethylsiloxane Filled with Zeolite, *Chemical Engineering & Technology*, 35 (2012), 561-569.
- [98] M. Jia, K-V. Peinemann, R-D Behling, Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membranes in gas permeation, *Journal of Membrane Science*, 57 (1991), 289-296.
- [99] R. S. Murali, A. F. Ismail, M. A. Rahman, S. Sridhar, Mixed matrix membranes of Pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations, *Separation and Purification Technology*, 129 (2014), 1-8.
- [100] G. Yilmaz, S. Keskin, Molecular modeling of MOF and ZIF-filled MMMs for CO₂/N₂ separations, *Journal of Membrane Science*, 454 (2014), 407-417.
- [101] A. Y. Alentiev, G. N. Bondarenko, Y. V. Kostina, V. P. Shantarovich, S. N. Klyamkin, V. P. Fedin, K. A. Kovalenko, and Y. P. Yampolskii, PIM-1/MIL-101 Hybrid Composite Membrane Material: Transport Properties and Free Volume, *Petroleum Chemistry*, 54 (2014), 477-481.
- [102] A. F. Bushell, M. P. Atfield, C. R. Mason, P. M. Budd, Y. Yampolskii, L. Starannikova, A. Rebrov, F. Bazzarelli, P. Bernardo, J. C. Jansen, M. Lanç, K. Friess, Victor Shantarovich, V. Gustov, V. Isaeva, Gas permeation parameters of mixed matrix membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 and the zeolitic imidazolate framework ZIF-8, *Journal of Membrane Science*, 427 (2013), 48-62.
- [103] Ma. J. C. Ordonez, K. J. Balkus Jr., J. P. Ferraris, I. H. Musselman, Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid[®] mixed-matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 361 (2010), 28-37.
- [104] V. Nafisi, M-B. Häg, Development of dual layer of ZIF-8/PEBAX-2533 mixed matrix membrane for CO₂ capture, *Journal of Membrane Science*, 459 (2014), 244-255.
- [105] J. Ahn, W-J. Chung, I. Pinnau, J. Song, N. Du, G. P. Robertson, M. D. Guiver, Gas transport behavior of mixed-matrix membranes composed of silica nanoparticles in a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1), *Journal of Membrane Science*, 346 (2010), 280-287.
- [106] B. D. Reid, F. A. Ruiz-Trevino, I. H. Musselman, K. J. Balkus Jr., J. P. Ferraris, Gas Permeability Properties of Polysulfone Membranes Containing the Mesoporous Molecular Sieve MCM-41, *Chemistry of Materials*, 13 (2001), 2366-2373.

- [107] D. Mecerreyes, Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes, *Progress in Polymer Science*, 36 (2011), 1629-1648.
- [108] Z. Dai, R. D. Noble, D. L. Gin, X. Zhang, L. Deng, Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 497 (2016), 1-20.
- [109] P. Scovazzo, Determination of the upper limits, benchmarks, and critical properties for gas separations using stabilized room temperature ionic liquid membranes (SILMs) for the purpose of guiding future research, *Journal of Membrane Science*, 343 (2009), 199-211.
- [110] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, J. H. Davis, CO₂ Capture by a Task-Specific Ionic Liquid, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002), 926-927.
- [111] L. A. Neves, J. G. Crespo, I. M. Coheloso, Gas permeation studies in supported ionic liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 357 (2010), 160-170.
- [112] W. Zhao, G. He, F. Nie, L. Zhang, H. Feng, H. Liu, Membrane liquid loss mechanism of supported ionic liquid membrane for gas separation, *Journal of Membrane Science*, 411-412 (2012), 73-80.
- [113] J. Tang, W. Sun, H. Tang, M. Radosz, Y. Shen, Enhanced CO₂ Absorption of Poly(ionic liquid)s, *Macromolecules*, 38 (2005), 2037-2039.
- [114] J. E. Bara, S. Lessmann, C. J. Gabriel, E. S. Hatakeyama, R. D. Noble, D. L. Gin, Synthesis and Performance of Polymerizable Room-Temperature Ionic Liquids as Gas Separation Membranes, *Industrial & Engineering Chemical Research*, 46 (2007), 5397-5404.
- [115] T. Sakaguchi, H. Ito, T. Masuda, T. Hashimoto, Highly CO₂-permeable and -permselective poly(diphenylacetylene)s having imidazolium salts: Synthesis, characterization, gas permeation properties, and effects of counter anion, *Polymer*, 54 (2013), 6709-6715.
- [116] J. E. Bara, E. S. Hatakeyama, D. L. Gin, R. D. Noble, Improving CO₂ permeability in polymerized room-temperature ionic liquid gas separation membranes through the formation of a solid composite with a room-temperature ionic liquid, *Polymer Advanced Technologies*, 19 (2008), 1415-1420.
- [117] T. K. Carlisle, E. F. Wiesenauer, G. D. Nicodemus, D. L. Gin, R. D. Noble, Ideal CO₂/Light Gas Separation Performance of Poly(vinylimidazolium) Membranes and Poly(vinylimidazolium)-Ionic Liquid Composite Films, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52 (2013), 1023-1032.

- [118] B. A. Voss, J. E. Bara, D. L. Gin, R. D. Noble, Physically Gelled Ionic Liquids: Solid Membrane Materials with Liquidlike CO₂ Gas Transport, *Chemistry of Materials*, 21 (2009), 3027-3029.
- [119] P. T. Nguyen, B. A. Voss, E. F. Wiesenauer, D. L. Gin, R. D. Noble, Physically Gelled Room-Temperature Ionic Liquid-Based Composite Membranes for CO₂/N₂ Separation: Effect of Composition and Thickness on Membrane Properties and Performance, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52 (2013), 8812-8825.
- [120] R. M. Couto, T. Carvalho, L. A. Neves, R. M. Ruivo, P. Vidinha, A. Paiva, I. M. Coelho, S. Barreiros, P. C. Simões, Development of Ion-Jelly[®] membranes, *Separation and Purification Technology*, 106 (2013), 22-31.
- [121] R. Mahajan, R. Burns, M. Schaeffer, W. J. Koros, Challenges in Forming Successful Mixed Matrix Membranes with Rigid Polymeric Materials, *Journal of Applied Polymer Science*, 86 (2002), 881-890.
- [122] A. Mortensen, F. Aguilar, R. Crebelli, A. Di Domenico, B. Dusemund, M. J. Frutos, P. Galtier, D. Gott, U. Gundert-Remy, J-C. Leblanc, O. Lindtner, P. Moldeus, P. Mosesso, D. Parent-Massin, A. Oskarsson, I. Stankovic, I. Waalkens-Berendsen, R. A. Woutersen, M. Wright, M. Younes, P. Boon, D. Chrysafidis, R. Gurtler, P. Tobback, D. Arcella, A. M. Rincon, C. Lambre, Re-evaluation of b-cyclodextrin (E 459) as a food additive, *European Food Safety Authority Journal*, John Wiley and Sons Ltd, (2016), 44 p.
- [123] E. M. M. Del Valle, Cyclodextrins and their uses: a review, *Process Biochemistry*, 39 (2004), 1033-1046.



Chapitre II :

Matériaux et méthodes

Chapitre II : Matériaux et méthodes	109
I. Introduction	111
II. Présentation des matériaux	111
II.1 La matrice : poly(éther-bloc-amide) (Pebax®)	111
II.2 Les agents modifiants polyéthylène glycol et cyclodextrine	112
II.2.1 Le polyéthylène glycol	112
II.2.2 La cyclodextrine	113
III. Protocole de préparation des films	114
IV. Méthodes de caractérisation	116
IV.1 Analyse de la microstructure et de la morphologie	117
IV.1.1 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	117
IV.1.2 La diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)	117
IV.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)	118
IV.1.4 Microscopie électronique en transmission (TEM)	118
IV.1.5 Microscopie optique à lumière polarisée (MO-LP)	119
IV.2 Mesure de densité par pycnométrie à hélium	119
IV.3 Propriétés fonctionnelles	120
IV.3.1 Analyse mécanique dynamique (DMA)	120
IV.3.2 Sorption de vapeur d'eau	121
IV.3.3 Perméation aux gaz CO₂ et O₂	124
IV.4 Analyse de la stabilité temporelle de la composition des films	128
V. Conclusion	129
VI. Références	129

I. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux et méthodes utilisés au cours de ce travail de thèse. Une première partie sera consacrée à la description des matériaux sélectionnés. Les principales caractéristiques de la matrice poly(éther-bloc-amide) et des agents modifiants poly(éthylène glycol) et cyclodextrine seront ainsi détaillées. Une seconde partie décrira le protocole de préparation des films autosupportés. Enfin, les différentes techniques de caractérisation ainsi que les méthodes et lois utilisées pour l'exploitation des résultats concernant l'étude des paramètres structuraux et des propriétés fonctionnelles des différents systèmes développés, seront présentées dans une dernière partie.

II. Présentation des matériaux

II.1 La matrice : poly(éther-bloc-amide) (Pebax®)

Les poly(éther-bloc-amide)s sont des thermoplastiques élastomères « TPEs ». Différents grades de poly(éther-bloc-amide)s existent et sont commercialisés par Arkema sous l'appellation commerciale « Pebax® ». De par leur disponibilité, nous nous sommes orientés vers ces produits commercialisés et accessibles en grande quantité. Pour rappel, ces copolymères à blocs sont composés de segments rigides de type polyamide et de segments flexibles de type polyéther (cf. Figure II.1). Il existe une multitude de grades de Pebax® avec des propriétés qui peuvent grandement différer selon la nature, la masse molaire et la proportion des blocs qui les constituent. Dans le cadre de cette étude, suite à une analyse de la littérature, le grade Pebax® MH1657 a été sélectionné comme matrice des formulations développées pour son caractère à la fois respirant et sélectif vis-à-vis des deux gaz d'intérêt de ce projet (CO₂ et O₂) [1,2,3]. Ce Pebax® est plus particulièrement composé de blocs polyéther de type polyoxyéthylène « PEO » (60 %_m) et de blocs polyamide 6 « PA6 » (40 %_m) [1]. Ce matériau se présente sous forme de granulés translucides et présente une densité de 1,14 selon son fabricant (Arkema). Il est par ailleurs soluble dans l'acide formique, le n-butanol et un mélange éthanol/eau (70/30 %_m) à 80 °C [4].

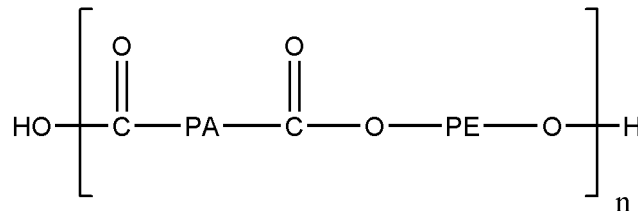


Figure II.1 : Structure chimique d'un poly(éther-bloc-amide) ou Pebax®.

II.2 Les agents modifiants polyéthylène glycol et cyclodextrine

II.2.1 Le polyéthylène glycol

Le polyéthylène glycol « PEG » est un polyéther dont le motif répétitif est constitué d'un enchaînement de deux CH₂ et d'un atome d'oxygène. Au total, quatre PEGs avec différents bouts de chaînes et/ou différentes masses molaires, ont été utilisés comme agents modifiants des formulations de cette étude. On retrouve plus précisément des PEGs avec une masse molaire autour de 250 et 1000 g/mol, variant respectivement pour chacune des masses visées par leurs bouts de chaînes –OH ou –OCH₃. Nous nous sommes orientés vers des PEGs de faible masse molaire afin qu'ils puissent jouer le rôle d'agent plastifiant de la matrice Pebax®. D'ordinaire, les PEGs présentent des fonctions –OH en bout de chaînes. Nous nous sommes toutefois aussi intéressés aux PEGs avec des bouts de chaînes plus volumineux –OCH₃ afin de voir si ces derniers pouvaient créer plus de volume libre dans le matériau, ce qui serait favorable à la diffusion de petites molécules gazeuses.

Selon leur masse molaire, les PEGs présentent l'aspect d'un liquide incolore ou d'une cire blanchâtre. Le Tableau II.1 répertorie et détaille pour chacun des agents modifiants PEGs, l'acronyme utilisé, la structure chimique, la densité et l'aspect du matériau à température ambiante. L'ensemble de ces agents modifiants a été fourni par Sigma Aldrich.

Tableau II.1 : Caractéristiques des agents modifiants PEGs utilisés dans cette étude.

Acronyme	Structure chimique	Masse molaire (g/mol)	Densité	Aspect
PEG _{OH}	$\text{HO} \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n \text{H}$	300	1,13	liquide
PEG _{DME}	$\text{H}_3\text{CO} \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n \text{CH}_3$	250	1,01	liquide
PEG _{OH} 1000	$\text{HO} \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n \text{H}$	1000	1,20	cire
PEG _{DME} 1000	$\text{H}_3\text{CO} \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n \text{CH}_3$	1000	1,08	cire

À noter également qu'un poly(oxyéthylène) « PEO » semi-cristallin de haute masse molaire (300 000 g/mol) avec des groupements terminaux –OH, a été utilisé comme polymère référence pour les

expérimentations de diffraction des rayons X aux grands angles. Ce polymère a été fourni par Sumitomo Seika Chemicals et présente l'aspect d'une poudre à température ambiante.

II.2.2 La cyclodextrine

Les cyclodextrines « CD » sont des oligosaccharides cycliques issus de la dégradation enzymatique de l'amidon. Les CD comprennent plusieurs unités glucopyranose (entre 6 et 13) reliées entre elles par une liaison α -1,4 [5]. Ces molécules organiques se présentent sous une forme conique assimilable à celle d'un abat-jour de par la conformation chaise des motifs glucopyranose et leurs liaisons glycosidiques α -1,4 (cf. Figure II.2) [6,7]. Les CD sont caractérisées par une organisation de groupements fonctionnels plus polaires à l'extérieur de leur structure (e. g. fonctions hydroxyles primaires et secondaires) et de groupements chimiques moins polaires à l'intérieur de leur structure (e. g. atomes d'hydrogène, liaisons étheroxydes) [8]. Les CD possèdent donc une structure supramoléculaire de type « cage » avec une surface externe hydrophile rendant la molécule soluble dans l'eau, et une cavité interne plus hydrophobe [9,10]. Les CD sont souvent utilisées pour cette cavité « hôte » qui autorise l'accueil de certaines molécules « invitées » au caractère hydrophobe, pouvant ainsi former des complexes d'inclusion de type « hôte-invité » [5,6,9,10]. Dans cette configuration, il n'existe pas de liaison covalente entre la CD et l'espèce pénétrante ; il s'agit d'un équilibre dissociation-association [5]. C'est également pour leur non-toxicité et leur pouvoir d'encapsulation que les CD sont retrouvées dans de nombreuses applications de secteurs divers et variés (e. g. pharmaceutique, agro-alimentaire...). Dans le secteur pharmaceutique, les CD sont utilisées pour encapsuler, solubiliser et protéger le principe actif d'un médicament. Les CD permettent également d'encapsuler des arômes ; elles entrent ainsi dans la composition de certains chewing-gums pour prolonger leur durée gustative [5].

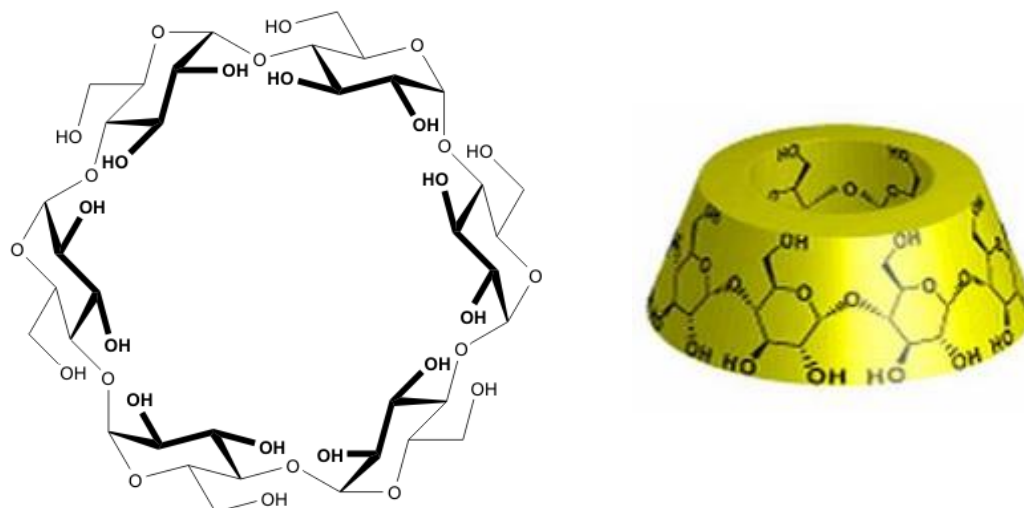


Figure II.2 : Structure chimique d'une CD constituée de 6 unités glucoses (à gauche) et représentation schématique de la structure moléculaire de type abat-jour d'une CD (à droite).

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés aux cyclodextrines, d'une part pour leur propriété de non-toxicité et d'autre part pour leur structure moléculaire de type cage. En effet, une fois incorporées au sein d'une matrice polymère, ces charges organiques pourraient apporter leur structure poreuse et hypothétiquement engendrer des chemins préférentiels offrant moins de résistance pour la diffusion de petites molécules gazeuses, à l'image des résultats obtenus sur certains systèmes polymère/molécule cage [11]. Il conviendra donc ici d'éviter la formation de complexes d'inclusion et toute entrave à l'accessibilité de la cage pour tirer profit du volume libre apporté par les cages.

Les cyclodextrines les plus étudiées sont celles qui comportent 6 « α -CD », 7 « β -CD » et 8 « γ -CD » unités glucopyranose dans leur structure. Les principales caractéristiques de ces CDs sont rapportées dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 : Caractéristiques des CDs : α -CD, β -CD et γ -CD.

Propriétés	α -CD	β -CD	γ -CD
Unités glucopyranose	6	7	8
Masse molaire (g/mol)	972,8	1135,0	1297,0
Diamètre cavité (Å)	4,7 - 5,3	6,0 - 6,5	7,5 - 8,3
Volume cavité (Å ³)	174	262	427
Solubilité dans l'eau à 25 °C (g/L)	145	18,5	232

Dans le cadre de cette étude, notre choix s'est porté vers la β -CD. Selon un rapport de 2016 des Autorités Européennes de la Sécurité des Aliments, la β -CD est autorisée en tant qu'additif alimentaire (E459) pour une dose journalière maximale de 5 mg/kg masse corporelle [12]. Comparativement aux deux autres cyclodextrines, la β -CD possède par ailleurs des dimensions de cavité intermédiaires. La β -CD utilisée dans le cadre de cette étude a été fournie par Sigma Aldrich et se présente sous l'aspect d'une poudre blanche.

III. Protocole de préparation des films

Les films élaborés dans ce travail de thèse qui consistent en des films référence de Pebax[®], des films issus de mélanges binaires (Pebax[®]/PEG_{OH}, Pebax[®]/PEG_{DME} et Pebax[®]/ β -CD) et de mélanges ternaires (Pebax[®]/PEG_{OH}/PEG_{DME} et Pebax[®]/ β -CD/PEG_{DME}) ont été préparés par voie solvant. Cette méthode regroupe quatre étapes (ou trois dans le cas de la préparation d'un film Pebax[®] seul). Ces différentes étapes sont schématiquement représentées sur la Figure II.3 et plus amplement détaillées dans les paragraphes ci-dessous.

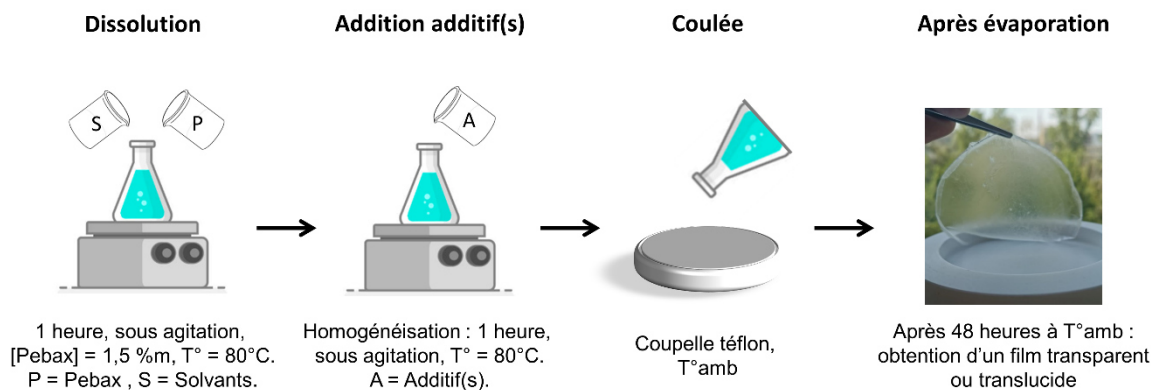


Figure II.3 : Schéma représentant les différentes étapes de la préparation des films de cette étude.

La première étape, commune à l'ensemble des films préparés, consiste à dissoudre les granulés de Pebax® dans un mélange éthanol/eau (75/25 %_{vol}) sous agitation magnétique durant 1 h à 80 °C. La masse de granulés et les volumes de solvants ont été prédéterminés afin d'obtenir une solution concentrée en polymère à 1,5 %_m.

Pour les films contenant des agents modifiants, une deuxième étape concerne l'incorporation de ces derniers. Suite à la dissolution complète des granulés de Pebax®, différents taux d'agent(s) modifiant(s) variant entre 5 et 50 %_m – relatifs au mélange total – sont ajoutés à chaud à la solution. L'homogénéisation de la solution est poursuivie 1 h supplémentaire sous agitation magnétique à 80 °C. Les PEGs de plus faible masse molaire (250 et 300 g/mol), liquide à température ambiante, ont été ajoutés soigneusement à la solution Pebax® à l'aide d'un peu d'éthanol. Les agents modifiants solides à température ambiante – tels que les PEGs de plus haute masse molaire (1000 g/mol) et le β-CD – ont été préalablement solubilisés dans un mélange eau/éthanol (50/50 %_{vol}) sous agitation magnétique durant 30 min à température ambiante, puis incorporés à la solution Pebax®. Pour les mélanges ternaires Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} et Pebax®/β-CD/PEG_{DME}, les deux agents modifiants composant le mélange final ont été ajoutés séparément à la solution Pebax®. Les solutions obtenues à la fin de cette étape sont totalement limpides, et ce quelle que soit la composition du mélange.

La troisième étape consiste à couler la solution au sein d'une coupelle circulaire en téflon.

Enfin, après évaporation du solvant à température ambiante durant 48h, des films transparents ou translucides d'une épaisseur moyenne de 50 μm sont obtenus.

Un tableau récapitulatif des différents films élaborés et caractérisés dans cette étude est présenté ci-dessous. Il présente également pour chaque film/mélange, la nomenclature affiliée et utilisée tout au long de ce manuscrit pour les décrire.

Tableau II.3 : Tableau récapitulatif présentant la composition et la nomenclature des familles de films élaborés dans cette étude.

	Famille de films		Nomenclature
	Matrice	Agents modifiants	
Chapitre III	Pebax [®] MH1657	-	Pebax [®]
Chapitre IV	Pebax [®] MH1657 (P)	PEG _{OH}	P/PEG _{OH} X
	Pebax [®] MH1657 (P)	PEG _{DME}	P/PEG _{DME} X
	Pebax [®] MH1657 (P)	PEG _{OH} + PEG _{DME}	P/PEG _{OH} X/PEG _{DME} Y
	Pebax [®] MH1657 (P)	PEG _{OH} 1000	P/PEG _{OH} 1000_X
	Pebax [®] MH1657 (P)	PEG _{DME} 1000	P/PEG _{DME} 1000_X
Chapitre V	Pebax [®] MH1657 (P)	β-CD	P/β-CDX
	Pebax [®] MH1657 (P)	β-CD + PEG _{DME}	P/β-CDX/PEG _{DME} Y

X et Y sont les proportions massiques (%) des agents modifiants introduits, auxquels ils sont affiliés, dans le mélange total.

Pour les mélanges binaires nous avons fait varier les valeurs de X de 5 à 50 %_m et ce que ce soit pour les systèmes incluant les PEG ou la β-CD afin de couvrir une gamme large de composition. Les mélanges ternaires Pebax[®]/PEG_{OH}/PEG_{DME} ont été réalisés dans le but de voir si un effet synergique pouvait se produire entre les deux agents modifiants PEG_{OH} et PEG_{DME} contribuant ainsi à une amélioration des performances du film. Deux rapports massiques PEG_{OH}/PEG_{DME} différents ont été fixés : 50/50 et 37,5/62,5 – correspondant respectivement aux rapports molaires 1/1,2 et 1/2. Nous avons cherché à voir si en incorporant une plus grande proportion de PEG_{DME} dans le mélange, nous pouvions améliorer plus favorablement ou non les performances du film.

Les raisons qui nous ont poussés à réaliser des mélanges ternaires Pebax[®]/β-CD/PEG_{DME} seront explicitées plus en détails dans le Chapitre V. Globalement elles répondent à une recherche de compromis entre haute perméabilité et sélectivité et conservation de propriétés mécaniques et de stabilité satisfaisantes des membranes.

IV. Méthodes de caractérisation

Différentes méthodes ont été utilisées pour caractériser les matériaux de cette étude en termes de microstructure, de morphologie et de propriétés fonctionnelles (thermo-mécaniques, sorption à la vapeur

d'eau, transport de gaz, stabilité thermique et migration). Un descriptif de ces méthodes est détaillé dans les paragraphes suivants.

IV.1 Analyse de la microstructure et de la morphologie

IV.1.1 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage, couramment désignée sous l'acronyme DSC (de l'anglais : Differential Scanning Calorimetry), est une technique d'analyse thermique qui permet d'identifier et quantifier les différents phénomènes thermiques accompagnant un changement d'état physique d'un matériau ou une modification chimique. Le principe de cette technique repose sur la mesure du flux de chaleur différentiel entre un échantillon et une référence maintenus à même température. L'équipement est ainsi en mesure d'identifier pour les polymères semi-cristallins : la température de transition vitreuse « T_g » visible par une variation de capacité calorifique, les phénomènes de fusion (pic endothermique) et les phénomènes de cristallisation (pic exothermique).

Les analyses DSC ont été effectuées sur un appareil Q200 de TA Instruments équipé d'un système de refroidissement à azote liquide (LNCS). Pour chaque analyse, une masse d'échantillon comprise entre 5 et 10 mg a été introduite au sein d'une coupelle en aluminium. Les matériaux de cette étude ont été caractérisés sur une plage de température allant de -130 °C à 250 °C lors d'un cycle de chauffage/refroidissement/chauffage à une vitesse de 10 °C/min, sous une atmosphère inerte d'hélium.

Il est à noter que les propriétés thermiques des matériaux de cette étude (température de transition vitreuse « T_g », température de fusion « T_m ») ont pour leur ensemble été évaluées sur la première montée en température afin de pouvoir corréliser ces dernières aux propriétés fonctionnelles de nos différents systèmes d'étude. Les incertitudes de mesure sur les valeurs de T_g et de températures de fusion ont été estimées à ± 1 °C. Les incertitudes sur les valeurs des taux de cristallinité dont nous détaillerons le mode de calcul dans les chapitres expérimentaux ont été estimées à ± 5 %.

IV.1.2 La diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)

La diffusion des rayons X aux grands angles couramment désigné sous l'acronyme WAXS (de l'anglais : Wide Angle X-ray Scattering) est une technique expérimentale qui permet de caractériser la(es) phase(s) cristalline(s) présente(s) au sein d'un matériau. Le principe de cette technique repose sur la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Équation II.1

avec « n » l'ordre de diffraction (sans unité), « λ » la longueur d'onde du rayon incident (Å), « d » la distance entre deux plans cristallographiques (Å) et « θ » l'angle de diffraction (°).

Les expériences WAXS rapportées dans cette étude ont été effectuées à température ambiante (23 °C) sur un diffractomètre Xeuss 2.0 lors d'une campagne réalisée au CEA Paris-Saclay. Les échantillons caractérisés ont été bombardés par un faisceau de rayons X monochromatiques incidents provenant d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). L'intensité des rayons X diffractés collectés par le détecteur a pu être tracée en fonction du vecteur d'onde q (balayage entre 0,1 et 3 \AA^{-1}). Cette intensité peut également être tracée en fonction de $\sin \theta$. Ces deux paramètres sont reliés par la formule suivante :

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

Équation II.2

L'analyse des diffractogrammes X nous a permis d'identifier la signature cristalline de certains composants de nos mélanges (pour une température identique à celle à laquelle nous avons réalisé nos essais de perméation, à savoir 23 °C) et d'en calculer le taux de cristallinité. Le taux de cristallinité a été déterminé comme suit :

$$X_c (\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a}$$

Équation II.3

où « A_c » (aire sous les pics de Bragg après soustraction du halo amorphe) représente la contribution des phases cristallines d'un même composé chimique du matériau et « A_a » (halo amorphe) représente la contribution des phases amorphes du matériau.

Les incertitudes sur les valeurs des taux de cristallinité ont été estimées à $\pm 5 \%$.

IV.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet de caractériser la morphologie d'un matériau et de visualiser plus particulièrement des objets de l'ordre du micron. Des analyses MEB ont été réalisées au centre technologique des microstructures (Université Lyon 1, France) sur une coupe transversale d'échantillons de film de Pebax[®] MH1657 d'une épaisseur de 50 μm – obtenue par fracture à froid dans de l'azote liquide – par l'intermédiaire d'un microscope Quanta 250 (tension = 10 kV). Les échantillons observés ont été préalablement recouverts d'un dépôt homogène de cuivre ($\approx 10 \text{ nm}$).

IV.1.4 Microscopie électronique en transmission (TEM)

La microscopie électronique en transmission permet de visualiser de manière générale des objets ou des domaines d'une dimension allant du nanomètre à la centaine de nanomètres au sein d'un matériau. Des analyses TEM ont été réalisées sur un film référence de Pebax[®] MH1657 au centre technologique des microstructures (Université Lyon 1, France) dans le but d'obtenir de plus amples informations sur la

morphologie et la microstructure du copolymère Pebax® MH1657 utilisé comme matrice dans cette étude. Pour l'expérimentation, des coupes à froid (-90 °C) d'une épaisseur de l'ordre de 80 nm, ont été réalisées sur un échantillon de film à l'aide d'un ultramicrotome Leica UC 7 équipé d'un couteau diamant. Les coupes réalisées ont par la suite été observées en utilisant un microscope Philips CM120 (tension = 120 kV).

IV.1.5 Microscopie optique à lumière polarisée (MO-LP)

La microscopie à lumière polarisée permet de détecter la présence de structures cristallines au sein d'un matériau. L'appareillage est équipé d'une source de lumière qui traverse successivement un polariseur, un condenseur qui concentre la lumière sur l'échantillon à observer, un objectif, un analyseur et une caméra. Le polariseur est positionné de telle sorte qu'il soit croisé avec l'analyseur afin de polariser la lumière dans le plan vertical de l'œil de l'observateur et le plan horizontal. Ainsi, en présence d'un matériau isotrope (polymère amorphe), la lumière ne traverse pas l'analyseur. En revanche, si le matériau caractérisé présente une structure cristalline, une partie de la polarisation de la lumière sera déviée d'un angle spécifique (angle de biréfringence) et sera donc détectable après l'analyseur. Dans cette étude, des analyses de microscopie à lumière polarisée ont été réalisées à 23 °C sur film de Pebax® MH1657 d'une épaisseur de 50 µm à l'aide d'un microscope Leica DM2700 M.

IV.2 Mesure de densité par pycnométrie à hélium

Les mesures de densité des films ont été effectuées à 23 °C par l'intermédiaire d'un pycnomètre à hélium AccuPyc II 1340 (Micromeritics) au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon. Le principe de cet appareillage consiste à envoyer un volume de gaz inerte (hélium) dans une enceinte fermée de référence, puis de détendre le gaz dans une chambre dite d'expansion contenant l'échantillon. La quantité de gaz déplacé entre les deux compartiments (selon le principe d'Archimède) est suivie par une mesure de la pression. L'application de la loi de Mariotte permet alors de remonter au volume réel du matériau (cf. Équation II.4 et 5). La masse de l'échantillon introduit étant connue, la masse volumique du matériau peut alors être calculée par un simple rapport masse/volume. Une étape de désorption a été effectuée avant chaque mesure.

$$p_1 V_1 = p_2 (V_2 + V_1 - V_e)$$

Équation II.4

Avec « p_1 » la pression du gaz dans l'enceinte de référence, « p_2 » la pression du gaz après détente dans la chambre d'expansion, « V_1 » le volume de l'enceinte référence, « V_2 » le volume de la chambre d'expansion et « V_e » le volume de l'échantillon.

Après réarrangement de l'Équation II.4, on obtient :

$$V_{\acute{e}} = V_2 - V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right)$$

Équation II.5

L'incertitude sur les valeurs de densité mesurées est de $\pm 0,01$.

IV.3 Propriétés fonctionnelles

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés aux propriétés fonctionnelles des matériaux développés qui peuvent avoir un impact significatif sur l'application finale (emballage alimentaire) ; i. e. les propriétés thermo-mécaniques, les mécanismes d'hydratation et les propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂. Par ailleurs, une attention particulière a été portée sur la stabilité des films élaborés dans le temps.

IV.3.1 Analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique souvent retrouvée sous l'acronyme DMA (de l'anglais : Dynamic Mechanical Analysis) est une technique expérimentale qui permet d'étudier les propriétés thermomécaniques et viscoélastiques des matériaux polymères. Le principe consiste à solliciter de façon contrôlée un échantillon au sein d'une enceinte thermostatée. La sollicitation peut s'effectuer en cisaillement ou en élévation. La configuration de l'appareillage permet l'application sinusoïdale d'une force ou d'un déplacement sur l'échantillon. Lorsqu'une force est appliquée, les capteurs de l'instrument mesurent le déplacement (déformation) occasionné sur l'échantillon. Dans le cas contraire où un déplacement est appliqué, la force résultante (contrainte) est déterminée.

En présence d'un matériau purement élastique, la contrainte et la déformation sont parfaitement en phase. Dans le cas d'un matériau purement visqueux, les deux grandeurs physiques sont déphasées d'un angle « δ » de 90°. D'une manière générale, les matériaux polymères possèdent un comportement intermédiaire, ils sont dits viscoélastiques. Dans ce cas-là, un déphasage « δ » compris entre 0 et 90° est observé.

Plusieurs paramètres peuvent être déterminés via les mesures instantanées de la contrainte, de la déformation et du déphasage, comme par exemple le module de conservation (ou module élastique) « E' », le module de perte « E'' » ou encore le facteur d'amortissement « $\tan \delta$ ». Le module de conservation E' renvoie à la capacité que possède un matériau à restituer intégralement l'énergie qu'il a emmagasinée suite à une sollicitation mécanique. Le module de perte E'' traduit, quant à lui, la capacité que possède un matériau à dissiper l'énergie sous forme de chaleur. Le facteur d'amortissement $\tan \delta$ s'exprime par le rapport du module de perte sur le module de conservation et permet entre autres d'observer les relaxations secondaires et principales.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes principalement focalisés sur le suivi de l'évolution du module de conservation E' lors d'un balayage en température. Ceci nous a permis d'une part d'évaluer les propriétés mécaniques de nos différents mélanges à travers la valeur du module de conservation E' pour une température donnée (au niveau du plateau caoutchoutique par exemple), et d'attribuer les chutes de modules observées aux différentes transitions thermiques (relaxations des chaînes, transitions de phase) pouvant se produire au sein de nos matériaux. L'incertitude sur les valeurs du module de conservation E' a été estimée à 10 %.

Les propriétés thermomécaniques des films de l'étude ont été déterminées par l'intermédiaire d'essais de tension sur des éprouvettes rectangulaires (35 x 4,5 mm), en utilisant un analyseur mécanique dynamique Q800 de TA Instruments équipé d'un système de refroidissement à azote liquide (LNCS). Des essais préliminaires ont été réalisés afin de s'assurer de rester dans le domaine de déformation élastique sur toute la gamme de température étudiée. Ainsi pour les expérimentations, les films ont été sollicités avec une amplitude de déformation de 5 μm à une fréquence de 3 Hz sur une plage de température programmée de -130 °C à 250 °C, la vitesse de chauffe étant fixée à 2 °C/min.

IV.3.2 Sorption de vapeur d'eau

Les propriétés d'hydratation de films élaborés au cours de cette étude ont été étudiées à l'aide d'un instrument de mesure DVS (Dynamic Vapor Sorption) Advantage 2 de Surface Measurement Systems. Cet appareillage, équipé d'une microbalance de précision au sein d'une enceinte thermostatée, permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon au cours du temps sous température et activité de vapeur d'eau « a_w » contrôlées. Une étape de désorption sous balayage d'azote a été effectuée avant chaque expérimentation dans le but de désorber le matériau et de déterminer la masse de l'échantillon sec « m_0 ». Après l'établissement d'une activité de vapeur d'eau au sein de la chambre hermétique de l'appareil, la masse de l'échantillon est suivie au cours du temps « m_t » jusqu'à l'atteinte de l'équilibre de sorption. La masse à l'équilibre de sorption « $m_{\text{éq}}$ » est considérée atteinte lorsque les variations de masse au cours du temps (dm/dt) sont inférieures à 2.10^{-4} mg/min durant cinq minutes consécutives.

Les isothermes de sorption à la vapeur d'eau ont pu être tracées à partir de ces expériences en calculant le gain de masse « G », défini comme étant $(m_{\text{éq}} - m_0)/m_0$, pour chaque activité de vapeur d'eau étudiée et en reportant G en fonction de l'activité a_w (cf. Figure II.5). Dans cette étude, les mesures de sorption ont été effectuées pour des activités de vapeur d'eau de 0,1 à 0,9 par incrément d'activité de 0,1.

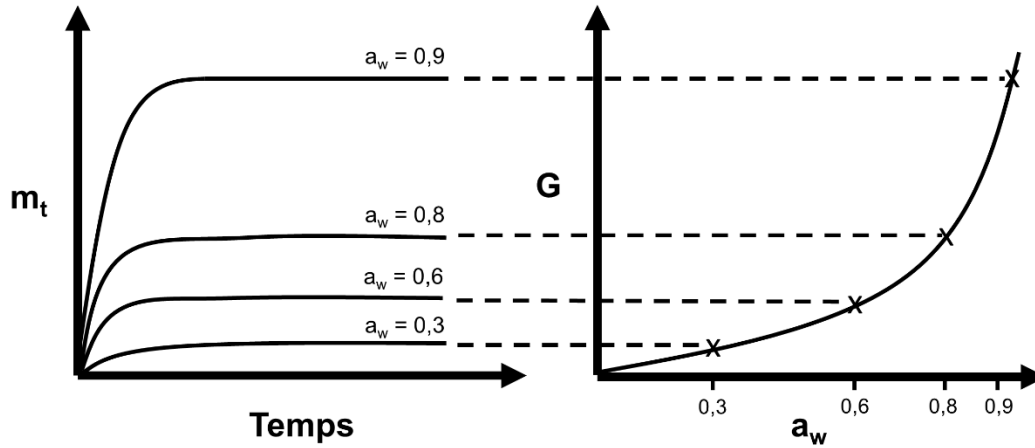


Figure II.4 : Principe de construction d'une isotherme de sorption à la vapeur d'eau.

La forme de l'isotherme fournit des informations sur les mécanismes de sorption mis en jeu, la nature des interactions prédominantes au sein du matériau et l'affinité de l'eau pour le matériau étudié. Cette technique nous a permis d'évaluer l'impact de la nature et du taux des PEGs de plus faible masse molaire sur les propriétés d'hydratation des films élaborés à partir d'un mélange de ces mêmes agents modifiants avec le Pebax®.

Les cinétiques de sorption à la vapeur d'eau ont également pu être évaluées sur ces mélanges pour chaque activité. En effet, le coefficient de diffusion « D » peut être déterminé via les mesures de masses d'eau sorbées à travers l'expression de l'intégrale de la seconde loi de Fick :

$$\frac{m_t}{m_{\text{éq}}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{D(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{e^2}\right)$$

Équation II.6

avec « e » l'épaisseur du film (cm) et « D » le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Le comportement aux temps courts peut être mis en évidence en effectuant un changement de variable entre « t » et « \sqrt{t} ». L'intégrale de la seconde loi de Fick devient alors :

$$\frac{m_t}{m_{\text{éq}}} = 4 \sqrt{\left(\frac{D \cdot t}{e^2}\right)} \times \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erf}\left(\frac{n \times e}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \right]$$

Équation II.7

En considérant un transport Fickien, le coefficient de diffusion peut être déterminé à partir des mesures de sorption à la vapeur d'eau pour chaque activité selon trois méthodes différentes, que l'on distinguera par les annotations respectives « D_1 », « D_2 » et « D_3 ».

- Calcul du « D_1 » :

Au temps courts, lorsque $\frac{m_t}{m_{\acute{e}q}} \leq 0,5$, en supposant le coefficient de diffusion constant, la somme dans l'Équation II.7 peut être négligée. Le coefficient de diffusion « D_1 » peut alors être calculé selon :

$$\frac{m_t}{m_{\acute{e}q}} = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{(D_1 \cdot t)}{\pi}} = a \cdot \sqrt{t}$$

Équation II.8

avec

$$a = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{D_1}{\pi}}$$

Équation II.9

Ainsi « D_1 » peut être déterminé par l'intermédiaire du coefficient directeur « a » de la droite issue du tracé de $\frac{m_t}{m_{\acute{e}q}}$ en fonction de $\frac{\sqrt{t}}{e}$ selon l'expression suivante :

$$D_1 = a^2 \frac{\pi^2 \cdot e^2}{16}$$

Équation II.10

- **Calcul du « D_2 » :**

Au temps de demi-sorption « $t_{1/2}$ », temps pour lequel $\frac{m_t}{m_{\acute{e}q}} = 0,5$, le coefficient de diffusion « D_2 » peut être calculé selon :

$$D_2 = 0,04909 \frac{e^2}{t_{1/2}}$$

Équation II.11

- **Calcul du « D_3 » :**

Pour les temps longs lorsque $\frac{m_t}{m_{\acute{e}q}} \geq 0,6$, le coefficient de diffusion « D_3 » peut être déterminé par l'intermédiaire du tracé de $\ln\left(1 - \frac{m_t}{m_{\acute{e}q}}\right) = f(t)$ selon :

$$\ln\left(1 - \frac{m_t}{m_{\acute{e}q}}\right) = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \frac{D_3 \cdot \pi^2 \cdot t}{e^2} = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - b \cdot t$$

Équation II.12

avec « b » le coefficient directeur de la droite égale à :

$$b = \frac{D_3 \pi^2}{e^2}$$

Équation II.13

Ainsi, « D_3 » peut être déterminé par l'intermédiaire du coefficient directeur « b » selon :

$$D_3 = b \cdot \frac{e^2}{\pi^2}$$

Équation II.14

Les cinétiques de sorption étant trop rapides, la détermination des coefficients de diffusion « D_1 » et « D_2 » n'a pu être effectuée. Ceci s'explique par le fait que l'appareillage met plusieurs secondes (120 s) à stabiliser l'activité de vapeur d'eau programmée dans l'enceinte. Le coefficient de diffusion « D_3 » a ainsi été déterminé pour chaque cinétique de sorption.

L'incertitude sur les valeurs de gain de masse et de coefficient de diffusion « D_3 » a été évaluée à 5 %.

IV.3.3 Perméation aux gaz CO₂ et O₂

Les perméabilités au gaz CO₂ et O₂ ont été déterminées sur l'ensemble des films de cette étude par l'intermédiaire d'un perméamètre à remontée de pression. Cet équipement est composé d'une cellule de perméation placée dans une enceinte thermostatée à 23 °C, connectée en amont à une large gamme de bouteilles de gaz d'une pureté supérieure à 99 % et en aval à un groupe de pompage. La cellule de perméation se compose de deux compartiments séparés par le film à caractériser sur une surface effective « A » de 3 cm². La pression de gaz envoyée dans le compartiment amont de la cellule est contrôlée par un manomètre. Un capteur de pression est positionné en aval pour déterminer la quantité de perméant à chaque instant (cf. Figure II.6).

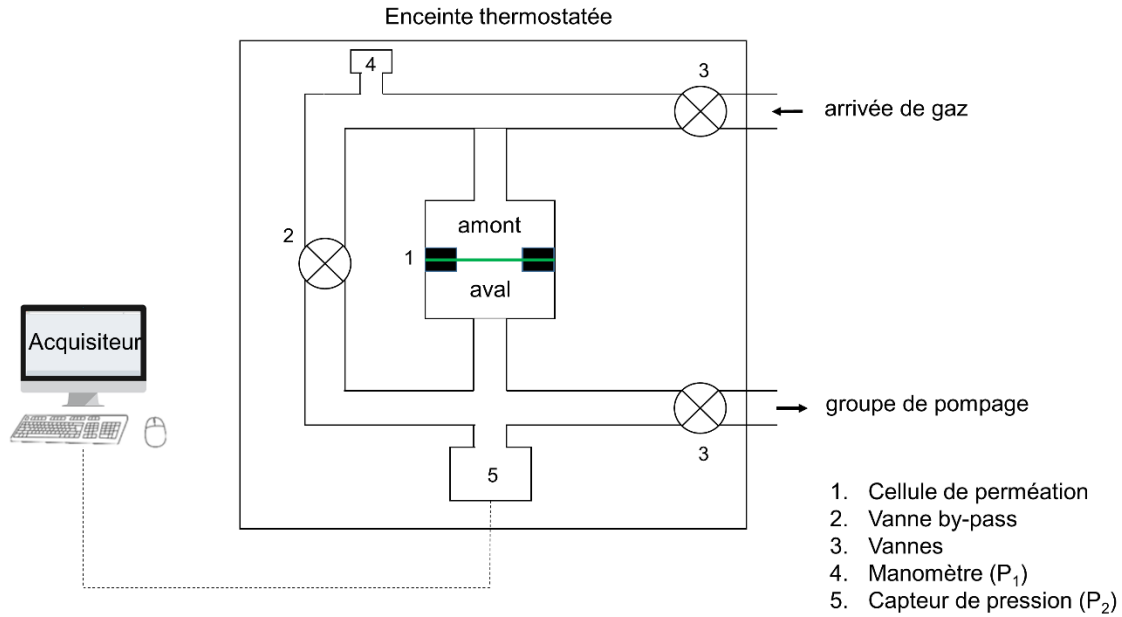


Figure II.5 : Schéma représentant le dispositif expérimental du perméamètre à remontée de pression.

Pour ce qui est du principe de la mesure, un vide secondaire est tout d'abord réalisé pendant 12 h afin de désorber le film avant toute expérience et de s'assurer que le vide statique est négligeable devant la remontée de pression qui sera enregistrée au cours des expériences. L'essai de perméabilité à proprement parler consiste alors à appliquer, après fermeture du by-pass et de la vanne reliant la cellule au groupe de pompage, une pression de gaz définie « p_1 » dans le compartiment amont de la cellule (1,2 bar dans notre cas). Le gaz diffuse alors à travers la membrane et la pression « p_2 » dans le compartiment aval est mesurée au cours du temps par l'intermédiaire du capteur de pression Datametrics (10 Torr). Ainsi la remontée de pression « p_2 » dans le compartiment aval – directement reliée à la quantité de perméant – permet de déterminer le coefficient de perméabilité « P » du gaz exprimé en unité Barrer (pour rappel $1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cm}^{-1} \text{Hg} \cdot \text{s}^{-1}$).

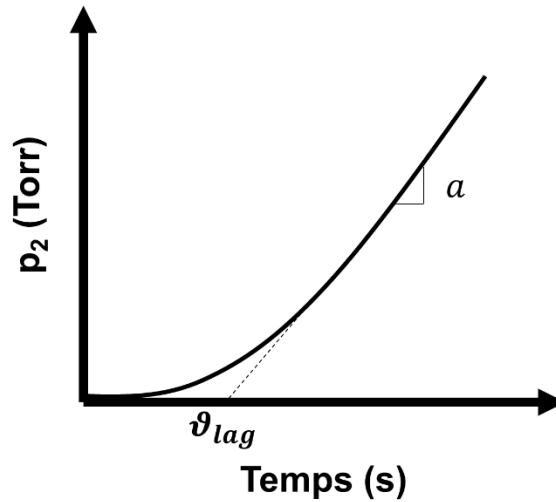


Figure II

Figure II.6 : Courbe de remontée de pression affichant le « time-lag ».

En effet, comme le montre la Figure II.7, l'établissement d'un régime permanent – caractérisé par une évolution linéaire de « p_2 » au cours du temps – est observé sur la courbe de remontée de pression.

L'intégration de la seconde loi de Fick permet d'exprimer la quantité de perméant ayant traversé le film pour un temps donné « t » (cf. Équation II.15). Pour cela, plusieurs hypothèses simplificatrices sont émises :

- la concentration des molécules diffusantes en amont « c_1 » est maintenue constante durant l'expérimentation
- la concentration des molécules diffusantes en aval « c_2 » est négligeable devant « c_1 »
- le film caractérisé est initialement vide de solutés
- le coefficient de diffusion « D » est indépendant de la concentration en molécules diffusantes

$$Q(t) = C_1 \cdot e \left[\frac{D \cdot t}{e^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(\frac{-D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{e}\right) \right]$$

Équation II.15

avec « e » l'épaisseur du film (cm) et « D » le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Pour des temps suffisamment longs, le terme en exponentiel devient négligeable. Après simplification, l'expression précédente revient à l'équation d'une droite selon :

$$Q(t) = C_1 \cdot e \left(\frac{D \cdot t}{e^2} - \frac{1}{6} \right) = \frac{D \cdot C_1}{e} \left(t - \frac{e^2}{6D} \right) = a(t - \vartheta_{lag})$$

Équation II.16

avec :

$$a = \frac{D \cdot C_1}{e}$$

Équation II.17

et « ϑ_{lag} » est le temps de retard ou time lag qui est le temps obtenu par extrapolation de la droite du régime stationnaire sur l'axe des temps

Ainsi, le coefficient de perméabilité « P » d'un gaz peut donc être déterminé au travers du coefficient directeur de la droite du régime stationnaire « a » et en utilisant l'expression du flux « J », qui – sous conditions standards de température et de pression – exprime la quantité de molécules diffusantes ayant traversé le film par unité de surface et par unité de temps.

$$J = \frac{dQ}{A \cdot dt} = \frac{a}{A}$$

Équation II.18

avec « t » le temps (s) et « A » la surface effective (cm²).

En recombinaut l'Équation II.18 avec la relation suivante qui relie le flux de matière « J » au coefficient de perméabilité « P » selon :

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

Équation II.19

on obtient :

$$P = \frac{a \cdot e}{A \cdot (p_1 - p_2)}$$

Équation II.20

Il est également à noter que, en théorie, il est possible d'accéder au coefficient de diffusion par la mesure du time lag grâce à l'expression suivante :

$$\vartheta_{lag} = \frac{e^2}{6D}$$

Équation II.21

Pour les épaisseurs de films étudiés dans ce travail (comprises pour leur ensemble entre 40 et 60 μm avec une variation d'épaisseur pour chaque film étudié inférieure à 10 %.) aucune valeur de « ϑ_{lag} » n'a pu être mesurée avec une précision suffisante de par une atteinte très rapide du régime stationnaire, et ce pour les deux gaz étudiés. Ainsi, nous n'avons pas pu calculer les coefficients de diffusion.

Seuls les coefficients de perméabilité ont pu être déterminés et l'incertitude sur ces coefficients a été estimée inférieure à 10 %.

IV.4 Analyse de la stabilité temporelle de la composition des films

La stabilité de la composition des films au cours du temps a été suivie par analyse thermogravimétrique « ATG ». Cette technique permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température par l'intermédiaire d'une microbalance de précision ($\pm 0,0001$ mg) sous atmosphère inerte ou oxydante. Elle permet donc d'accéder en premier lieu à la température de dégradation des matériaux étudiés et d'évaluer leur tenue à la température. La température de dégradation peut se déterminer au début de la perte de masse ou par la température « T_{max} » au maximum de la courbe dérivée de perte de masse. La quantité d'eau initialement présente au sein du matériau peut également être déterminée par la mesure d'une perte de masse qui a lieu typiquement entre 25 et 100 °C.

L'ATG permet également de vérifier la composition d'un mélange de matériaux, dans le cas où les constituants chimiques présentent des températures de dégradation suffisamment différentes. Les différentes pertes de masse observables sur le thermogramme permettent alors de remonter à la proportion massique des composants du mélange – en supposant que les matériaux purs conservent leurs propriétés thermiques une fois mélangés.

Les caractérisations ont été effectuées avec un appareil Q500 de TA Instruments. Pour l'analyse, des masses d'échantillons variant entre 10 et 20 mg ont été utilisées. L'analyse thermogravimétrique des matériaux de cette étude a été réalisée sous atmosphère inerte d'hélium, sur une gamme de température allant de 23 °C à 550 °C avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min.

V. Conclusion

Ce second chapitre nous a permis de présenter les différents matériaux qui composent les formulations développées au cours de ces travaux de thèse, à savoir le grade Pebax[®] MH1657 utilisé comme matrice référence et les deux familles d'agents modifiants poly(éthylène glycol) et cyclodextrine, respectivement. Dans un second temps, le protocole de préparation des films élaborés par voie solvant à partir de la matrice Pebax[®] et des agents modifiants a été détaillé. Enfin, les techniques de caractérisations et les méthodes permettant l'exploitation des résultats expérimentaux – utilisées au cours de cette étude pour établir des relations entre la structure et les propriétés fonctionnelles de nos systèmes d'étude – ont été présentées.

Le chapitre suivant s'attachera à la caractérisation de la matrice Pebax[®] MH1657 référence en termes de microstructure, de morphologie et de propriétés fonctionnelles. Les deux derniers chapitres seront consacrés à la présentation et discussion des différents résultats obtenus sur les grandes familles de matériaux élaborés à partir de la matrice Pebax[®] et des agents modifiants PEG et β -CD.

VI. Références

- [1] P. Bernardo, J. C. Jansen, Fabio Bazzarelli, F. Tasselli, A. Fuoco, K. Friess, P. Izák, V. Jarmarová, M. Kačírková, G. Clarizia, Gas transport properties of Pebax/room temperature ionic liquid gel membranes, *Separation and Purification Technology*, 97 (2012), 73-82.
- [2] J. H. Kim, S. Y. Ha, Y. M. Lee, Gas permeation of poly(amide-6-b-ethylene oxide) copolymer. *Journal of Membrane Science*, 190 (2001), 179-193.
- [3] W. Yave, A. Car, K-V. Peinemann, Nanostructured membrane material designed for carbon dioxide separation, 350 (2010), 124-129.
- [4] A. Car, C. Stropnik, W. Yave, K-V. Peinemann, PEG modified poly(amide-b-ethylene oxide) membranes for CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 307 (2008), 88-95.
- [5] G. Crini, M. Morcellet, N. Morin, Quelques applications des complexes d'inclusion cyclodextrine/substrat, *L'actualité chimique*, (2001), 18-21.
- [6] Y. Bakkour, Etude par RMN des complexes d'inclusion avec des cyclodextrines natives et polymérisées, Thèse de Doctorat de l'Université de Lille, (2005), 129 p.
- [7] S. Szejtli, Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry, *Chemical Reviews*, 98 (1998), 1743-1753.
- [8] A M. Abou-Elanwar, Y. M. Shirke, P. G. Ingole, W-K. Choi, H. Lee, S. U. Hong, H. K. Lee, J-D Jeon, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2018), 24569-24579.
- [9] E. M. Martin Del Valle, Cyclodextrins and their uses: a review, *Process Biochemistry*, 39 (2004), 1033-1046.
- [10] C. López-de-Dicastillo, M. Gallur, R. Catalá, R. Gavara, P. Hernandez-Munoz, Immobilization of β -cyclodextrin in ethylene-vinyl alcohol copolymer for active food packaging applications, *Journal of Membrane Science*, 353 (2010), 184-191.
- [11] R. Mahajan, R. Burns, M. Schaeffer, W. J. Koros, Challenges in Forming Successful Mixed Matrix Membranes with Rigid Polymeric Materials, *Journal of Applied Polymer Science*, 86 (2002), 881-890.
- [12] A. Mortensen, F. Aguilar, R. Crebelli, A. Di Domenico, B. Dusemund, M. J. Frutos, P. Galtier, D. Gott, U. Gundert-Remy, J-C. Leblanc, O. Lindtner, P. Moldeus, P. Mosesso, D. Parent-Massin, A. Oskarsson, I. Stankovic, I. Waalkens-Berendsen, R. A. Woutersen, M. Wright, M. Younes, P. Boon, D. Chrysafidis, R. Gurtler, P. Tobback, D. Arcella, A. M. Rincon, C. Lambre, Re-evaluation of β -cyclodextrin (E 459) as a food additive, *European Food Safety Authority Journal*, John Wiley and Sons Ltd, (2016), 44 p.



Chapitre III :

Caractérisation de la matrice
copolymère référence de type
poly(éther-bloc-amide)

<u>Chapitre III : Caractérisation de la matrice copolymère référence de type poly(éther-bloc-amide)</u>	131
<u>I. Introduction</u>	133
<u>II. Caractérisation de la matrice Pebax® MH1657</u>	133
<u>II.1 Analyse de la microstructure</u>	134
<u>II.1.1 Observations microscopiques : MEB, TEM et MO-LP</u>	134
<u>II.1.2 Étude de la microstructure par calorimétrie différentiel à balayage (DSC)</u>	136
<u>II.1.3 Étude de la microstructure à 23 °C par diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)</u>	138
<u>II.2 Thermostabilité du film référence par analyse thermogravimétrique (ATG)</u>	139
<u>II.3 Mesure de densité par pycnométrie à hélium</u>	140
<u>II.4 Propriétés fonctionnelles</u>	141
<u>II.4.1 Propriétés thermo-mécaniques</u>	141
<u>II.4.2 Propriétés d'hydratation</u>	143
<u>II.4.3 Propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂</u>	146
<u>III. Conclusion</u>	149
<u>IV. Références</u>	151

I. Introduction

Ce chapitre est consacré à la caractérisation du matériau référence Pebax[®] MH1657 – sous forme de films – utilisée comme matrice des différents systèmes d'étude développés dans ce travail de thèse. Pour rappel, la matrice Pebax[®] MH1657 est un copolymère à bloc composé de blocs polyéther de type polyoxyéthylène « PEO » (60 %_m) et de blocs polyamide 6 « PA6 » (40 %_m) [1]. Cette étude se focalise plus particulièrement sur l'analyse de la morphologie, de la microstructure et des propriétés fonctionnelles – en termes de comportement thermo-mécanique, de mécanisme d'hydratation et transport de gaz – du film référence. Les caractéristiques initiales de la matrice Pebax[®] MH1657 seront ainsi présentées dans le but de pouvoir les comparer par la suite à celles des matériaux modifiés par l'incorporation d'agents spécifiquement sélectionnés pour optimiser les propriétés de fonction. Les différentes voies d'amélioration des propriétés envisagées dans ces travaux de thèse seront énoncées dans la partie conclusive de ce chapitre.

II. Caractérisation de la matrice Pebax[®] MH1657

Les caractérisations ont été réalisées sur des échantillons sous forme de films d'une épaisseur moyenne de 50 µm élaborés selon la méthode par voie solvant décrite dans le Chapitre II. Les films de Pebax[®] élaborés sont souples et transparents comme le montre les images ci-dessous.



Figure III.1 : Photographies montrant la transparence et la souplesse d'un film Pebax[®] référence.

La première partie de cette étude est portée sur l'analyse de la microstructure du matériau. Pour cela, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées : à savoir la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique en transmission (TEM), la microscopie optique à lumière polarisée (MO-LP), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et enfin de la diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS). Les résultats de ces analyses sont reportés dans les paragraphes suivants.

II.1 Analyse de la microstructure

II.1.1 Observations microscopiques : MEB, TEM et MO-LP

Les copolymères à bloc de type poly(éther-bloc-amide) sont connus pour posséder une microstructure à phase séparée de par l'incompatibilité de leurs segments souples polyéther et rigides polyamide [2]. Ainsi, nous avons cherché à mettre en évidence les différents domaines de la matrice Pebax[®] MH1657 par l'intermédiaire d'observations au microscope électronique à balayage ainsi qu'au microscope électronique à transmission (cf. Figure III.2 et 3).

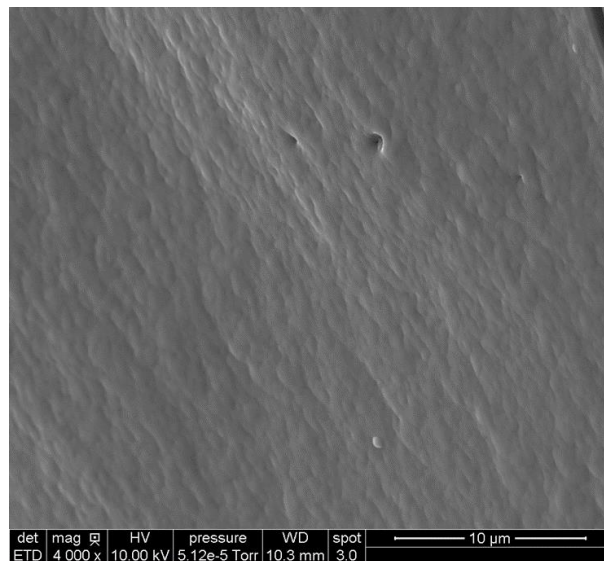


Figure III.2 : Image MEB de la coupe transversale d'un film référence Pebax[®] MH1657.

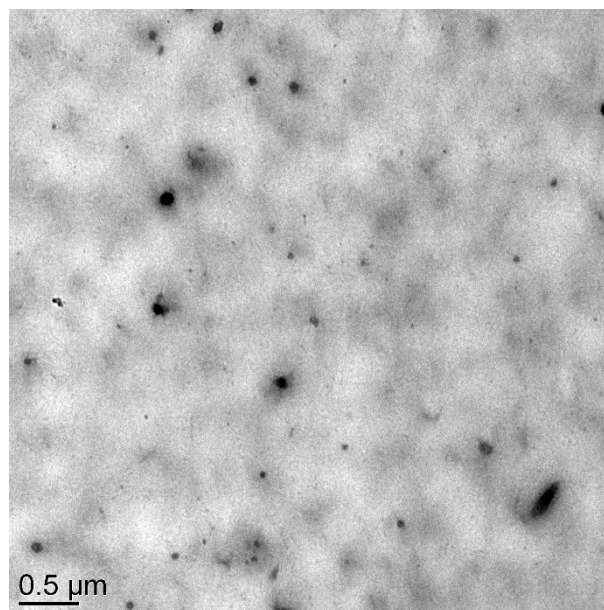


Figure III.3 : Image TEM effectuée sur une coupe d'un film référence Pebax[®] MH1657 (≈ 80 nm) réalisée à froid à l'aide d'un ultramicrotome.

Les observations réalisées au microscope électronique à balayage sur une coupe transversale d'un film Pebax[®] MH1657 référence ne nous ont pas permis de distinguer la présence de différents domaines suggérant une séparation de phases. En effet, la morphologie du matériau paraît homogène à cette échelle d'observation comme chacun peut l'observer sur la Figure III.2. Il est à noter que de nombreuses études ont reporté des observations similaires sur des coupes transversales d'un film de Pebax[®] MH1657 en microscopie à balayage électronique [3-6].

En revanche, l'image obtenue sur une coupe d'un film de Pebax[®] MH1657 en microscopie électronique en transmission montre clairement la présence de différents domaines. On peut en effet discerner la coexistence en fond d'image de domaines plus sombres et plus clairs suggérant la coexistence de différentes phases dans le copolymère et la formation d'une morphologie qui semble être co-continue. Des objets très sombres de plus petites tailles sont également observables (cf. Figure III.3). N'ayant pas accès à la composition détaillée du matériau commercial Pebax[®] MH1657, nous avons émis l'hypothèse que ces derniers objets pouvaient être des additifs de formulation (e. g catalyseurs ...), à certifier. À notre connaissance, aucune observation TEM n'a été réalisée sur un film de Pebax[®] MH1657. Les observations faites dans cette étude sont toutefois en accord avec celles reportées par Magana *et al.* sur un autre grade de Pebax[®] (Pebax[®] MV3000) [7].

Un film référence de Pebax[®] MH1657 a également été observé au microscope optique à lumière polarisée dans le but d'observer la présence ou l'absence de domaines cristallins dans le matériau à 23 °C (cf. Figure III.4)

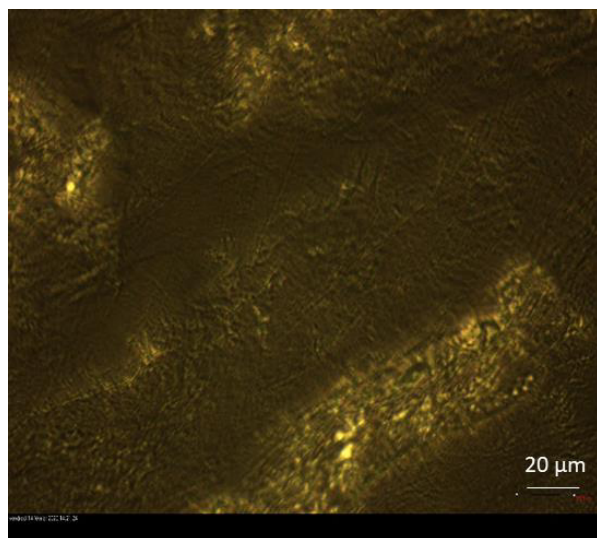


Figure III.4 : Image obtenue au microscope optique à lumière polarisée sur un film Pebax[®] MH1657, Gx63.

On peut observer sur l'image, la présence de zones plus lumineuses correspondant à des domaines cristallins. Ainsi, le copolymère Pebax[®] MH1657 est semi-cristallin à 23 °C, ce qui pourrait aussi expliquer l'observation des domaines de contrastes différents en TEM. Par la suite, notre objectif a été d'obtenir de plus amples informations sur la nature de la ou des phase(s) cristalline(s) présente(s) au

sein du film Pebax[®] référence, et plus généralement sur la microstructure de ce copolymère, par l'intermédiaire d'analyses DSC et WAXS.

II.1.2 Étude de la microstructure par calorimétrie différentiel à balayage (DSC)

Une analyse DSC a été effectuée entre -110 et 250 °C lors d'un cycle de chauffage/refroidissement/chauffage à 10 °C/min dans le but de d'observer les différentes transitions thermiques qui se produisent au sein du matériau. Les thermogrammes résultant de cette analyse sont présentés dans la Figure III.5.

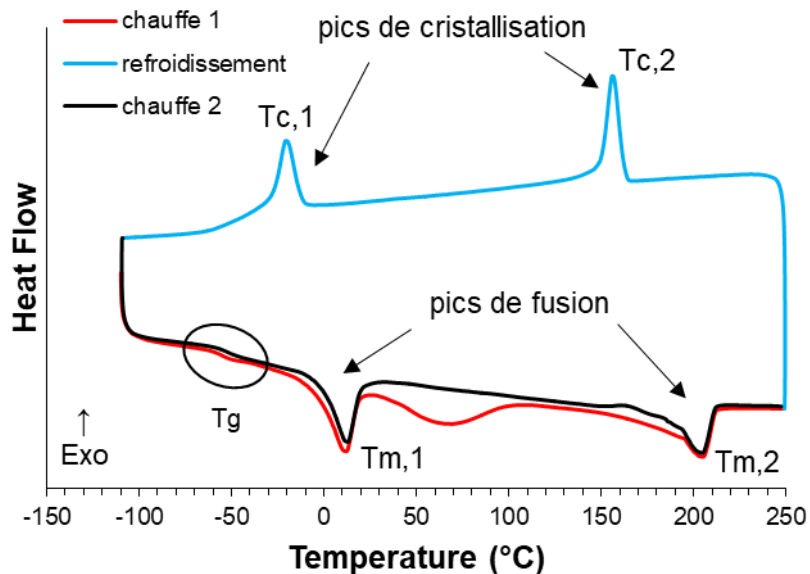


Figure III.5 : Thermogramme DSC d'un film de Pebax[®] référence.

Une seule transition vitreuse (caractérisée par un saut de flux de chaleur) est visible sur l'ensemble du thermogramme. Cette transition, située vers -56 °C, est associée aux mouvements des segments souples polyéther amorphes du Pebax[®]. La transition vitreuse des blocs polyamide n'est pas visible sur le thermogramme, ce qui est en accord avec les observations reportées dans la littérature [2,8]. Deux endothermes de fusion, désignés par les termes Tm,1 et Tm,2 sur la Figure III.5, sont discernables sur les courbes de la première et seconde montée en température avec un maximum aux alentours de 11 et 204 °C respectivement. Ils sont associés respectivement à la fusion des domaines cristallins de la phase polyéther et de la phase polyamide du Pebax[®]. Un endotherme est également observable entre 30 et 100 °C sur la première montée en température mais n'est cependant pas visible sur la seconde montée en température. Il correspond à l'évaporation de l'eau sorbée par le matériau [9]. Enfin, deux pics de cristallisation apparaissent sur la courbe de refroidissement avec des températures de cristallisation prises au maximum de pics de -21 et 156 °C. Ils sont associés à la cristallisation des phases polyéther et polyamide respectivement.

La cristallinité d'un matériau polymère est un paramètre important à considérer dans le cadre d'une étude des propriétés de perméation gazeuse – les cristallites étant considérés comme imperméables aux gaz. Pour rappel, le Pebax® est un copolymère constitué de blocs polyéther de type PEO (60 %_m) et de blocs polyamide de type PA6 (40 %_m), qui présentent comme nous venons de le voir des signatures propres qui autorisent donc de déterminer les températures de fusion et les taux de cristallinité respectifs de ces blocs. Ainsi, le taux de cristallinité du PEO « X_c PEO » au sein de la phase PEO ainsi que le taux de cristallinité du PA6 « X_c PA6 » au sein de la phase PA6 ont pu être déterminés par l'intermédiaire des Équations III.1 et 2 :

$$X_c \text{ PEO au sein de la phase PEO (\%)} = \frac{\Delta H_m \text{ PEO}}{w_{PEO} \cdot \Delta H_m^\infty \text{ PEO}} \times 100$$

Équation III.1

avec « w_{PEO} » la proportion massique de PEO dans le Pebax® MH1657 (60 %_m), « $\Delta H_m \text{ PEO}$ » l'enthalpie de fusion de la phase PEO (J/g_{Pebax}) et « $\Delta H_m^\infty \text{ PEO}$ » l'enthalpie de fusion théorique d'un PEO 100 % cristallin qui présente la valeur de 166,4 J/g dans la littérature [10].

$$X_c \text{ PA6 au sein de la phase PA6 (\%)} = \frac{\Delta H_m \text{ PA6}}{w_{PA6} \cdot \Delta H_m^\infty \text{ PA6}} \times 100$$

Équation III.2

avec « w_{PA6} » la proportion massique de PA6 dans le Pebax® MH1657 (40 %_m), « $\Delta H_m \text{ PA6}$ » l'enthalpie de fusion de la phase PA6 (J/g_{Pebax}) et « $\Delta H_m^\infty \text{ PA6}$ » l'enthalpie de fusion théorique d'un PA6 100 % cristallin prise égale à 230,0 J/g [2].

Ainsi, nous avons pu déterminer un taux de cristallinité du PEO au sein de la phase PEO et un taux de cristallinité du PA6 au sein de la phase PA6 de 24,1 et 42,1 % respectivement.

L'ensemble des caractéristiques du Pebax® MH1657 référence obtenues à la suite de cette analyse DSC ont été regroupées dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Propriétés thermiques du Pebax® référence (1^{ère} montée et descente en température).

	T_g (°C)	T_c PE (°C)	T_m PE (°C)	T_c PA (°C)	T_m PA (°C)	X_c PEO dans la phase PEO (%)	X_c PA6 dans la phase PA6 (%)
Pebax® MH1657	-55,6	-20,7	11,3	156,0	204,7	24,1	42,1

T_c : température de cristallisation, T_m : température de fusion

En résumé, le copolymère Pebax® présente une microstructure qui varie grandement selon la température à laquelle il est exposé. En effet, nous avons pu déterminer au travers de l'analyse DSC que les segments polyéther et polyamide du copolymère étaient semi-cristallins et vitreux pour leur partie

amorphe pour une température inférieure à -56 °C . Les segments amorphes polyéther passent d'un état vitreux à l'état caoutchoutique aux alentours de -56 °C . Nous avons également pu observer que la fusion des domaines cristallins des segments polyéther se produisait aux alentours de 11 °C . Il est donc bon de noter que la phase PEO du Pebax[®] est à l'état fondu à la température d'expérimentation de perméation aux gaz (23 °C). Ainsi, à 23 °C , le taux de cristallinité total dans le Pebax[®] – issu de la seule contribution de la phase cristalline PA6 – est d'environ 17 %. La fusion de ces domaines cristallins PA6 ne se produit qu'à haute température aux environs de 205 °C .

II.1.3 Étude de la microstructure à 23 °C par diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS)

En complément des caractérisations effectuées par microcalorimétrie différentiel, des analyses WAXS ont été réalisées à 23 °C dans le but d'obtenir de plus amples informations sur la nature des phases cristallines présentes au sein du Pebax[®]. Le diffractogramme résultant de cette analyse est présenté dans la Figure III.6.

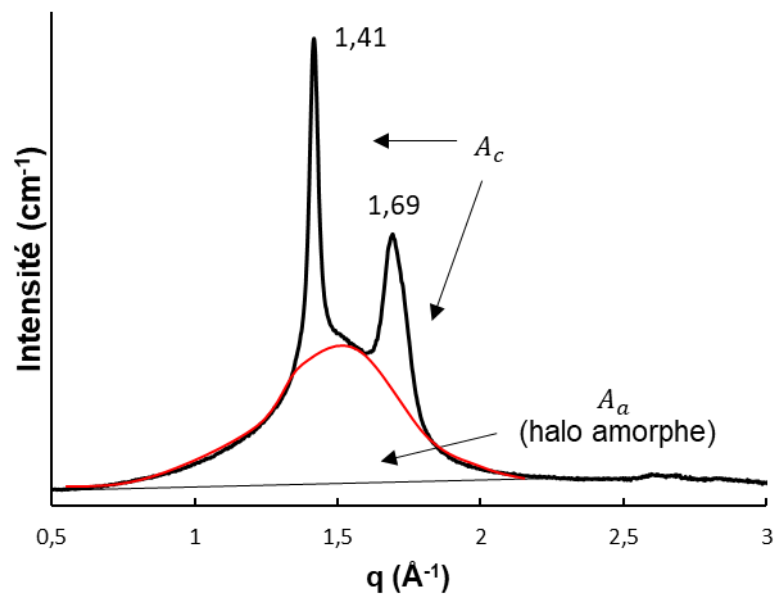


Figure III.6 : Diffractogramme X issu de l'analyse WAXS du Pebax[®] MH1657 à 23 °C .

Le diffractogramme du Pebax[®] MH1657 présente deux pics de diffraction positionnés à $q = 1,41$ et $1,69\text{ Å}^{-1}$. Ces pics ont été attribués dans la littérature à la forme α (monoclinique) de la phase cristalline PA6 [11]. Ainsi, nous pouvons identifier la présence d'une seule phase cristalline de type PA6 au sein du matériau à la température d'expérimentation de 23 °C . En effet, les phases PEO sont à l'état fondu à cette même température, comme l'ont montré les analyses DSC.

Le taux de cristallinité total dans le matériau a pu être déterminé selon l'équation suivante :

$$X_c (\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a}$$

Équation III.3

où « A_c » (aire sous les pics de Bragg après soustraction du halo amorphe) représente la contribution des phases cristallines PA6 et « A_a » (halo amorphe) représente la contribution des phases amorphes du matériau.

Ainsi, le taux de cristallinité total dans le matériau a été calculé à 25 %.

On peut observer un petit écart entre les valeurs de taux de cristallinité total dans le matériau obtenues par les analyses DSC (17 %) et WAXS (25 %). Différentes causes peuvent être à l'origine de cet écart, chaque méthode ayant ses inconvénients. Dans la méthode WAXS, des taux de cristallinité d'un écart de plus ou moins 2 % sont obtenus selon comment est établi le halo amorphe. Dans la méthode DSC, de petits domaines cristallins peuvent fondre sans être détectés par l'appareillage DSC (seuil de sensibilité) sous-estimant ainsi le taux de cristallinité réel au sein du matériau. Les valeurs déterminées restent cependant du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature par Nguyen *et al.* En effet, ils ont déterminé suite à une analyse DSC un taux de cristallinité total de 20 % dans le Pebax[®] MH1657 [12].

Pour rappel les films de Pebax[®] ont été élaborés par voie solvant. Nous avons donc cherché par la suite à observer si des traces de solvants résiduels restaient présentes au sein du film après l'étape d'évaporation par l'intermédiaire d'une analyse thermogravimétrique (ATG). Nous avons donc pu caractériser par la même occasion la stabilité thermique du matériau. La densité d'un film référence de Pebax[®] MH1657 a également cherché à être obtenue par pycnométrie à hélium. Les résultats de ces expérimentations sont reportés dans les paragraphes suivants.

II.2 Thermostabilité du film référence par analyse thermogravimétrique (ATG)

Une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur un échantillon de film de Pebax[®] entre 20 et 550 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min sous atmosphère d'hélium. Les résultats de cette analyse sont reportés dans la Figure III.7.

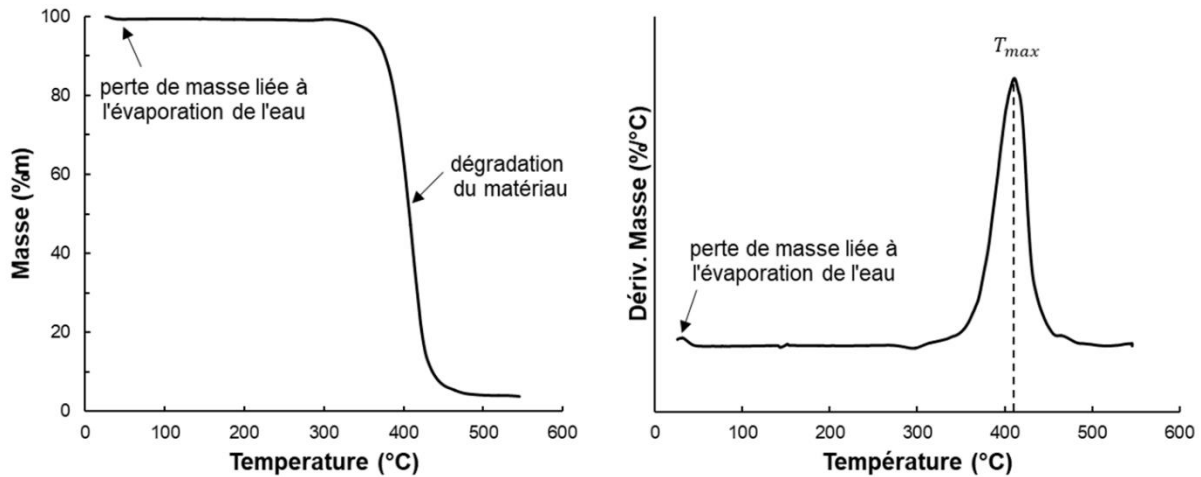


Figure III.7 : Résultats d'une analyse ATG effectuée sur un échantillon de Pebax® MH1657.

On peut observer une première perte de masse de 1,5 % entre 25 et 50 °C que nous avons principalement associée à l'évaporation de l'eau sorbée dans le matériau. En effet, les copolymères Pebax® sont polaires et nous verrons dans la partie sorption d'eau que cette valeur de perte de masse est en bon accord avec les quantités d'eau sorbées vers une activité de 0,5. Il est en effet peu probable que la perte de masse observée puisse être attribuée à des traces d'éthanol résiduel suite à la mise en œuvre des films par voie solvant et coulée/évaporation à température ambiante. En effet, l'éthanol – caractérisé par une température d'ébullition à 78 °C – présente une grande volatilité. Une seconde perte de masse quasi-totale entre 350 °C et 500 °C (avec une température au maximum de la dérivée de la perte de masse « T_{max} » située vers 410 °C) est observable sur le thermogramme. Cette dernière est associée à la dégradation du matériau. Le matrice Pebax® MH1657 présente donc une stabilité thermique jusqu'à une température élevée de 350 °C. Ces observations sont en accord avec les résultats de l'analyse thermogravimétrique reportés par Meshkat *et al.* sur ce même matériau [13].

II.3 Mesure de densité par pycnométrie à hélium

La densité du Pebax® MH1657 a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon sur trois films différents d'une épaisseur moyenne de 50 μm préalablement dégazés. La valeur moyenne obtenue est égale à $1,20 \pm 0,01$. Une densité proche de 1,16 a été reportée par Shin *et al.* sur un film de Pebax® MH1657 élaboré similairement par voie solvant dans un mélange éthanol/eau (70/30 %_m) par l'intermédiaire d'une méthode de poussée hydrostatique [14].

Par la suite, nous avons caractérisé la matrice Pebax® en termes de comportement thermo-mécanique, de mécanismes d'hydratation et de propriétés de transport aux gaz CO_2 et O_2 , de par l'importance de ces propriétés de fonction pour l'application finale (emballage alimentaire) dans laquelle le matériau est amené à jouer un rôle.

II.4 Propriétés fonctionnelles

II.4.1 Propriétés thermo-mécaniques

Les propriétés thermo-mécaniques du Pebax[®] ont été évaluées sur des éprouvettes rectangulaires (35 x 4,5 mm) par analyse DMA au travers du suivi des valeurs du module de conservation « E' » en fonction de la température, sur la gamme de -130 à 250 °C. Les résultats de cette analyse sont reportés dans la Figure III.8.

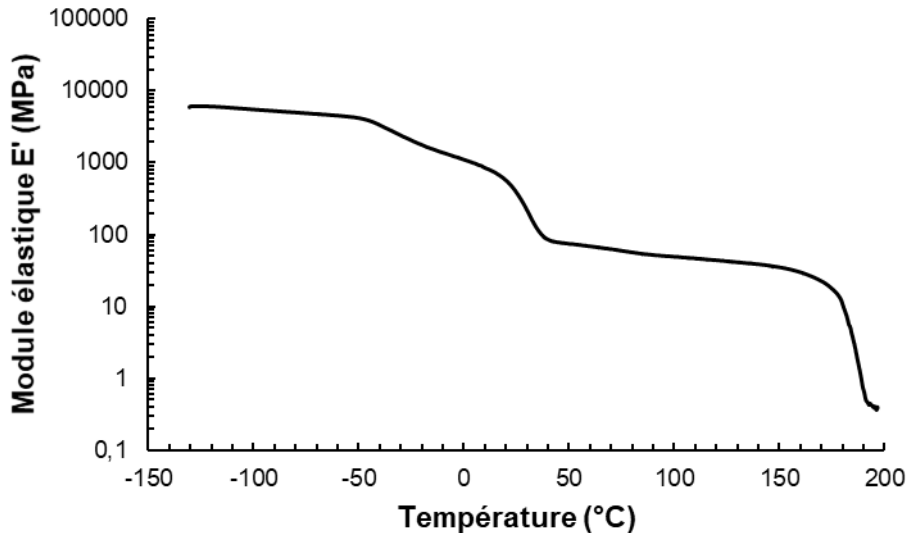


Figure III.8 : Évolution du module de conservation E' en fonction de la température pour un film référence Pebax[®] MH1657 (fréquence : 3 Hz, amplitude de déformation : 5 μ m).

Quatre domaines sont discernables sur la courbe de la variation du module de conservation en fonction de la température. Tout d'abord pour des températures inférieures à -50 °C, les valeurs de E' sont élevées (\approx 9 GPa) et diminuent très légèrement avec la température. Les deux fractions du copolymère sont semi-cristallines avec des phases amorphes à l'état vitreux dans ce domaine de température. À partir de -50 °C, le gain significatif de mobilité des segments polyéther amorphes conduit à une brusque chute du module de conservation d'un ordre de grandeur. Cette chute du module de conservation caractérise la relaxation principale des segments polyéther amorphes du Pebax[®]. Par la suite, une seconde chute du module de conservation de 725 à 85 MPa se produit entre 15 et 40 °C. Cette dernière caractérise la fusion des phases cristallines polyéther. Un troisième domaine apparaît sous la forme d'un plateau entre 40 et 170 °C avec des valeurs de E' d'environ 50 MPa. Ce domaine est principalement régi par les segments rigides polyamide du copolymère. Enfin, une dernière chute du module de conservation se produit entre 170 °C et 200 °C et correspond à la fusion des parties cristallines des phases rigides polyamide du copolymère entraînant son écoulement. L'ensemble de ces observations est en accord avec les résultats obtenus par analyse DSC.

Dans cette étude, nous avons également évalué les propriétés mécaniques des matériaux élaborés au travers de la valeur du module de conservation à la température d'expérimentation de 23 °C. Le film Pebax® MH1657 présente une valeur de E' de 460 MPa à 23 °C.

Par ailleurs, nous avons cherché à observer les différentes transitions thermiques qui se produisent au sein du matériau Pebax® MH1657 au travers de l'évolution du facteur d'amortissement $\tan \delta$ en fonction de la température (cf. Figure III.9).

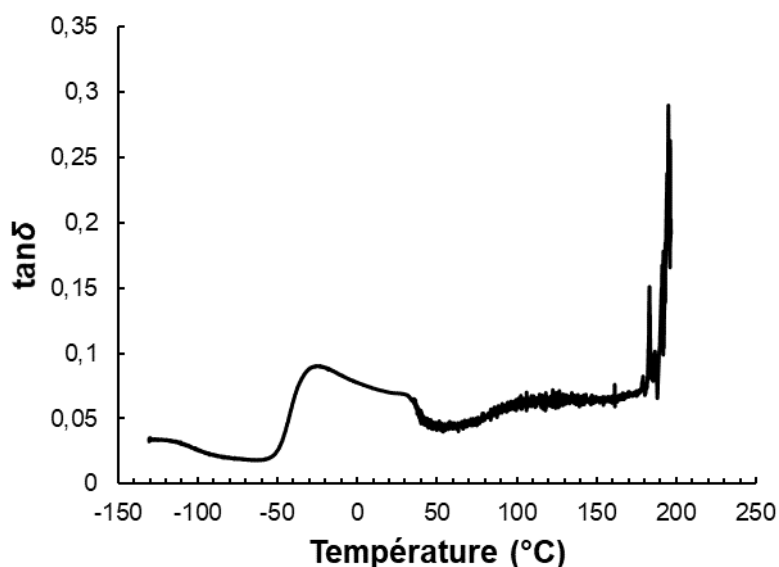


Figure III.9 : Évolution de $\tan \delta$ en fonction de la température pour un film référence Pebax® MH1657 (fréquence : 3 Hz, amplitude de déformation : 5 μm).

L'ensemble des transitions décrites à partir de la courbe du suivi du module de conservation en fonction de la température est retrouvé sur la courbe de l'évolution de $\tan \delta$ en fonction de la température. En effet, on peut observer un pic de $\tan \delta$ avec un optimum situé aux alentours de -30 °C qui correspond à la relaxation principale des segments souples polyéther du copolymère. Un second pic de $\tan \delta$ est discernable peu après avec un optimum situé vers 30 °C. Ce pic marque la fusion des domaines cristallins de la phase polyéther du copolymère. Enfin, l'augmentation brutale de $\tan \delta$ à partir de 180 °C marque le début de la fusion de la phase cristalline polyamide du copolymère entraînant son écoulement vers 200 °C.

Il est bon de noter que l'on ne discerne pas de chute du module de conservation ou un pic de $\tan \delta$ lié à la relaxation principale des blocs polyamide. La température de transition vitreuse de ces blocs n'a également pas pu être détectée par analyse DSC. Une observation similaire a été reportée par Sheth *et al.* sur des Pebax® composés d'une plus grande proportion de segments souples polyether de type polyoxytétraméthylène oxide comparativement aux segments rigides polyamide de type polyamide-12 [15]. Les auteurs ont expliqué cette absence de détection par la proximité de la T_g des segments amorphes

polyamide avec la fusion de la phase cristalline polyéther du copolymère [15]. Une explication similaire peut ainsi être proposée pour le grade Pebax[®] MH1657, au vu de la valeur de T_g de l'homopolymère PA6 référencée dans la littérature aux alentours de 50 °C [16]. On pourrait s'attendre à ce que la T_g des segments PA6 du copolymère Pebax[®] MH1657 soit décalée vers des températures un peu plus basses – du fait de blocs PA6 courts – à proximité de la fusion de la phase cristalline PEO du copolymère.

Les résultats de l'analyse DMA obtenus dans cette étude sur le grade Pebax[®] MH1657 présentent des allures de courbes tout à fait caractéristiques de la famille des Pebax[®] [15,17]. Il est toutefois à noter qu'aucune analyse DMA du grade Pebax[®] MH1657 n'a été reportée dans la littérature à notre connaissance.

II.4.2 Propriétés d'hydratation

Les propriétés d'hydratation d'un film de Pebax[®] MH1657 ont été évaluées à différentes activités de vapeur d'eau à 25 °C. L'isotherme de sorption obtenue est représentée dans la Figure III.10.

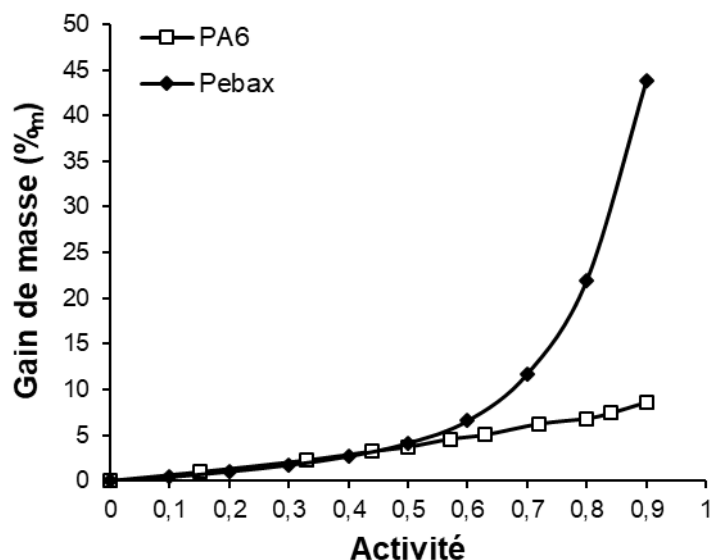


Figure III.10 : Isotherme de sorption à la vapeur d'eau d'un film de Pebax[®] à 25 °C caractérisé dans cette étude et d'un film de PA6 à 20 °C reportée dans une étude de Picard *et al.* [18].

L'isotherme de sorption du Pebax[®] MH1657 présente une allure de type BET III selon la classification de Brunauer, Emmett et Teller [19]. Dans un premier temps, le gain de masse en eau augmente linéairement aux faibles activités atteignant une valeur d'environ 5 % pour une activité de 0,5 puis augmente de manière exponentielle aux activités élevées avec une valeur de l'ordre de 45 % pour une activité de 0,9. Ainsi, une distribution unitaire aléatoire des molécules d'eau au sein de la matrice polymère a lieu aux faibles activités, puis des agrégats de molécules d'eau sorbées se forment à plus haute activité. Les deux blocs polyéther et polyamide du Pebax[®] – considérés comme hydrophiles – peuvent être impliqués dans ce mécanisme de sorption des molécules d'eau. Ainsi, l'isotherme de sorption à la vapeur d'eau d'un film PA6 reportée par Picard *et al.* a été ajoutée à la Figure III.10 à titre

de comparaison, afin de pouvoir discuter de manière qualitative de la contribution de la phase polyamide du Pebax® MH1657 sur les propriétés d'hydratation du matériau [18]. Par comparaison des deux isothermes, on peut observer que le gain de masse en eau est nettement moins important aux activités élevées pour le PA6 comparativement au Pebax® MH1657. Cela laisse suggérer que la phase PEO du Pebax® MH1657 a un rôle prépondérant sur les propriétés d'hydratation du copolymère aux activités élevées.

La cinétique de sorption de la vapeur d'eau au sein du matériau a également été étudiée. Les courbes de prises de masse aux temps « t » rapportées à la prise de masse à l'équilibre en fonction de la racine carré du temps sont présentées dans la Figure III.11 pour les différentes activités étudiées. On observe que le temps de demi-sorption (temps pour atteindre $\frac{m_t}{m_{\text{éq}}} = 0,5$) varie assez peu aux faibles activités puis augmente sensiblement. Les courbes représentatives de chacune des activités étudiées, affichent une variation linéaire de $\frac{m_t}{m_{\text{éq}}}$ en fonction de \sqrt{t} pour des valeurs de $\frac{m_t}{m_{\text{éq}}} < 0,7$, ce qui reflète un comportement fickien et autorise le calcul du coefficient de diffusion « D ».

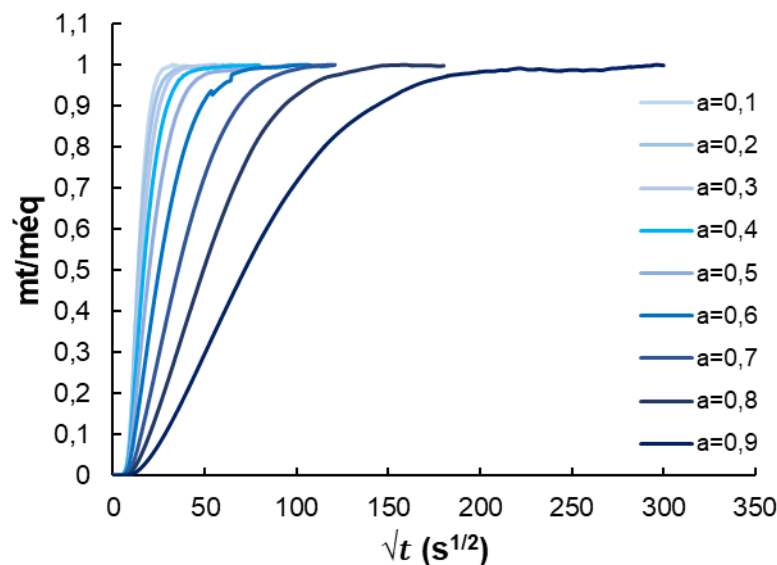


Figure III.11 : Évolution de $\frac{m_t}{m_{\text{éq}}}$ en fonction de \sqrt{t} pour différentes activités de vapeur d'eau.

Ainsi, le coefficient de diffusion « D » a été déterminé pour chaque activité selon l'Équation II.12 reportée dans le Chapitre II. L'évolution du coefficient de diffusion en fonction de l'activité en vapeur d'eau a été reportée dans la Figure III.12 ci-dessous.

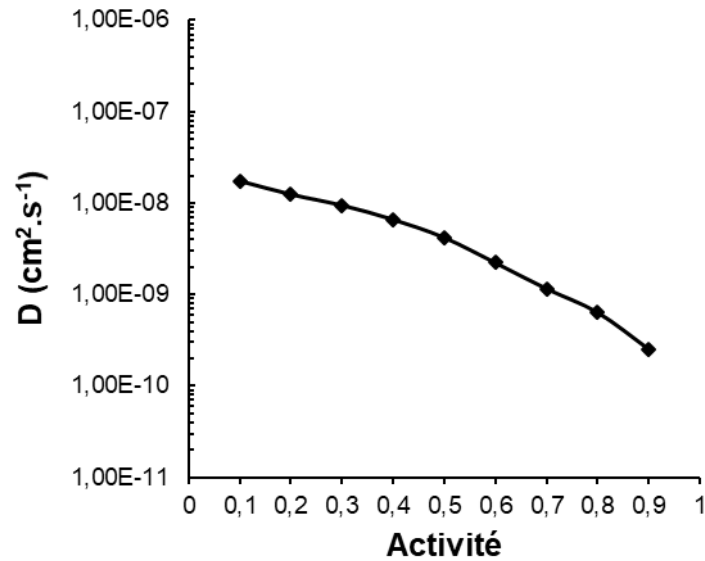


Figure III.12 : Évolution du coefficient de diffusion en fonction de l'activité en vapeur d'eau.

L'allure de la courbe est cohérente avec un mécanisme de sorption de type BET III. En effet, nous pouvons observer des valeurs de D de l'ordre de $1\text{-}2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ à faible activité puis une diminution sensible de la valeur du coefficient de diffusion aux plus hautes activités de par la formation d'agrégats de molécules d'eau sorbées jusqu'à atteindre $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ à l'activité de 0,9 [20]. Le phénomène d'antiplastification observé pour des activités supérieures à 0,6 peut être décrit de manière plus approfondie grâce à l'équation suivante :

$$D = D_0 \cdot e^{-\gamma \cdot G}$$

Équation III.4

avec « D » le coefficient de diffusion, « D_0 » le coefficient de diffusion d'agrégation limite à concentration nulle, « γ » le coefficient d'antiplastification et « G » le gain de masse en eau dans le matériau.

Ainsi, nous avons cherché à déterminer le coefficient d'antiplastification de ce système pour des activités supérieures à 0,5 à partir de la régression linéaire réalisée sur le tracé de $\ln D = f(G)$ (cf. Figure III.13).

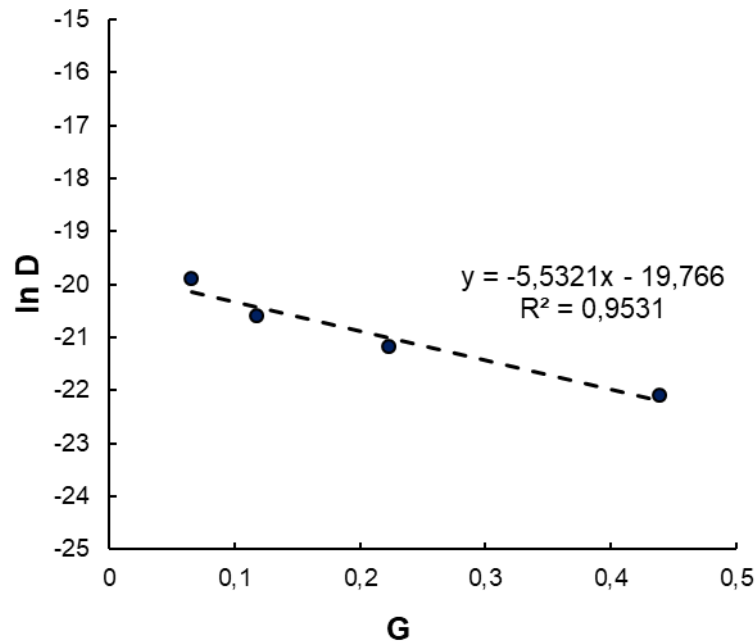


Figure III.13 : Évolution de $\ln D$ en fonction du gain de masse en eau « G » pour des activités supérieures à 0,5.

Le coefficient d'antiplastification obtenu pour un film de Pebax[®] MH1657 est de 5,5. Une étude de Magana *et al.* a reporté un mécanisme de sorption à la vapeur d'eau similaire aussi bien d'un point de vue thermodynamique que cinétique et avait déterminé un coefficient d'antiplastification de 14,5 pour un autre grade de Pebax[®] (MV3000) [17]. Par comparaison des résultats reportés sur le Pebax[®] MV3000 avec ceux obtenus sur le Pebax[®] MH1657 référence de cette étude, nous avons également pu noter que le grade Pebax[®] MV3000 présente globalement un gain de masse en eau inférieure (e. g. $G \approx 12\%$ pour une activité de 0,9) et un coefficient de diffusion d'un ordre de grandeur supérieur pour des activités similaires. À notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée sur les mécanismes de sorption à la vapeur d'eau d'un grade Pebax[®] MH1657.

En conclusion de cette partie, nous avons vu que l'isotherme de sorption du Pebax[®] MH1657 présente une allure de type BET III. Les gains de masse d'eau sont relativement élevés à faible activité (4 % pour une activité de 0,5) de par la présence de groupements polaires éther et amide dans le copolymère. De plus, la flexibilité des segments de chaînes autorise un important gonflement conduisant à une augmentation importante du gain de masse à haute activité (44 % pour une activité de 0,9). Nous avons par ailleurs pu observer une forte diminution du coefficient de diffusion aux activités élevées du fait de la formation d'agrégats de molécules d'eau sorbées.

II.4.3 Propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂

Les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ ont été mesurées à 23 °C sous un gradient de pression de 1,2 bar sur trois films de Pebax[®] différents d'une épaisseur moyenne de 50 µm. L'incertitude sur le coefficient

de perméabilité a été estimée inférieure à 10 %. Pour rappel, les coefficients de diffusion des gaz n'ont pas pu être déterminés de par une atteinte trop rapide du régime stationnaire (cf. Chapitre II. section IV.3.3). Les valeurs moyennes des coefficients de perméabilité mesurées sur les films Pebax® référence sont de 84 et 3,9 Barrer pour le CO₂ et O₂ respectivement, ce qui conduit à une sélectivité idéale CO₂/O₂ de 21,5. Ces valeurs sont relativement proches de celles trouvées dans la littérature et nous serviront de références pour qualifier les nouvelles formulations développées dans cette thèse [1,21]. En effet, les travaux de Bernardo *et al.* ont reporté des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ de 76 et 3,3 Barrer respectivement sur un film Pebax® MH1657 à T° = 25 °C et ΔP = 1 bar [1]. De même, Lillepärq *et al.* ont déterminé des valeurs de perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ de 79 et 3,6 Barrer sur ce même grade à T° = 30 °C et ΔP = 1 bar [21]. Ainsi, le grade Pebax® MH1657 présente des niveaux de perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ ainsi qu'une sélectivité idéale CO₂/O₂ élevés principalement régis par les segments souples polyéther amorphes du copolymère qui présentent une mobilité de chaîne élevée ainsi qu'une forte affinité pour le CO₂ de par la présence d'interactions dipôle-quadrupôle [22].

Nous avons voulu comparer la valeur expérimentale de perméabilité au CO₂ du Pebax® MH1657 à la valeur théorique calculée à partir de deux modèles considérant des systèmes de morphologie différente – à savoir homogène et hétérophasé respectivement. Pour rappel, à cette température, le copolymère Pebax® MH1657 est composé de segments souples polyéther à l'état fondu et de segments rigides polyamide semi-cristallins. Ainsi, nous avons considéré pour ces deux approches la perméabilité au CO₂ d'un PEO 100 % amorphe référencée à 143 Barrer dans la littérature [23], et la perméabilité au CO₂ d'un homopolymère PA6 semi-cristallin reportée à 0,06 Barrer dans la littérature [24].

En considérant tout d'abord, la formation d'un mélange homogène d'un PEO 100 % amorphe et d'un homopolymère PA6 semi-cristallin, la perméabilité du mélange peut être estimée – en ayant connaissance de sa composition – par une loi d'additivité :

$$\ln P = \varphi_{PEO} \ln P_{PEO} + \varphi_{PA6} \ln P_{PA6}$$

Équation III.5

Avec « P » la perméabilité au CO₂ théorique du mélange, « P_{PEO} » la perméabilité au CO₂ de la référence PEO, et « P_{PA6} » la perméabilité au CO₂ de la référence PA6. « φ_{PEO} » et « φ_{PA6} » sont les proportions volumiques du PEO et du PA6 dans le mélange, soit environ 60 %_{vol} et 40 %_{vol} respectivement si l'on se réfère à la proportion volumique des deux blocs dans le copolymère.

La perméabilité au CO₂ théorique du mélange calculée via ce modèle est d'environ 6 Barrer.

Si l'on considère maintenant la présence d'un matériau biphasé (e. g. copolymère dibloc) composé de deux phases continues (phases percolées), à savoir une phase PA6 constituée de structures cristallines considérées comme imperméables aux gaz et une phase PEO à l'état fondu et perméable, le modèle de

« résistance » basé sur l'établissement de chemins de perméation au travers des deux phases continues en parallèle permet d'estimer la contribution de chacune des phases sur la perméabilité globale du matériau selon [12,25,26] :

$$P = \varphi_{PEO}P_{PEO} + \varphi_{PA6}P_{PA6}$$

Équation III.6

Avec « P » la perméabilité au CO₂ théorique du matériau biphasé, « P_{PEO} » la perméabilité au CO₂ d'un PEO 100 % amorphe référencée à 143 Barrer dans la littérature [23], et « P_{PA6} » la perméabilité au CO₂ d'un homopolymère PA6 semi-cristallin reportée à 0,06 Barrer dans la littérature [24]. « φ_{PEO} » et « φ_{PA6} » sont les proportions volumiques du PEO et du PA6 dans le matériau, à savoir 60 %_{vol} et 40 %_{vol} respectivement. 1

D'après le modèle de « résistance », la perméabilité au CO₂ calculée pour un matériau biphasé est de 86 Barrer, ce qui est très proche de la valeur expérimentale de 84 Barrer mesurée sur le film référence Pebax[®] MH1657. Ce modèle semble donc être adapté pour estimer la contribution des phases de ce copolymère à bloc contrairement au modèle traitant des systèmes miscibles. Le modèle « résistance » correspond bien par ailleurs aux morphologies observées en TEM. Il serait intéressant à l'avenir de vérifier la validité de ce modèle pour d'autres gaz.

Enfin, les propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂ mesurées sur la matrice Pebax[®] MH1657 ont été comparées aux données de la littérature (cf. Figure III.14). Nous pouvons observer que le Pebax[®] MH1657 présente un des meilleurs compromis perméabilité/sélectivité pour la paire de gaz CO₂/O₂ – comparativement à de nombreux autres systèmes polymères – confortant ainsi notre choix de l'avoir sélectionné en tant que matrice pour l'application visée et le développement des nouvelles formulations qui seront présentées et analysées dans les chapitres suivants.

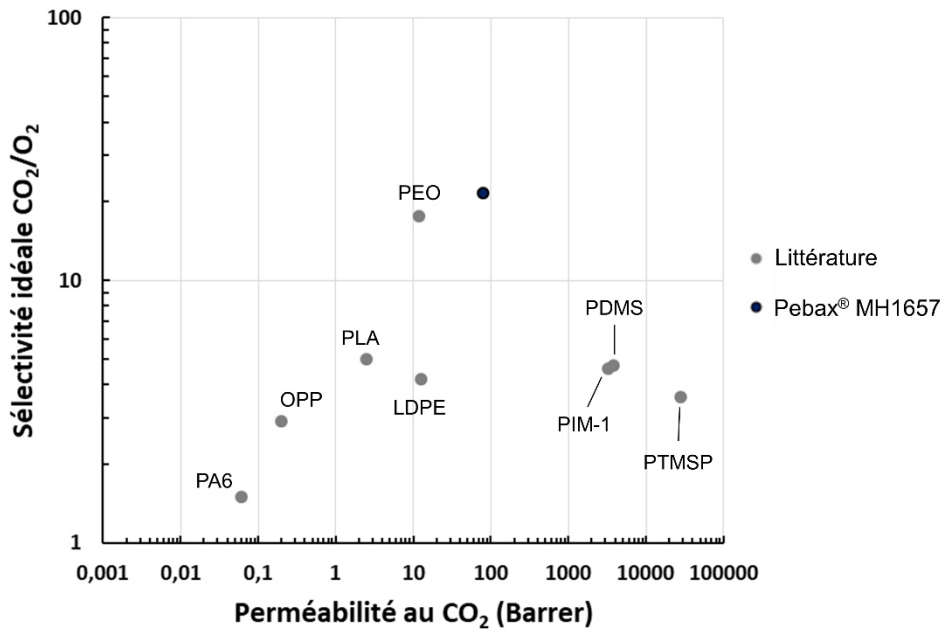


Figure III.14 : Compromis perméabilité versus sélectivité pour la paire de gaz CO₂/O₂ de différents polymères.

III. Conclusion

Ce chapitre s'est attaché à décrire de manière détaillée les différentes caractéristiques du grade Pebax® MH1657 que nous avons sélectionné comme matrice de nos futures formulations. Les analyses de la morphologie et de la microstructure du Pebax® MH1657 nous ont révélés que ce copolymère à bloc présente une microstructure à phase séparée. On semble par ailleurs observer une co-continuité des domaines d'après les analyses TEM. De plus, à une température de 23 °C, les segments souples polyéther du copolymère sont à l'état fondu tandis que les segments rigides polyamide sont semi-cristallins. Nous avons également vu que les propriétés d'hydratation et de transport au gaz du copolymère Pebax® MH1657 sont principalement régies par les segments souples polyéther (PEO) comparativement aux segments rigides polyamide (PA6) qui fournissent une tenue mécanique au matériau à plus haute température. L'évolution de certaines caractéristiques de ce matériau sera attentivement analysée dans les chapitres suivants de ce manuscrit, suite aux nouvelles formulations que nous allons proposer. En effet, nous nous sommes attachés au challenge d'améliorer les propriétés de transport de la matrice Pebax® référence tant en termes de perméabilité que de sélectivité via l'incorporation d'agents modifiants habilités au contact alimentaire. Les différentes voies d'amélioration envisagées ont été résumées dans le schéma de la Figure III.15 et seront explicitées de manière approfondie dans les deux chapitres suivants. En préambule, nous pouvons d'ores et déjà dire que dans une première approche, nous avons cherché à incorporer des espèces CO₂-philes de faible masse molaire de type PEG dans le but d'améliorer simultanément les perméabilités aux gaz ainsi que la sélectivité CO₂/O₂ de la matrice Pebax®. Dans une seconde approche, nous avons cherché à ajouter des molécules

cages de type cyclodextrine qui peuvent offrir via leur porosité un gain potentiel de volume libre favorable à la diffusion de petites molécules gazeuses. Ces différentes approches feront l'objet des résultats et des discussions des chapitres IV et V de ce manuscrit. Des mélanges associant les deux agents modifiants à la matrice Pebax® MH1657 ont également été réalisés. Les raisons qui nous ont poussés à réaliser ces derniers mélanges seront plus amplement détaillées à la suite de la présentation des résultats des deux premières approches.

Élaboration de films respirants et sélectifs vis-à-vis de la paire de gaz CO₂/O₂

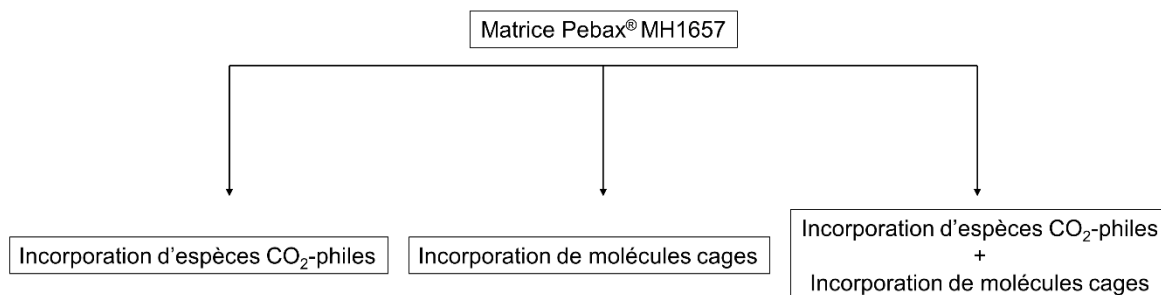


Figure III.15 : Voies d'amélioration des propriétés de transport de la matrice Pebax® MH1657 abordées dans cette étude.

IV. Références

- [1] P. Bernardo, J. C. Jansen, Fabio Bazzarelli, F. Tasselli, A. Fuoco, K. Friess, P. Izák, V. Jarmarová, M. Kačírková, G. Clarizia, Gas transport properties of Pebax/room temperature ionic liquid gel membranes, *Separation and Purification Technology*, 97 (2012), 73-82.
- [2] V. I. Bondar, B. D. Freeman, I. Pinnau, Gas Sorption and Characterization of Poly(ether-b-amide) Segmented Block Copolymers, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37 (1999), 2463-2475.
- [3] R. S. Murali, A. F. Ismail, M. A. Rahman, S. Sridhar, Mixed matrix membranes of Pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations, *Separation and Purification Technology*, 129 (2014), 1-8.
- [4] H. Rabiee, M. Soltanieh, S. A. Mousavi, A. Ghadimi, Improvement in CO₂/H₂ separation by fabrication of poly(ether-b-amide6)/glycerol triacetate gel membranes, *Journal of Membrane Science*, 469 (2014), 43-58.
- [5] A. Ghadimi, M. Amirilargani, T. Mohammadi, N. Kasiri, B. Sadatnia, Preparation of alloyed poly(ether block amide)/poly(ethylene glycol diacrylate) membranes for separation of CO₂/H₂ (syngas application), *Journal of Membrane Science*, 458 (2014), 14-26.
- [6] E. G. Estahbanati, M. Omidkhan, A. E. Amooghin, Preparation and characterization of novel Ionic liquid/Pebax membranes for efficient CO₂/light gases separation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 51 (2017), 77-89.
- [7] S. Magana, G. Sudre, F. Gouanvé, F. Cousin, E. Espuche, Influence of the Film-Forming Process on the Nanostructuring of Pebax®/1-Ethyl-3-Methylimidazolium Triflate Ionic Liquid: Consequences on the Thermal, Mechanical, Gas, and Water Transport Properties, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 55 (2017), 778-788.
- [8] A. Car, C. Stropnik, W. Yave, K-V. Peinemann, PEG modified poly(amide-b-ethylene oxide) membranes for CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 307 (2008), 88-95.
- [9] W. Yave, A. Car, K-V. Peinemann, Nanostructured membrane material designed for carbon dioxide separation, 350 (2010), 124-129.
- [10] N. U. Kim, B. J. Park, M. S. Park, J. T. Park, J. H. Kim, Semi-interpenetrating polymer network membranes based on a self-crosslinkable comb copolymer for CO₂ capture, *Chemical Engineering Journal*, 360 (2019), 1468-1476.
- [11] T. Wu, C. Liao, Polymorphism in nylon 6/clay nanocomposites, *Macromolecular Chemistry & Physics*, 201 (2000), 2820-2825.

- [12] Q. T. Nguyen, J. Sublet, D. Langevin, C. Chappey, S. Marais, J-M. Valleton, F. Poncin-Epaillard, CO₂ permeation with Pebax®-based membranes for global warming reduction, *Membrane Gas Separation*, John Wiley & Sons, (2010).
- [13] S. Meshkat, S. Kaliaguine, D. Rodrigue, Mixed matrix membranes based on amine and non-amine MIL-53(Al) in Pebax® MH-1657 for CO₂ separation, *Separation and Purification Technology*, 200 (2018), 177-190.
- [14] J. E. Shin, S. K. Lee, Y. H. Cho, H. B. Park, Effect of PEG-MEA and Graphene Oxide Additives on the Performance of Pebax® 1657 Mixed Matrix Membranes for CO₂ Separation, *Journal of Membrane Science*, 572 (2019), 300-308.
- [15] J. P. Sheth, J. Xu, G. L. Wilkes, Solid state structure–property behavior of semicrystalline poly(ether-block-amide) PEBA^X® thermoplastic elastomers, *Polymer*, 44 (2003), 743-756.
- [16] S. S. Pesetskii, B. Jurkowski, Y. A. Olkhov, S. P. Bogdanovich, V. N. Koval, Influence of a cooling rate on a structure of PA6, *European Polymer Journal*, 41 (2005), 1380-1390.
- [17] S. Magana, O. Gain, F. Gouanvé, E. Espuche, Influence of Different Alkyl-Methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquids on the Structure of Pebax® Films. Consequences on Thermal, Mechanical, and Water Sorption and Diffusion Properties, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 54 (2016), 811-824.
- [18] E. Picard, J.-F. Gerard, E. Espuche, Water transport properties of polyamide 6 based nanocomposites prepared by melt blending: On the importance of the clay dispersion state on the water transport properties at high water activity, *Journal of Membrane Science* 313, (2008) 284-295.
- [19] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *Journal of the American Chemical Society*, 62 (1940), 1723-1732.
- [20] M. H. Klopffer, B. Flaconnèche, Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review, *Oil and Gas Science of Technology*, 56 (2001), 223-244.
- [21] J. Lillepär, P. Georgopoulos, S. Shishatskiy, Stability of blended polymeric materials for CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 467 (2014), 269-278.
- [22] J. H. Kim, S. Y. Ha, Y. M. Lee, Gas permeation of poly(amide-6-b-ethylene oxide) copolymer. *Journal of Membrane Science*, 190 (2001), 179–193.
- [23] H. Lin, B. D. Freeman, Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide), *Journal of Membrane Science*, 239 (2004), 105-117.

- [24] N. Gontard, R. Thibault, B. Cuq, S. Guilbert, Influence of Relative Humidity and Film Composition on Oxygen and Carbon Dioxide Permeabilities of Edible Films, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44 (1996), 1064-1069.
- [25] J. M. S. Henis, M. K. Tripodi, A novel approach to gas separations using composite hollow fiber membranes, *Separation Science and Technology*, 15 (1980), 1059-1068.
- [26] J. H. Petropoulos, Mechanisms and theories for sorption and diffusion of gases in polymers, *Polymeric Gas Separation Membranes*, D. R. Paul & Y. P. Yampolskii, CRC Press, (1994).



Chapitre IV :

Développement de films respirants à base de Pebax[®] MH1657 et d'agents modifiants polyéthylène glycol de faible masse molaire. Caractérisation et étude des propriétés de fonction.

Chapitre IV : Développement de films respirants à base de Pebax® MH1657 et d'agents modifiants polyéthylène glycol de faible masse molaire. Caractérisation et étude des propriétés de fonction...... 155

I.	<u>Introduction</u>	158
II.	<u>Développement de films respirants Pebax®/PEG pour l'optimisation de la durée de vie de produits frais</u>	158
II.1	<u>Introduction</u>	159
II.2	<u>Experimental</u>	161
II.2.1	<u>Chemical compounds</u>	161
II.2.2	<u>Preparation of the films</u>	161
II.2.3	<u>Film characterization</u>	162
II.2.3.1	<u>Differential scanning calorimetry (DSC) measurements</u>	162
II.2.3.2	<u>Wide Angle X-ray Scattering (WAXS) analysis</u>	162
II.2.3.3	<u>Gas pycnometry</u>	162
II.2.3.4	<u>Dynamic Mechanical Analysis (DMA)</u>	163
II.2.3.5	<u>Thermogravimetric analysis (TGA)</u>	163
II.2.3.6	<u>Water sorption analysis</u>	163
II.2.3.7	<u>Gas permeability</u>	164
II.3	<u>Results and discussion</u>	164
II.3.1	<u>Microstructure analysis</u>	165
II.3.2	<u>Density</u>	173
II.3.3	<u>Thermal mechanical properties</u>	176
II.3.4	<u>Hydration properties</u>	177
II.3.5	<u>Gas transport properties</u>	184
II.3.6	<u>Film stability</u>	188
II.4	<u>Conclusion</u>	191
II.5	<u>Supporting Information</u>	193
III.	<u>Les mélanges Pebax®/PEG de plus « haute masse molaire »</u>	195
III.1	<u>Aspect visuel</u>	195
III.2	<u>Analyse de la microstructure</u>	196
III.2.1	<u>Calorimétrie différentiel à balayage</u>	196
III.2.1.1	<u>Analyse de la phase polyéther du Pebax®</u>	201
III.2.1.2	<u>Analyse de la phase polyamide du Pebax®</u>	205
III.2.2	<u>Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)</u>	206
III.3	<u>Propriétés fonctionnelles</u>	208
III.3.1	<u>Propriétés thermo-mécaniques</u>	208

<u>III.3.2</u>	<u>Propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂</u>	212
<u>III.4</u>	<u>Stabilité des films dans le temps</u>	216
<u>IV.</u>	<u>Conclusion</u>	218
<u>V.</u>	<u>Références</u>	222

I. Introduction

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, le matériau Pebax® MH1657 présente des caractéristiques intéressantes pour l'application visée. Nous nous sommes toutefois attachés au challenge d'améliorer les propriétés de transport de ce matériau en termes de perméabilité et de sélectivité pour la paire de gaz CO₂/O₂ via l'incorporation d'espèces CO₂-philes de type polyéthylène glycols « PEG ». Ainsi, ce chapitre est porté sur l'étude de mélanges Pebax®/PEGs de différentes compositions, développés sous la forme de films minces autosupportés.

Nous nous sommes intéressés à ajouter des PEGs de faible masse molaire (pour pouvoir bénéficier potentiellement d'un effet plastifiant de ces agents modifiants) avec différents bouts de chaînes (–OH « PEG_{OH} » et –OCH₃ « PEG_{DME} »). Ainsi des mélanges associant le Pebax® référence avec un PEG_{OH} d'une masse molaire de 300 g/mol et/ou un PEG_{DME} d'une masse molaire de 250 g/mol ont été préparés. Les caractérisations réalisées sur les films élaborés nous ont permis d'analyser la microstructure des différents systèmes d'étude et d'en établir des liens avec leurs propriétés de fonction. En effet, l'influence du taux et des bouts de chaînes des poly(éthylène glycol)s ajoutés sur les propriétés des matériaux – en termes de transport de gaz, de mécanismes d'hydratation mais aussi de comportement mécanique – seront discutés. Une attention spécifique sera également portée à la stabilité de ces films dans le temps. Les résultats de cette étude seront présentés dans la première partie de ce chapitre en anglais sous la forme d'une publication remise en forme pour le manuscrit.

La seconde partie de ce chapitre est consacré aux mélanges du Pebax® référence avec des PEGs de masse molaire plus élevée (1000 g/mol) et de différents bouts de chaînes (–OH et –OCH₃). Les raisons qui nous ont poussés à sélectionner ces PEGs de plus haute masse molaire seront plus amplement détaillées à la suite des résultats reportés dans la première partie de ce chapitre. Les films élaborés à partir de ces mélanges ont été étudiés selon une démarche analogue à celle développée pour les mélanges à base de PEGs de plus faible masse molaire.

Enfin, nous dresserons dans une partie conclusive un bilan des résultats obtenus vis-à-vis des objectifs visés dans le cadre de ce projet.

II. Développement de films respirants Pebax®/PEG pour l'optimisation de la durée de vie de produits frais.

La première partie de ce chapitre a fait l'objet d'une publication intitulée : « Development of breathable Pebax®/PEG films for optimization of the shelf-life of agri-food fresh products ».

II.1 Introduction

Globalization, development and improvement of the living standards within industrialized countries have changed the food diet of our societies over the past decades. The food we consume increasingly travels the world before it reaches our plate. Therefore, the quality and freshness of products must be preserved throughout the agri-food chain. However, some fresh products such as fruits and vegetables are rapidly perishable and have generally a short shelf-life [1]. The deterioration of these fresh products starts from the moment where they are separated from the mother plant [1]. Thus, their preservation still constitutes one of the most challenging applications.

Metabolic activities of fresh products including respiration and ripening still continue after their harvest until senescence and death [2,3]. The respiratory activity of a fresh product is the main factor to consider for the prolongation of its shelf-life [4]. Respiration in plants is the oxidative breakdown of starch, sugars and organic acids to simpler molecules (e. g. CO₂, H₂O) accompanied by a production of energy. Some of this energy is released in the form of heat and some is used as metabolic energy [4,5]. Modified atmosphere packaging (MAP) has been widely used to extend the shelf-life of fresh products by slowing down their respiratory activity and protecting them from external environment [6,7]. The modified atmosphere is created naturally inside the package due to a dynamic equilibrium between the respiration of the product (i. e. O₂ uptake and CO₂ production) and gas transfer through packaging film. Therefore, gas transport properties of the packaging film must be well-known and well-suited to the respiration of fresh products in order to obtain a modified atmosphere composition beneficial for their preservation [8]. Indeed, for example, too low O₂ concentration and too high CO₂ concentration in the package headspace result in anoxia and fermentative reactions leading to physiological damage and an acceleration of the senescence [9]. Some commodities present an elevated respiratory activity. For instance, berries, mushrooms, broccoli produce a great quantity of CO₂ above 250 mL.kg⁻¹.day⁻¹ [10]. In this case, high gas flows through the packaging film are required to maintain a sufficient metabolic activity.

For such applications, micro-perforated and macro-perforated films allowing high gas flux have been used [11-13]. However, this packaging technology presents certain limitations such as the permselectivity of the perforated package, e. g. the ratio of the CO₂ permeability coefficient to the O₂ permeability coefficient, which is near 1 in this case [14]. On the other hand, most dense synthetic polymer films present a CO₂/O₂ permselectivity around 3-5 [10,15] but they do not exhibit high enough gas permeability levels [16]. Thus, agri-food industries are seeking alternatives.

The objective of this study was to develop new dense polymeric packaging films able to combine high CO₂ and O₂ permeabilities and high CO₂/O₂ permselectivity. For several years, some poly(ether-*b*-amide) block copolymers, better known under their trade name Pebax®, have been recognized as highly permeable. Pebax® is more precisely a multiblock copolymer consisting of linear

chains of relatively rigid polyamide (PA) segments interspaced with flexible polyether (PE) segments [17]. The semi-crystalline polyamide moieties – regarded as a very poor permeable phase – imparts the mechanical properties to the material, whereas the amorphous polyether moieties act as the main permeable phase due to its high chain mobility [18]. Moreover, the ether linkages which have a specific affinity for CO₂ due to quadrupole-dipole interactions, may provide a CO₂-philic character [19]. The chemical nature of each block of the copolymer may differ. Nylon-6 (PA6), nylon-11 (PA11) and nylon-12 (PA12) are mainly found as amide segments. Concerning the ether segments, polyethylene oxide (PEO), polypropylene oxide (PPO) and polytetramethylene oxide (PTMO) are often used. Thus, by varying the nature, the proportion and the molar mass of both blocks, a wide range of Pebax® copolymers with strongly different properties can be obtained. More particularly, Pebax® grades with a high polyether content such as Pebax® MH1657 (60 polyether wt. %) have been investigated for gas separation applications involving CO₂ and light gases (such as H₂, He). Indeed, as the amount of polyether increases, gas permeability increases [17,18].

The transport of small gas molecules through dense polymer membranes has been successfully described by the solution-diffusion model [20]. Several research works have succeeded in improving the gas transport properties of Pebax® MH1657, in terms of gas permeability and CO₂/light gases selectivity, by the incorporation of low molar mass CO₂-philic additives [21-23]. These small species act as plasticizers by inserting between polymer chains, leading to a decrease of polymer/polymer interactions and an increase of free volume. Consequently, an increase of the gas permeability is obtained [21]. Moreover, an increase of the number of polar chemical groups which have a high affinity for CO₂, improves also the CO₂ solubility within the material and promotes a high CO₂/light gases selectivity.

For instance, Rabiee *et al.* investigated CO₂, H₂, N₂ and CH₄ transport properties of Pebax® MH1657/glycerol triacetate (GTA) gel membranes. The highest permeability values were obtained for the blend membranes containing 80 wt. % of GTA independently of the tested gases [22]. Indeed, membrane permeability for CO₂, H₂, N₂ and CH₄ increased by a factor of 8, 4, 13 and 18 respectively compared to the neat Pebax®, at a pressure of 4 bar and a temperature of 25 °C. On the other hand, CO₂/H₂ selectivity almost doubled. Car *et al.* prepared and characterized blend membranes comprised of Pebax® MH1657 and hydroxyl-terminated polyethylene glycol with a 200 g.mol⁻¹ molar mass (PEG_{OH}200). Dense membranes showed excellent compatibility for PEG_{OH}200 content up to 50 wt. % [24]. A CO₂ permeability of 151 Barrer was reached at 30 °C with a feed pressure of 600 mbar for the membrane comprised of 50 wt. % PEG_{OH}200. CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ selectivity remained unchanged with values around 45 and 15.5 respectively, whereas an enhancement was observed for CO₂/H₂ selectivity from 9 to almost 11 [24]. Yave *et al.* succeeded in obtaining films with superior CO₂ separation properties by combining Pebax® MH1657 with polyethylene glycol-dimethylether (PEG_{DME})

[23]. The incorporation of 50 wt. % PEG_{DME} to Pebax® matrix resulted in an 8-fold increase of the CO₂ permeability and a simultaneous increase of the CO₂/H₂ selectivity from 9.1 to 14.9 [23].

In all these studies, the authors mainly paid attention to CO₂ and light gases. According to our knowledge, no work was reported in the literature concerning the use of such materials for CO₂/O₂ separation with respect to breathable films for packaging application. Moreover no study focused on the investigation of possible synergetic effects through combination of PEG_{OH} and PEG_{DME} in a same membrane. Thus the objective of the current work is to develop both binary and ternary blends from the Pebax® matrix, PEG_{OH} and PEG_{DME} for a wide range of composition with the aim to discuss the impact of additive content and chain ends effect as well as the interest of simultaneously using both additives. Moreover, a particular attention has been paid to the stability of the developed films over time. Indeed, numerous research works succeeded in improving Pebax® transport properties by introducing high amounts of low molar mass additives used as plasticizing agents, while no studies checked on the chemical composition stability of the blended films over time. Indeed, it is well known that depending on the polymer/additive affinity and the additive amount, exudation phenomena may occur in presence of low molar mass species, mobile enough to migrate toward the surface [25,26].

II.2 Experimental

II.2.1 Chemical compounds

Pebax® MH1657 composed of 40 wt. % rigid PA6 units and 60 wt. % of flexible PEO units was kindly supplied under pellets form by Arkema (France). Polyethylene glycol hydroxyl terminated with a molar mass of 300 g.mol⁻¹ (PEG_{OH}) and polyethylene glycol dimethyl ether with a molar mass of 250 g.mol⁻¹ (PEG_{DME}) were purchased from Sigma Aldrich (France). The densities of PEG_{OH} and PEG_{DME} are respectively referenced to 1.13 and 1.01 by the supplier. Ethanol (96 % purity) was purchased from Sigma Aldrich (France). All products were used without further purification.

II.2.2 Preparation of the films

Three films series were prepared: binary Pebax®/PEG_{OH} blends, binary Pebax®/PEG_{DME} blends and ternary Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME}. In all cases the total amount of additives ranged from 0 to 50 wt. %. Concerning the ternary blends, a 50/50 PEG_{OH}/PEG_{DME} weight fraction and a 37.5/62.5 PEG_{OH}/PEG_{DME} weight fraction were considered in order to have 1/1.2 and 1/2 PEG_{OH}/PEG_{DME} molar fractions respectively. Pebax®/PEG_{OH} and Pebax®/PEG_{DME} binary blends were respectively denoted P/PEG_{OH}X and P/PEG_{DME}X, where X is the weight amount of additive in the blend. For instance, a binary blend denoted P/PEG_{OH}10 is composed of 90 wt. % of Pebax® and 10 wt. % of PEG_{OH} additive. The ternary blends were denoted by P/PEG_{OH}X/PEG_{DME}Y, where X and Y are the weight amount of PEG_{OH} and PEG_{DME} in the blend, respectively. For instance, a ternary blend denoted P/PEG_{OH}25/PEG_{DME}25 is composed of 50 wt. % of Pebax®, 25 wt. % of PEG_{OH} and 25 wt. % of PEG_{DME}.

Films were prepared by the solvent casting method. Pebax® was dissolved in an ethanol/water (75/25 vol. %) solution under continuous magnetic stirring at 80 °C for 1 h. The polymer concentration was 1.5 wt. %. The desired amount of polyethylene glycol(s) was added after complete dissolution of the Pebax®. The solution was stirred for 1 h and then poured into a Teflon ring mold. Solvent evaporation was carried out at room temperature during 48 h. All the film characterizations were performed 48 h after the preparation step. For each sample, the thickness (around 50 µm) was determined by averaging ten measurements in different parts of the film.

II.2.3 Film characterization

II.2.3.1 Differential scanning calorimetry (DSC) measurements

Thermal characteristic parameters (glass transition temperature, melting temperatures, melting enthalpies) were determined using a differential scanning calorimeter (DSC) TA Q200 (TA Instruments, USA) equipped with a liquid nitrogen cooling system. DSC experiments were performed on 5-10 mg samples under helium atmosphere with a heating/cooling/heating cycle comprised between -130 and 250 °C at a standard temperature scan rate of 10 °C.min⁻¹. The values of glass transition temperature (T_g) were taken at the midpoint of the specific heat capacity (C_p) curve.

Pebax® is a block copolymer comprised of a polyether phase and a polyamide phase both susceptible to crystallize. It was possible to determine from the DSC thermograms, the degree of crystallinity within each phase i (polyether or polyamide) according to Equation IV.1:

$$X_{c,i} (\%) = \frac{\Delta H_{m,i}}{w_i \cdot \Delta H_{m,i}^{\infty}} \times 100$$

Equation IV.1

where w_i is the weight fraction of the considered phase (polyamide or polyether, respectively), $\Delta H_{m,i}$ its melting enthalpy and $\Delta H_{m,i}^{\infty}$ the melting enthalpy of the respective 100% crystalline polymer ($\Delta H_{mPEO}^{\infty} = 166.4 \text{ J.g}^{-1}$ and $\Delta H_{mPA6}^{\infty} = 230 \text{ J.g}^{-1}$) [19,27]. The total degree of crystallinity of the copolymer material could be obtained by considering both phases.

The thermal properties were evaluated in the first heating scan in order to correlate the obtained results to those of transport properties.

II.2.3.2 Wide Angle X-ray Scattering (WAXS) analysis

The microstructure of the prepared membranes was characterized at 23 °C using a SAXS/WAXS benchtop beamline Xeuss 2.0 equipped with a Cu anode ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) at the Laboratoire Leon Brillouin (LLB, CEA-Saclay, France). The distance between the sample and the detector was 17 cm, leading to a q -range from 0.1 to 3 \AA^{-1} . The q -calibration was carried out using a silver behenate standard. The

samples, which consisted in a stack of 4 pieces of the same film to reach a total thickness of about 200 μm , were directly placed in the beam path. The signal was detected using a Pilatus 1M detector. The scattering contribution of air was subtracted from the scattering intensity of the samples. The image data treatments took into account the dark images. The intensity was then normalized by the incident flux, and the sample thickness. Azimuthal averaging was finally carried out to obtain the profiles of the intensity as a function of q . The degree of crystallinity in the total blend was calculated by peaks deconvolution using the Origin Pro 2016 software.

II.2.3.3 Gas pycnometry

Film density was determined by a gas pycnometer AccuPyc II 1340 (Micromeritics) at 23 °C. The apparatus consisted in two chambers. The first one was filled with helium and the gas was then expanded in the second chamber containing the sample. The volume of gas displaced, measured by pressure sensors, allowed determining the sample volume according to the Mariotte law. The sample mass being measured beforehand it was possible to calculate the sample apparent density. For better accuracy, a desorption step was performed prior to each measurement. The precision on the density values was estimated to be $\pm 0.01 \text{ kg.L}^{-1}$.

II.2.3.4 Dynamic Mechanical Analysis (DMA)

The thermo-mechanical properties were determined in tensile mode on rectangular shaped samples ($35 \times 4.5 \text{ mm}^2$) using a Q800 dynamic mechanical analyzer (TA Instruments, USA). The experiments were performed in the temperature range from -150 to 250 °C with a preloaded force of 0.2 N, using a deformation amplitude of 5 μm and a frequency of 3 Hz. The heating rate was fixed at 2°C.min^{-1} .

II.2.3.5 Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analysis was used to control the film composition by measuring the weight losses associated to the decomposition of each component. The characterizations were performed on 10 – 20 mg samples with a thermogravimetric analyzer TA Q500 (TA Instruments, USA), under helium atmosphere, from room temperature to 550 °C with a heating rate of $10^\circ\text{C.min}^{-1}$.

II.2.3.6 Water sorption analysis

Water sorption was investigated for water activities (a_w) comprised between 0.1 and 0.9 by using dynamic vapor sorption analyzer (DVS) Advantage. The experiments were performed at 25 °C on samples with an average mass of 20 mg. Prior to the analysis, a first drying step was performed on the sample by exposure to dry nitrogen. For each water activity, the water uptake (M_t) was followed as a function of time (t) and the water uptake at equilibrium (M) was considered to be reached when changes in mass with time were lower than $2.10^{-4} \text{ mg.min}^{-1}$ for at least 5 consecutive minutes. The water sorption

isotherm was plotted from the water uptake at equilibrium (M being expressed as $\text{g}_{\text{sorbed water}}/\text{g}_{\text{polymer}}$) as a function of water activity (a_w).

The diffusion coefficient (D) was determined at each water activity from Equation IV.2 taking into account the data obtained for $M_t/M > 0.5$ (Crank, 1975). Indeed the water uptake was fast and it was not possible to consider with a good accuracy the data for $M_t/M < 0.5$ [28]:

$$\frac{M_t}{M} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{-D \cdot \pi^2 \cdot t}{L^2}\right)$$

Equation IV.2

M_t is the mass of water sorbed at the time t , M is the mass of water sorbed at equilibrium and L is the sample thickness. D was determined from the slope of the straight line obtained from the plot of $\ln(1 - M_t/M)$ as a function of t .

II.2.3.7 Gas permeability

The dioxygen and carbon dioxide permeability coefficients were measured at 23 °C by a constant volume/variable pressure apparatus, on films with an effective area of 3 cm². The gas purity was higher than 99 %. After a preliminary high vacuum desorption step, a gas pressure fixed at 1.2 bar was applied in the upstream compartment of the permeation cell. The pressure variation in the downstream compartment was measured as a function of time with a Datametrics pressure sensor (10 Torr). A linear increase of the downstream pressure as a function of time was obtained in the steady state allowing the determination of the permeability coefficient (P). P was expressed in Barrer units (1 Barrer = 10⁻¹⁰ cm³_{STP}.cm.cm⁻².cm⁻¹_{Hg}.s⁻¹). The uncertainty on the gas permeability coefficient was estimated inferior to 10 %. The ideal selectivity $\alpha_{A/B}$ was defined as the ratio of the permeability of two gases A and B, A being more permeable than B:

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

Equation IV.3

II.3 Results and discussion

As shown in Fig. IV.1, flexible translucent films were obtained whatever their composition.

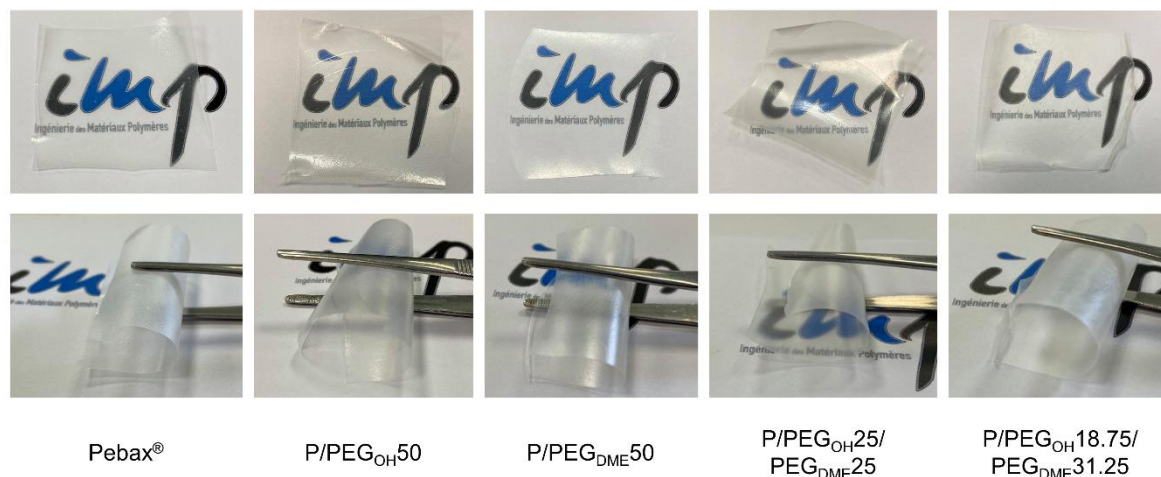


Figure IV.1: Visual observation of pristine Pebax® and blended Pebax®/PEG films with an additive content of 50 wt. % showing their transparency and flexibility properties.

II.3.1 Microstructure analysis

Thermal properties of the films composed of binary Pebax®/PEG_{OH} and Pebax®/PEG_{DME} as well as ternary Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} blends were studied by DSC analysis with the aim to obtain information about the miscibility of the PEG additives with the Pebax® matrix. The thermograms corresponding to the first heating run of the blended Pebax®/PEG films, pristine Pebax® and PEG additives are presented in Fig. IV.2.

Thermogram of the pristine Pebax® exhibited a heat flow (heat capacity) jump at -56 °C corresponding to the glass transition temperature of the PE soft segments. Then, three endothermic peaks were observed. The first and the last peak with values at the peak apex around 11 °C and 205 °C, were attributed to the melting of PE and PA crystalline phases respectively, in agreement with the characteristic microphase separated structure found in block copolymers such as poly(ether-block-amide)s [17]. The third broad peak between 50 °C and 125 °C was observed only for the first heating run. It could be attributed to a significant amount of water sorbed during the sample storage in ambient conditions due to the presence of polar chemical groups within both Pebax® blocks [29]. It has to be noticed that the glass transition of the PA segments was not detected in the thermograms in agreement with the low amount of PA amorphous phase in the Pebax® MH1657 and the difficulty to determine the glass transition of PA by DSC analysis [17]. Thermogram of PEG_{OH} exhibited a glass transition at -77 °C, followed by a cold crystallization phenomenon from -66 °C to -47 °C and a melting peak centered at -20 °C. For PEG_{DME}, the glass transition was observed at -100 °C followed by a melting peak centered at -36 °C. The obtained DSC data for the neat Pebax® and PEG additives were in good agreement with those reported in the literature [17, 23,24,30].

The thermal transitions of the films based on the binary and ternary blends were analyzed with respect to those of Pebax® and PEG references. Whatever the additive, for additive content inferior to 30 wt. %, thermograms of all blends were similar to that one obtained for the neat Pebax®. None thermal transition due the presence of additive was observed. Above 30 wt. % of additive, a melting peak of the additive which increased with the content of additive, appeared around -25 and -45 °C for the binary Pebax®/PEG_{OH} and Pebax®/PEG_{DME} blends respectively (see in Fig. IV.2a and Fig. IV.2b). Likewise, regarding both ternary blends, a shoulder appeared around -25 °C corresponding to the melting of the PEG_{DME} additive (see in Fig. IV.2c and Fig. IV.2d).

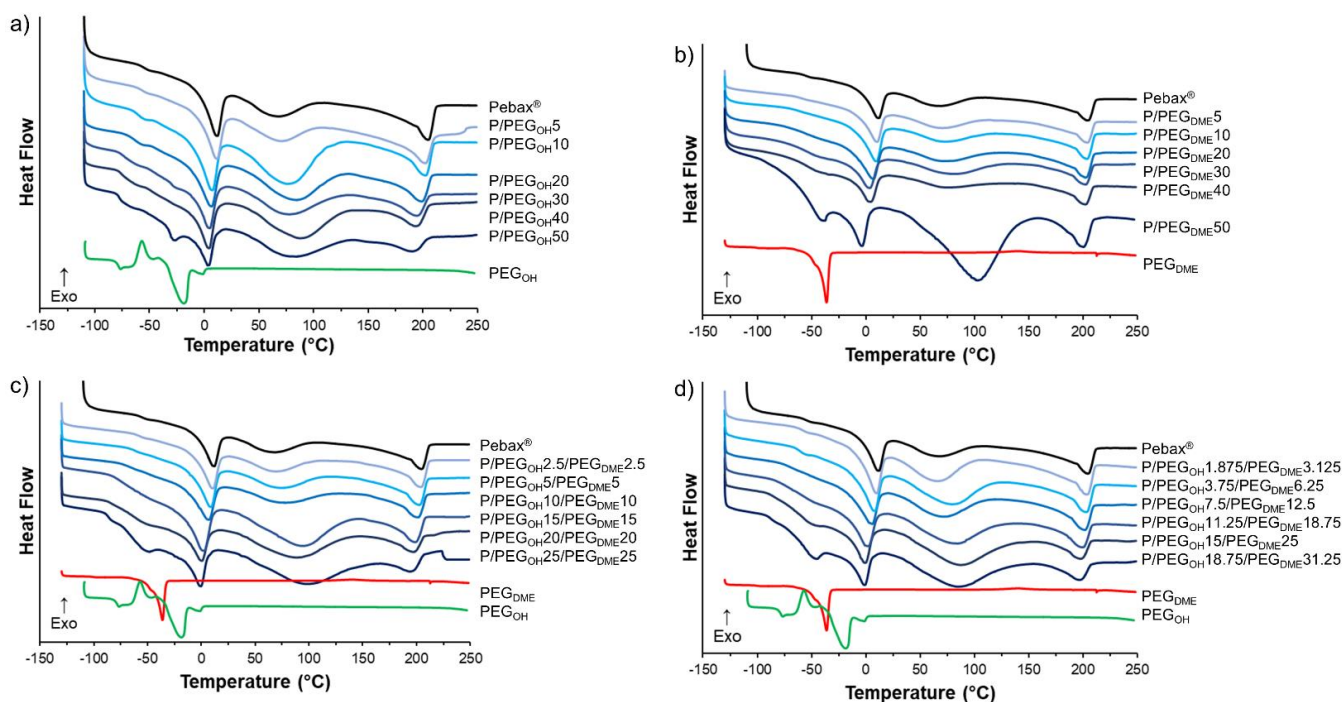


Figure IV.2: DSC thermograms of the pristine Pebax®, PEG additives and Pebax®/PEG_{OH} blends a), Pebax®/PEG_{DME} blends b), Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} blends with a 50/50 PEG_{OH}/PEG_{DME} weight ratio c) and Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} blends with a 37.5/62.5 PEG_{OH}/PEG_{DME} weight ratio d).

A partial miscibility of the additives within the copolymer matrix is expected since the chemical structures of both PEG additives and polyether blocks are similar. Thus, to confirm the miscibility degree of the PEG additives with the Pebax® soft phase, the experimental T_g values were compared with the glass transition temperature values calculated using Fox's law (see in Fig. IV.3). This law is often used to study the ability of two components to lead to a homogeneous blend:

$$\frac{1}{T_g} = \sum_i \frac{w_i}{T_{g,i}}$$

Equation IV.4

where T_g and $T_{g,i}$ are the glass transition temperature of the blend and the neat components, respectively. w_i is the weight fraction of each component i . This law has already been used in numerous studies to discuss the miscibility of different additives within Pebax® [31,32].

Fig. IV.3 shows the evolution of the measured T_g of the PE blocks for each blend as a function of the PEG additive amount, and compares it to the theoretical T_g calculated from Eq. IV.4. For binary Pebax®/PEG_{OH} and Pebax®/PEG_{DME} blends respectively, a good agreement between the experimental and calculated T_g values was obtained for PEG_{OH} amount up to 20 wt. % (Fig. IV.3a) and PEG_{DME} amount up to 30 wt. % (Fig. IV.3b). Thus, in these ranges of composition, PEG additives were mainly dissolved within the polyether phase of Pebax®. For higher additive contents, experimental and theoretical T_g values differed showing the occurrence of a phase separation. Surprisingly, the measured T_g values were lower than those calculated from Fox's law. This result suggests that the T_g that were evidenced, were the signature of the separated rich PEG additive phase. Likewise for both ternary blends (see in Fig. IV.3c and Fig. IV.3d), a good agreement between the experimental and calculated T_g was obtained for PEG additives amount up to 30 wt. % suggesting, here again, that PEG additives were dissolved within the polyether phase of Pebax® in this range of composition. Furthermore, it should be noted that, for a same Pebax®/additives ratio, the T_g value was lower when the blend contained a higher PEG_{DME} amount. This result is in agreement with the lower T_g of the PEG_{DME} additive with respect to PEG_{OH} (see in Fig. IV.3).

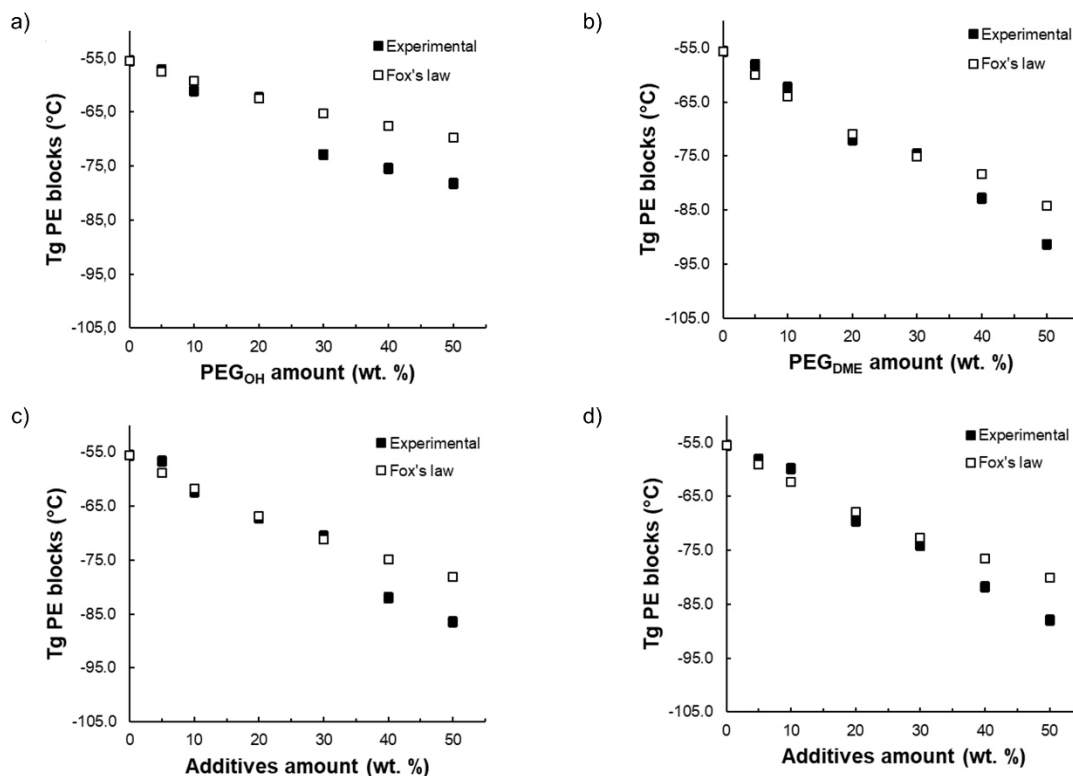


Figure IV.3: Comparison between the experimental T_g and the theoretical T_g calculated by Fox's law as a function of the additive(s) amount for Pebax® /PEG_{OH} blends a), Pebax®/PEG_{DME} blends b) Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} blends with a 50/50 PEG_{OH}/PEG_{DME} weight ratio c) and Pebax® /PEG_{OH}/PEG_{DME} blends with a 37.5/62.5 PEG_{OH}/PEG_{DME} weight ratio d).

For all binary and ternary blends, it can be observed that the melting temperature of the PE segments (T_{mPE}) decreased as the amount of additive increased (see in Table IV.1 and Table IV.2). This shift of T_{mPE} was more pronounced for the blends containing the PEG_{DME} additive. Indeed, T_{mPE} varied from 11 °C for pristine Pebax® to around 3 °C for Pebax®/PEG_{OH}, to -3 °C for Pebax®/PEG_{DME} and to -1 °C for the ternary Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} blends over the studied composition range. Three reasons could explain this trend: a contribution of the additive melting peak to the melting peak of the polyether block, a decrease of the size of the polyether block crystalline lamellas and the formation of defects within the polyether crystalline domains. It could also be noticed that the enthalpy value related to this melting peak denoted as ΔH_{mPE} first slightly increased for additives content up to 20 wt. % and then decreased for higher contents (see in Table IV.1 and Table IV.2). Thus, at low PEG content, it seemed that the PEG species could contribute to the melting peak whereas at higher PEG content, when a specific melting peak of PEG species was detected, the enthalpy related to the melting peak of PE was mainly governed by the proportion of PE within the Pebax®/PEG blend.

Likewise, melting temperature of the PA blocks (T_{mPA}) decreased with the increase of additive amount, and that for all binary and ternary blends, suggesting that the size of the PA crystalline lamellas

decreased or that the formation of defects was favored (see in [Table IV.1](#) and [Table IV.2](#)). It could also be noted that the melting enthalpy of the polyamide blocks (ΔH_m PA) decreased with the increase of PEG amount which could be consistent with the fact that the PA proportion decreased in the blend. In order to better assess the impact of the PEG additives on the PA crystallinity, the degree of PA crystallinity within PA blocks was calculated for each formulation and plotted as a function of the additive amount. As shown in [Fig. IV.4](#), for all blends, PA crystallinity within PA blocks decreased as the additive amount increased leading to a system with a higher content of amorphous structure. The degree of PA crystallinity within PA blocks remained higher for the binary Pebax®/PEG_{DME} blends compared to Pebax®/PEG_{OH} blends. Moreover, it was similar for the binary Pebax®/PEG_{OH} blends and the ternary blends, suggesting that the PEG_{OH} additive played a major role within ternary blends (see in [Fig. IV.4](#)).

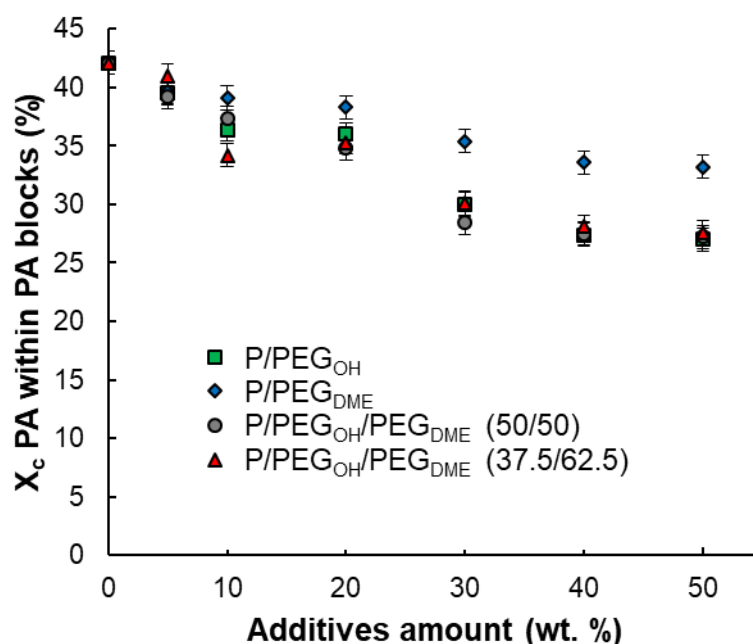


Figure IV.4: PA crystallinity within PA blocks as a function of additive(s) amount.

Table IV.1: Thermal properties of pristine Pebax[®] and binary Pebax[®]/PEG blends.

Films	T_g (° C)	T_m PEG _{DME} (° C)	T_m PEG _{OH} (° C)	T_m PE (° C)	T_m PA (° C)	ΔH_m PE (J/g _{sample})	ΔH_m PA (J/g _{sample})	X_c PA within PA blocks (%)
Pebax [®]	-55.6	-	-	11.3	204.7	24.1	38.7	42.1
P/PEG _{OH} 5	-57.2	-	-	11.2	201.8	26.7	34.5	39.5
P/PEG _{OH} 10	-61.1	-	-	7.2	202.1	28.4	30.1	36.4
P/PEG _{OH} 20	-62.3	-	-	6.4	198.6	31.4	26.5	36.0
P/PEG _{OH} 30	-72.9	-	-25.2	4.6	194.3	21.2	19.3	30.0
P/PEG _{OH} 40	-75.5	-	-26.9	4.3	193.7	22.8	15.1	27.4
P/PEG _{OH} 50	-78.2	-	-28.2	3.2	190.3	13.8	12.4	27.0
P/PEG _{DME} 5	-58.1	-	-	10.1	204.2	28.7	34.6	39.6
P/PEG _{DME} 10	-62.3	-	-	9.3	203.8	32.2	32.4	39.1
P/PEG _{DME} 20	-72.0	-	-	3.6	203.0	30.7	28.2	38.3
P/PEG _{DME} 30	-74.6	-43.2	-	2.5	202.3	25.4	23.8	35.4
P/PEG _{DME} 40	-82.8	-46.0	-	-0.3	201.3	19.2	20.7	33.6
P/PEG _{DME} 50	-91.4	-42.3	-	-3.3	200.6	14.2	16.5	33.2

Table IV.2: Thermal properties of ternary Pebax[®]/PEG blends.

Films	T_g (° C)	T_m PEG _{DME} (° C)	T_m PEG _{OH} (° C)	T_m PE (° C)	T_m PA (° C)	ΔH_m PE (J/g _{sample})	ΔH_m PA (J/g _{sample})	X_c PA within PA blocks (%)
P/PEG _{OH} 2.5/PEG _{DME} 2.5	-56.7	-	-	10.2	204.2	27.3	34.3	39.2
P/PEG _{OH} 5/PEG _{DME} 5	-62.3	-	-	8.6	202.6	30.5	31.0	37.4
P/PEG _{OH} 10/PEG _{DME} 10	-67.2	-	-	6.4	201.0	35.0	25.6	34.8
P/PEG _{OH} 15/PEG _{DME} 15	-70.6	-44.0	*	1.1	198.7	32.4	18.3	28.4
P/PEG _{OH} 20/PEG _{DME} 20	-81.9	-45.8	*	-0.4	197.2	24.4	15.2	27.5
P/PEG _{OH} 25/PEG _{DME} 25	-86.5	-47.5	-	-1.2	195.5	20.9	12.5	27.2
P/PEG _{OH} 1.875/PEG _{DME} 3.125	-58.2	-	-	9.4	203.7	25.8	35.8	41.0
P/PEG _{OH} 3.75/PEG _{DME} 6.25	-59.8	-	-	7.7	203.0	28.5	28.3	34.2
P/PEG _{OH} 7.5/PEG _{DME} 12.5	-69.6	-	-	5.8	201.5	33.3	26.0	35.3
P/PEG _{OH} 11.25/PEG _{DME} 18.75	-74.1	-47.2	-	1.7	199.7	27.2	19.4	30.1
P/PEG _{OH} 15/PEG _{DME} 25	-81.8	-42.9	-	-0.8	198.0	20.0	15.5	28.1
P/PEG _{OH} 18.75/PEG _{DME} 31.25	-87.9	-44.7	-	-1.0	197.0	16.6	12.7	27.6

WAXS analysis was performed as a complementary method in order to obtain more information about the nature of the crystalline phases present at room temperature in the Pebax® matrix and the binary and ternary blends. Fig. IV.5 displays the WAXS patterns of the studied systems.

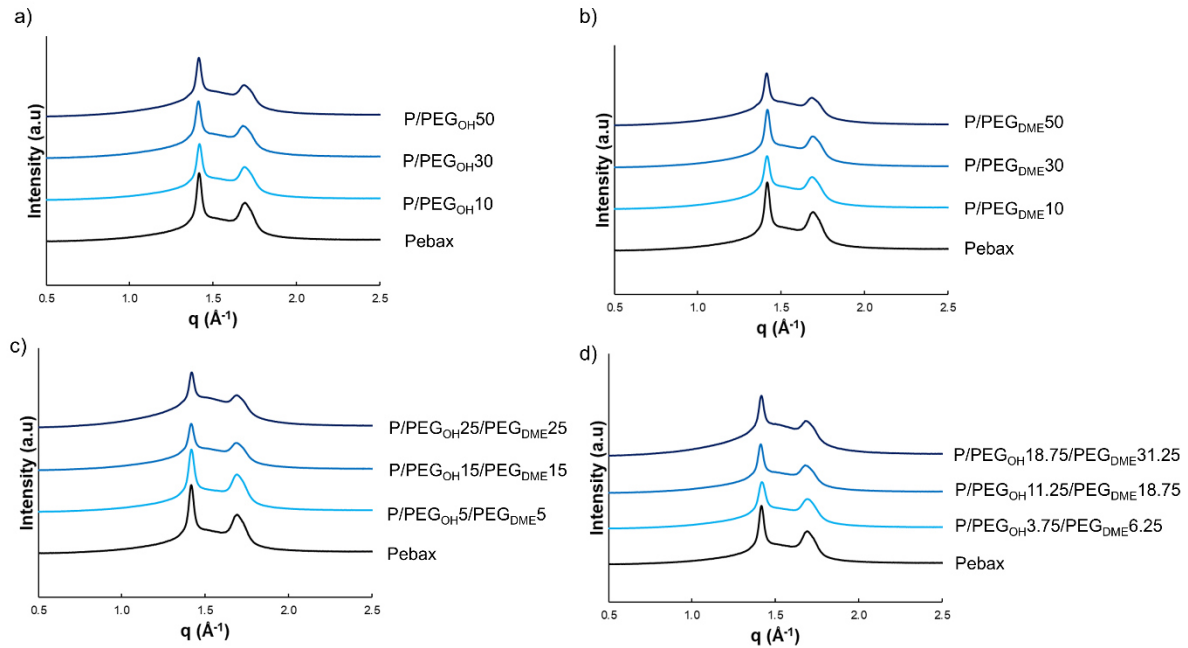


Figure IV.5: Resulting WAXS patterns of pristine Pebax® and Pebax®/PEG blends. Curves were shifted vertically for clarity.

WAXS patterns of the pristine Pebax® and of the binary and ternary Pebax®-based blends exhibited an amorphous halo and two reflection peaks centered at $q = 1.41$ and 1.69 \AA^{-1} . These peaks could be assigned to the α form (monoclinic) of PA crystalline phase of Pebax® copolymer in agreement with WAXS analysis results obtained on a Nylon 6 by Wu and coworkers [33]. Moreover, these two peaks stayed at the same q -position for all blends, regardless of the nature of the additive or composition (see in Fig. IV.5). No diffraction peak related to a PEO-type crystalline microstructure was observed on WAXS patterns of the pristine Pebax® as well as binary and ternary blends. Indeed these peaks should be observed at $q = 1.35$ and 1.64 \AA^{-1} according to the literature [34,35]. This confirmed that PE segments of Pebax® and PEG additives were in the molten state at $23 \text{ }^\circ\text{C}$, which is in accordance with the preliminary results obtained by DSC and that the crystallinity at $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ($X_{c,23^\circ\text{C}}$) resulted only from the PA segments. Moreover, it can be noted that the intensity of the diffraction peaks decreased as the PEG additive amount increased.

$X_{c,23^\circ\text{C}}$ was calculated according to the following equation:

$$X_{c,23^\circ\text{C}} (\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100$$

Equation IV.5

where A_c is the area of both peaks and A_a the area attributed to the amorphous halo.

The obtained $X_{c,23^\circ\text{C}}$ values are reported in [Table IV.3](#) and compared to the values calculated from the DSC experiments, taking only into account the contribution of the PA phase. $X_{c,23^\circ\text{C}}$ calculated from both WAXS and DSC decreased with the increase of PEG additive amount. However, it should be noted that there were differences between the degrees of crystallinity obtained by the two methods. Such trends have already been observed in the literature [36] and could be explained by the uncertainty related to the establishment of the amorphous halo for WAXS analysis and the difficulty to detect melting of small crystalline regions by the DSC apparatus often leading to underestimate the degree of crystallinity determined by DSC with respect to WAXS [37].

Table IV.3: Comparison of crystallinity degree at 23°C determined by DSC and WAXS analysis.

Films	$X_{c,23^\circ\text{C}}$ (%)	
	DSC	WAXS
Pebax®	17	25
P/PEG _{OH} 10	13	23
P/PEG _{OH} 30	8	20
P/PEG _{OH} 50	6	18
P/PEG _{DME} 10	14	22
P/PEG _{DME} 30	10	18
P/PEG _{DME} 50	7	15
P/PEG _{OH} 5/PEG _{DME} 5	14	25
P/PEG _{OH} 15/PEG _{DME} 15	8	18
P/PEG _{OH} 25/PEG _{DME} 25	6	16
P/PEG _{OH} 3.75/PEG _{DME} 6.25	12	23
P/PEG _{OH} 11.25/PEG _{DME} 18.75	8	21
P/PEG _{OH} 18.75/PEG _{DME} 31.25	6	16

Both analysis results revealed that the evolution of $X_{c,23^\circ\text{C}}$ was in the same order of magnitude as a function of the additive amount, regardless of the nature of the additive.

II.3.2 Density

The evolution of the density as a function of the blend composition is shown in [Fig.IV.6](#) for different total additive contents in the blends (namely 10, 30 and 50 wt. %).

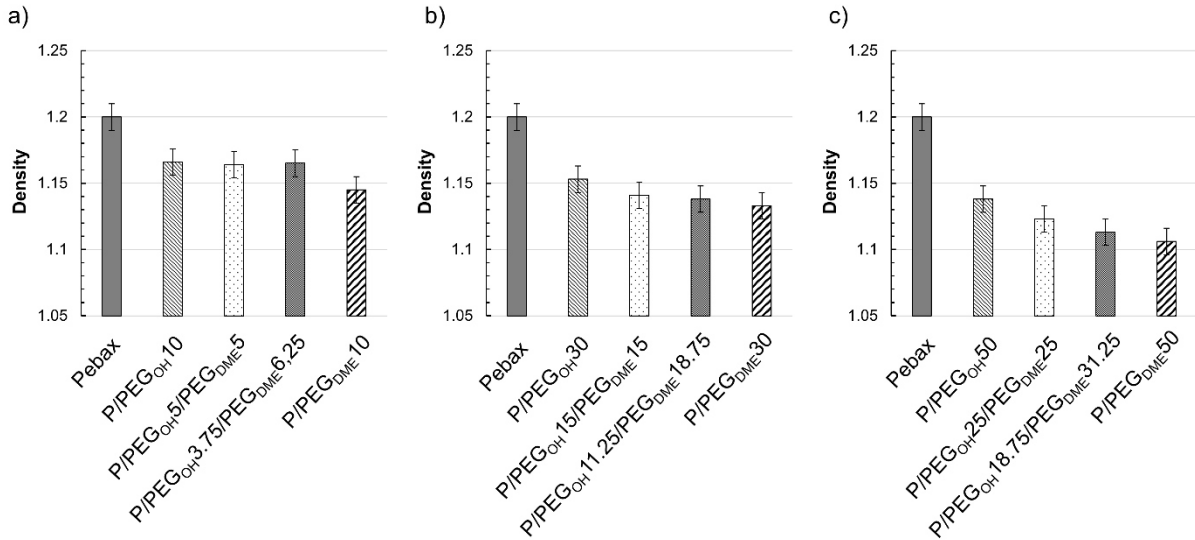


Figure IV.6: Density values measured for different blend compositions with a total additive amount of 10 wt. % a), 30 wt. % b) and 50 wt. % c).

For all binary and ternary blends, the density was lower than those measured on the pristine Pebax®. The densities of the ternary blends were always comprised between those of the respective binary blends containing the same total additive amount. Moreover, the density decreased with the increase of PEG additive, which may be an indirect evidence of fractional free volume changes within Pebax® [38]. To study more deeply this effect, the experimental density values were compared to a theoretical additive model (Eq. IV.6):

$$\rho = \sum_i \varphi_i \rho_i$$

Equation IV.6

where φ_i and ρ_i are the volume fraction and the densities of the pure components.

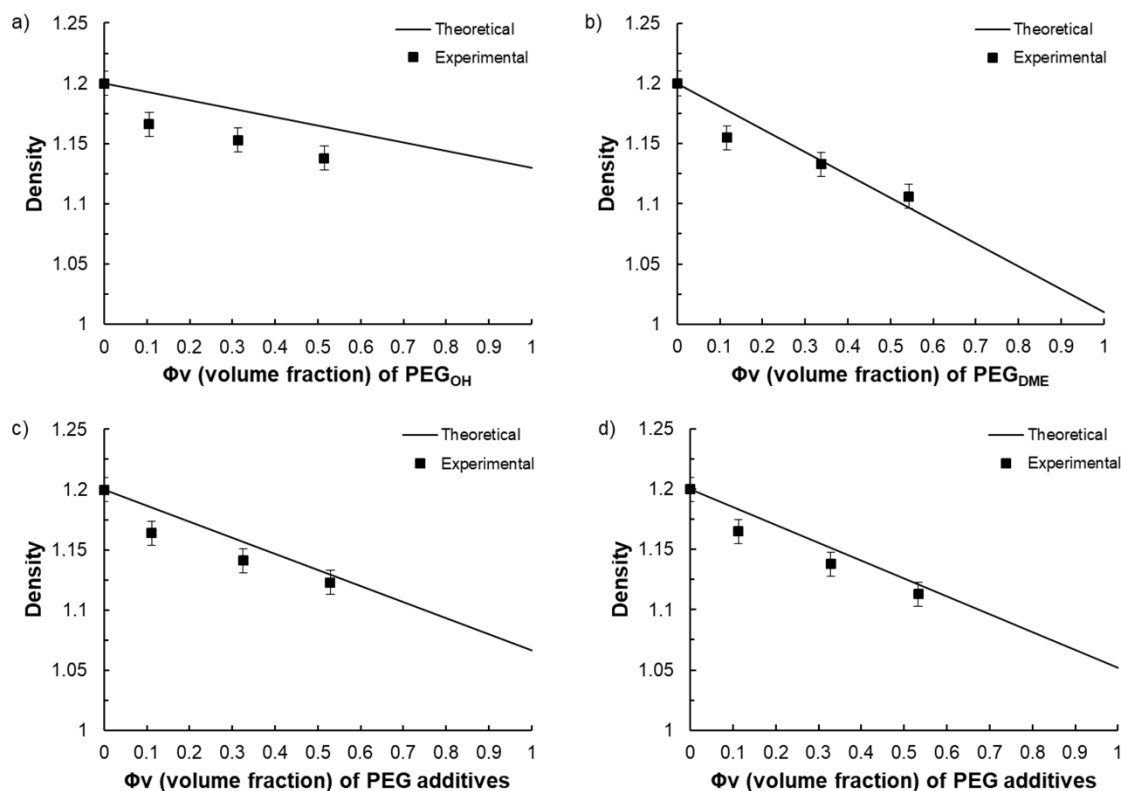


Figure IV.7: Comparison between the experimental film density measured by helium pycnometry and theoretical film density calculated by an additive law as a function of volume fraction of the additive(s) for Pebax®/PEG_{OH} blends a) Pebax®/PEG_{DME} blends b), Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} with a 50/50 PEG_{OH}/PEG_{DME} weight ratio c) and Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} with a 37.5/62.5 PEG_{OH}/PEG_{DME} weight ratio d).

As shown in Fig. IV.7a, the Pebax®/PEG_{OH} blends displayed lower density values than those predicted by the additive model. This trend was in agreement with that obtained by Car *et al.* for Pebax®/PEG_{OH}200 blends [24]. A discrepancy between the experimental and theoretical density values was also observed for both ternary Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} blends and binary Pebax®/PEG_{DME} blends (see in Fig. IV.7b, c and d), but the difference between theoretical and experimental density values decreased as the additive(s) amount increased to totally vanish for an additive(s) amount of 50 wt. %. This discrepancy may have arisen from the fact that the additive model implies that the components retain their own characteristics within the blend which is not necessary the case when the components are miscible (low PEG content range) or when a change of the crystalline Pebax® microstructure (evidenced by the decrease of the crystallinity within the PA phase and the decrease of the PA melting temperature) occurs due to the presence of the additive(s).

II.3.3 Thermal mechanical properties

The thermal-mechanical properties of blended Pebax® films was investigated by measuring their temperature dependent storage modulus (E') in the temperature range from -130 to 200 °C. The evolution of E' as a function of temperature is displayed in Fig. IV.8 for each studied system.

Four domains were visible on the storage modulus curve of the pristine Pebax® film. For temperatures inferior to -50 °C, Pebax® copolymer was in the glassy state. From -50 °C, the significant gain in mobility of the amorphous polyether segments resulted in a sharp decrease of the storage modulus, which was due to the alpha transition of the PE block of the copolymer. Thereafter, an even more pronounced second decrease of E' was observed between 15 °C and 40 °C which was attributed to the melting of the polyether crystalline phases. Finally, a plateau only depending on the rigid polyamide phase of the Pebax® was observed until the melting of the PA crystalline phase. This thermo-mechanical behavior is typical of the Pebax® materials family [39].

For all studied film series, the thermo-mechanical properties evolved in a similar way as a function of the additive(s) amount, independently of the PEG chain end nature. Indeed, the storage modulus values measured on the glassy plateau (between -130 and around -50 °C) were of the same order of magnitude (around 9 GPa) and did not vary significantly as a function of the additive structure and amount. However, a shift of the first drop of storage modulus toward lower temperatures occurred as the PEG content increased. This behavior was in agreement with the decrease of the glass transition temperature of the polyether blocks evidenced by DSC analysis, and can be explained by the plasticization of the Pebax® polyether chains. The second sharp decrease of the storage modulus was also shifted toward lower temperatures with the PEG amount. This behavior can be assigned to the decrease of the melting temperature of the polyether crystalline phases as shown by DSC. At last, it has to be noticed that the storage modulus values at the plateau (above 50 °C) were considerably decreased with the PEG amount. This result can be attributed to the presence of these low molar mass additives, which have poor mechanical properties, and also to the decrease of the amide phase proportion in the total blend which contributes to the mechanical resistance properties of the film. As a consequence, the plateau range was shortened. It was even no more observable for high additive content due to a complete collapse of the film. Thus adding PEG amount above 30 wt. % appeared to be detrimental to the mechanical properties of the films and this whatever the nature of the PEG chain ends.

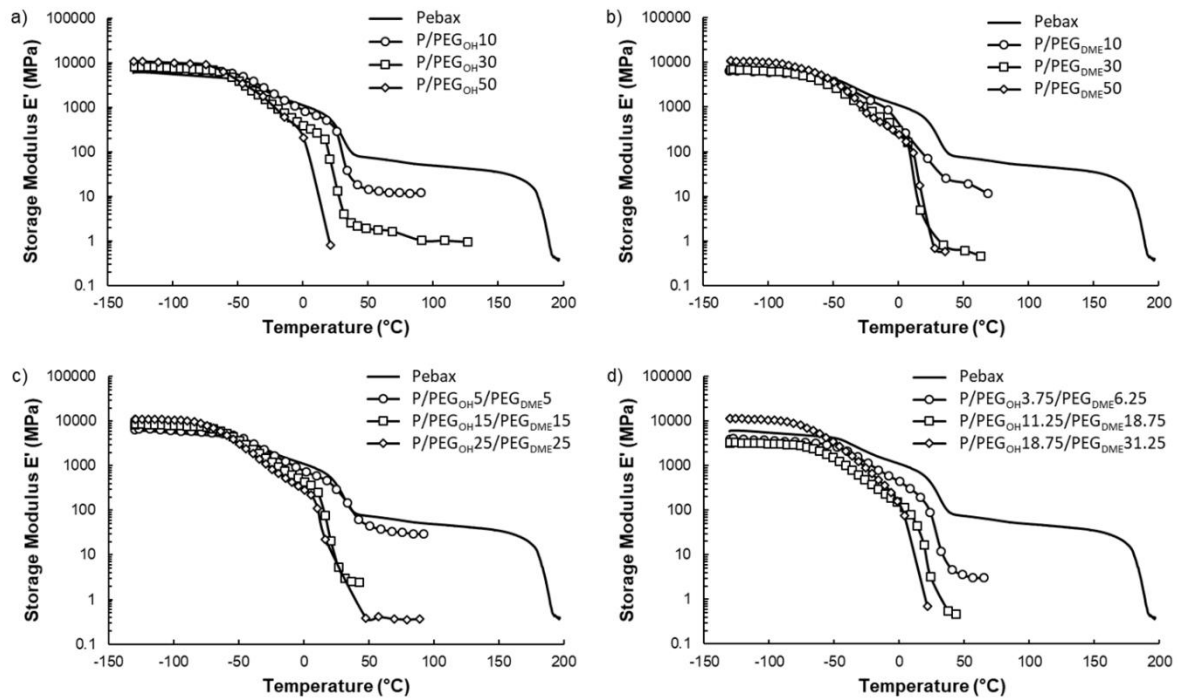
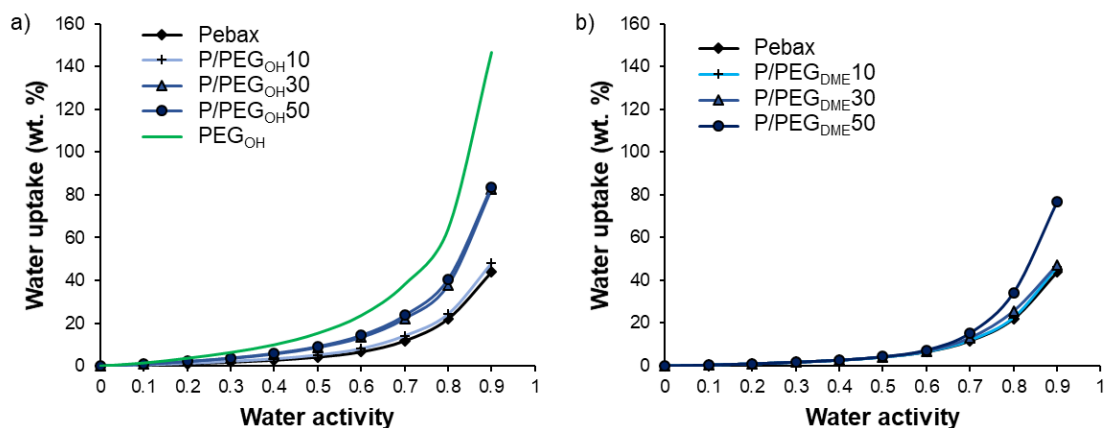


Figure IV.8: DMA curves showing the thermo-mechanical properties of the pristine Pebax® film, Pebax®/PEGOH films a), Pebax®/PEGDME films b), Pebax®/PEGOH/PEGDME films with a 50/50 wt. % PEGOH/PEGDME ratio c) and Pebax®/PEGOH/PEGDME films with a 37.5/62.5 wt. % PEGOH/PEGDME ratio d).

II.3.4 Hydration properties

Water vapor sorption properties were investigated for three different systems through a thermodynamic analysis (sorption isotherm) and kinetic analysis (diffusion coefficient). Fig. IV.9 displays the water vapor sorption isotherms of Pebax®/PEGOH blends (Fig. IV.9a), Pebax®/PEGDME blends (Fig. IV.9b) and Pebax®/PEGOH/PEGDME blends with a 50/50 PEGOH/PEGDME weight ratio (Fig. IV.9c). The water sorption isotherm of pristine Pebax® and PEGOH additive were reported as references. The water uptake values for different activities are detailed in Table IV.4.



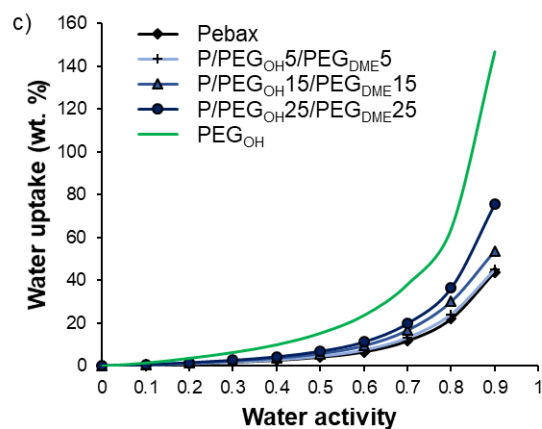


Figure IV.9: Water vapor sorption isotherms of Pebax®/PEG_{OH} films a), Pebax®/PEG_{DME} films b) and Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} films with a 50/50 wt. % PEG_{OH}/PEG_{DME} ratio c).

Table IV.4 : Water uptake for different activities (0.1, 0.3, 0.5, 0.7 and 0.9) and antiplasticization coefficient of Pebax®/PEG_{OH} blends, Pebax®/PEG_{DME} blends and Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} blends with a 50/50 wt. % PEG_{OH}/PEG_{DME} ratio.

	Water uptake ($a_w = 0.1$)	Water uptake ($a_w = 0.3$)	Water uptake ($a_w = 0.5$)	Water uptake ($a_w = 0.7$)	Water uptake ($a_w = 0.9$)	β (g _{sample} /g _{water})
Pebax®	0.41	1.72	4.11	11.69	43.84	5.5
PEG _{OH}	1.4	6.3	15.3	38.1	146.7	
P/PEG _{OH} 10	0.48	2.2	5.13	14.1	48.08	5.2
P/PEG _{OH} 30	0.82	3.56	8.62	22.11	82.61	3.3
P/PEG _{OH} 50	0.82	3.71	9.09	23.63	83.77	3.2
P/PEG _{DME} 10	0.41	1.71	4.09	12.07	46.33	3.8
P/PEG _{DME} 30	0.41	1.72	4.21	13.12	47.28	3.0
P/PEG _{DME} 50	0.39	1.68	4.30	15.32	76.72	2.7
P/PEG _{OH} 5/PEG _{DME} 5	0.44	1.91	4.55	13.22	45.04	2.9
P/PEG _{OH} 15/PEG _{DME} 15	0.53	2.43	5.74	16.67	53.77	5.4
P/PEG _{OH} 25/PEG _{DME} 25	0.58	2.69	6.86	19.85	75.53	3.0

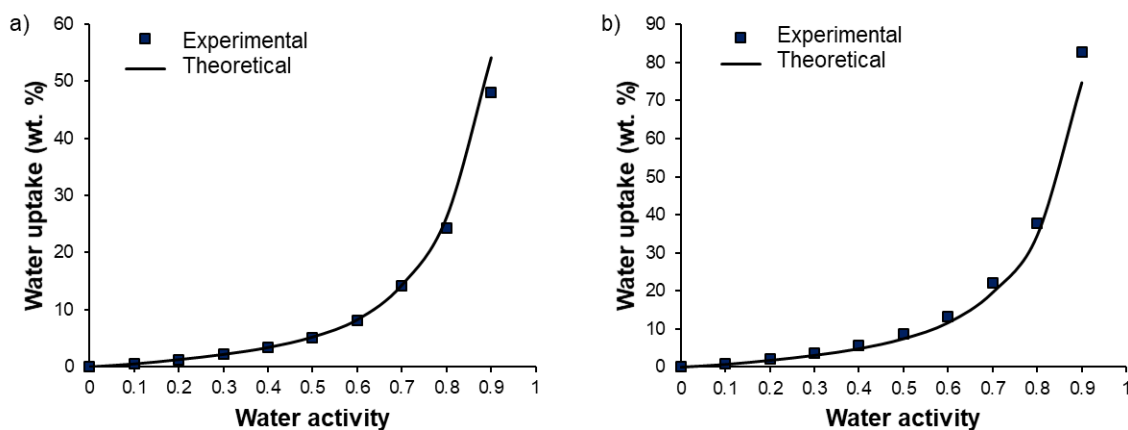
First of all, isotherm curve of Pebax® had a BET III shape according to the classification of Brunauer, Emmett, and Teller [40]. Similar isotherm shape was observed for other Pebax® type copolymers [32]. The water uptake was important at low water activity (4 % for an activity of 0.5) due to the presence of ether and amide polar groups in the Pebax® structure. Moreover the chain flexibility allowed an important swelling which led to an important increase of water uptake at high activity (44 % for an activity of 0.9). Isotherm curve of PEG_{OH} had also a BET III shape with even higher water uptake values (146.7 % for an activity of 0.9). Not surprisingly, isotherm curves of binary and ternary systems had a BET III shape.

For Pebax®/PEG_{OH} blends, the water uptake values were higher than those obtained for the pristine Pebax® and that more especially at high activity ($a_w > 0.5$). Moreover, a shift of the water isotherm toward higher water uptake values was observed as the PEG_{OH} amount increased (see in Fig. IV.9a). This behavior can be explained by the hydrophilic character of PEG_{OH} and the plasticizing effect of the additive. The experimental water uptake values determined at different activities for each blend composition (90/10, 70/30 and 50/50 wt. %) were then compared to theoretical values calculated by an additive model (see in Fig. IV.10):

$$M = w_{Pebax} \cdot M_{Pebax} + w_{PEG_{OH}} \cdot M_{PEG_{OH}}$$

Equation IV.7

where M , M_{Pebax} and $M_{PEG_{OH}}$ are the water uptakes of the considered blend, Pebax® and PEG_{OH} respectively for a same activity. w_{Pebax} and $w_{PEG_{OH}}$ are the weight fraction of Pebax® and PEG_{OH} in the blend respectively.



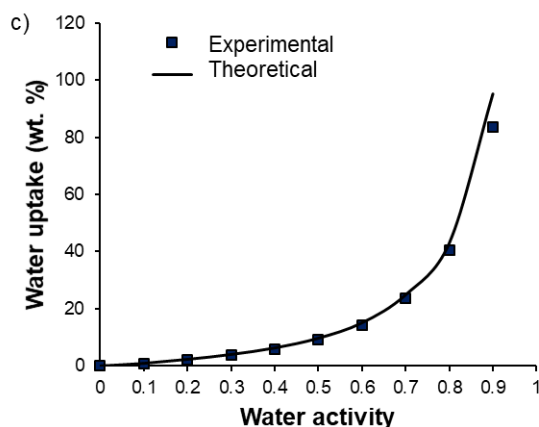


Figure IV.10: Comparison between experimental water uptakes and theoretical water uptakes calculated by an additive model as a function of water activity for Pebax®/PEG_{OH} blends with a PEG_{OH} amount of 10 wt. % a), 30 wt. % b) and 50 wt. % c).

In all cases, the experimental isotherms exhibited very close water uptake values compared to those calculated by the additive model showing that each component brought its own contribution to the water uptake.

For Pebax®/PEG_{DME} blends, no significant difference was observed on the water uptake values compared to those obtained for neat Pebax® up to an activity of 0.5. The water uptake then increased with the PEG_{DME} amount, showing that the plasticization provided by the PEG_{DME} additive played a key role for water sorption at high activity (see in Fig. IV.9b). Moreover, it should be noted that the water uptake values obtained for Pebax®/PEG_{DME} blends were lower than those obtained with the Pebax®/PEG_{OH} blends in the whole range of water activity for a same PEG amount. This can be explained by the more hydrophilic character of the chain ends of PEG_{OH}.

For the ternary Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} blends with a 50/50 PEG_{OH}/PEG_{DME} weight ratio, the water uptake values were comprised between those measured on the binary systems in the whole range of water activity as shown in Fig. IV.11.

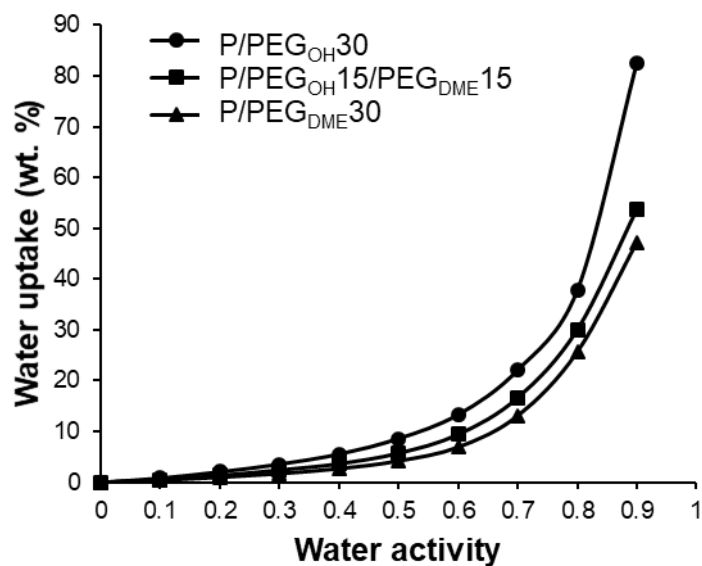
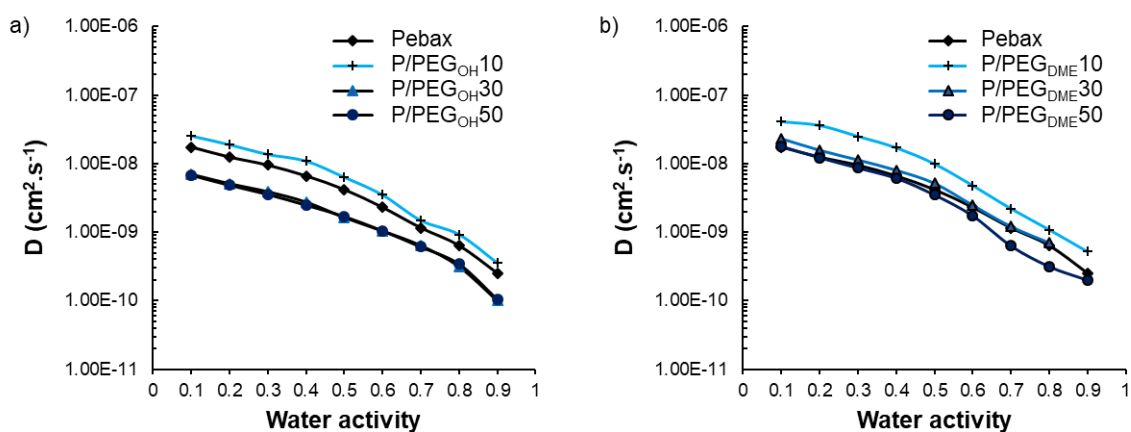


Figure IV.11: Comparison of the evolution of water uptake as a function of activity for Pebax®/PEG_{OH} blends (circle), Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} blends (square) and Pebax®/PEG_{DME} blends (triangle) with a comparable PEG amount of 30 wt. %.

The impact of PEG additives on the water sorption kinetics was also investigated. The water diffusion coefficients (D) were determined after having checked that the water uptake curves obeyed to a Fickian diffusion mechanism. The evolution of D as a function of water activity is displayed in Fig. IV.12.



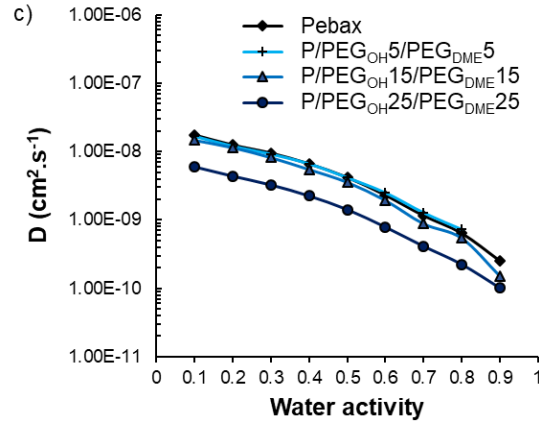


Figure IV.12: Evolution of the diffusion coefficient as a function of the film composition and water activity for Pebax®/PEG_{OH} blends a), Pebax®/PEG_{DME} blends b) and Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} blends with a 50/50 wt. % PEG_{OH}/PEG_{DME} ratio c).

As one can observe on Fig. IV.12, all curves presented the same shape consisting in a slow-down of the water diffusion as the water activity increased. This trend is in agreement with BET III type sorption mechanism and the formation of water aggregates at high activity [40,41]. For all studied film series, the evolution of the water diffusion as a function of the PEG additive amount was similar and not monotonic. Indeed, the values of the kinetic parameter increased with increasing the PEG amount from 0 to 10 wt. % and then decreased and became similar or lower than the values obtained on the pristine Pebax® for blends comprising additive amounts of 30 and 50 wt. %.

As discussed previously, PEG additives were totally dissolved within the polyether phase of Pebax® at low PEG amount (10 wt. %) which led to a decrease of water/Pebax® as well as water/PEG interactions making the water diffusion easier. However, a new PEG-rich phase was formed at high PEG amount (30 and 50 wt. %) in which strong water/PEG interactions could be established due to the polar nature of PEG, thus explaining the decrease of the diffusion coefficient. A similar trend was also observed for Pebax®/ionic liquid blends [32].

The antiplasticization phenomenon observed at activity above 0.5 was more deeply analyzed using the following equation:

$$D = D_{agg} \cdot e^{-\beta M}$$

Equation IV.8

where D_{agg} is the limit diffusion aggregation coefficient at nil concentration, β is the antiplasticization coefficient and M is the water uptake in the material. The antiplasticization coefficient β was determined for each film from the linear regression of the decreasing part of the curve $\ln(D) = f(M)$. β values are summarized in Table IV.4. β of the pristine Pebax® and for the binary as well as ternary Pebax®/PEG

systems were very similar with values comprised between 3 and 5, showing that the addition of PEG species within the Pebax[®] matrix did not significantly modify the impact of water clustering mechanism at high activity.

II.3.5 Gas transport properties

The CO₂ and O₂ permeability coefficients as well as the CO₂/O₂ ideal selectivity were determined on the pristine Pebax[®] and the different Pebax[®]/PEG films series (Table IV.5). The experimental values of permeability measured on the pristine Pebax[®] MH1657 are in accordance with those reported in the literature [42,43]. As a reminder, according to DSC and WAXS results, the flexible polyether blocks of the Pebax[®] copolymer were totally amorphous at the temperature of the permeation experiments (23 °C), whereas the rigid polyamide blocks were semi-crystalline. Therefore, gas transport was mainly governed by the polyether phase in these conditions. As one can observe from the permeability values reported in Table IV.5, the CO₂ permeability coefficient of the pristine Pebax[®] was considerably higher than the one measured for O₂ (84 and 3.9 Barrer respectively). Thus, pristine Pebax[®] film possessed a high CO₂/O₂ selectivity of 21.5 which could be assigned to the presence of CO₂-philic ether groups within the copolymer which increases the CO₂ solubility [19,44].

Table IV.5: CO₂ and O₂ permeability coefficients and CO₂/O₂ ideal selectivity of the pristine Pebax[®] and Pebax[®]/PEG_{OH} films, Pebax[®]/PEG_{DME} films and Pebax[®]/PEG_{OH}/PEG_{DME} films.

Films	Permeability (Barrer)		Ideal selectivity
	CO ₂	O ₂	CO ₂ /O ₂
Pebax [®]	84	3.9	21.5
P/PEG _{OH} 5	110	4.7	23.4
P/PEG _{OH} 10	115	4.2	27.4
P/PEG _{OH} 20	126	5.0	25.2
P/PEG _{OH} 30	143	6.0	23.8
P/PEG _{OH} 40	140	5.7	24.6
P/PEG _{OH} 50	143	5.3	27.0
P/PEG _{DME} 5	96	3.5	27.4
P/PEG _{DME} 10	109	4.1	26.6
P/PEG _{DME} 20	139	5.4	25.7
P/PEG _{DME} 30	165	6.5	25.4
P/PEG _{DME} 40	212	8.9	23.8
P/PEG _{DME} 50	289	11.1	26.0

P/PEG _{OH} 2.5/PEG _{DME} 2.5	102	3.9	26.2
P/PEG _{OH} 5/PEG _{DME} 5	117	4.9	23.9
P/PEG _{OH} 10/PEG _{DME} 10	126	4.4	28.6
P/PEG _{OH} 15/PEG _{DME} 15	146	5.4	27.0
P/PEG _{OH} 20/PEG _{DME} 20	169	6.3	26.8
P/PEG _{OH} 25/PEG _{DME} 25	165	6.1	27.0
P/PEG _{OH} 1.875/PEG _{DME} 3.125	99	4.0	24.8
P/PEG _{OH} 3.75/PEG _{DME} 6.25	119	4.7	25.3
P/PEG _{OH} 7.5/PEG _{DME} 12.5	128	5.1	25.1
P/PEG _{OH} 11.25/PEG _{DME} 18.75	131	5.2	25.2
P/PEG _{OH} 15/PEG _{DME} 25	168	6.8	24.7
P/PEG _{OH} 18.75/PEG _{DME} 31.25	190	7.8	24.4

The impact of PEG addition on the gas transport properties of Pebax[®] was investigated for the binary and ternary blends. The data presented in [Table IV.5](#) and [Fig. IV.13](#) clearly show that all blended Pebax[®]/PEG films exhibited superior CO₂ and O₂ permeability coefficients and higher CO₂/O₂ ideal selectivity than the pristine Pebax[®]. We have shown that PEG additives led to a plasticizing effect that emphasized with the additive amount. Moreover, a decrease of density and a decrease of PA blocks crystallinity was evidenced upon PEG addition. All these changes were favorable to the increase of gas diffusion, explaining the general increase of gas permeability. Moreover, the presence of CO₂-philic groups within both Pebax[®] and PEG additives should contribute to high CO₂ solubility and therefore to a reinforced selectivity.

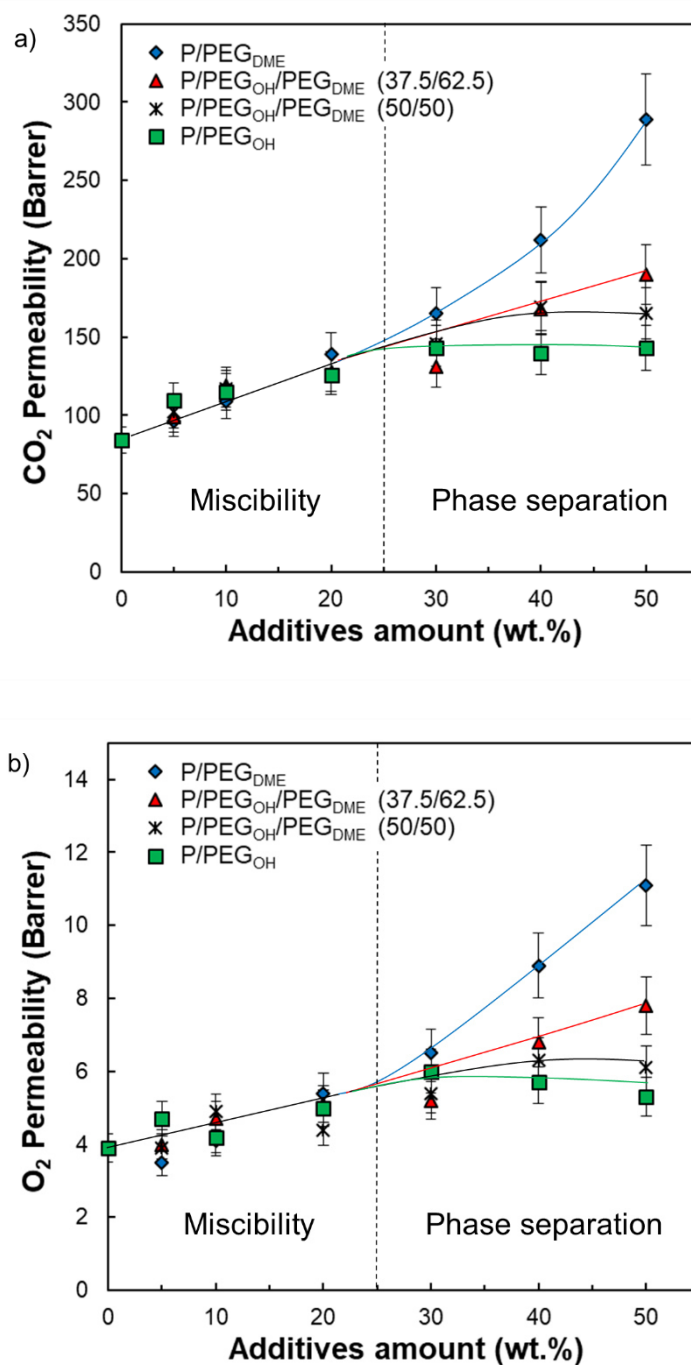


Figure IV.13: Evolution of CO₂ permeability coefficient a) and O₂ permeability coefficient b) as a function of the additive(s) amount for each Pebax®/PEG blend.

Looking more carefully at the evolution of CO₂ and O₂ permeability coefficients as a function of the system composition, two domains were distinguished (see Fig. IV.13). In the first domain (for additive amount inferior to 30 wt. %), CO₂ and O₂ permeability coefficients increased and remained quite similar for a same additive content regardless of its nature. It is noteworthy that the composition domain ranging from 0 to 30 wt. % of additives corresponded to the miscibility domain between Pebax® and the PEG additives. Then, it seems that, in this domain, the effect of PEG chain ends were negligible. For additive

contents above 30 wt. %, different behaviors were observed depending on the chain ends of the PEG additives (Fig. IV.13).

For Pebax®/PEG_{OH} blends, the CO₂ and O₂ permeability coefficients reached a plateau around 143 and 5.5 Barrer respectively. Thus, the CO₂ and O₂ permeability coefficients were improved by around 70 and 40 %, respectively, compared to the neat Pebax® matrix. It is noteworthy that the plateau reached for the experimental CO₂ permeability coefficients corresponds to the intrinsic CO₂ permeability coefficient of a completely amorphous hydroxyl terminated PEO precisely determined at 143 Barrer by Lin and Freeman [19]. Thus, the transport properties seemed to be limited by the intrinsic permeability of the most permeable component (PEG_{OH} in this case).

The CO₂ and O₂ permeability coefficients measured on Pebax®/PEG_{DME} films with a PEG_{DME} amount superior to 30 wt. % were higher than those obtained for Pebax®/PEG_{OH} blends for a similar additive amount. Indeed, both CO₂ and O₂ permeability coefficients did not reach a plateau value but steadily increased up to 289 and 11.1 Barrer for a PEG_{DME} amount of 50 wt. % respectively (see in Fig. IV.13). Thus, the CO₂ and O₂ permeability coefficients were improved by a factor 3 compared to the pristine Pebax®. The observed deviation on the gas transport properties between Pebax®/PEG_{OH} and Pebax®/PEG_{DME} blends can only be explained by a chain end effect. Indeed, the presence of a bulky methyl end group probably hinders hydrogen bonding interactions between polymer chains and allows a higher free volume, available for the transport of small gas molecules [23]. It has to be noticed that, to the best of our knowledge, the intrinsic CO₂ permeability of a completely amorphous PEG_{DME} was not referenced in the literature and could then not be compared to the one of a completely amorphous hydroxyl terminated PEO.

The CO₂ and O₂ permeability coefficients measured on both ternary Pebax®/PEG_{DME}/PEG_{OH} blends were comprised between those of Pebax®/PEG_{OH} and Pebax®/PEG_{DME} blends for PEG amount superior to 30 wt. %. Higher gas permeability coefficients were obtained for ternary blends having the highest PEG_{DME} proportion. Indeed, the P/PEG_{OH}18.75/PEG_{DME}31.25 blend had CO₂ and O₂ permeability coefficients of 190 and 7.8 Barrer respectively, with respect to P/PEG_{OH}25/PEG_{DME}25 blend which had CO₂ and O₂ permeability coefficients of 169 and 6.3 Barrer respectively. Moreover, it seemed that the molar fraction of PEG_{DME}/PEG_{OH} within the blend needed to exceed the ratio 1/1 in order to avoid a plateau effect for the studied range of composition. Thus, PEG_{DME} additive was particularly interesting to introduce within the blend in order to increase gas permeability coefficients.

For the three studied series, an average increase of the CO₂/O₂ ideal selectivity between 10 and 20 % was also observed whatever the film composition (Table IV.5). This increase of both permeability and selectivity is not common for polymer materials. Indeed, a natural intrinsic trade-off exists between these parameters for dense polymeric films as described by Robeson via the establishment of an upper bound for numerous gas pairs [45,46]. For our systems, the increase of CO₂/O₂ selectivity could be

attributed to the increase of the proportion of CO₂-philic ether groups within the material. Therefore, the developed Pebax®/PEG films had a high potential as breathable films for food packaging applications as a result of their interesting gas transport properties. Among them, the Pebax®/PEG_{DME} films with a high PEG_{DME} amount offer the best gas transport properties.

II.3.6 Film stability

Film stability is an important criterion for a long-term use. It is known that exudation phenomena may occur following the addition of low molar mass additives within a polymer matrix depending on the polymer/additive interactions and additive amounts. That is why film stability in terms of composition over time was investigated by TGA analysis for the highest amount of additive studied in this work. TGA curves of the pristine Pebax®, PEG_{OH} and PEG_{DME} additives as well as binary and ternary Pebax®/PEG blends with an additive amount of 50 wt. % are displayed in Fig. IV.14. During the heating from room temperature to 550 °C, a degradation in one step occurred between 350 and 500 °C for pristine Pebax®. For PEG additives, one first average weight loss of 4 wt. % was observed between 50 and 100 °C which was attributed to water evaporation, followed by a total weight loss between 150 °C and 350 °C for PEG_{OH} and between 100 and 250 °C for PEG_{DME}.

Thus, the degradation temperatures of the pure components (Pebax® vs PEG additives) can be clearly distinguished allowing to follow the composition of binary films over time as shown in Fig. IV.14a and Fig. IV.12b. Indeed, a weight loss in two steps was observed on each binary Pebax®/PEG blend due to the degradation of the additive and the Pebax®, in agreement with the results obtained on pure components. Concerning the ternary blends, the degradation temperatures of PEG_{OH} and PEG_{DME} were too close to differentiate their signatures on TGA curves. However, the first weight loss observed in the temperature range 100-350 °C could be clearly be assigned to the additives degradation whereas the weight loss at higher temperature (around 400 °C) was the signature of the Pebax® degradation (see in Fig. IV.14c and Fig. IV.14d). It is also noteworthy that an average water loss of 4 wt. % was also observed on TGA curves of all Pebax®/PEG blends below 100 °C.

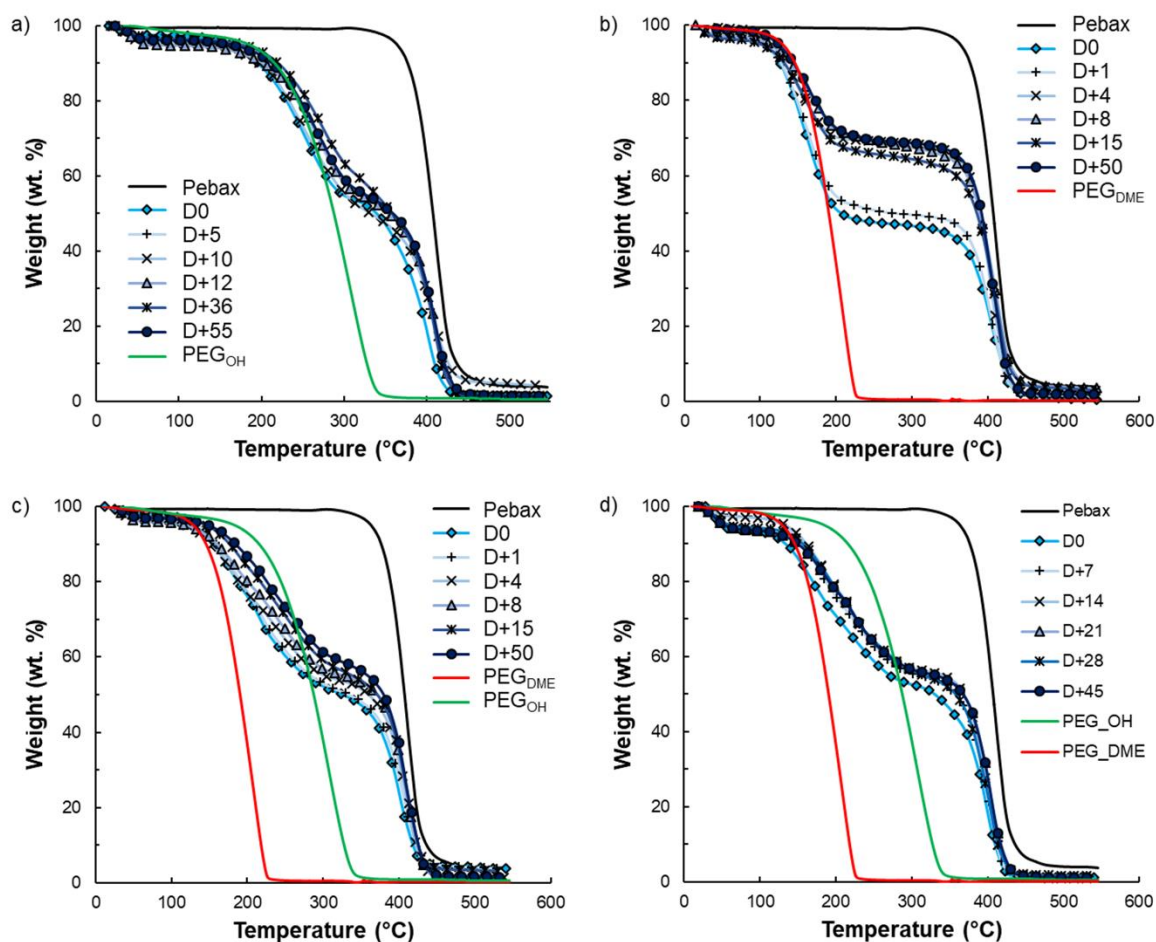


Figure IV.14: Film stability over time followed by TGA analysis for Pebax®/PEG_{OH} blends a), Pebax®/PEG_{DME} blends b), Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} with a 50/50 PEG_{OH}/PEG_{DME} weight ratio c) and Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} with a 37.5/62.5 PEG_{OH}/PEG_{DME} weight ratio d). The additive amount was 50 wt. % for all systems. “D0” represents the day when a dry film was obtained, i. e. 48 hours after the film conception.

Thus, from the different TGA curves, it was possible to determine the amount of additive(s) that remained in the films after different storage times in atmospheric conditions (23 °C, 30 % RH) (see in Fig. IV.15).

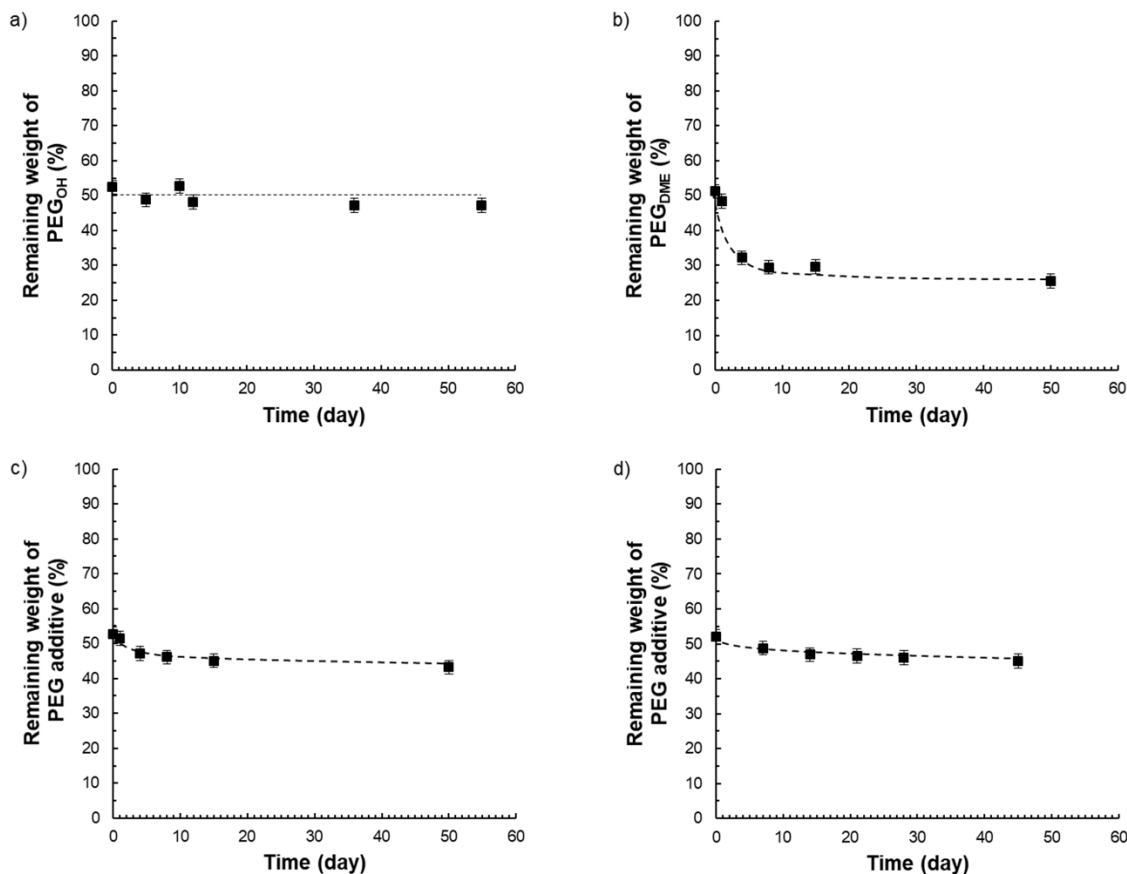


Figure IV.15: Remaining weight of PEG additive within a film initially containing a PEG amount of 50 wt. % as a function of time for Pebax®/PEG_{OH} blends a), Pebax®/PEG_{DME} blends b), Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} blends with a 50/50 PEG_{OH}/PEG_{DME} weight ratio c) and Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} blends with a 37.5/62.5 PEG_{OH}/PEG_{DME} weight ratio d).

Pebax®/PEG_{OH} films with a PEG_{OH} amount of 50 wt. % were stable in composition over time (Fig. IV.15a) whereas Pebax®/PEG_{DME} films containing an additive amount of 50 wt. % were not stable in composition over time as illustrated in Fig. IV.15b. For this last system, the matrix/additive proportion evolved from a 50/50 weight ratio to a constant 75/25 weight ratio after 50 days due to the exudation of PEG_{DME} additive. Further studies carried out on Pebax®/PEG_{DME} films with additive amounts of 30 and 40 wt. %, confirmed a stabilization of film composition towards a 75/25 matrix/PEG_{DME} weight ratio after a tested period of 50 days (Supporting Information). For the ternary blend P/PEG_{OH}25/PEG_{DME}25, a slight weight loss lower than 6 % was observed after 50 days (see in Fig. IV.15c). Likewise, a slight weight loss (lower than 6 %) was obtained after 45 days for the ternary blend P/PEG_{OH}18.75/PEG_{DME}31.25 (Fig. IV.15d). From the results obtained on binary blends, it could be supposed that the weight losses observed on both ternary blends could be assigned to the PEG_{DME} exudation.

II.4 Conclusion

In this study, transparent films were prepared by a solvent casting method from two binary Pebax[®]/PEG_{OH} and Pebax[®]/PEG_{DME} blends and two ternary Pebax[®]/PEG_{OH}/PEG_{DME} blends with a 50/50 and 37.5/62.5 PEG_{OH}/PEG_{DME} weight ratio. The additive amounts ranged between 5 and 50 wt. %. For all studied films and additive amounts inferior to 30 wt. %, the PEG additives were mainly dissolved in the Pebax[®] polyether phase. However, phase separation occurred for additive amounts superior to 30 wt. %. The analysis of the storage modulus values in the temperature range from -150 to 200 °C showed that thermo-mechanical properties decreased as the PEG amount increased due to the incorporation of low molar mass additive(s) with poor mechanical properties and the decrease of the proportion of rigid polyamide blocks. However, both binary and ternary blends with a PEG additive amount of 30 wt. % maintained a sufficient mechanical strength up to 50 °C. The water sorption mechanism in terms of kinetic and thermodynamic behaviors was studied following PEG addition. For all systems, a BET III type isotherm was obtained. The water uptake increased as the additive(s) amounts increased in accordance with the additivity law. However, a non-monotonic evolution of the kinetic parameter was observed as a function of the PEG amount. At low additives amount (10 wt. %), the dissolution of PEG species within the polyether phase of Pebax[®] led to a decrease of water/Pebax[®] as well as water/PEG interactions making the water diffusion easier. At high PEG amount (30 and 50 wt. %), the formation of a PEG-rich phase and strong water/PEG interactions could be established leading to the decrease of the diffusion coefficient. All Pebax[®]/PEG films exhibited enhanced gas transport properties in comparison with the pristine Pebax[®]. The increase of CO₂ and O₂ permeability coefficients with the additive(s) amounts was attributed to the plasticizing effect of the PEG additive(s) (leading to a gain in mobility of the polyether segments), the increase of free volume and the decrease of the amide phase crystallinity in the total blend. Moreover, two domains were distinguished on the curves of gas (CO₂ and O₂) permeability as a function of the PEG additive amount. For additive amount inferior to 30 wt. % which corresponded to the miscibility domain, CO₂ and O₂ permeability coefficients increased but did not depend on the type of chain ends of the additive. On the other hand, above 30 wt. % of additive, e.g. in the composition range in which phase separation occurred, the permeability highly depended on the additive chemical structure. A plateau was observed for PEG_{OH}-based blends, corresponding to the intrinsic permeability of a completely amorphous hydroxyl terminated PEO. A continuous permeability increase was obtained with Pebax[®]/PEG_{DME} blends. Pebax[®]/PEG_{DME} films exhibited the highest gas permeability coefficients probably due to the presence of bulky methyl end groups which could hinder hydrogen bonding interactions between polymer chains and allows a higher free volume available for the transport of small gas molecules. All ternary Pebax[®]/PEG_{OH}/PEG_{DME} blends exhibited functional properties intermediate to those obtained for both Pebax[®]/PEG_{OH} and Pebax[®]/PEG_{DME} binary blends. For all studied films series, the increase of the CO₂ permeability coefficients was higher than that of O₂ permeability coefficients following PEG addition, due to the addition of CO₂-philic ether groups leading

to an average improvement of the CO₂/O₂ ideal selectivity of around 20 %. Finally, exudation phenomena were observed on films containing PEG_{DME} amounts superior to 25 wt. % whereas Pebax®/PEG_{OH} films were stable in the whole range of composition (0-50 wt. %), showing once again the influence of the end chains of the additive. Therefore, different films with stable composition over time and adjusted mechanical and gas transport properties could be selected among the wide range of films developed in this work as viable alternatives for food packaging applications related to the preservation of breathable fresh products.

II.5 Supporting Information

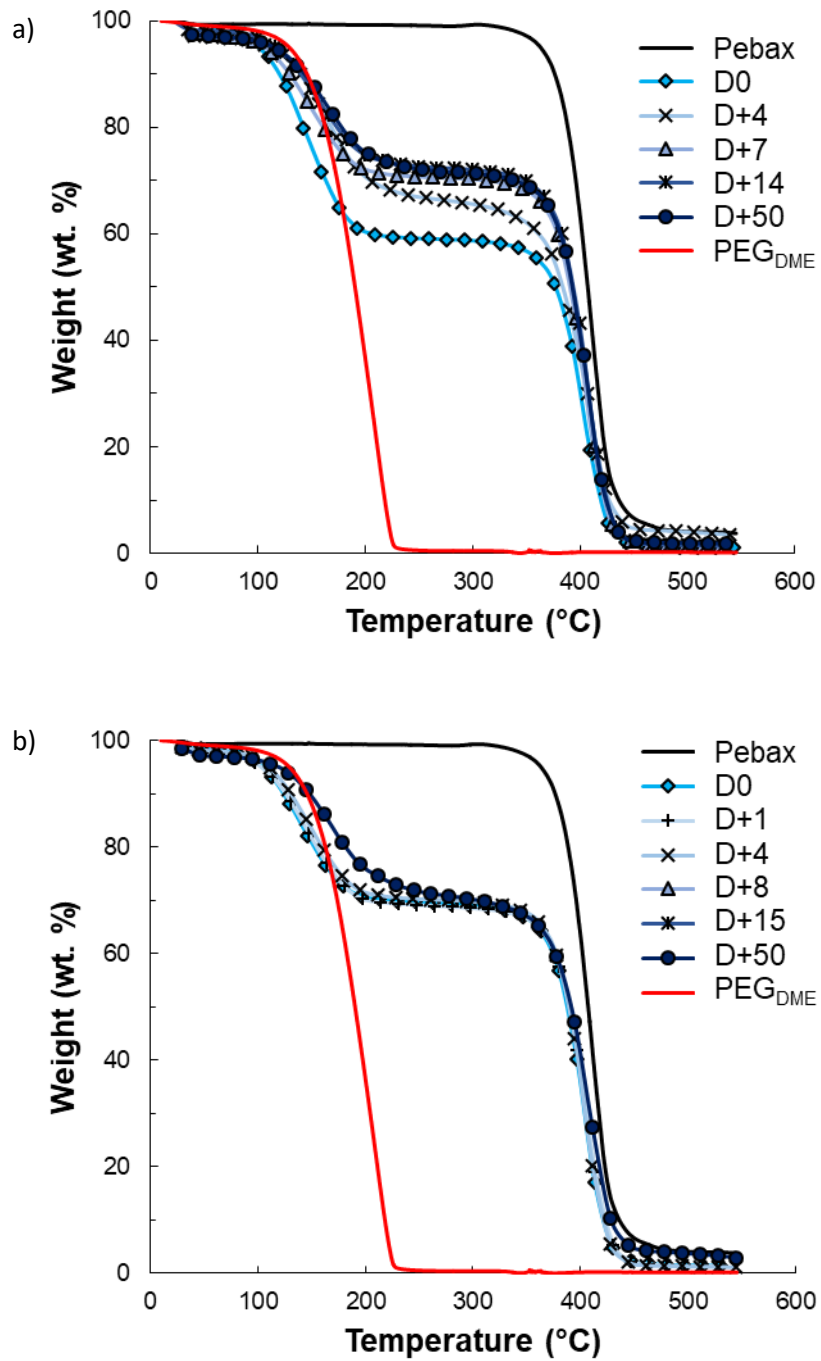


Figure IV.16: Stability study of Pebax®/PEG_{DME} films with a PEG_{DME} amount of 40 wt. % a) and 30 wt. % b).

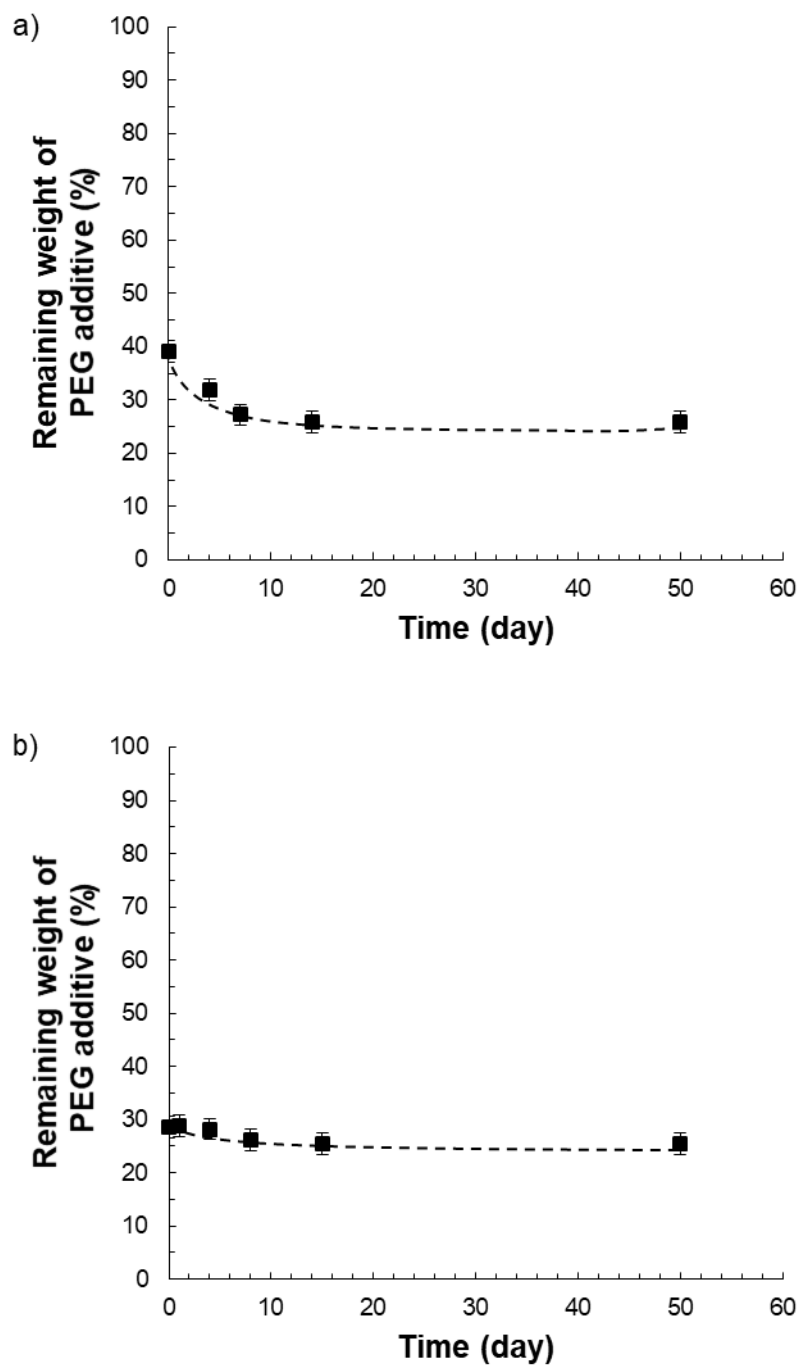


Figure IV.17: Remaining weight of PEG additive within a Pebax®/PEG_{DME} films initially containing a PEG amount of 40 wt. % a) and 30 wt. % b) as a function of time.

Les résultats reportés dans la première partie de ce chapitre ont montré que des films élaborés à partir d'un mélange de Pebax[®] et de PEG de faible masse molaire (250 - 300 g/mol) présentent des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ ainsi qu'une sélectivité CO₂/O₂ élevées, et ce plus particulièrement pour des taux de PEG ajouté élevés. En revanche, ces films comprenant un important taux de PEG présentent des propriétés mécaniques diminuées à température ambiante, et pour certains, des phénomènes d'exsudation (cas des mélanges à base de PEG_{DME}) qui limitent leur utilisation pour l'application visée. Nous nous sommes donc donnés comme objectif de limiter les phénomènes d'exsudation et d'améliorer les propriétés mécaniques de ces films tout en conservant des propriétés de respirabilité élevées. Dans ce cadre, nous avons voulu étendre notre étude initiale à l'influence de la masse molaire des PEGs et fait le choix d'incorporer des PEGs de masse molaire « intermédiaire » au sein de la matrice Pebax[®] ; autrement dit suffisamment élevée afin de limiter les phénomènes d'exsudation de par la diminution de leur mobilité mais suffisamment faible pour que ces PEGs puissent jouer leur rôle de plastifiant tout en s'affranchissant de la cristallinité de cette famille de matériau qui devient importante pour des masses molaires supérieures à 3000 g/mol [47]. Ainsi, nous avons sélectionné deux PEGs d'une masse molaire de 1000 g/mol avec des bouts de chaînes différents de type -OH et -OCH₃, respectivement désignés sous les abréviations PEG_{OH}1000 et PEG_{DME}1000. Nous avons donc préparé des films Pebax[®] MH1657/PEG_{OH}1000 et Pebax[®] MH1657/ PEG_{DME}1000 de différentes compositions en suivant le même mode opératoire que celui utilisé pour préparer les films contenant les PEGs de plus faible masse molaire. Nous avons étudié la microstructure des films obtenus, leurs propriétés fonctionnelles ainsi que leur stabilité dans le temps en suivant la même méthodologie que celle établie dans la première partie de ce chapitre avec l'objectif là encore d'étudier les relations structure-propriétés.

III. Les mélanges Pebax[®]/PEG de plus « haute masse molaire »

III.1 Aspect visuel

Des films composés d'un mélange binaire Pebax[®]/PEG_{OH}1000 et Pebax[®]/PEG_{DME}1000 ont été élaborés pour des taux d'agent modifiant compris entre 5 et 50 %_m selon le protocole décrit dans le Chapitre II. Ces films sont transparents à l'œil nu et conservent une souplesse sur l'ensemble de la gamme de composition étudiée (cf. Figure IV. 18), à l'image des films obtenus avec les PEGs de plus faible masse molaire.

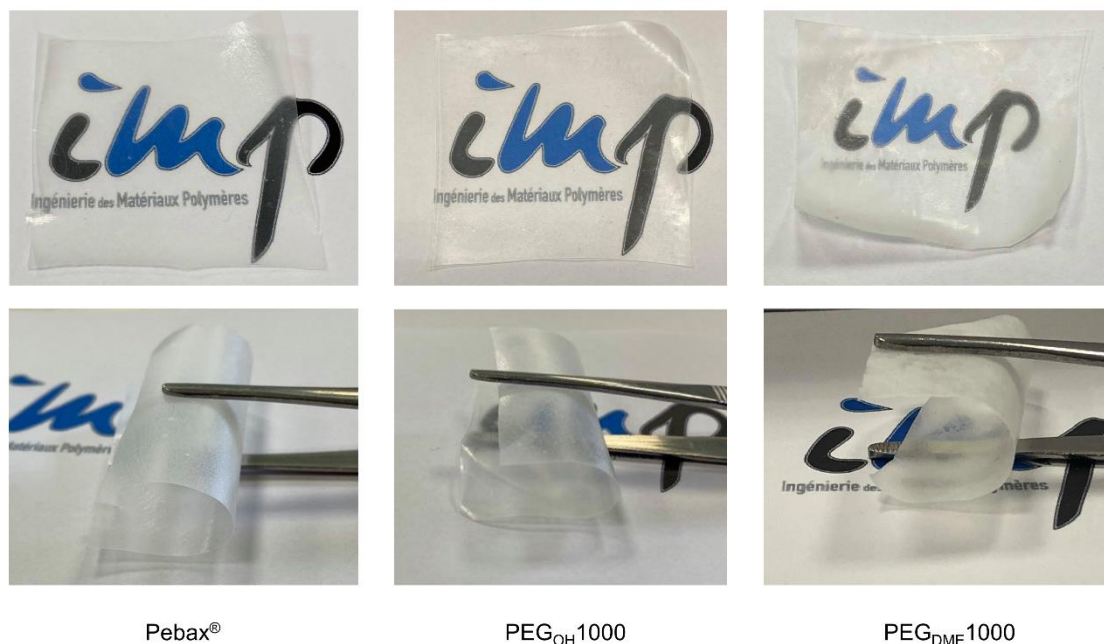
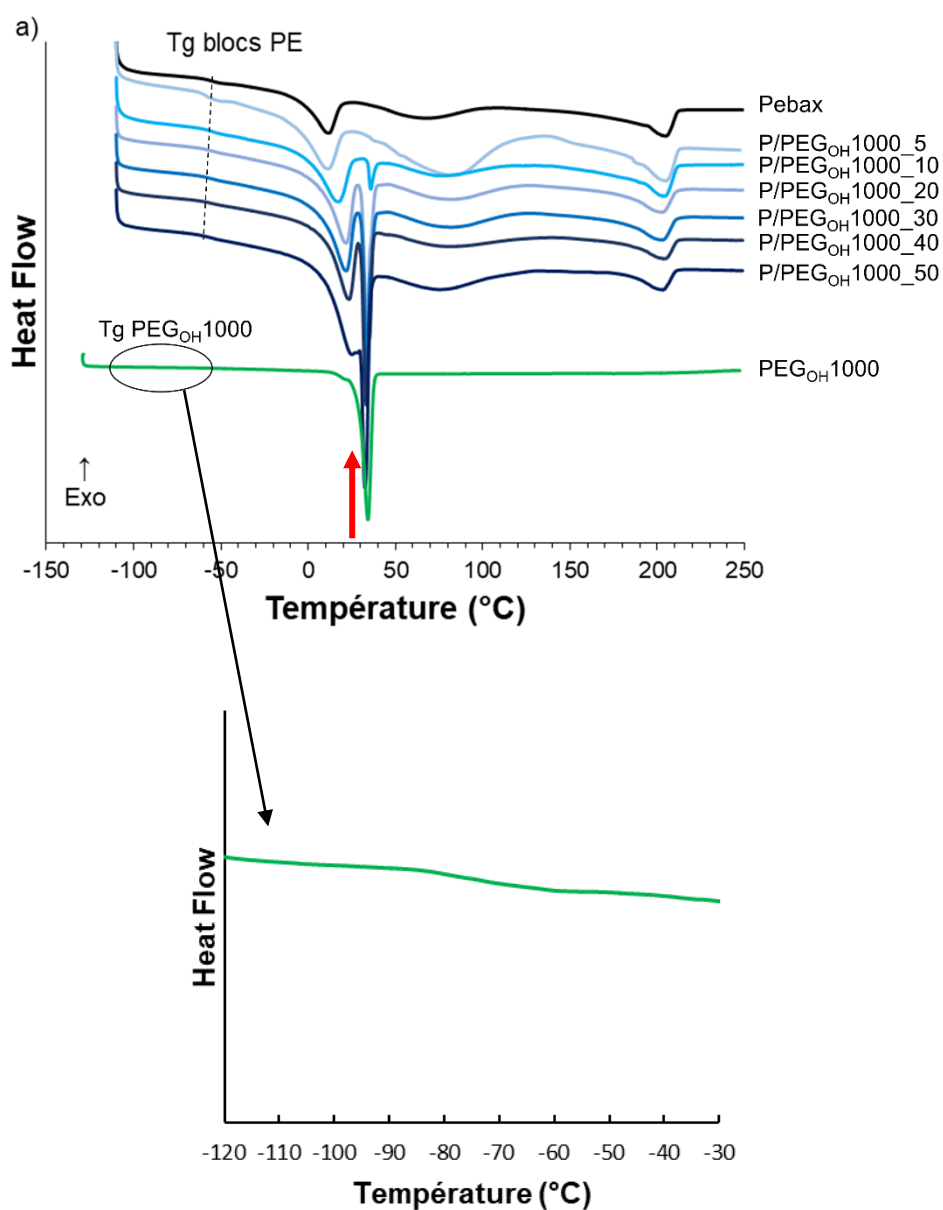


Figure IV.18 : Photos affichant la transparence et la souplesse d'un film Pebax® et de films issus d'un mélange Pebax®/PEG_{OH}1000 et Pebax®/PEG_{DME}1000 avec un taux d'agent modifiant de 50 %_m.

III.2 Analyse de la microstructure

III.2.1 Calorimétrie différentiel à balayage

Les films préparés à partir des mélanges binaires Pebax®/PEG_{OH}1000 et Pebax®/PEG_{DME}1000 ont été caractérisés par DSC sur une plage de température allant de -130 à 250 °C dans le but d'observer l'influence du taux de PEG sur les propriétés thermiques et les paramètres structuraux des systèmes étudiés. Les thermogrammes résultant des analyses des différents mélanges Pebax®/PEG_{OH}1000 et Pebax®/PEG_{DME}1000 avec un taux d'agent modifiant compris entre 5 et 50 %_m, sont présentés sur la Figure IV.19a et 19b respectivement. Les thermogrammes du Pebax® et des agents modifiants PEG_{OH}1000 et PEG_{DME}1000 sont également reportés dans la Figure IV.19 pour références.



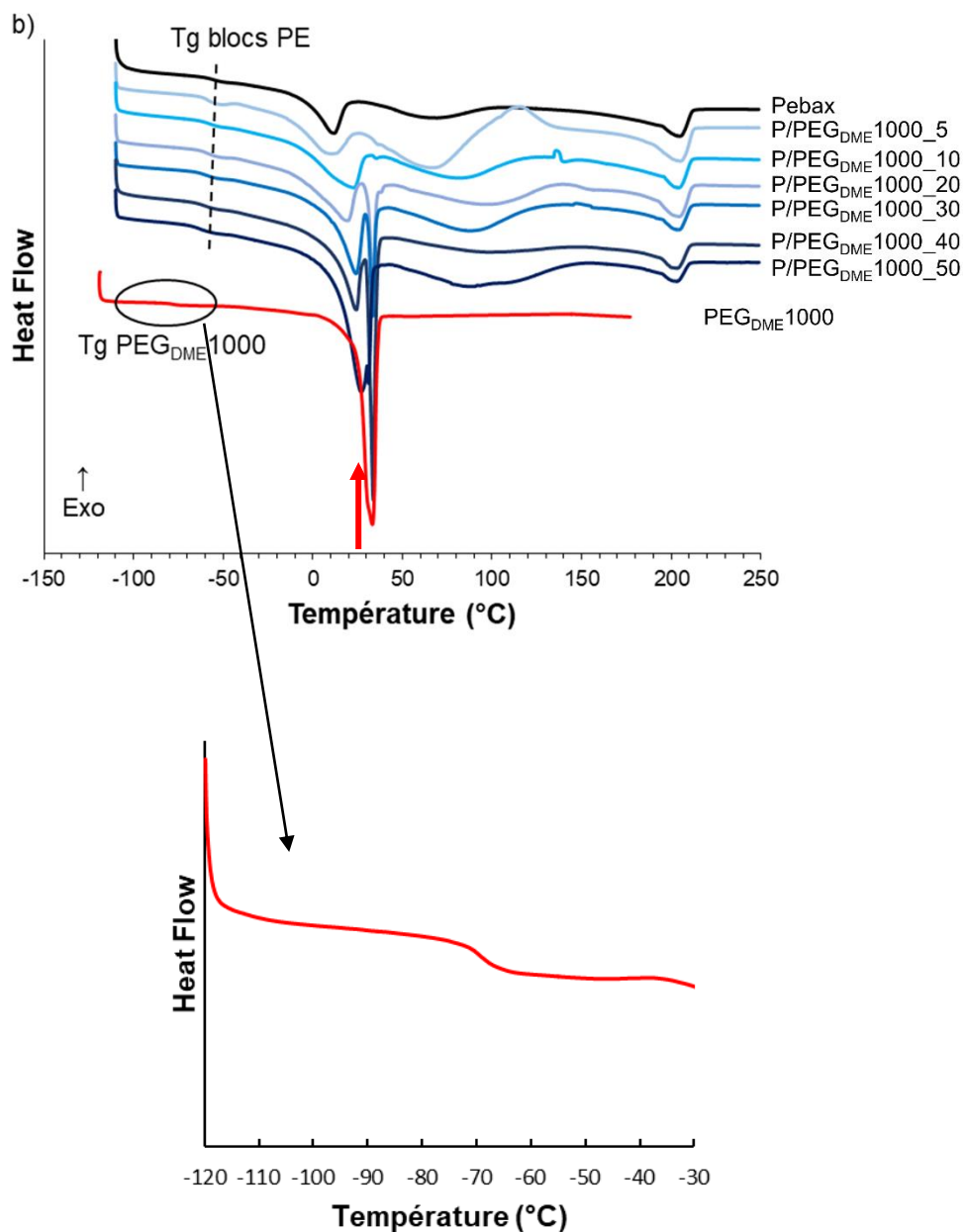


Figure IV.19 : Thermogrammes résultant des analyses DSC (1^{ère} montée en température) effectuées sur des films issus d'un mélange Pebax®/PEG_{OH}1000 a) et Pebax®/PEG_{DME}1000 b). La flèche en rouge placée sur les deux thermogrammes marque la température des expérimentations de perméation aux gaz.

L'analyse du thermogramme du PEG_{OH}1000 révèle une transition vitreuse située aux alentours de -73 °C et un pic de fusion centré à 34 °C (cf. Figure IV.19a). Le PEG_{DME}1000 possède quant à lui une transition vitreuse aux alentours de -70 °C et un pic de fusion centré à 33 °C (cf. Figure IV.19b). Les transitions thermiques de ces deux agents modifiants sont très proches, ce qui est cohérent avec le fait que leur motif répétitif et leur masse molaire soient similaires. Ainsi, on peut noter que les phénomènes de transition vitreuse et de fusion des domaines cristallins de ces PEGs de plus haute masse molaire se produisent à des températures plus élevées comparativement aux PEGs de plus faible masse molaire

précédemment utilisés. En effet, pour rappel d'après les thermogrammes des deux agents modifiants PEG de plus faible masse, le PEG_{OH} (300 g/mol) présentait une transition vitreuse située aux alentours de -77 °C et un pic de fusion centré à -25 °C. Le PEG_{DME} présentait quant à lui une transition vitreuse aux alentours de -100 °C et un pic de fusion centré à -40 °C.

On observe sur les thermogrammes des mélanges Pebax®/PEG_{OH}1000 et Pebax®/PEG_{DME}1000 les différentes transitions thermiques caractéristiques de la matrice Pebax® dont nous discuterons ultérieurement les évolutions en fonction de l'ajout de PEG ; à savoir une transition vitreuse des blocs souples PE vers -55 °C, un pic de fusion des cristaux de PE aux alentours de 10 °C et un pic de fusion des cristaux de PA aux alentours de 204 °C (cf. Figure IV.19). On observe par ailleurs un pic de fusion supplémentaire vers 35 °C à partir d'un taux de 10 %_m pour les mélanges à base de PEG_{OH}1000 (cf. Figure IV.19a) et de 20 %_m pour ceux à base de PEG_{DME}1000 (cf. Figure IV.19b). Par ailleurs, ce pic s'intensifie dans les deux cas avec le taux de PEG ajouté. Ce pic correspond à la fusion des cristaux des agents modifiants PEG_{OH}1000 et PEG_{DME}1000, en accord avec les signatures observées sur leur thermogramme respectif.

À partir des thermogrammes et des données reportées dans le Tableau IV.6, nous pouvons discuter de l'évolution des différentes transitions identifiées en fonction du taux de PEG ajouté et des bouts de chaînes des agents modifiants.

Tableau IV.6 : Propriétés thermiques des mélanges Pebax®/PEG_{OH}1000 et Pebax®/PEG_{DME}1000 issues de l'analyse des thermogrammes DSC (1^{ère} montée en température).

Films	w _{PE}	w _{PA}	T _g	T _m PE	T _m add.	T _m PA	ΔH _m _{PEO}	ΔH _m ^{théo} _{PEO}	ΔH _m _{PA}	ΔH _m ^{théo} _{PA}
			(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	J/g	J/g	J/g	J/g
Pebax® MH1657	0,60	0,40	-55,6	11,3	-	204,7	24,1	24,1	38,7	38,7
P/PEG _{OH} 1000_5	0,57	0,38	-57,8	10,5	-	204,5	28,0	33,1	34,9	36,8
P/PEG _{OH} 1000_10	0,54	0,36	-57,0	16,8	35,8	204,3	34,6	41,5	32,2	34,8
P/PEG _{OH} 1000_20	0,48	0,32	-57,2	20,3	34,3	203,8	45,8	56,9	27,6	31,0
P/PEG _{OH} 1000_30	0,42	0,28	-58,1	21,3	33,6	202,1	52,2	70,5	23,5	27,1
P/PEG _{OH} 1000_40	0,36	0,24	-57,3	23,2	33,3	204,1	54,2	82,7	18,6	23,2
P/PEG _{OH} 1000_50	0,30	0,20	-56,5	25,1	32,5	202,8	76,4	93,7	13,6	19,4
PEG _{OH} 1000	-	-	-73,2	-	34,2	-	135,5	135,5	-	-
P/PEG _{DME} 1000_5	0,57	0,38	-56,7	9,4	-	204,4	28,2	32,0	34,9	36,8
P/PEG _{DME} 1000_10	0,54	0,36	-57,9	20,5	-	204,2	33,9	39,4	31,8	34,8
P/PEG _{DME} 1000_20	0,48	0,32	-58,5	18,5	33,6	204,4	40,8	52,9	28,0	31,0
P/PEG _{DME} 1000_30	0,42	0,28	-59,7	24,0	33,4	204,1	49,6	64,9	21,3	27,1
P/PEG _{DME} 1000_40	0,36	0,24	-59,8	24,2	33,7	203,2	68,3	75,6	17,5	23,2
P/PEG _{DME} 1000_50	0,30	0,20	-60,5	27,0	31,1	202,8	73,2	85,3	13,2	19,4
PEG _{DME} 1000	-	-	-70,0	-	33,2	-	-	122,0	-	-

w_{PE} et w_{PA} sont les fractions massiques respectives des blocs souples polyéther et polyamide du Pebax® dans le mélange.

T_m PE et T_m PA sont les températures de fusion des blocs PE et PA du Pebax® respectivement. T_m add. : température de fusion de l'additif (PEG_{OH}1000 ou PEG_{DME}1000).

ΔH_m_{PEO} : enthalpie de fusion issue de la contribution des blocs polyéther du Pebax® et de l'additif (PEG_{OH}1000 ou PEG_{DME}1000). (cf. section IV.2.1.1)

ΔH_m_{PA} : enthalpie de fusion des blocs polyamide du Pebax®.

III.2.1.1 Analyse de la phase polyéther du Pebax®

Comme pour les systèmes à base de PEG de faible masse molaire, nous avons utilisé la loi de Fox pour étudier la miscibilité des PEGs d'une masse molaire de 1000 g/mol avec la phase polyéther. La Figure IV.20 compare les valeurs expérimentales de T_g de la phase polyéther avec les valeurs calculées en supposant une dissolution totale du PEG dans cette phase.

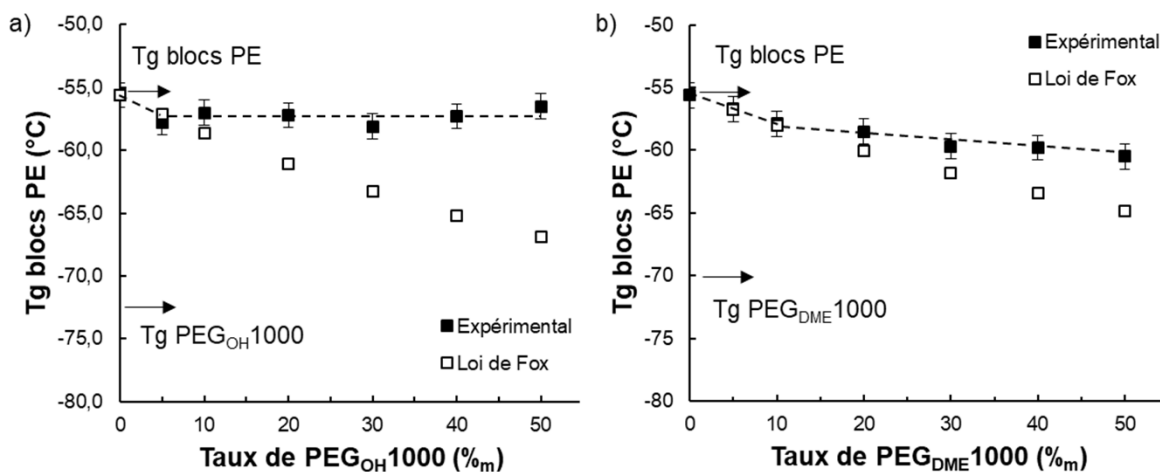


Figure IV.20 : Comparaison entre les valeurs de T_g expérimentales et T_g théoriques calculées par la loi de Fox en fonction du taux de PEG pour les mélanges Pebax®/PEG_{OH}1000 a), pour les mélanges Pebax®/PEG_{DME}1000 b).

Tout d'abord, d'après les valeurs de T_g expérimentales reportées dans la Figure IV.20a et le Tableau IV.6 pour les mélanges Pebax®/PEG_{OH}1000, on peut noter que la T_g des blocs souples PE diminue légèrement dans un premier temps de -55,6 à -57,8 °C pour un taux de 5 %_m de PEG_{OH}1000 ajouté, puis est située autour d'une valeur de -57 °C pour des taux de PEG_{OH}1000 supérieurs.

Pour les mélanges Pebax®/PEG_{DME}1000, la T_g des blocs souples PE diminue légèrement et de manière continue pour atteindre une valeur de -60,5 °C pour un taux de 50 %_m de PEG_{DME}1000 ajouté (cf. Figure IV.20b et Tableau IV.6).

Si on compare maintenant les valeurs de T_g expérimentales aux valeurs théoriques de T_g calculées selon la loi de Fox pour ces deux systèmes, on observe que les valeurs de T_g expérimentales sont très proches des valeurs théoriques jusqu'à un taux de 5 %_m de PEG_{OH}1000 et de 10 %_m de PEG_{DME}1000 pour les mélanges binaires Pebax®/PEG_{OH}1000 et Pebax®/PEG_{DME}1000 respectivement. Cela suggère qu'une miscibilité totale se produit entre le PEG et les blocs souples polyéther du Pebax® pour ces compositions. Au-delà de ces taux, on observe dans les deux cas que les valeurs de T_g expérimentales se situent entre la valeur initiale de T_g des blocs souples PE du Pebax® et les valeurs de T_g théoriques calculées selon la loi de Fox, signe d'une miscibilité partielle entre le PEG et les blocs PE du Pebax®.

D'après les valeurs de température de fusion des cristaux formés par les blocs PE du Pebax® « T_m PE » reportées dans le Tableau IV.6 pour chaque mélange, on peut noter que l'incorporation d'une faible quantité de PEG (5 %_m) a peu d'influence sur la T_m PE. Toutefois, au-delà de 5 %_m de PEG ajouté, la T_m PE augmente avec le taux de PEG et atteint pour un taux de PEG de 50 %_m environ 25 °C et 27 °C pour les mélanges Pebax®/PEG_{OH}1000 et Pebax®/PEG_{DME}1000, respectivement (cf. Tableau IV.6).

Comme signalé plus tôt dans ce paragraphe, un pic de fusion supplémentaire apparaît aux alentours de 35 °C pour les mélanges Pebax®/PEG_{OH}1000 et Pebax®/PEG_{DME}1000 à partir d'un taux de PEG ajouté de 5 et 10 %_m respectivement. Ce pic est attribué à la fusion des cristaux formés par les agents modifiants PEG_{OH}1000 et PEG_{DME}1000. Le pic de fusion associé aux blocs polyéther du Pebax® et le pic de fusion du PEG (PEG_{OH}1000 comme PEG_{DME}1000) sont nettement séparés jusqu'à un taux de 40 %_m de PEG, mais ne le sont plus pour la composition à 50 %_m de PEG ajouté (cf. Figure IV.19 et 21). Par conséquent, nous avons fait le choix d'intégrer la courbe sous les deux pics de fusion pour l'ensemble des compositions afin de déterminer une enthalpie de fusion globale « $\Delta H_{m_{PEO}}$ » associée à la fusion des domaines cristallins des blocs PE du Pebax® et de l'agent modifiant PEG.

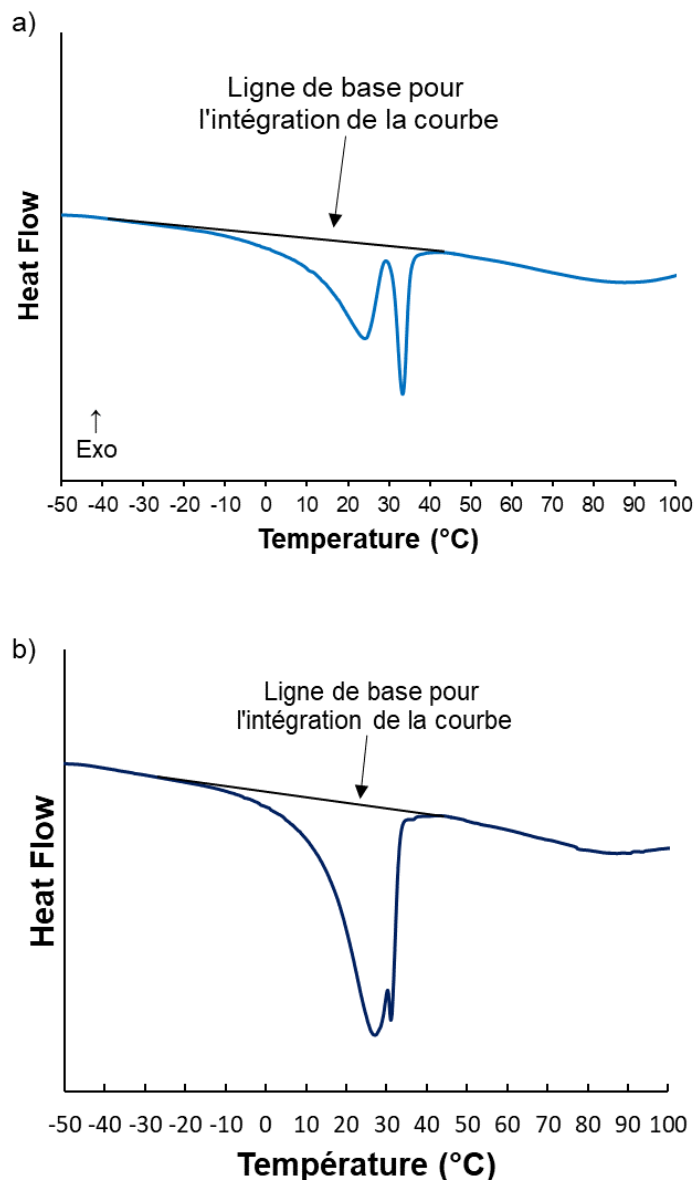


Figure IV.21 : Détermination de l'enthalpie de fusion « ΔHm_{PEO} ». Thermogramme d'un mélange Pebax®/PEG_{DME1000} (70/30 %_m) a), thermogramme d'un mélange Pebax®/PEG_{DME1000} (50/50 %_m) b), (1^{ère} montée en température).

D'après les valeurs reportées dans le Tableau IV.6, on peut constater que ΔHm_{PEO} augmente avec le taux de PEG, et ce pour les deux systèmes d'étude. Les valeurs mesurées ont été comparées à des valeurs théoriques « $\Delta Hm_{PEO}^{théo}$ » calculées selon une loi d'additivité (cf. Tableau IV.6) :

$$\Delta Hm_{PEO}^{théo} = w_{PE} \Delta Hm_{PE} + w_{add} \Delta Hm_{add}.$$

Équation IV.9

avec « w_{PE} » et « w_{add} » les fractions massiques des blocs PE et de l'agent modifiant PEG dans le mélange, « ΔHm_{PE} » l'enthalpie de fusion des blocs PE mesurée sur le thermogramme de la référence

Pebax® (24,1 J/g) et « ΔHm_{add} » l'enthalpie de fusion de l'agent modifiant PEG. Les valeurs d'enthalpie de fusion mesurées pour les agents modifiants PEG_{OH}1000 et PEG_{DME}1000 sont de 135,5 et 122,0 J/g respectivement.

D'après les valeurs reportées dans le Tableau IV.6, on peut constater que les valeurs de ΔHm_{PEO} sont légèrement inférieures aux valeurs théoriques de $\Delta Hm_{PEO}^{théo}$ calculées.

La cristallinité est un paramètre important à considérer dans le cadre d'une étude sur la perméation gazeuse, les cristallites étant considérés comme imperméables aux gaz. Ainsi, le taux de cristallinité de la phase PEO « X_c PEO » dans le mélange, qui pour rappel est issue de la contribution des blocs polyéther du Pebax® et du PEG, a pu être déterminé à partir des valeurs d'enthalpies de fusion ΔHm_{PEO} mesurées et de l'équation suivante (cf. Tableau IV.7) :

$$X_c \text{ PEO dans le mélange (\%)} = \frac{\Delta Hm_{PEO}}{\Delta Hm_{PEO}^{\infty}} \times 100$$

Équation IV.10

avec « ΔHm_{PEO}^{∞} » l'enthalpie de fusion théorique d'un PEO 100 % cristallin. « ΔHm_{PEO}^{∞} » présente une valeur de 166,4 J/g dans la littérature [19].

Tableau IV.7 : Taux de cristallinité (%) de la phase PEO dans le mélange.

Films	w_{add}	w_{PE}	X_c PEO dans le mélange (%)
Pebax®	0	0,60	14,5
P/PEG _{OH} 1000_5	0,05	0,57	16,7
P/PEG _{OH} 1000_10	0,10	0,54	19,7
P/PEG _{OH} 1000_20	0,20	0,48	27,4
P/PEG _{OH} 1000_30	0,30	0,42	36,5
P/PEG _{OH} 1000_40	0,40	0,36	42,5
P/PEG _{OH} 1000_50	0,50	0,30	46,2
P/PEG _{DME} 1000_5	0,05	0,57	16,4
P/PEG _{DME} 1000_10	0,10	0,54	20,3
P/PEG _{DME} 1000_20	0,20	0,48	27,3
P/PEG _{DME} 1000_30	0,30	0,42	31,3
P/PEG _{DME} 1000_40	0,40	0,36	44,0
P/PEG _{DME} 1000_50	0,50	0,30	45,5

D'après les résultats reportés dans le Tableau IV.7, on peut constater que la cristallinité de la phase PEO dans le mélange augmente de manière croissante avec le taux de PEG ajouté et atteint une valeur de 46,2 % et de 45,5 % pour les mélanges Pebax®/PEG_{OH}1000_50 et Pebax®/PEG_{DME}1000_50 respectivement. On peut également noter que les valeurs de X_c PEO déterminées pour chaque composition sur chacun des deux systèmes d'étude sont semblables, ce qui peut s'expliquer par le fait que les agents modifiants PEG_{OH}1000 et PEG_{DME}1000 possèdent un motif répétitif et une masse molaire identiques.

III.2.1.2 Analyse de la phase polyamide du Pebax®

Si on s'intéresse à présent à la phase polyamide du mélange, on peut remarquer que la température de fusion des phases cristallines des blocs PA « T_m PA » diminue légèrement pour les deux mélanges Pebax®/PEG_{OH}1000 et Pebax®/PEG_{DME}1000 de 204,7 à 202,8 °C suite à l'ajout d'un taux de PEG de 50 %_m (cf. Tableau IV.6).

Les valeurs d'enthalpie de fusion mesurées pour la phase PA « ΔHm_{PA} » diminuent avec le taux de PEG ajouté. Cela peut être cohérent avec le fait que la proportion de phase PA dans le mélange « w_{PA} » diminue suite à l'ajout de l'agent modifiant. Les valeurs de ΔHm_{PA} ont donc été comparées aux valeurs théoriques d'enthalpie de fusion « $\Delta Hm_{PA}^{théo}$ » calculées à partir de la valeur d'enthalpie de fusion des blocs PA mesurée sur le Pebax® référence (38,7 J/g) rapportée pour chaque composition à la proportion de phase PA dans le mélange. Pour les deux systèmes d'étude, les valeurs de ΔHm_{PA} restent inférieures aux valeurs de $\Delta Hm_{PA}^{théo}$ et ce quelle que soit la composition du mélange (cf. Tableau IV.6).

La valeur d'enthalpie de fusion mesurée pour la phase PA nous a permis de calculer par la suite le taux de cristallinité de la phase PA au sein du mélange selon :

$$X_c \text{ PA dans le mélange (\%)} = \frac{\Delta Hm_{PA}}{\Delta Hm_{PA6}^{\infty}} \times 100$$

Équation IV.11

Et le taux de cristallinité au sein de la phase PA à partir de l'équation suivante :

$$X_c \text{ PA au sein des blocs PA (\%)} = \frac{\Delta Hm_{PA}}{w_{PA} \cdot \Delta Hm_{PA6}^{\infty}} \times 100$$

Équation IV.12

avec « w_{PA} » la fraction massique de la phase PA dans le mélange, « ΔHm_{PA} » l'enthalpie de fusion mesurée de la phase PA et « ΔHm_{PA6}^{∞} » l'enthalpie de fusion théorique d'un PA6 100 % cristallin qui présente une valeur de 230,0 J/g [17,27].

Les valeurs des taux de cristallinité calculées ont été reportées pour chaque mélange dans le Tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Taux de cristallinité (%) dû à la phase PA présente dans le mélange.

Films	w_{PA}	X_c PA dans le mélange (%)	X_c PA au sein des blocs PA (%)
Pebax®	0,40	16,8	42,1
P/PEG _{OH} 1000_5	0,38	15,2	39,9
P/PEG _{OH} 1000_10	0,36	14,0	38,9
P/PEG _{OH} 1000_20	0,32	12,0	37,5
P/PEG _{OH} 1000_30	0,28	10,2	36,5
P/PEG _{OH} 1000_40	0,24	8,1	33,7
P/PEG _{OH} 1000_50	0,20	5,9	29,6
P/PEG _{DME} 1000_5	0,38	15,3	39,9
P/PEG _{DME} 1000_10	0,36	13,9	38,4
P/PEG _{DME} 1000_20	0,32	12,2	38,0
P/PEG _{DME} 1000_30	0,28	10,0	33,1
P/PEG _{DME} 1000_40	0,24	7,6	31,6
P/PEG _{DME} 1000_50	0,20	5,7	28,7

D'après les résultats reportés dans le Tableau IV.8, on observe que la cristallinité de la phase PA diminue dans le mélange, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que la proportion de phase PA diminue suite à l'ajout de PEG. On peut également remarquer que le taux de cristallinité de la phase PA au sein des blocs PA diminue avec l'ajout de PEG. Ainsi, il semble que la phase formée riche en agent modifiant PEG ait un impact non négligeable sur la cristallinité des phases PA avoisinantes dans le mélange.

L'analyse des données en microcalorimétrie différentielle nous a permis de discuter de la miscibilité des PEGs de plus haute masse molaire avec les blocs PE du copolymère et de l'impact de l'ajout de ces PEG sur la microstructure des films. Nous avons complété cette étude par une analyse WAXS afin d'appréhender la microstructure des films à 23 °C – température à laquelle nous avons réalisé les expériences de perméabilité aux gaz.

III.2.2 Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

Des analyses WAXS complémentaires ont été effectuées à 23 °C afin d'obtenir de plus amples informations sur la nature des phases cristallines présentes au sein des mélanges Pebax®/PEG_{OH}1000

pour différents taux de PEG_{OH}1000 ajouté (10, 30 et 50 %_m). Les diffractogrammes résultants de ces analyses sont présentés sur la Figure IV.22. Un PEO de haute masse molaire semi-cristallin (300 000 g/mol) a également été analysé afin d'identifier les pics de diffraction caractéristiques de la famille des PEOs.

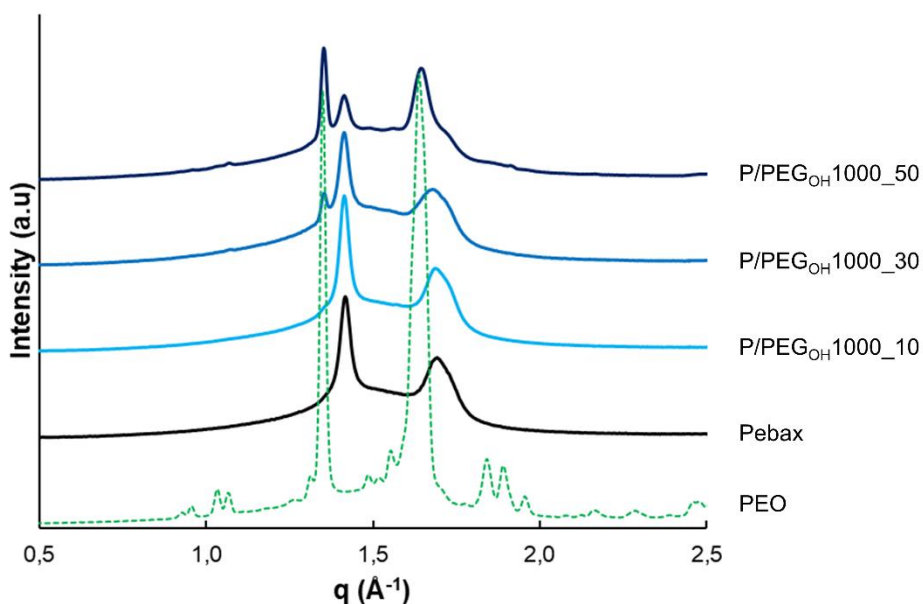


Figure IV.22 : Résultats des analyses WAXS effectuées sur un PEO semi-cristallin de haute masse molaire, un film de Pebax® et des films issus d'un mélange Pebax®/PEG_{OH}1000 (90/10, 70/30 et 50/50 %_m).

Le diffractogramme du PEO affiche plusieurs pics de diffraction dont deux intenses à $q = 1,35$ et $1,64 \text{ \AA}^{-1}$, en accord avec les résultats de travaux reportés dans la littérature [34,35]. Le diffractogramme du Pebax® référence affiche également deux pics de diffraction positionnés à $q = 1,41$ et $1,69 \text{ \AA}^{-1}$, attribués à la forme α (monoclinique) de la phase cristalline PA6 [33]. Le diffractogramme du mélange Pebax®/PEG_{OH}1000 composé d'un taux de PEG_{OH}1000 de 10 %_m fait apparaître deux pics de diffraction positionnés à $q = 1,41$ et $1,69 \text{ \AA}^{-1}$, révélant ainsi la signature d'une unique phase cristalline PA6 dans le mélange. En revanche, pour le mélange 70/30 %_m, un nouveau pic de diffraction ainsi qu'un épaulement apparaissent à $q = 1,35$ et $1,64 \text{ \AA}^{-1}$ respectivement, en plus des deux pics de diffraction caractéristiques de la phase cristalline PA6 positionnés à $q = 1,41$ et $1,69 \text{ \AA}^{-1}$. Ces nouveaux pics correspondent à la signature de la phase cristalline PEO. Le diffractogramme du mélange 50/50 %_m présente également la signature d'une phase cristalline PEO avec la présence des deux pics de diffraction positionnés à $q = 1,35$ et $1,64 \text{ \AA}^{-1}$ de plus forte intensité. À l'inverse, les pics caractéristiques de la phase cristalline PA6 positionnés à $q = 1,41$ et $1,69 \text{ \AA}^{-1}$ diminuent en intensité. Il est à noter que le pic positionné à $q = 1,69 \text{ \AA}^{-1}$ n'est presque plus discernable et apparaît sous la forme d'un épaulement.

Par conséquent, nous pouvons conclure qu'à 23 °C, une unique phase cristalline PA6 est présente pour le mélange Pebax®/PEG_{OH}1000 90/10 %_m tandis que les mélanges 70/30 %_m et 50/50 %_m présentent la

signature d'une phase cristalline PA6 et PEO. Par ailleurs, si nous comparons les diffractogrammes des mélanges Pebax[®]/PEG_{OH}1000 en fonction du taux de PEG_{OH}1000 introduit, on peut observer que l'intensité des pics de diffraction attribués à la phase cristalline PA6 diminue avec le taux de PEG_{OH}1000 tandis que l'intensité des pics de diffraction attribués à la phase cristalline PEO augmente avec le taux de PEG_{OH}1000. Par conséquent, on peut estimer que la cristallinité de la phase PA6 diminue dans le mélange contrairement à celle de la phase PEO qui augmente. Ces analyses sont en accord avec les résultats des analyses DSC.

En résumé, les analyses de T_g montrent que les agents modifiants PEG_{OH}1000 et PEG_{DME}1000 sont miscibles au sein des blocs PE du Pebax[®] pour des taux respectifs de 5 et 10 %_m. Au-delà de ces taux, une miscibilité partielle est suspectée. Nous avons également vu que la T_g des blocs souples PE du Pebax[®] est légèrement diminuée en présence des agents modifiants PEG_{OH}1000 et PEG_{DME}1000. Ces derniers pourraient ainsi agir comme agent plastifiant. Nous avons également observé, d'après les analyses DSC, que la température de fusion des blocs PE du Pebax[®] se décale vers de plus hautes températures allant jusqu'à 25 et 27 °C pour les mélanges Pebax[®]/PEG_{OH}1000_50 et Pebax[®]/PEG_{DME}1000_50. Par ailleurs, nous avons identifié l'apparition d'un pic endothermique associé à la fusion des agents modifiants PEG_{OH}1000 et PEG_{DME}1000 vers 35°C pour les mélanges Pebax[®]/PEG_{OH}1000 et Pebax[®]/PEG_{DME}1000 pour un taux de PEG supérieur à 5 et 10 %_m respectivement. En accord avec les analyses DSC, les analyses complémentaires menées par WAXS à 23 °C ont révélé la signature d'une seule phase cristalline de nature PA dans le mélange Pebax[®]/PEG_{OH}1000 90/10 %_m et la signature de deux phases cristallines, PEO et PA, dans les mélanges 70/30 et 50/50 %_m. Nous avons par ailleurs pu estimer au vu de l'évolution de l'intensité des pics de diffraction que la cristallinité de la phase PEO dans le mélange Pebax[®]/PEG augmente avec le taux de PEG_{OH}1000 contrairement à celle de la phase PA.

Par la suite, nous avons étudié les propriétés fonctionnelles de ces films en termes de propriétés thermo-mécaniques et de propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂.

III.3 Propriétés fonctionnelles

III.3.1 Propriétés thermo-mécaniques

Les propriétés thermo-mécaniques des films issus des mélanges Pebax[®]/PEG_{OH}1000 et Pebax[®]/PEG_{DME}1000 ont été étudiées par analyse DMA en suivant l'évolution du module de conservation « E' » avec la température de -130 à 250 °C. Ces analyses ont été effectuées pour des compositions Pebax[®]/PEG de 90/10, 70/30 et 50/50 %_m. Les résultats des analyses DMA sont reportés dans la Figure IV.23a et 23b pour les mélanges Pebax[®]/PEG_{OH}1000 et Pebax[®]/PEG_{DME}1000 respectivement.

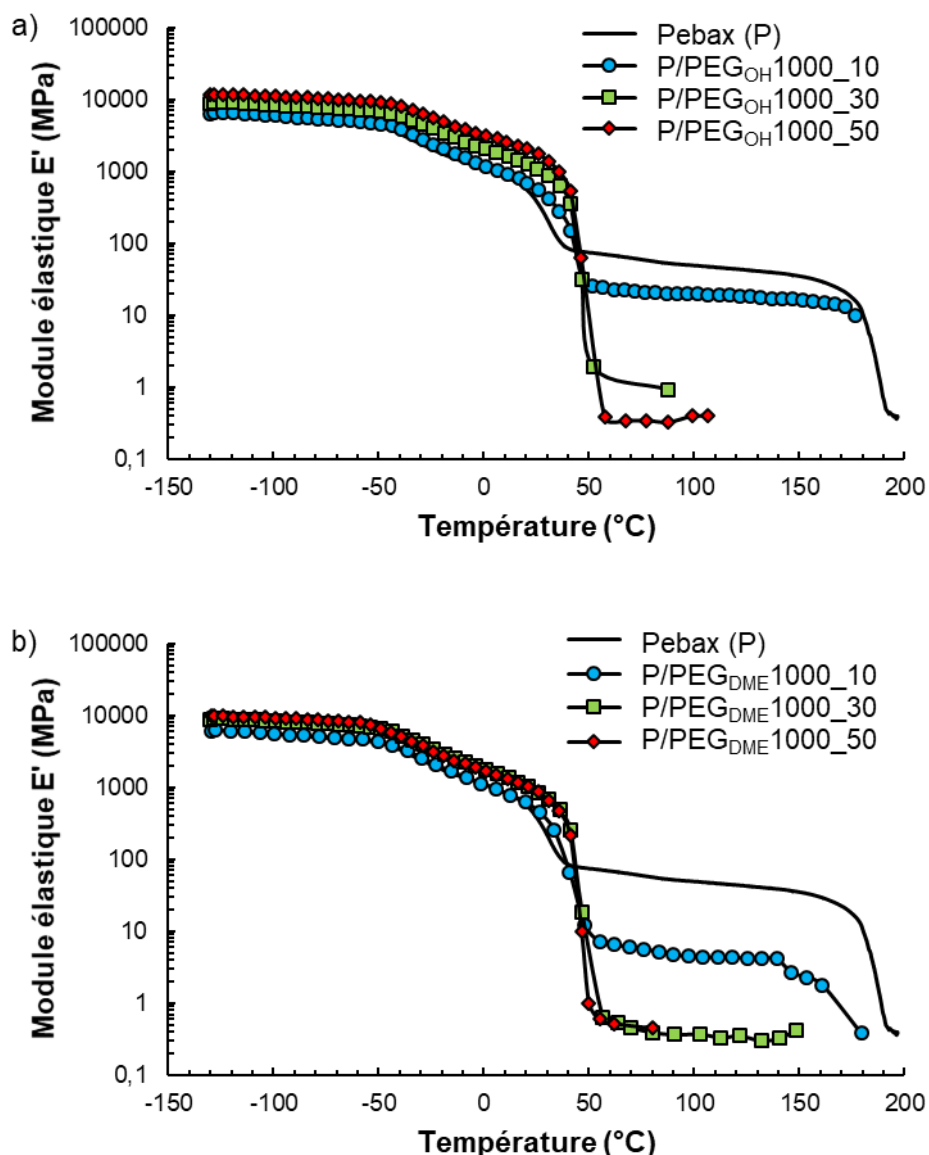


Figure IV.23 : Évolution du module de conservation en fonction de la température pour des mélanges Pebax®/PEG_{OH}1000 a) et Pebax®/PEG_{DME}1000 b) – fréquence = 3 Hz, vitesse de montée en température = 2 °C/min.

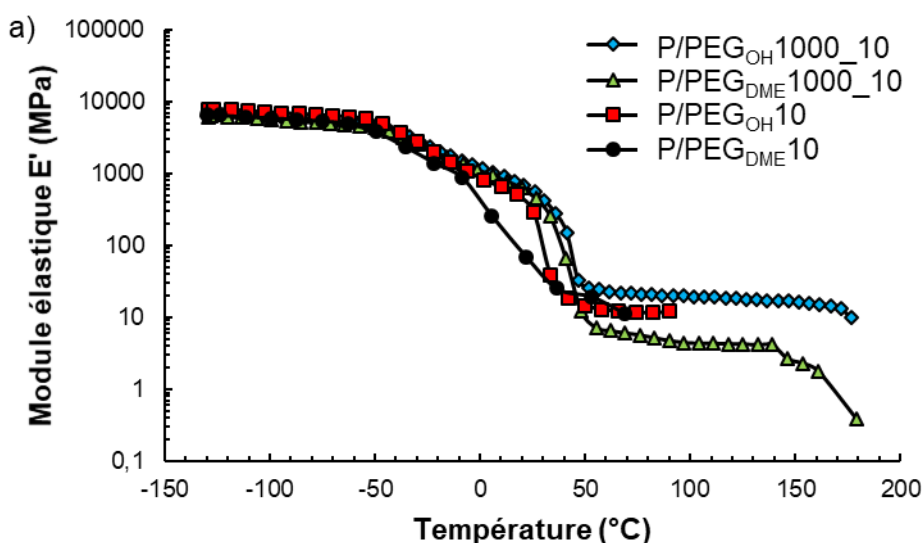
On retrouve globalement sur les courbes les différents domaines préalablement décrits pour le Pebax® référence. Nous nous sommes attachés par la suite à mettre en évidence les singularités de comportement de ces nouveaux systèmes.

Tout d'abord, on observe que les valeurs de E' au plateau vitreux pour les mélanges Pebax®/PEG_{OH}1000 sont similaires à celles du Pebax® référence et ce quel que soit le taux de PEG_{OH}1000 ajouté (cf. Figure IV.23a). De même, la première chute du module de conservation associée à la relaxation principale des segments polyéther amorphes se produit vers -50 °C pour les trois compositions ce qui est également observé pour le film Pebax® référence. En revanche, la seconde chute du module de conservation – associée à la fusion des phases cristallines des segments PE – est décalée vers les plus hautes

températures avec le taux de PEG_{OH}1000 ajouté. Elle débute à 23 °C pour le film Pebax®/PEG_{OH}1000 90/10 %_m et à 32 °C pour la composition 50/50 %_m. Enfin, les valeurs de E' au plateau caoutchoutique diminuent avec le taux de PEG_{OH}1000 ajouté. Les propriétés mécaniques des films sont par conséquent diminuées sur cette plage de température où ne subsiste que l'effet renfort des segments rigides PA dans le mélange, dont le taux de cristallinité et la proportion au sein du mélange diminuent (cf. Tableau IV.8).

L'évolution du module de conservation avec la température pour les mélanges Pebax®/PEG_{DME}1000 est quasi-similaire à celle décrite précédemment pour les mélanges Pebax®/PEG_{OH}1000 (cf. Figure IV.23b). Là encore, on observe que les valeurs de E' au plateau vitreux sont similaires à celles du Pebax® référence et ce quel que soit le taux de PEG_{DME}1000 ajouté. En revanche, la première chute du module de conservation est légèrement décalée vers les plus basses températures avec le taux de PEG_{DME}1000 ajouté. En effet, elle débute vers -52 et -56 °C pour les mélanges Pebax®/PEG_{DME}1000 70/30 et 50/50 %_m respectivement. Ces résultats sont en accord avec la diminution de la T_g des blocs souples PE observée sur les thermogrammes DSC suite à l'ajout de PEG_{DME}1000. Comme pour les mélanges Pebax®/PEG_{OH}1000, on observe que la seconde chute du module de conservation est décalée vers les plus hautes températures. Elle débute ainsi vers 29 et 35 °C pour les mélanges Pebax®/PEG_{DME} 90/10 et 50/50 %_m respectivement. De la même manière, les valeurs de E' au plateau caoutchoutique diminuent avec le taux de PEG_{DME}1000 ajouté du fait de la diminution de la proportion des segments rigides PA dans le mélange et de l'ajout de PEG_{DME}1000 aux faibles propriétés mécaniques dans la gamme de température considérée.

Par la suite, nous avons cherché à comparer l'impact des PEGs de plus haute et de plus faible masse molaire sur les propriétés thermo-mécaniques des films élaborés pour un taux de PEG ajouté similaire. Ainsi, les courbes DMA des mélanges Pebax®/PEG avec un taux de 10, 30 et 50 %_m sont respectivement représentées sur les Figure IV.24a, 24b et 24c.



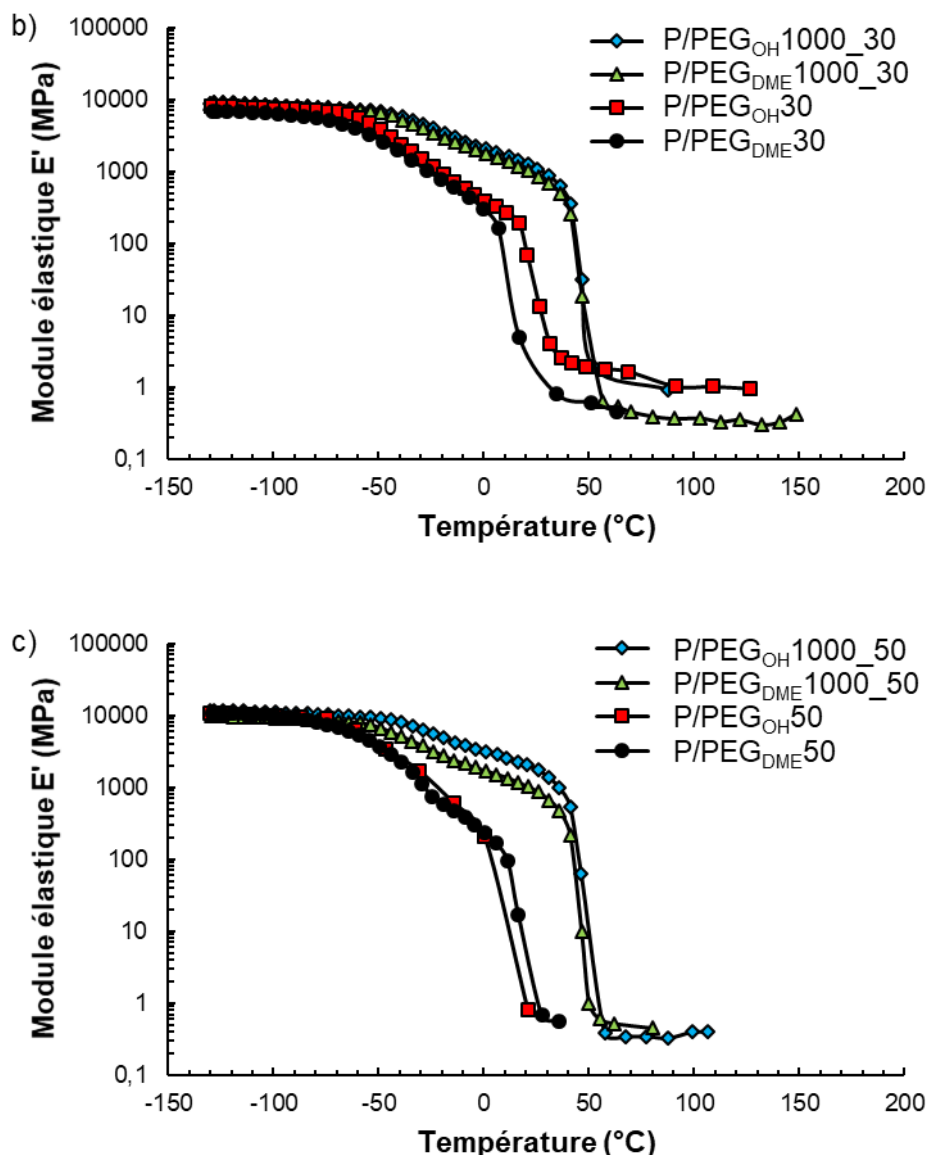


Figure IV.24 : Évolution de E' en fonction de la température pour des mélanges Pebax®/PEG de plus haute et plus faible masse molaire contenant 10 %_m de PEG a), 30 %_m de PEG b), et 50 %_m de PEG c) – fréquence = 3 Hz, vitesse de montée en température = 2 °C/min.

D'une manière générale, les films à base de PEG de plus haute masse molaire présentent des propriétés mécaniques plus élevées sur une plage de température allant de -30 à 50°C comparativement à ceux composés de PEG de plus faible masse molaire, pour un taux de PEG ajouté similaire. Les valeurs du module de conservation mesurées à 23 °C viennent illustrer ces résultats (cf. Tableau IV.9). L'augmentation du module de conservation sur cette plage de température est associée au fait que la température de fusion des cristaux de PE du Pebax® est augmentée suite à l'ajout de PEG de plus haute masse molaire. En effet, on peut observer sur les courbes DMA que la seconde chute du module de conservation se produit à des températures plus élevées pour les mélanges à base de PEG de plus haute masse molaire. On observe également en se positionnant à 23 °C que le module de conservation des

films issus des mélanges Pebax®/PEG_{OH}1000 et Pebax®/PEG_{DME}1000 présente des valeurs augmentées avec le taux de PEG comparativement au film Pebax® référence (cf. Tableau IV.9). Une fois les domaines cristallins de la phase PE fondus ($T > 50\text{ °C}$), les films à base de PEG de plus haute comme de plus faible masse molaire présentent une valeur du module de conservation diminuée et inférieure à celle du Pebax® seul. Nous pouvons également observer le maintien d'un plateau pour les températures supérieures à 50 °C pour les mélanges à base de PEG de plus haute masse molaire pour un taux de PEG de 50 \%_m , ce qui n'était pas le cas pour les mélanges à base de PEG de plus faible masse molaire. Par conséquent, les films élaborés à partir des mélanges de PEG de plus haute masse molaire présentent un comportement thermomécanique amélioré comparativement à ceux élaborés à partir de PEG de plus faible masse molaire de par des valeurs de module de conservation à 23 °C plus élevées et une tenue en température mieux maintenue.

Tableau IV.9 : Module de conservation à 23 °C de films Pebax®/PEG.

Films	E' à 23 °C (MPa)
Pebax®	460
P/PEG _{OH} 10	380
P/PEG _{OH} 30	36
P/PEG _{OH} 50	0,8
P/PEG _{DME} 10	50
P/PEG _{DME} 30	1,3
P/PEG _{DME} 50	1,0
P/PEG _{OH} 1000_10	630
P/PEG _{OH} 1000_30	1180
P/PEG _{OH} 1000_50	1895
P/PEG _{DME} 1000_10	540
P/PEG _{DME} 1000_30	950
P/PEG _{DME} 1000_50	950

III.3.2 Propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂

Les propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂ des films élaborés à partir des mélanges Pebax®/PEG_{OH}1000 et Pebax®/PEG_{DME}1000 ont été étudiées à 23 °C . La Figure IV.25 et le Tableau IV.10 résumant les valeurs des coefficients de perméabilité aux gaz CO₂ et O₂ et la sélectivité idéale CO₂/O₂.

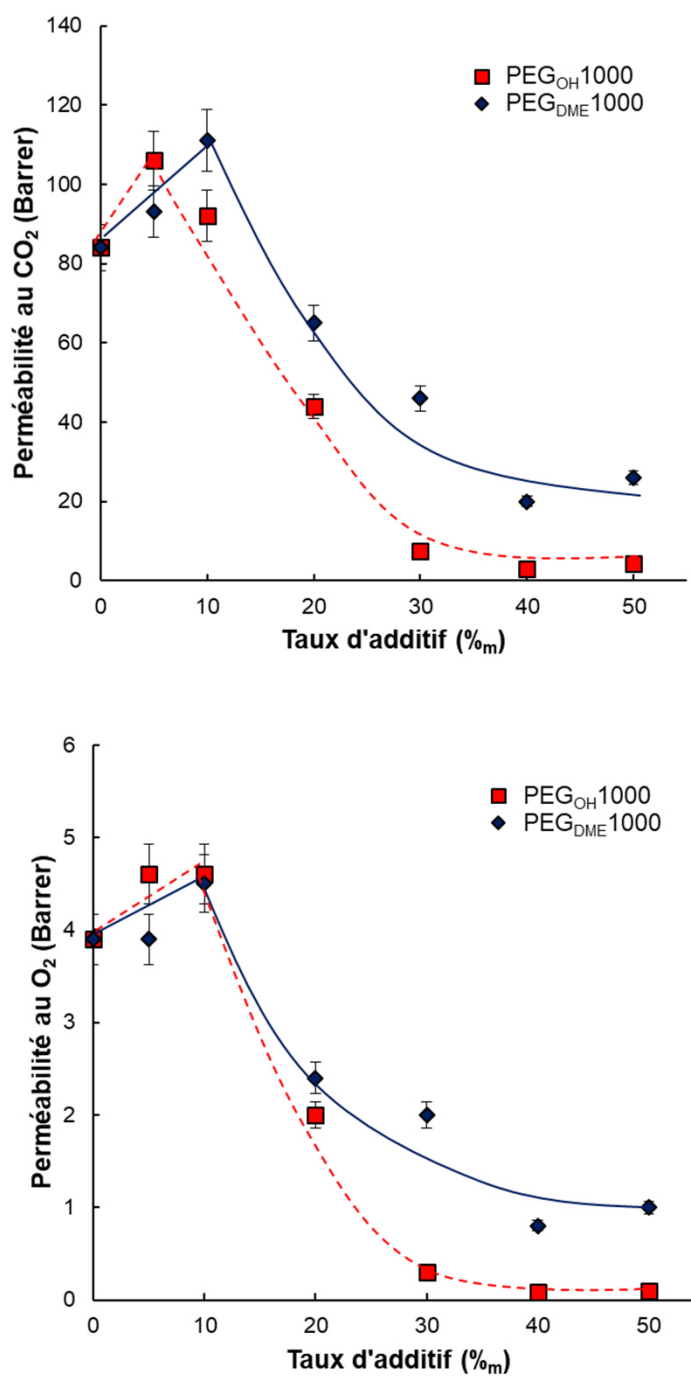


Figure IV.25 : Évolution des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ en fonction du taux de PEG_{OH}1000 et PEG_{DME}1000.

Tableau IV.10 : Perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ et sélectivité idéale CO₂/O₂ des films élaborés à partir d'un mélange Pebax®/PEG_{OH}1000 et Pebax®/PEG_{DME}1000.

Films	Perméabilités (Barrer)		Sélectivité idéale
	CO ₂	O ₂	CO ₂ /O ₂
Pebax®	84	3,9	21,5
P/PEG _{OH} 1000_5	106	4,6	23,0
P/PEG _{OH} 1000_10	92	4,6	20,0
P/PEG _{OH} 1000_20	44	2,0	22,0
P/PEG _{OH} 1000_30	7,6	0,3	25,3
P/PEG _{OH} 1000_40	3,1	0,09	34,4
P/PEG _{OH} 1000_50	4,3	0,1	43,0
P/PEG _{DME} 1000_5	93	3,9	23,8
P/PEG _{DME} 1000_10	111	4,5	24,7
P/PEG _{DME} 1000_20	65	2,4	27,1
P/PEG _{DME} 1000_30	46	2,0	23,0
P/PEG _{DME} 1000_40	20	0,8	25,0
P/PEG _{DME} 1000_50	26	1,0	26,0

Pour les deux systèmes d'étude, les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ augmentent avec l'ajout de PEG puis diminuent pour atteindre des valeurs inférieures à celles du Pebax® seul. Ainsi, les perméabilités maximales sont obtenues pour 5 %_m de PEG_{OH}1000 pour les mélanges Pebax®/PEG_{OH}1000 et 10 %_m de PEG_{DME}1000 pour les Pebax®/PEG_{DME}1000. Pour un taux d'agent modifiant de 50 %_m, les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ chutent à des valeurs de 4,3 et 0,1 Barrer ainsi qu'à 23 et 1 Barrer pour les mélanges Pebax®/PEG_{OH}1000 et Pebax®/PEG_{DME}1000, respectivement.

Ces résultats reflètent les changements de la microstructure et de la miscibilité discutés précédemment à partir des analyses DSC et WAXS. En effet, nous avons vu qu'à faible taux les PEG_{OH}1000 et PEG_{DME}1000 étaient totalement miscibles au sein des blocs souples PE du Pebax®. Ils agissent ainsi comme agent plastifiant ce qui conduit à un gain de mobilité des segments de chaîne PE du Pebax®, favorable à la diffusion des petites molécules gazeuses. Les analyses DSC et WAXS nous ont également révélés la présence d'une unique phase cristalline PA à 23 °C pour ces compositions (taux de PEG ≤ 10 %_m). Nous avons également vu que dans cette gamme de composition en agent modifiant, le taux de cristallinité de la phase PA diminuait également légèrement en présence de PEG, conduisant ainsi à une structure plus amorphe favorable à la diffusion des petites molécules gazeuses.

La chute des coefficients de perméabilité aux gaz CO₂ et O₂ des films Pebax[®]/PEG_{OH}1000 et Pebax[®]/PEG_{DME}1000 observée pour des taux de PEG supérieurs à 10 %_m peut également s'expliquer au travers de l'analyse de la microstructure. En effet, les résultats des analyses DSC et WAXS nous ont révélés la présence d'une phase cristalline PEO (additionnelle à la phase cristalline PA) dans le mélange à la température d'expérimentation (23 °C). De plus, le taux de cristallinité de cette phase augmente suite à l'ajout de PEG expliquant ainsi que les perméabilités aux gaz diminuent avec le taux de PEG.

Si on étudie à présent l'influence des bouts de chaînes PEG en comparant les films Pebax[®]/PEG_{OH}1000 et Pebax[®]/PEG_{DME}1000, on remarque que les films Pebax[®]/PEG_{DME}1000 présentent des valeurs de perméabilité aux gaz plus élevées, et ce d'autant plus pour des taux de PEG élevés dans le domaine de miscibilité partielle. Ainsi, pour les mélanges à base de PEG_{DME}1000, la présence des groupements méthyle terminaux encombrants inhibe les interactions inter-chaînes et crée plus de volume libre favorable à la diffusion des petites molécules gazeuses [23]. À l'inverse, pour les mélanges à base de PEG_{OH}1000, les bouts de chaînes -OH favorisent les interactions inter-chaînes (e. g. liaisons hydrogène) conduisant ainsi à une augmentation de la densité d'énergie cohésive du système ce qui est défavorable à la diffusion des petites molécules gazeuses.

Les valeurs de sélectivité idéale CO₂/O₂ calculées au travers du rapport des coefficients de perméabilité aux gaz CO₂ et O₂ ont également été reportées dans le Tableau IV.10. On peut observer que la sélectivité idéale CO₂/O₂ des films Pebax[®]/PEG_{OH}1000 et Pebax[®]/PEG_{DME}1000 est améliorée quelle que soit la composition du mélange. Ce résultat peut s'expliquer par l'ajout des agents modifiants PEG au caractère CO₂-phile, dont une certaine proportion ne cristallise pas et qui vient ainsi augmenter la solubilité du CO₂ au sein du matériau [19]. De plus, on remarque que l'amélioration de la sélectivité idéale CO₂/O₂ est plus importante pour les mélanges à base de PEG_{OH}1000 que pour ceux à base de PEG_{DME}1000. En effet, la sélectivité idéale CO₂/O₂ des mélanges Pebax[®]/PEG_{OH}1000 augmente légèrement d'une valeur de 21,5 (film Pebax[®] référence) à une valeur de 25 pour un taux de PEG_{OH}1000 de 30 %_m puis augmente fortement pour atteindre une valeur de 43,0 pour la composition Pebax[®]/PEG_{OH}1000 50/50 %_m. D'un autre côté pour les mélanges à base de PEG_{DME}1000, les variations de sélectivités semblent moins dépendantes du taux d'agent modifiant avec des valeurs comprises entre 23 et 27. Les valeurs plus élevées de sélectivité idéale CO₂/O₂ observées pour les mélanges Pebax[®]/PEG_{OH}1000 60/40 %_m et 50/50 %_m pourraient peut-être être attribuées à une plus grande sélectivité de solubilité du CO₂ du fait de la présence de groupements hydroxyle plus polaires dans le mélange. Si on se réfère maintenant aux résultats obtenus sur les mélanges à base de PEGs de plus faible masse molaire, les films à base de PEG de plus haute masse molaire présentent des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ globalement moins élevées et une sélectivité CO₂/O₂ similaire (excepté pour les mélanges Pebax[®]/PEG_{OH}1000 avec des taux de PEG_{OH}1000 de 40 et 50 %_m). Une figure récapitulative permettant de positionner chacun des systèmes dans un graphe perméabilité/sélectivité, sera présentée dans la partie conclusive de ce chapitre.

L'un des objectifs de l'introduction de PEG de plus haute masse molaire était d'essayer de limiter le phénomène d'exsudation de l'agent modifiant. Nous avons donc réalisé une étude de stabilité de ces films dans le temps. Le paragraphe suivant décrit les résultats de cette étude.

III.4 Stabilité des films dans le temps

Les analyses thermogravimétriques ATG réalisées entre 20 et 550 °C ne nous ont pas permis de remonter à la composition des films élaborés à partir des mélanges Pebax®/PEG_{OH}1000 et Pebax®/PEG_{DME}1000, comparativement à ce qui avait été réalisé sur les mélanges à base des PEGs de plus faible masse molaire. En effet, les PEGs de plus haute masse molaire se dégradent à une température proche de celle de la matrice Pebax® (cf. Figure IV.26). Une unique perte de masse totale liée à la dégradation simultanée de la matrice Pebax® et de l'agent modifiant PEG est observée sur les thermogrammes des mélanges (hormis la perte de masse observée à plus basse température entre 50 et 100 °C associée à l'évaporation de l'eau) (cf. Figure IV.26), ne permettant pas de discriminer les différents composants.

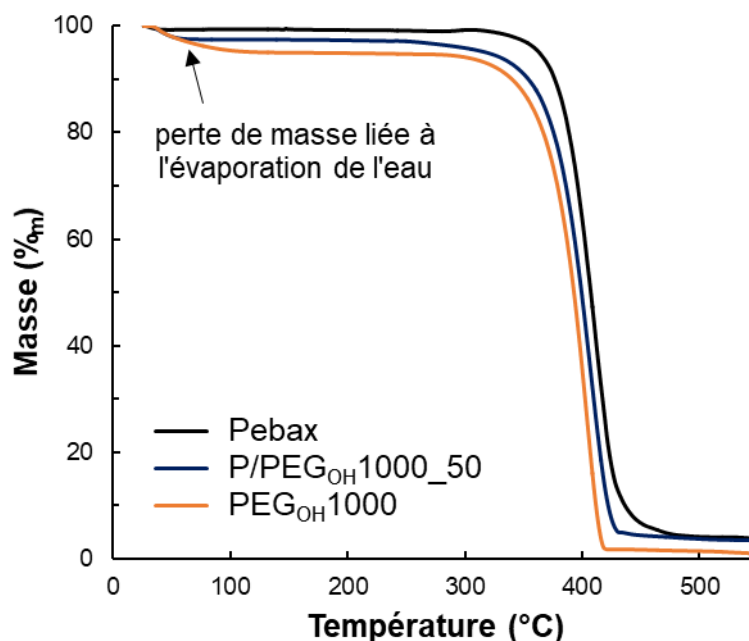


Figure IV.26 : Analyse thermogravimétrique des composants purs Pebax® et PEG_{OH}1000 et d'un mélange Pebax®/PEG_{OH}1000_50.

La stabilité des films dans le temps a donc été suivie à l'aide de la microbalance de précision d'un appareillage ATG à 23 °C afin de suivre la variation de masse d'un même échantillon de film dans le temps. Nous avons pris soin d'essuyer les surfaces du film avant chaque mesure pour pouvoir enlever les espèces qui auraient potentiellement migré en surface. Ainsi, en présence d'un phénomène d'exsudation en surface, une diminution de la masse de nos échantillons au cours du temps devrait être observable. L'étude de stabilité a été réalisée sur des films Pebax®/PEG_{OH}1000 et Pebax®/PEG_{DME}1000

présentant le plus haut taux de PEG de la gamme de composition étudiée (à savoir 50 %_m) sur une période de 26 jours. Les résultats de cette étude sont reportés dans la Figure IV.27 ci-dessous.

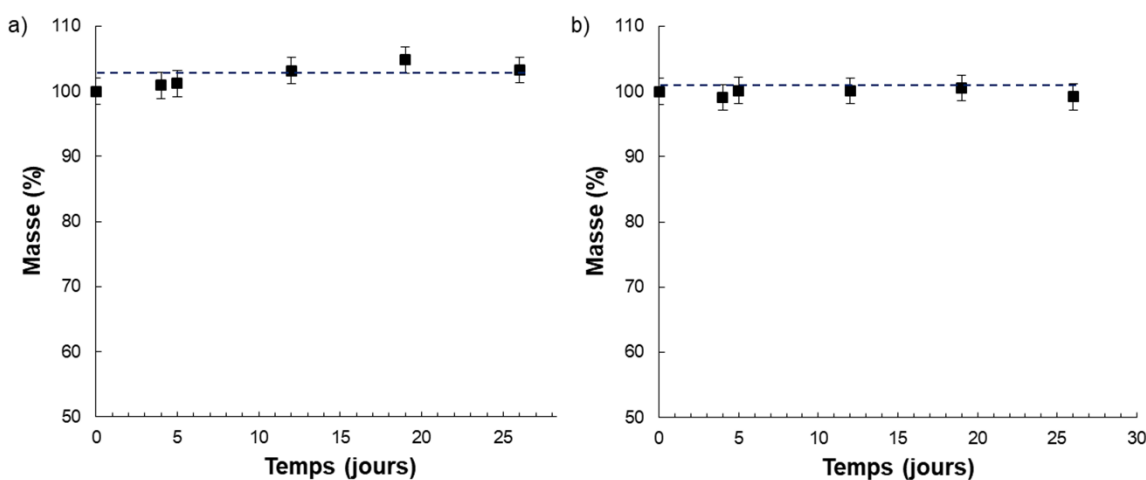


Figure IV.27 : Étude de la stabilité des films Pebax®/PEG_{OH}1000_50 a) et Pebax®/PEG_{DME}1000_50 b) dans le temps par le biais du suivi du rapport de masse au temps de stockage « t » sur la masse initiale exprimé en %.

Les résultats des mesures de masse reportés dans la Figure IV.27 (rapportée en % de la masse initiale du film mesurée au jour zéro) montrent que la masse des films caractérisés reste constante au cours du temps. Par conséquent, nous pouvons conclure qu'il ne se produit pas de phénomène d'exsudation de l'agent modifiant pour les mélanges à base de PEG_{OH}1000 et de PEG_{DME}1000 sur la période testée. L'incorporation de PEG de plus haute masse molaire (1000 g/mol) se révèle donc être une stratégie efficace face aux problématiques d'exsudation.

En conclusion de cette seconde partie, nous avons pu observer que les films élaborés à partir de PEG de plus haute masse molaire présentent des propriétés de fonction grandement modifiées comparativement aux films élaborés avec des PEGs de plus faible masse molaire. Cela nous a permis de montrer que la masse molaire de l'agent modifiant PEG a un impact significatif sur les propriétés de fonction de ces films Pebax®/PEG. En effet, nous avons pu observer que les films à base de PEG de plus haute masse molaire ont un module de conservation plus élevé sur une plage de température allant de -30 à 50 °C du fait de l'augmentation de la température de fusion de la phase cristalline polyéther du copolymère. Nous avons également pu observer que les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ de ces films sont plus élevées que celles d'un film Pebax® seul jusqu'à un taux de PEG ajouté de 10 %_m. Ce résultat a pu être expliqué par un effet plastifiant de l'agent modifiant et la diminution de la cristallinité de la phase PA dans le mélange. Pour des taux supérieurs, les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ sont diminuées. Cela est due à la présence d'une phase cristalline PEO dans le mélange (issue de la contribution de la phase polyéther du Pebax® et du PEG) additionnelle à la phase cristalline PA à la température de mesure de 23 °C. Ce résultat diffère de celui observé pour les mélanges à base de PEG de plus faible masse molaire où nous avons

observé que les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ augmentaient sur la même gamme de composition étudiée. La sélectivité idéale CO₂/O₂ des films à base de PEG de plus haute masse molaire est quant à elle globalement augmentée de 15 % sur l'ensemble de la gamme de composition étudiée similairement à ce qui a été déterminée pour les films à base de PEG de plus faible masse molaire. Enfin, nous avons pu observer que les films à base de PEG_{OH}1000 et PEG_{DME}1000 étaient stables dans le temps et ce jusqu'à un taux de PEG de 50 %_m contrairement aux films composés de PEG_{DME}.

IV. Conclusion

En conclusion de ce chapitre, nous avons pu élaborer des films minces transparents à base du copolymère Pebax® MH1657 et d'agents modifiants polyéthylène glycol de faible masse molaire, pour des applications d'emballage alimentaire de produits frais respirants. Nous nous sommes en particulier attachés à étudier l'impact du taux, des bouts de chaînes et de la masse molaire de ces PEGs sur les propriétés fonctionnelles des films. Nous avons pu analyser la microstructure des différents systèmes d'étude afin d'en établir des relations structure-propriétés.

Si nous dressons maintenant un bilan des résultats obtenus, avec l'idée de sélectionner *in fine* les systèmes les plus favorables et adaptés pour l'application visée, nous avons vu que les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ ainsi que la sélectivité CO₂/O₂ avaient été améliorées pour l'ensemble des systèmes composés de PEG de plus faible masse molaire, et ce quel que soit la nature du PEG ou la composition du mélange. Ainsi, nous avons obtenu pour un taux d'agent modifiant de 50 %_m, une amélioration respective des coefficients de perméabilité aux gaz CO₂ et O₂ de : 70 et 36 % pour les films Pebax®/PEG_{OH}, de 244 et 185 % pour les films Pebax®/PEG_{DME}, de 96 et 56 % pour les films Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} (avec un rapport PEG_{OH}/PEG_{DME} de 50/50 %_m) et de 126 et 100 % pour les films Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} (avec un rapport PEG_{OH}/PEG_{DME} de 37,5/62,5 %_m) comparativement à un film Pebax® référence. De même, nous avons obtenu pour ce même taux d'agent modifiant, une amélioration de la sélectivité CO₂/O₂ de : 26 % pour les films Pebax®/PEG_{OH}, 27 % pour les films Pebax®/PEG_{DME}, 26 % pour les films Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} (avec un rapport PEG_{OH}/PEG_{DME} de 50/50 %_m) et 13 % pour les films Pebax®/PEG_{OH}/PEG_{DME} (avec un rapport PEG_{OH}/PEG_{DME} de 37,5/62,5 %_m) comparativement à un film Pebax® référence (cf. Figure IV.28).

Toutefois, les résultats des analyses DMA de cette étude ont révélé que les propriétés thermo-mécaniques des films élaborés étaient grandement diminuées suite à l'ajout de ces PEG de plus faible masse molaire. Les films deviennent notamment nettement moins résistants aux sollicitations mécaniques à température ambiante. De plus, nous avons vu que des phénomènes d'exsudation se produisaient sur les films composés de l'agent modifiant PEG_{DME} pour des taux supérieurs à 25 %_m. Ainsi, au regard des résultats obtenus sur ces systèmes composés de PEG de plus faible masse molaire, nous pouvons conclure que les films élaborés à partir d'un mélange Pebax®/PEG_{OH} présentent la

meilleure option pour l'application visée car ils restent stables en composition dans le temps et présentent des propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂ qui pourraient s'avérer être bénéfiques pour la conservation d'aliments frais (cf. Figure IV.28). Les films élaborés à partir de l'ajout simultané de PEG_{OH} et PEG_{DME} présentent par ailleurs des perméabilités aux gaz supérieures à celles obtenues sur les mélanges Pebax®/PEG_{OH} et un phénomène d'exsudation moins important comparé aux films Pebax®/PEG_{DME}, pour un taux d'agent modifiant similaire de 50 %_m dans le mélange total (cf. Figure IV.28).

Nous avons cherché dans un second temps à optimiser les propriétés de fonction de ces films Pebax®/PEG, principalement en termes de propriétés mécaniques et de propriétés de transport, tout en limitant le phénomène d'exsudation de l'agent modifiant. Nous avons pour cela sélectionné des PEGs de plus haute masse molaire (1000 g/mol). Nous avons pu observer que les films élaborés à partir de PEG_{OH}1000 et PEG_{DME}1000 sont stables dans le temps, et ce jusqu'à un taux de PEG élevé de 50 %_m. Nous avons également pu observer que ces films ont des propriétés mécaniques supérieures aux films élaborés à partir de PEG de plus faible masse molaire sur une plage de température allant de -30 à 50 °C, et ce quel que soit le taux de PEG_{OH}1000 ou PEG_{DME}1000 ajouté. En revanche, ces films à base de PEG de plus haute masse molaire présentent des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ diminuées pour des taux de PEG élevés. Pour ces compositions, ces mélanges ne présentent donc pas un niveau de respirabilité adapté pour l'application visée. Néanmoins, les mélanges composés d'un faible taux d'agent modifiant présentent des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ ainsi qu'une sélectivité CO₂/O₂ améliorées vis-à-vis de la matrice Pebax® référence. En effet, nous avons pu observer une augmentation respective des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ de 26 et 18 %, accompagnée d'une augmentation de la sélectivité idéale CO₂/O₂ de 7 % pour un mélange Pebax®/PEG_{OH}1000 95/5 %_m. De même, nous avons pu observer une augmentation respective des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ de 32 et 15 % ainsi qu'une augmentation de la sélectivité idéale CO₂/O₂ de 15 % pour un mélange Pebax®/PEG_{DME}1000 90/10 %_m. Ces mélanges présentent donc un intérêt pour l'application visée. À titre de comparaison, ces améliorations sont du même ordre de grandeur que celles observées pour les mélanges à base de PEG de plus faible masse molaire pour un taux de PEG ajouté similaire (cf. Figure IV.28).

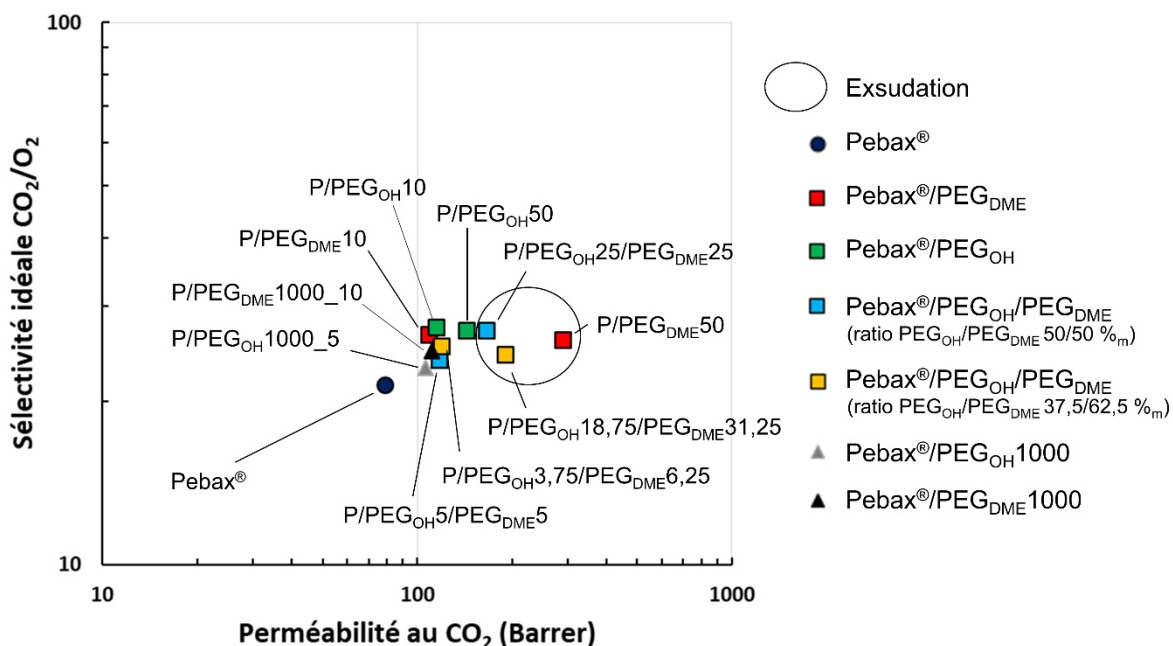


Figure IV.28 : Compromis perméabilité/sélectivité pour la paire de gaz CO₂/O₂ des différents systèmes Pebax®/PEG étudiés. Les systèmes composés de PEG de plus faible masse molaire sont marqués par un carré. Les systèmes composés de PEG de plus haute masse molaire sont représentés par un triangle. Les points encerclés représentent les mélanges instables dans le temps (exsudation).

Comme nous pouvons le remarquer sur la Figure IV.28, les films à base de Pebax®/PEG(s) élaborés dans ce travail de thèse couvrent une gamme étendue de perméabilité. De plus, certains systèmes ressortent pour leur caractère à la fois respirant et sélectif vis-à-vis de la paire de gaz CO₂/O₂ ainsi que pour leur stabilité dans le temps (e. g. P/PEG_{OH}50, P/PEG_{DME}10, P/PEG_{DME}1000_10, P/PEG_{OH}1000_5, P/PEG_{OH}3,75/PEG_{DME}6,25).

Si nous dressons maintenant un bilan des résultats obtenus sur ces mélanges Pebax®/PEG vis-à-vis des systèmes polymères référencés dans l'état de l'art du Chapitre II, les mélanges Pebax®/PEG présentent un des meilleurs compromis perméabilité/sélectivité pour la paire de gaz CO₂/O₂ (cf. Figure IV.29).

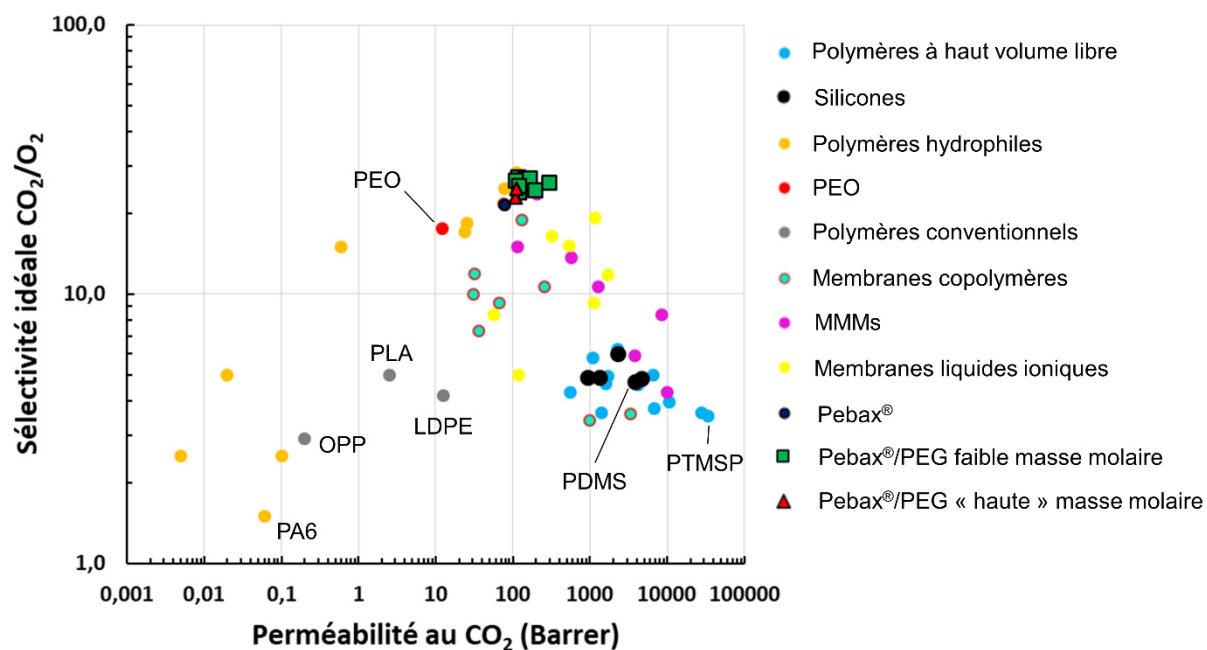


Figure IV.29 : Bilan du compromis perméabilité/sélectivité pour la paire de gaz CO_2/O_2 de mélanges Pebax®/PEG en comparaison avec les données de la littérature.

Une nouvelle voie d'amélioration des propriétés de transport a également été envisagée dans ce travail de thèse. Elle repose sur l'incorporation d'un nouvel agent modifiant de type cyclodextrine au sein de la matrice Pebax® référence. Cette approche fera l'objet des résultats et des discussions du dernier chapitre de ce manuscrit.

V. Références

- [1] S. D. Bhande, M. R. Ravindra, T. K. Goswami, Respiration rate of banana fruit under aerobic conditions at different storage temperatures, *Journal of Food Engineering*, 87 (2008), 116-123.
- [2] Z. Hussein, O. J. Caleb, U. L. Opara, Perforation-mediated modified atmosphere packaging of fresh and minimally processed produce-A review, *Food Packaging and Shelf Life*, 6 (2015), 7-20.
- [3] Sandhya, Modified atmosphere packaging of fresh produce : Current status and future needs, *LWT - Food Science and Technology*, 43 (2010), 381-392.
- [4] A. A. Kader, D. Zagory, E. L. Kerbel, C. Y. Wang, Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 28 (1989), 1-30.
- [5] M. A. Rojas-Graü, G. Oms-Oliu, R. Soliva-Fortuny, O. Martín-Belloso, The use of packaging techniques to maintain freshness in fresh-cut fruits and vegetables: A review, *International Journal of Food Science and Technology*, 44 (2009), 875-889.
- [6] D. Zagory, A. A. Kader,(1988). Modified Atmosphere Packaging of Fresh Produce, *Food Technology*, 42 (1988), 70-77.
- [7] C. Barron, P. Varoquaux, S. Guilbert, N. Gontard, B. Gouble, Modified atmosphere packaging of cultivated mushroom (*Agaricus bisporus* L) with hydrophilic films, *Journal of Food Science*, 66 (2001), 251-255.
- [8] P. Varoquaux, B. Gouble, M. Ducamp, G. Self, Original article Procedure to optimize modified atmosphere packaging for fruit. *Fruits*, 57 (2002), 313-322.
- [9] V. Del-Valle, P. Hernández-Muñoz, R. Catalá, R. Gavara, Optimization of an equilibrium modified atmosphere packaging (EMAP) for minimally processed mandarin segments, *Journal of Food Engineering*, 91 (2009), 474-481.
- [10] R. Gavara, Gas Transport Properties in Packaging Applications, In *Transport Properties of Polymeric Membranes*, (2018), 651-672.
- [11] B. P. Allan-wojtas, C. F. Forney, L. Moyls, D. L. Moreau, Structure and Gas Transmission Characteristics of Microperforations in Plastic Films and Science. *Packaging Technology and Science*, 21 (2008), 217-229.
- [12] I. Ozdemir, F. Monnet, B. Gouble, Simple determination of the O₂ and CO₂ permeances of microperforated pouches for modified atmosphere packaging of respiring foods, *Postharvest Biology and Technology*, 36 (2005), 209-213.

- [13] C. Winotapun, N. Kerddonfag, P. Kumsang, B. Hararak, V. Chonhenchob, T. Yamwong, W. Chinsirikul, Microperforation of Three Common Plastic Films by Laser and Their Enhanced Oxygen Transmission for Fresh Produce Packaging, *Packaging and Technology and Science*, 28 (2015), 367-383.
- [14] A. Exama, J. Arul, R. W. Lencki, L. Z. Lee, C. Toupin, C, Suitability of Plastic Films for Modified Atmosphere Packaging of Fruits and Vegetables, *Journal of Food Science*, 58 (1993), 1365-1370.
- [15] G. L. Robertson, *Food Packaging: Principles and Practice*, Taylor & Francis/CRC Press, Boca Raton, (2006).
- [16] K. F. Yaptenco, J. G. Kim, B. S. Lim, Gas Transmission Rates of Commercially Available Polyethylene and Polypropylene Films for Modified Atmosphere Packaging, *The Philippine Agricultural Scientist*, 90 (2007), 22-27.
- [17] V. I. Bondar, B. D. Freeman, I. Pinnau, Gas Sorption and Characterization of Poly(ether-b-amide) segmented block copolymers, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37 (1999), 2463-2475.
- [18] J. H. Kim, S. Y. Ha, Y. M. Lee, Gas permeation of poly(amide-6-b-ethylene oxide) copolymer, *Journal of Membrane Science*, 190 (2001), 179-193.
- [19] H. Lin, B. D. Freeman, Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide), *Journal of Membrane Science*, 239 (2004), 105-117.
- [20] T. Graham, On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 156 (1866), 399-439.
- [21] H. Rabiee, A. Ghadimi, T. Mohammadi, T, Gas transport properties of reverse-selective poly(ether-b-amide6)/[Emim][BF₄] gel membranes for CO₂/light gases separation, *Journal of Membrane Science*, 476 (2015), 286-302.
- [22] H. Rabiee, M. Soltanieh, S. Abbas, Improvement in CO₂/H₂ separation by fabrication of poly(ether-b-amide6)/glycerol triacetate gel membranes, *Journal of Membrane Science*, 469 (2014), 43-58.
- [23] W. Yave, A. Car, K. Peinemann, Nanostructured membrane material designed for carbon dioxide separation, *Journal of Membrane Science*, 350 (2010), 124-129.
- [24] A. Car, C. Stropnik, W. Yave, K. V. Peinemann, PEG modified poly(amide-b-ethylene oxide) membranes for CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 307 (2008), 88-95.

- [25] S. Feng, J. Ren, Z. Li, H. Li, K. Hua, International Journal of Greenhouse Gas Control Poly(amide-12-b-ethylene oxide)/glycerol triacetate blend membranes for CO₂ separation, International Journal of Greenhouse Gas Control, 19 (2013), 41-48.
- [26] Q. Nguyen, J. Sublet, D. Langevin, C. Chappey, CO₂ Permeation with Pebax[®]-based Membranes for Global Warming Reduction, Membrane Gas Separation, John Wiley & Sons (2010), 255-278.
- [27] V. I Bondar, B. D. Freeman, I. Pinnau, Gas transport properties of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 38 (2000), 2051-2062.
- [28] J. Crank, The mathematics of diffusion. 2nd ed. Oxford University Press, (1975).
- [29] R. A. Zoppi, C. G. A. Soares, Hybrids of poly(ethylene oxide-b-amide-6) and ZrO₂ sol-gel: preparation, characterization, and application in processes of membrane separation, Advances in Polymer. Technology, 21 (2002), 2-16.
- [30] M. M. Feldstein, S. A. Kuptsov, G. A. Shandryuk, N. A. Platé, Relation of glass transition temperature to the hydrogen-bonding degree and energy in poly(N-vinyl pyrrolidone) blends with hydroxyl-containing plasticizers. Part 2. Effects of poly(ethylene glycol) chain length, Polymer, 42 (2001), 981-990.
- [31] A. Ghadimi, M. Amirilargani, T. Mohammadi, N. Kasiri, B. Sadatnia, Preparation of alloyed poly(ether block amide)/poly(ethylene glycol diacrylate) membranes for separation of CO₂/H₂ (syngas application), Journal of Membrane Science, 458 (2014), 14-26.
- [32] S. Magana, O. Gain, F. Gouanvé, E. Espuche, Influence of different alkyl-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids on the structure of Pebax[®] films. Consequences on thermal, mechanical, and water sorption and diffusion properties, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 54 (2016), 811-824.
- [33] T. Wu, C. Liao, Polymorphism in nylon 6/clay nanocomposites, Macromolecular Chemistry and Physics, 201 (2000), 2820-2825.
- [34] S. Jiang, C. He, Y. Men, X. Chen, L. An, S. S. Funari, C-M Chan, Study of the temperature dependence of crystallization transitions of a symmetric PEO-PCL diblock copolymer using simultaneous SAXS and WAXS measurements with synchrotron radiation, The European Physical Journal E, 27 (2008), 357-364.
- [35] F. Xue, X. Chen, L. An, S. S. Funari, S. Jiang, Crystallisation induced layer-to-layer transitions in symmetric PEO-b-PLLA block copolymer with synchrotron simultaneous SAXS/WAXS

- investigations, *RSC Advances*, 4 (2014), 56346-56354.
- [36] S. Clémenson, L. David, E. Espuche, Structure and Morphology of Nanocomposite Films Prepared from Polyvinyl Alcohol and Silver Nitrate: Influence of Thermal Treatment, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 45 (2007), 2657-2672.
- [37] H. Sanaeepur, R. Ahmadi, A. Ebadi, D. Ghanbari, A novel ternary mixed matrix membrane containing glycerol-modified poly(ether-block-amide) (Pebax 1657)/copper nanoparticles for CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 573 (2019), 234-246.
- [38] J. E. Shin, S. K. Lee, Y. H. Cho, H. B. Park, Effect of PEG-MEA and Graphene Oxide Additives on the Performance of Pebax® 1657 Mixed Matrix Membranes for CO₂ Separation, *Journal of Membrane Science*, 572 (2019), 300-308.
- [39] S. Magana, G. Sudre, F. Gouanvé, F. Cousin, E. Espuche, Influence of the film-forming process on the nanostructuration of Pebax®/1-ethyl-3-methylimidazolium triflate ionic liquid: Consequences on the thermal mechanical, gas and water transport properties, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 55 (2017), 778-788.
- [40] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *Journal of the American Chemical Society*, 62 (1940), 1723-1732.
- [41] M. H. Klopffer, B. Flaconnèche, Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review, *Oil & Gas Science Technology*, 56 (2001), 223-244.
- [42] P. Bernardo, J. Carolus, F. Bazzarelli, F. Tasselli, A. Fuoco, K. Friess, P. Izák, V. Jarmarová, M. Kačirková, G. Clarizia, Gas transport properties of Pebax®/room temperature ionic liquid gel membranes, *Journal of Membrane Science*, 97 (2012), 73-82.
- [43] J. Lillepärq, P. Georgopoulos, S. Shishatskiy, Stability of blended polymeric materials for CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 467 (2014), 269-278.
- [44] W. Yave, A. Car, S. S. Funari, S. P. Nunes, K. V. Peinemann, K. V, CO₂-Philic polymer membrane with extremely high separation performance, *Macromolecules*, 43 (2010), 326-333.
- [45] L. M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *Journal of Membrane Science*, 62 (1991), 165-185.
- [46] L. M. Robeson, The upper bound revisited, *Journal of Membrane Science*, 320 (2008), 390-400.
- [47] S. L. Liu, L. Shao, M. L. Chua, C. H. Lau, H. Wang, S. Quan, Recent progress in the design of advanced PEO-containing membranes for CO₂ removal, *Progress in Polymer Science*, 38 (2013), 1089-1120.



Chapitre V :

Développement de films respirants à base d'un agent modifiant de type cyclodextrine. Caractérisation et étude des propriétés de fonction.

<u>Chapitre V : Développement de films respirants à base d'un agent modifiant de type cyclodextrine. Caractérisation et étude des propriétés de fonction.</u>	227
<u>I. Introduction</u>	229
<u>II. Les mélanges binaires Pebax[®]/β-CD</u>	231
<u>II.1 Aspect visuel des films</u>	231
<u>II.2 Analyse de la microstructure</u>	232
<u>II.3 Les propriétés fonctionnelles</u>	236
<u>II.3.1 Les propriétés thermo-mécaniques</u>	236
<u>II.3.2 Propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂</u>	238
<u>II.4 Stabilité des films dans le temps</u>	242
<u>III. Les mélanges ternaires Pebax[®]/β-CD/PEG_{DME}</u>	244
<u>III.1 Aspect visuel</u>	244
<u>III.2 Analyse de la microstructure</u>	245
<u>III.2.1 Analyse de la phase polyéther du Pebax[®]</u>	250
<u>III.2.2 Analyse de la phase polyamide du Pebax[®]</u>	252
<u>III.3 Les propriétés fonctionnelles</u>	253
<u>III.3.1 Les propriétés thermo-mécaniques</u>	253
<u>III.3.2 Propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂</u>	256
<u>III.4 Stabilité des films dans le temps</u>	259
<u>IV. Conclusion</u>	262
<u>V. Références</u>	264

I. Introduction

Nous avons identifié suite à une analyse de la littérature le potentiel d'un nouvel agent modifiant : la cyclodextrine. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre II, les cyclodextrines « CDs » sont des oligosaccharides cycliques composés de plusieurs unités glucopyranose reliées entre elles par une liaison α -1,4 (cf. Figure II.2 section II.2.2 du Chapitre II) [1,2]. Les CDs possèdent une structure supramoléculaire de type « cage » avec une surface externe hydrophile rendant la molécule soluble dans l'eau, et une cavité interne hydrophobe [3-5]. Une propriété particulière recherchée des CDs est que cette cavité « hôte » autorise l'accueil de molécules « invitées » au caractère hydrophobe, formant ainsi des complexes d'inclusion de type « hôte-invité » [1-5]. Cette complexation peut se produire aussi bien à l'état solide qu'en solution [1]. La littérature reporte que ces complexes peuvent être formés par différentes méthodes comme la préparation en solution (coprécipitation), en suspension, par pétrissage ou encore par broyage à sec ; et caractérisés par des méthodes chromatographiques ou les spectroscopies infrarouge, Raman et RMN [1]. Les CDs présentent par ailleurs la propriété d'être assimilables par voie orale par l'Homme (pour une dose journalière maximale de 5 mg/kg de masse corporelle) [6]. Ainsi, les CDs sont principalement retrouvées dans des applications liées aux secteurs pharmaceutique, alimentaire ou encore cosmétique, de par leur non toxicité et leur capacité à former des complexes d'inclusion avec certaines molécules (e. g. principe actif, arôme...).

Les CDs ont également fait l'objet d'un intérêt de la part de certains groupes de recherche pour des applications de pervaporation [7,8] ou encore de séparation membranaire de gaz [9,10], de par leur capacité d'inclure dans leur structure des petites molécules gazeuses d'une dimension comparable à celle de leur cavité (quelques angströms). Des études de pervaporation d'un mélange eau/éthanol ont par exemple été effectuées à 30 °C sur des membranes à base de polyvinyl alcool « PVA » et de cyclodextrine (33 %_m). Ces membranes présentent une meilleure sélectivité eau/éthanol du fait de la diminution de la diffusivité de l'éthanol au sein de la membrane (de par son inclusion au sein de la cyclodextrine) et l'augmentation de la diffusivité de l'eau due à un effet du volume libre [7,8].

Certains auteurs ont utilisé des CDs dans le but d'exploiter le volume libre supplémentaire pouvant être apporté par ces dernières au sein d'une matrice polymère. Les travaux de López-di-Castillo et *al.* ont étudié les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ ainsi que la sélectivité idéale CO₂/O₂ de membranes composées d'un copolymère éthylène alcool vinylique (avec un pourcentage molaire d'éthylène de 44 %) « EVOH44 » et de différents taux de β -CD (10 – 30 %_m) à 23 °C à une humidité relative de 50 % [10]. Les résultats de leur étude montrent que les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ augmentent avec le taux de β -CD dans le mélange et atteignent des valeurs respectives de 0,05 et 0,008 Barrer pour le mélange chargé à 30 %_m de β -CD comparativement à des valeurs de 0,003 et 0,0009 Barrer pour l'EVOH44 seul. Selon les auteurs, cette amélioration est attribuée à une augmentation du volume libre

au sein de la matrice EVOH. De plus, ils ont observé une augmentation de la sélectivité idéale d'environ 50 % due à une augmentation de la solubilité du CO₂ suite à l'ajout de β-CD [10].

Grossi et *al.* ont étudié les propriétés de transport aux gaz H₂, N₂ et O₂ de membranes Nafion®/cyclodextrine fonctionnalisée (substitution du -OH du carbone C6 par un groupement amine ou pyridium) à 20 °C pour des taux de CD compris entre 8 et 40 %_m [9]. Les résultats de leurs travaux ont montré que les flux gazeux diminuaient avec le taux de CD dans le mélange, et ce quelle que soit la nature de la CD. Les auteurs expliquent ces résultats par le fait que l'ajout de CD n'apporte pas de volume libre supplémentaire au sein de la matrice polymère. Ainsi, le transport des petites molécules s'effectuerait préférentiellement au travers de la matrice organique et aux interfaces, tandis que la CD semblerait exclue du mécanisme de transport [9].

Selon nos recherches, la littérature présente très peu d'études sur les propriétés de transport de mélanges polymère/cyclodextrine. De plus, certains résultats reportés montrent des effets antagonistes des CDs selon la nature de la matrice polymère utilisée. À notre connaissance, aucune étude concernant les propriétés de transport d'un mélange à base de Pebax® et de cyclodextrine n'a été reportée dans la littérature. Nous avons envisagé que l'association du Pebax® et de la cyclodextrine pourrait présenter plusieurs intérêts. En effet, dans le cas d'une dispersion homogène de la charge dans la matrice polymère, ou mieux, d'une dispersion de type « collier de perles » en conservant le volume libre apporté par les CDs accessible, on pourrait s'attendre à la création de chemins de diffusion préférentiels. Nous avons donc étudié, dans le cadre de ces travaux de thèse, l'impact de l'incorporation d'une cyclodextrine β-CD – avec un diamètre de cavité (6 – 6,5 Å) supérieur au diamètre cinétique des gaz (≈ 4 – 5 Å) pouvant ainsi autoriser un accès à leur cavité – sur les propriétés de transport de la matrice Pebax® MH1657. Les résultats de cette étude seront présentés dans la première partie de ce chapitre.

Notre étude bibliographique nous a également révélé que les cyclodextrines faisaient l'objet de nombreuses recherches en tant qu'agents modifiants pour des applications d'emballage alimentaire actif, de par leur capacité à former des complexes d'inclusion avec des molécules de faible masse molaire. La principale fonction recherchée pour ces agents directement incorporés au sein de la matrice polymère est de ralentir la diffusion ou de libérer certaines substances (e. g. arômes, agents antioxydants, plastifiants, molécules gazeuses...) dans le but d'améliorer la qualité et la durée de vie de l'aliment [11]. Des résultats de travaux de recherche ont notamment montré que la migration de certains agents plastifiants avait été ralentie au sein d'un film polymère. Par exemple, Fenyvesi et *al.* ont observé une diminution de la migration d'une huile de soja époxydée « Drapex » utilisée comme agent plastifiant au sein d'un polychlorure de vinyle suite à l'incorporation de 2 %_m de β-CD [12]. De même, Yu et *al.* ont observé une diminution de la migration du plastifiant di-(2-ethylhexyl) phthalate « DEHP » de 40 % suite à l'ajout d'une cyclodextrine fonctionnalisée 2,3,6-per-O-benzoyl-β-cyclodextrin « Bz-β-CD » (proportion molaire DEHP/Bz-β-CD : 1/50) dans un polychlorure de vinyle [13]. Dans les deux cas, les

auteurs ont émis l'hypothèse qu'il y avait formation de complexes d'inclusion cyclodextrine/agent plastifiant pour expliquer les résultats.

Ces résultats nous ont poussés après l'étude consacrée au système Pebax[®]/CD à introduire de la cyclodextrine β -CD au sein d'un mélange Pebax[®]/PEG_{DME}. En effet, nous avons constaté dans le précédent chapitre que les films issus d'un mélange Pebax[®]/PEG_{DME} présentaient les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ les plus élevées parmi les différents systèmes étudiés pour des taux de PEG_{DME} élevés, et ce accompagnée d'une sélectivité CO₂/O₂ également élevée. Toutefois, nous avons vu que ces mélanges étaient instables dans le temps du fait de l'exsudation de l'agent modifiant PEG_{DME}. L'apport de β -CD au sein de mélanges Pebax[®]/PEG_{DME} pourrait donc hypothétiquement ralentir/limiter le phénomène d'exsudation de l'agent modifiant sans altérer de manière significative les propriétés fonctionnelles de ces films. Nous avons par conséquent étudié l'effet de l'ajout de β -CD sur les propriétés fonctionnelles et la stabilité de films Pebax[®]/ β -CD/PEG_{DME}. Les résultats de cette étude centrée sur ces mélanges ternaires feront l'objet de la seconde partie de ce chapitre.

II. Les mélanges binaires Pebax[®]/ β -CD

II.1 Aspect visuel des films

Pour cette étude portée sur les mélanges à base de Pebax[®] et de β -CD, des films élaborés à partir d'un taux de β -CD compris entre 10 et 50 %_m ont été préparés selon la méthode décrite dans le Chapitre II. Ces films sont légèrement moins transparents à l'œil nu comparativement à un film de Pebax[®] seul mais aucune agrégation de la charge ne transparait même pour les taux de β -CD ajouté les plus élevés. Les films conservent également une certaine souplesse (films pliables) mais on note de manière qualitative qu'ils gagnent en rigidité avec le taux de β -CD incorporé (cf. Figure V.1).

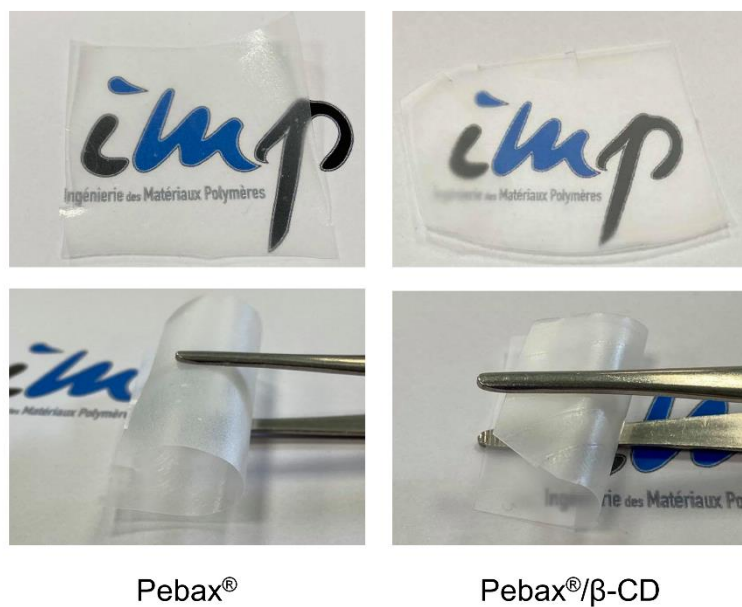
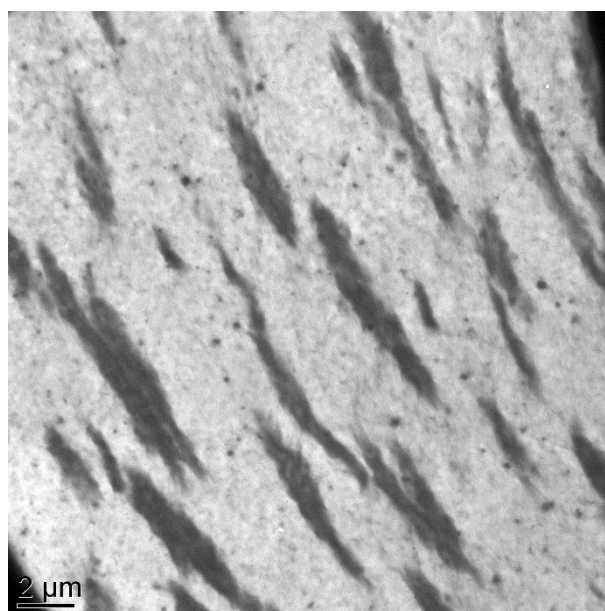


Figure V.1 : Photos affichant la transparence et la souplesse d'un film Pebax® et d'un film Pebax®/β-CD50.

II.2 Analyse de la microstructure

Nous avons cherché à observer la morphologie des mélanges Pebax®/β-CD par microscopie électronique en transmission (TEM). Les images TEM obtenues sur les mélanges avec un taux de 30 et 50 %_m de β-CD incorporée sont présentées dans la figure ci-dessous.



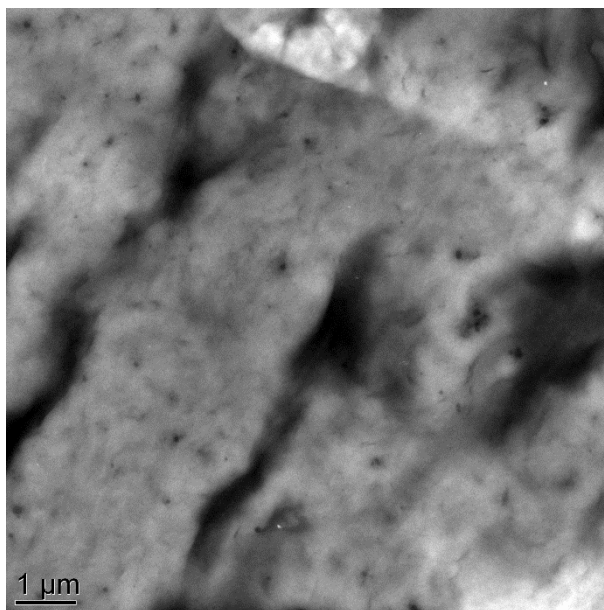


Figure V.2 : Images TEM effectuées sur une coupe (≈ 80 nm) de films Pebax[®] MH1657/ β -CD pour une composition 70/30 %_m (en haut) et 50/50 %_m (en bas), réalisée à froid à l'aide d'un ultramicrotome.

Les images TEM montrent clairement que les CDs viennent former des domaines allongés (sombres à l'image) au sein de la matrice Pebax[®] (domaines clairs). Par ailleurs on peut noter que ces domaines sont positionnés dans le plan de la coupe du film. Le rapport de la longueur et de l'épaisseur de ces domaines allongés mis en évidence nous a permis d'estimer un facteur de forme moyen des domaines de 9. Ainsi, nous n'avons pas obtenu la dispersion de type « collier de perles » qui pourrait conduire à la création de chemins de diffusion préférentiels au travers du film.

Des analyses DSC ont également été effectuées sur le Pebax[®], la β -CD et les mélanges Pebax[®]/ β -CD sur une plage de température allant de -110 à 250 °C dans le but d'observer l'impact du taux de β -CD sur les différentes transitions du système d'étude Pebax[®]/ β -CD. Les thermogrammes résultant de ces analyses sont présentés sur la Figure V.3a. Pour rappel, le thermogramme du Pebax[®] référence nous révèle la présence d'une seule T_g située aux alentours de -56 °C associée aux mouvements coopératifs des segments polyéthers « PE » amorphes du copolymère. Deux pics de fusion, associés respectivement à la fusion des structures cristallines des blocs PE et PA, sont également discernables à 11 et 204 °C.

Le thermogramme DSC de la β -CD ne nous révèle aucune transition thermique particulière en dessous de 150 °C. En revanche, on peut observer un important phénomène endothermique à partir de 150 °C (cf. Figure V.3a, zone matérialisée par un cercle en pointillé). Ce dernier peut être attribué à la décomposition thermique de la β -CD qui s'accompagne d'un dégagement de gaz CO₂ et O₂ [14]. Ce phénomène de décomposition a également été observé sur les mélanges Pebax[®]/ β -CD contenant un taux relativement élevé de β -CD, comme par exemple pour le mélange 70/30 %_m. Il devient donc difficile d'étudier la fusion des blocs polyamide du copolymère car la dégradation se produit sur la même plage de température. Ce phénomène de décomposition représente de plus une source potentielle

d'endommagement pour l'appareillage DSC car le couvercle de la capsule d'aluminium contenant l'échantillon est éjecté au cours de l'expérimentation, ce qui laisse ainsi la possibilité à l'échantillon de se répandre au sein du four de l'appareillage. Nous avons donc fait le choix de ne pas poursuivre les caractérisations de ces mélanges sur cette plage de température pour des taux de β -CD supérieurs. Les propriétés thermiques des mélanges Pebax[®]/ β -CD avec des taux de β -CD supérieurs à 30 %_m ont par conséquent été étudiées entre -110 et 40 °C (cf. Figure V.3b), ce qui nous fournira donc uniquement des informations sur la phase PE du Pebax[®] (transition vitreuse et fusion).

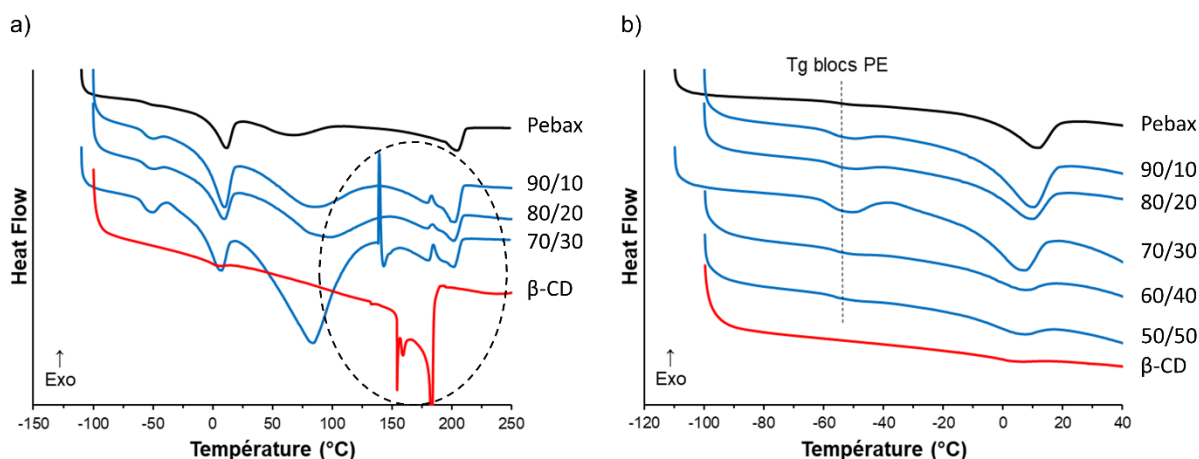


Figure V.3 : Thermogrammes résultants des analyses DSC effectuées sur des films Pebax[®]/ β -CD sur une plage de température allant de -110 à 250 °C a), et de -110 à 40 °C b) - 1^{ère} montée en température.

Les paramètres thermiques associés à la phase PE du Pebax[®] issus de l'analyse des thermogrammes des différents mélanges lors de la première montée en température sont reportés dans le Tableau V.1.

Tableau V.1 : Propriétés thermiques des mélanges Pebax[®]/ β -CD issues de l'analyse des thermogrammes DSC (1^{ère} montée en température).

Films	T_g	T_m PE	ΔH_{mPE}	$\Delta H_{mPE}^{théo}$
	(°C)	(°C)	J/g _{échantillon}	J/g
Pebax [®]	-55,6	11,3	24,1	24,1
P/ β -CD10	-57,4	9,3	23,7	21,7
P/ β -CD20	-56,7	8,8	19,3	19,3
P/ β -CD30	-57,6	5,8	17,2	16,9
P/ β -CD40	-55,8	5,4	7,2	14,5
P/ β -CD50	-56,2	4,3	5,2	12,1

On peut constater que la T_g des blocs souples PE du Pebax[®] n'évolue pas avec le taux de β -CD ajoutée. En effet, les valeurs de T_g restent situées aux alentours de -56 °C. Ces charges ne semblent donc pas avoir d'impact sur la mobilité des segments de chaînes PE du Pebax[®].

On peut également noter que la T_m PE diminue avec le taux de β -CD, allant de 11,3 (Pebax[®] référence) à 4,3 °C (Pebax[®]/ β -CD50). Par ailleurs, on observe la présence d'un endotherme entre 30 et 110 °C qui s'intensifie avec le taux de β -CD. Nous avons attribué cet endotherme à l'évaporation de l'eau sorbée par le matériau car ce dernier disparaît lors de la seconde montée en température similairement à ce qui avait été observé sur le thermogramme du Pebax[®] seul (cf. Figure A.1 en Annexe).

Enfin, on peut constater que ΔHm_{PE} diminue avec le taux de β -CD dans le mélange. Ces valeurs d'enthalpie mesurées ont été comparées aux valeurs « $\Delta Hm_{PE}^{théo}$ » calculées à partir de la valeur d'enthalpie de fusion des blocs PE mesurée sur le Pebax[®] référence (24,1 J/g) rapportée pour chaque composition à la proportion de phase PE dans le mélange « w_{PE} ». On observe que les valeurs de ΔHm_{PE} sont très proches des valeurs de $\Delta Hm_{PE}^{théo}$ pour des taux de β -CD compris entre 10 et 30 %_m. Pour des taux supérieurs, les valeurs de ΔHm_{PE} sont nettement inférieures aux valeurs théoriques calculées. La β -CD pourrait donc avoir un impact sur les phases cristallines PE pour des taux supérieurs à 30 %_m.

Ces tendances ont été vérifiées par le biais du calcul des taux de cristallinité de la phase PE selon :

$$X_c \text{ PE dans le mélange (\%)} = \frac{\Delta Hm_{PE}}{\Delta Hm_{PEO}^{\infty}} \times 100$$

Équation V.1

et

$$X_c \text{ PE au sein des blocs PE (\%)} = \frac{\Delta Hm_{PE}}{w_{PE} \cdot \Delta Hm_{PEO}^{\infty}} \times 100$$

Équation V.2

avec « w_{PE} » la proportion massique de la phase PE dans le mélange, « ΔHm_{PE} » l'enthalpie de fusion des blocs PE du Pebax[®] et « ΔHm_{PEO}^{∞} » l'enthalpie de fusion théorique d'un PEO 100 % cristallin. « ΔHm_{PEO}^{∞} » présente une valeur de 166,4 J/g dans la littérature [15].

Les valeurs des taux de cristallinité calculées pour chaque mélange ont été reportées dans le Tableau V.2.

Tableau V.2 : Taux de cristallinité de la phase PE dans le mélange et au sein des blocs PE.

Films	w_{PE}	X_c PE dans le mélange (%)	X_c PE au sein des blocs PE (%)
Pebax®	0,60	14,5	24,1
P/β-CD10	0,54	14,2	26,4
P/β-CD20	0,48	11,6	24,2
P/β-CD30	0,42	10,3	24,6
P/β-CD40	0,36	4,3	12,0
P/β-CD50	0,30	3,1	10,4

« w_{PE} » : proportion massique de la phase PE dans le mélange total.

En accord avec l'analyse des enthalpies de fusion, le taux de cristallinité au sein des blocs PE reste équivalent jusqu'à 30 %_m de β-CD incorporée puis diminue d'un facteur supérieur à 2. Du fait de la plus faible proportion des blocs PE suite à l'introduction de β-CD et à la diminution de cristallinité au sein des blocs, les blocs PE ne contribuent plus qu'à hauteur de 3 % à la cristallinité dans le matériau total lors de l'ajout d'un taux de 50 % de β-CD contre une valeur de 14,5 % dans le Pebax® initialement. À l'avenir, il serait intéressant d'avoir accès à la cristallinité des phases PA à température ambiante en réalisant une analyse WAXS.

Par la suite, nous avons étudié les propriétés fonctionnelles de ces films en termes de propriétés thermo-mécaniques et de propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂.

II.3 Les propriétés fonctionnelles

II.3.1 Les propriétés thermo-mécaniques

L'impact du taux de β-CD ajoutée sur les propriétés thermo-mécaniques des films Pebax®/β-CD a été étudié par analyse DMA en mesurant l'évolution du module de conservation « E' » avec la température de -130 à 250 °C. Ces analyses ont été effectuées pour des compositions Pebax®/β-CD de 90/10, 70/30 et 50/50 %_m. Les résultats des analyses DMA effectuées sur ces différents mélanges sont reportés dans la Figure V.4.

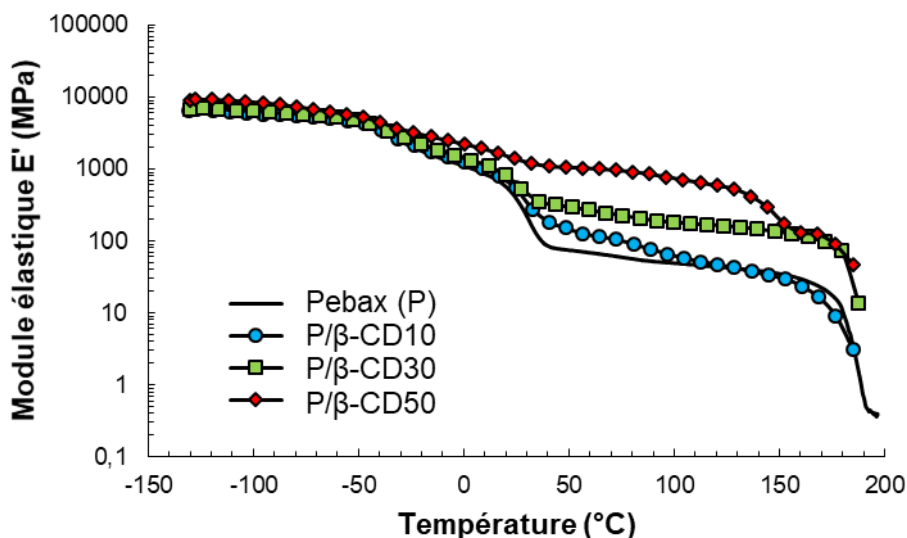


Figure V.4 : Évolution de E' en fonction de la température suivie par mesures DMA sur des films Pebax[®]/β-CD à une fréquence de 3 Hz et pour une vitesse de montée en température de 2 °C/min.

Nous pouvons observer que les valeurs de E' au plateau vitreux (pour des températures inférieures à -50 °C) sont similaires pour les trois compositions étudiées et avoisines environ 9 GPa. Nous pouvons ensuite observer une première chute du module de conservation – associée à la relaxation principale des segments souples PE amorphes du Pebax[®] – pour les trois compositions étudiées aux alentours de -50 °C similairement à ce qui avait été observé sur un film de Pebax[®] référence. Ces observations sont en accord avec les résultats des analyses DSC qui ne révélaient aucune variation de T_g des blocs souples PE suite à l'ajout de β-CD. Les valeurs du module de conservation diffèrent selon les mélanges à partir d'une température de -25 °C. En effet, on peut observer que les films les plus chargés en β-CD présentent un module de conservation plus élevé à partir de cette température, ce qui laisse suggérer un effet renfort apporté par la β-CD. Une seconde chute du module de conservation est observée vers 15 °C pour les mélanges Pebax[®]/β-CD 90/10 %_m et 70/30 %_m tandis qu'elle est plutôt observée vers 10 °C pour le mélange 50/50 %_m. Cette seconde chute est attribuée à la fusion des phases cristallines PE du Pebax[®]. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par DSC où l'on observait une diminution de la température de fusion des blocs PE avec l'augmentation du taux de β-CD dans le mélange. Les valeurs du module de conservation mesurées à 23 °C pour les films Pebax[®] et Pebax[®]/β-CD 90/10 %_m, 70/30 %_m et 50/50%_m sont respectivement de 460, 590, 675 et 1490 MPa. Ces résultats démontrent une augmentation de la rigidité des films à température ambiante suite à l'ajout de β-CD. On observe également que les valeurs du module de conservation des films Pebax[®]/β-CD sont plus élevées lorsque le taux de β-CD augmente sur une large plage de température allant de -25 °C à 200 °C.

II.3.2 Propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂

Les propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂ des films élaborés à partir des mélanges Pebax®/β-CD pour des taux de β-CD compris entre 10 et 50 %_m ont été étudiées à 23 °C et sont présentées sur la Figure V.5 et dans le Tableau V.3

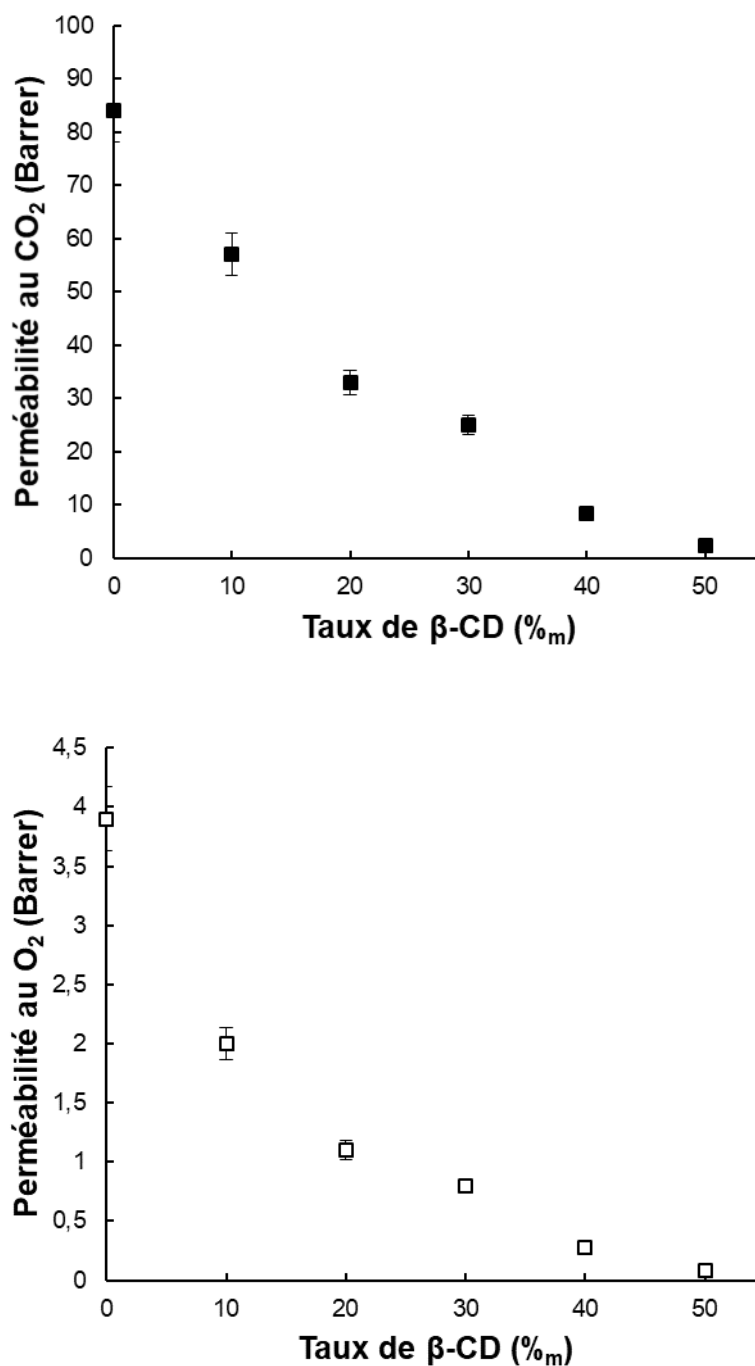


Figure V.5 : Évolution des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ des films élaborés à partir de mélanges Pebax®/β-CD.

Tableau V.2 : Perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ et sélectivité idéale de films Pebax[®]/β-CD.

Films	Perméabilités (Barrer)		Sélectivité idéale
	CO ₂	O ₂	CO ₂ /O ₂
Pebax [®]	84	3,9	21,5
P/β-CD10	57	2	28,5
P/β-CD20	33	1,1	30,0
P/β-CD30	25	0,8	31,3
P/β-CD40	8,5	0,28	30,4
P/β-CD50	2,3	0,08	28,8

Les résultats reportés dans la Figure V.5 et le Tableau V.3 montrent que les coefficients de perméabilité aux gaz CO₂ et O₂ diminuent drastiquement et de manière continue avec le taux de β-CD ajoutée. En effet, les coefficients de perméabilité aux gaz CO₂ et O₂ atteignent des valeurs respectives de 2,3 et 0,08 Barrer pour le film Pebax[®]/β-CD50 comparativement au film de Pebax[®] référence qui affiche des coefficients de perméabilité aux gaz CO₂ et O₂ de 84 et 3,9 Barrer.

Ces résultats ne peuvent pas être expliqués au travers de l'analyse de la microstructure effectuée par DSC. En effet, nous avons observé une diminution du taux de cristallinité de la phase PE dans le mélange ce qui est favorable à la diffusion des petites molécules gazeuses. De plus, aucune modification de la T_g des blocs souples PE n'a été détectée avec l'ajout de β-CD au regard des valeurs de T_g constantes ($T_g \approx -56$ °C), nettement inférieures à la température de mesure des perméabilités aux gaz. Des hypothèses peuvent être émises pour expliquer les résultats obtenus. Pour rappel c'est au travers de la phase PE du Pebax[®] que s'effectue principalement le transport des petites molécules gazeuses. Or, la proportion de phase PE diminue dans le mélange suite à l'ajout de β-CD, pouvant contribuer ainsi à la diminution des perméabilités aux gaz. L'ajout d'une charge organique poreuse telle que la β-CD au sein du Pebax[®] avait été réalisé avec l'idée de créer des chemins offrant moins de résistance pour la diffusion des petites molécules gazeuses (à travers les pores de la charge par exemple). Or, l'accès aux pores de la charge organique β-CD peut s'avérer être bloqué par les chaînes de la matrice polymère – phénomène qui a par ailleurs déjà été reporté dans certaines études [16]. Dans ce cas, les CDs agiraient plutôt comme des charges imperméables.

En considérant la formation d'un mélange hétérogène confirmée par nos analyses TEM, nous avons considéré deux lois pour tenter de décrire l'évolution de perméabilité observée. La loi de Maxwell est généralement utilisée pour évaluer l'évolution des coefficients de perméabilité aux gaz d'un composite constitué d'une phase continue (dans notre cas, le Pebax[®]) et d'une phase dispersée de forme sphérique selon :

$$P_b = \frac{3P_c P_d \varphi_d + 2P_c^2 \varphi_c + P_c P_d \varphi_c}{3P_c + \varphi_c (P_d - P_c)}$$

Équation V.3

avec « P_b » la perméabilité du composite, « P_c » la perméabilité de la phase continue et « P_d » la perméabilité de la phase dispersée. « φ_c » et « φ_d » sont respectivement les fractions volumiques de la phase continue et de la phase dispersée. Par ailleurs, cette loi peut être simplifiée en présence de sphères imperméables dispersées dans un milieu perméable selon l'équation suivante :

$$\frac{P_b}{P_c} = \frac{2\varphi_c}{3 - \varphi_c}$$

Équation V.4

D'après les analyses réalisées en microscopie à transmission, nous avons vu que les CDs formaient plutôt des domaines à facteur de forme supérieur à 1, et que ces derniers étaient positionnés perpendiculairement au flux gazeux. L'équation de Nielsen peut alors être utilisée et nous avons considéré un facteur de forme moyen de 9 [17] :

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1 - \varphi_v}{1 + f \cdot \frac{\varphi_v}{2}}$$

Équation V.5

avec « $\frac{P}{P_0}$ » le rapport de la perméabilité du composite sur la perméabilité de la matrice Pebax® seule, « φ_v » la fraction volumique de la charge incorporée et « f » son facteur de forme.

Les valeurs expérimentales de perméabilité ont été comparées aux valeurs théoriques calculées selon la loi de Maxwell et la loi de Nielsen qui pourraient être représentatives de la non-accessibilité des charges par les gaz – les charges étant considérées comme sphériques dans le premier cas ou comme formant des domaines allongés dans le second (cf. Figure V.6).

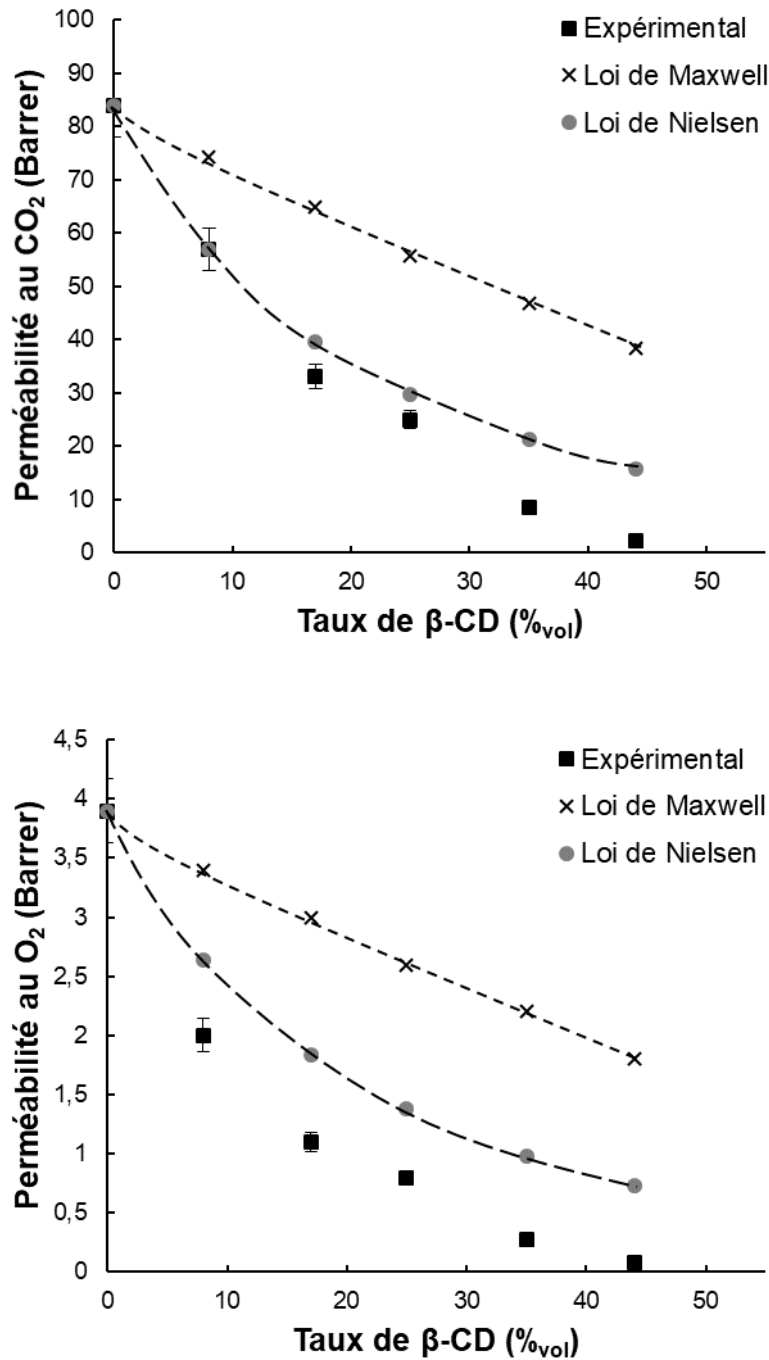


Figure V.6 : Comparaison entre les valeurs de perméabilité expérimentale aux gaz CO₂ et O₂ obtenues pour les mélanges Pebax[®]/ β -CD et les valeurs de perméabilité théorique calculées selon la loi de Maxwell et la loi de Nielsen.

La Figure V.6 montre que les valeurs de perméabilité expérimentale sont nettement inférieures à celles calculées par la loi de Maxwell. En revanche, on observe que les valeurs de perméabilité calculées selon la loi de Nielsen sont nettement plus proches des valeurs expérimentales, en accord avec la morphologie observée en TEM. Ces valeurs théoriques restent toutefois supérieures aux valeurs expérimentales, ce qui peut laisser ainsi suggérer que la diminution des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ n'est pas

uniquement liée à un effet des charges CDs. En effet, la présence des nombreuses fonctions superficielles polaires de la charge (groupements hydroxyles primaires et secondaires) pourrait permettre l'établissement d'interactions fortes avec les chaînes de la matrice polymère, conduisant à une rigidification des chaînes et peut-être à la création d'une interphase à comportement spécifique.

La sélectivité idéale CO_2/O_2 des films Pebax[®]/β-CD augmente de manière significative dès l'ajout de 10 %_m de β-CD et varie assez peu ensuite pour atteindre une valeur moyenne d'environ 30, soit une amélioration de 40 % comparativement au film Pebax[®] référence. Un simple effet de tortuosité ne devrait pas impacter la sélectivité. On peut là encore supposer un effet d'interface spécifique ou d'interactions des CDs différenciées selon les gaz. Il est à noter que le film Pebax[®]/β-CD10 conserve par ailleurs des perméabilités relativement élevées (à l'image du coefficient de perméabilité au CO_2 de 57 Barrer) et une sélectivité CO_2/O_2 élevée de 28,5 (+ 33 % par rapport au Pebax[®] référence).

Par la suite, nous avons également cherché à étudier la stabilité des films Pebax[®]/β-CD dans le temps, selon une méthodologie similaire à celle utilisée pour les mélanges Pebax[®]/PEG de plus haute masse molaire décrite dans le précédent chapitre car nous n'avons pas pu utiliser l'ATG avec un programme de montée en température du fait de la décomposition des charges qui conduit à des instabilités.

II.4 Stabilité des films dans le temps

La stabilité d'un film Pebax[®]/β-CD50 dans le temps a été évaluée par le suivi de la variation de masse du film sur une période de 26 jours à l'aide de la microbalance de précision d'un appareillage ATG à 23 °C. La surface du film a été essuyée avant chaque mesure afin de pouvoir enlever les espèces qui auraient potentiellement migré en surface. Les résultats de cette étude sont reportés dans la Figure V.7 ci-dessous.

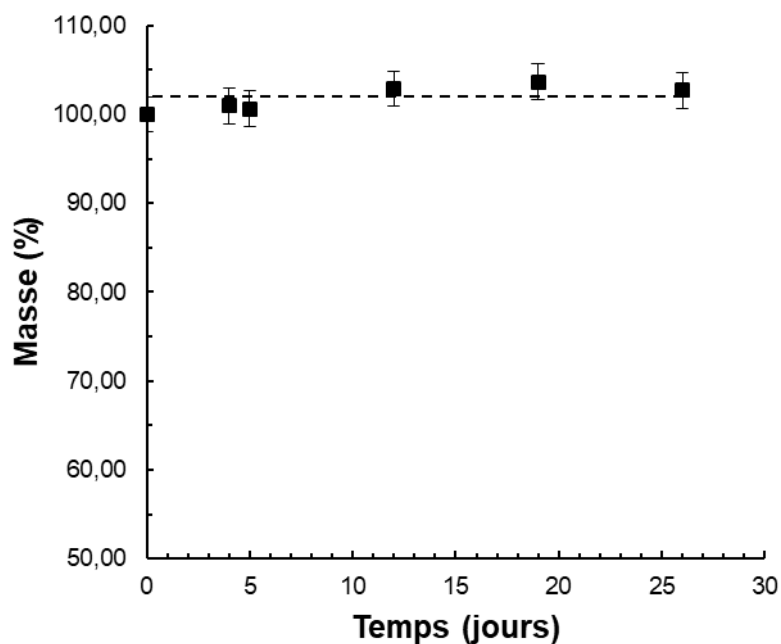


Figure V.7 : Étude de la stabilité d'un film Pebax®/β-CD50 dans le temps.

D'après les résultats des mesures de masse du film reportés dans la Figure V.7 (rapportée en % à la masse initiale du film mesurée au jour zéro), nous pouvons constater que la masse des films caractérisés reste constante au cours du temps. Par conséquent, nous pouvons conclure que les films élaborés à partir d'un mélange de Pebax® et de β-CD sont stables sur la période testée pour un taux de β-CD maximal de 50 %_m.

En conclusion de cette partie, nous avons vu que les films élaborés à partir d'un mélange Pebax®/β-CD présentaient des coefficients de perméabilité aux gaz CO₂ et O₂ diminués de manière continue suite à l'ajout de β-CD dans le mélange. Une hypothèse est que l'accès aux pores de la charge peut se retrouver bloqué par les chaînes de la matrice polymère. Les images TEM ont montré que les CDs formaient des domaines allongés d'un facteur de forme supérieur à 1 pouvant amener un effet de tortuosité dans le cas où ces dernières sont imperméables. À ceci s'ajoute la diminution des perméabilités aux gaz liée à la diminution de la phase PE dans le mélange (phase au travers duquel s'effectue principalement le transport des petites molécules gazeuses). Enfin, la présence des nombreuses fonctions polaires en surface de la charge peut permettre l'établissement d'interactions fortes avec les chaînes de la matrice polymère conduisant à une rigidification des chaînes (module de conservation plus élevé à 23°C) qui pourrait elle aussi potentiellement contribuer à une diminution des perméabilités aux gaz. En revanche, la sélectivité idéale CO₂/O₂ est améliorée de 21,5 à environ 30 pour l'ensemble des mélanges. Les propriétés thermo-mécaniques de ces films sont également améliorées sur une plage de température allant de -25 à 200 °C avec l'ajout de β-CD, au regard des valeurs du module de conservation. Sur l'ensemble des compositions étudiées, le mélange Pebax®/β-CD10 reste une option viable pour

l'application visée car le film conserve des perméabilités aux gaz relativement élevées et présente une sélectivité CO_2/O_2 élevée (28,5) ainsi que des propriétés mécaniques améliorées à 23 °C avec une valeur du module de conservation de 590 MPa contre 460 MPa pour un film Pebax[®] référence. Ces mélanges Pebax[®]/ β -CD présentent par ailleurs une stabilité en termes de composition dans le temps.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de mélanges ternaires Pebax[®]/ β -CD/PEG_{DME}. En effet, si les films Pebax[®]/PEG_{DME} d'une masse molaire de 250 g/mol présentent les valeurs de perméabilités aux gaz CO_2 et O_2 et de sélectivité idéale CO_2/O_2 les plus élevées parmi l'ensemble des systèmes étudiés, ces films possèdent néanmoins un faible module de conservation à température ambiante et présentent des phénomènes d'exsudation (instabilité de la composition dans le temps) pour des taux de PEG_{DME} élevés. Nous avons donc cherché à ajouter un faible taux de β -CD à ces mélanges (10 %_m) dans le but d'optimiser les propriétés fonctionnelles des films – autrement dit améliorer leurs propriétés mécaniques tout en conservant des propriétés de transport aux gaz élevées – et de limiter les phénomènes d'exsudation de par un effet de tortuosité créé par les charges, auquel pourraient s'ajouter potentiellement des interactions entre β -CD et PEG.

Les paragraphes suivants détaillent donc les résultats des caractérisations effectuées sur ces mélanges ternaires en termes d'analyse de la microstructure et des propriétés fonctionnelles. Une étude de la stabilité des films dans le temps sera également présentée dans une dernière section.

III. Les mélanges ternaires Pebax[®]/ β -CD/PEG_{DME}

III.1 Aspect visuel

Pour cette dernière étude portée sur les mélanges ternaires Pebax[®]/ β -CD/PEG_{DME}, des films élaborés à partir d'un taux fixe de β -CD de 10 %_m et d'un taux de PEG_{DME} variable (10, 30 et 50 %_m) ont été préparés selon la méthode décrite dans le Chapitre II. Ces films présentent une transparence proche de celle du film Pebax[®] référence à l'œil nu et conservent une souplesse quelle que soit la composition du mélange (cf. Figure V.8).

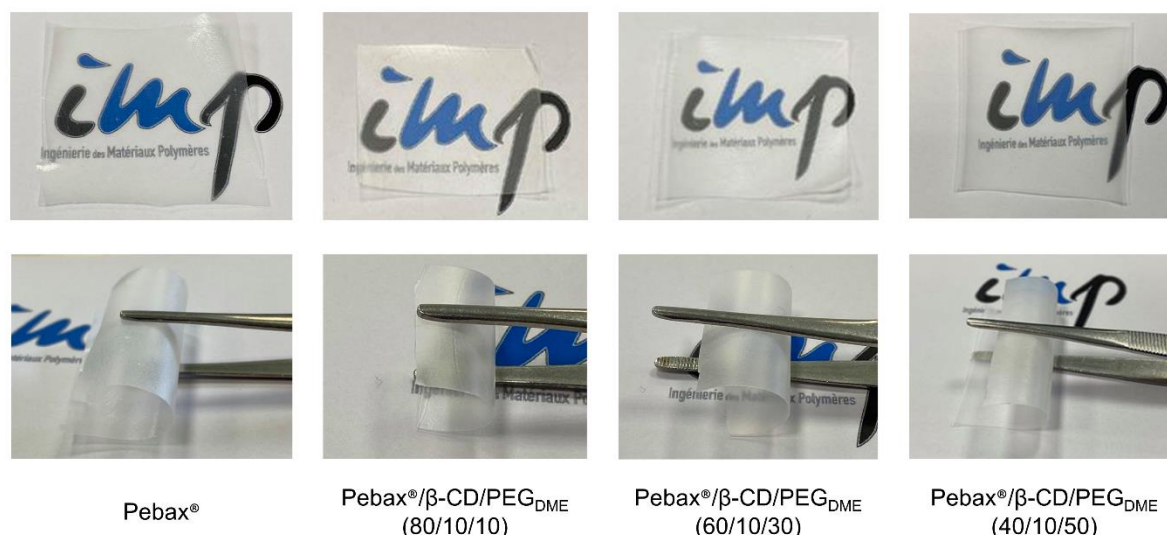
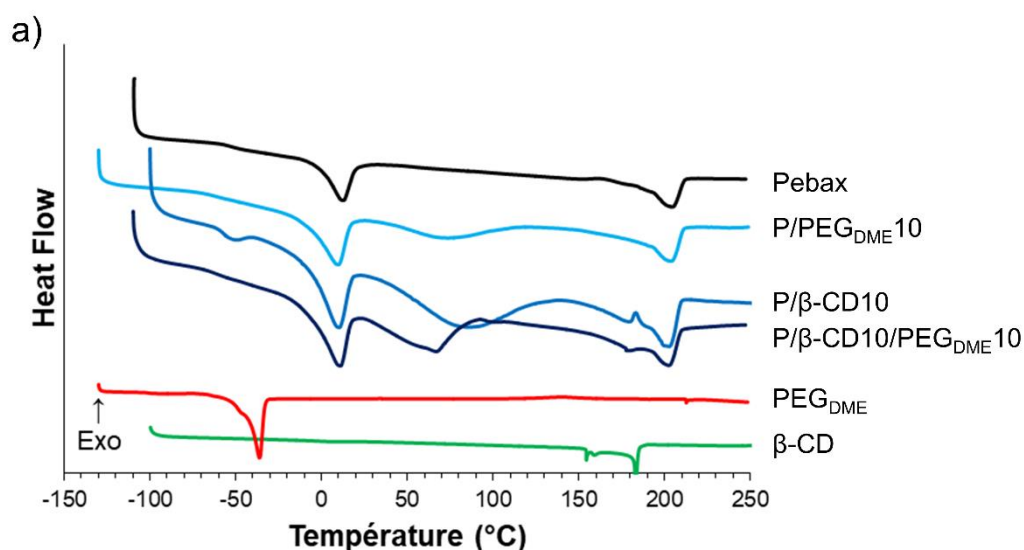


Figure V.8 : Photos affichant la transparence et la souplesse d'un film Pebax® et de films issus d'un mélange ternaire Pebax®/β-CD/PEG_{DME}. Les compositions affichées sont en pourcentage massique.

III.2 Analyse de la microstructure

Des analyses DSC ont été réalisées sur les mélanges ternaires Pebax®/β-CD/PEG_{DME} sur une plage de température allant de -130 à 250 °C. Nous n'avons pas rencontré de problème d'analyse à haute température pour ces compositions avec 10 %_m de β-CD. Les thermogrammes résultant de ces analyses sont présentés dans la Figure V.9a, b et c. Les thermogrammes du Pebax®, de la β-CD, du PEG_{DME} et des mélanges binaires Pebax®/PEG_{DME} et Pebax®/β-CD10 ont également été rajoutés à la Figure V.9 comme références.



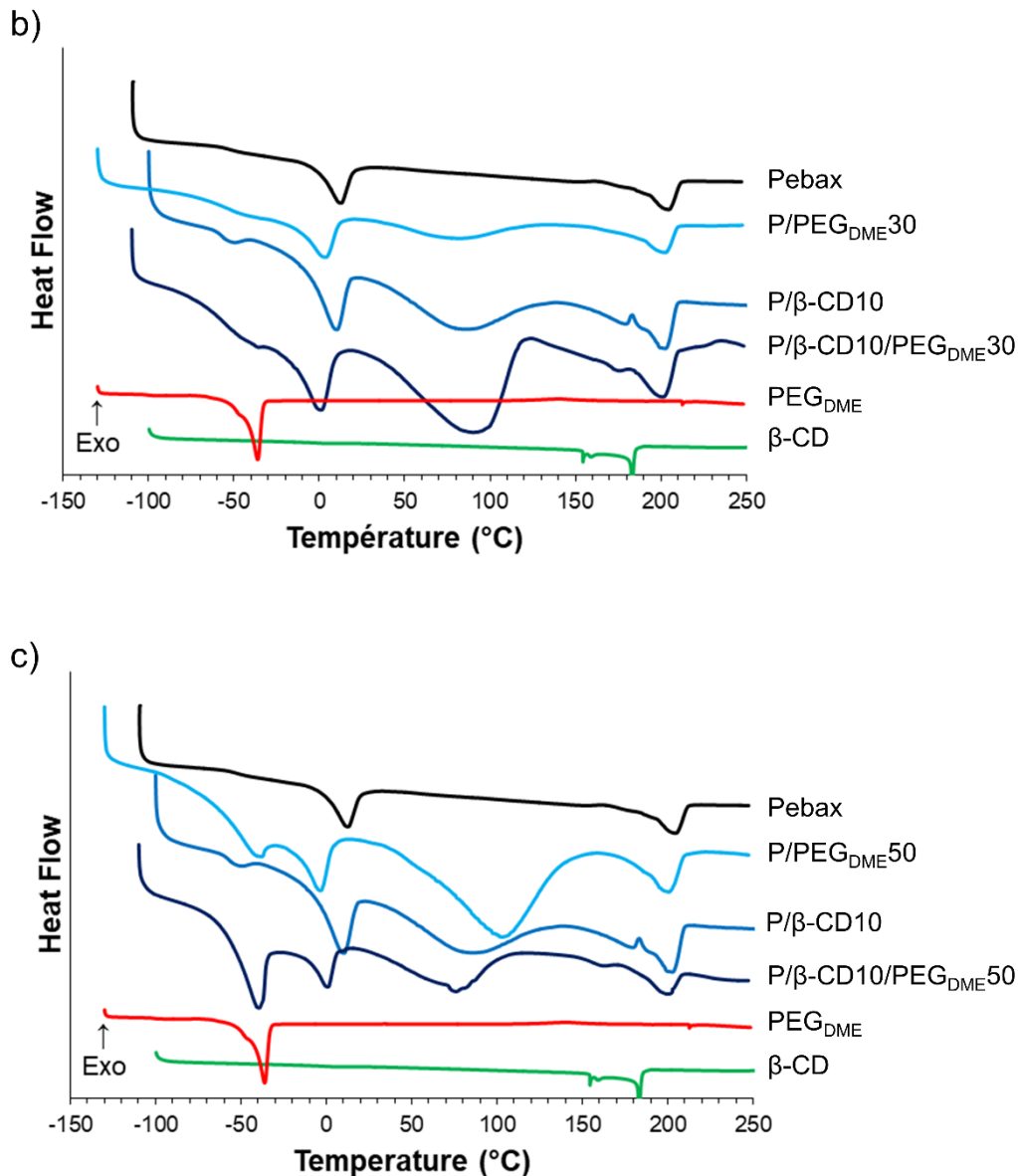


Figure V.9 : Thermogrammes résultant des analyses DSC (1^{ère} montée en température) effectuées sur des films Pebax[®]/PEG_{DME} et Pebax[®]/β-CD/PEG_{DME} avec un taux de PEG_{DME} de 10 %_m a), 30 %_m b) et 50 %_m c). Les thermogrammes du Pebax[®] seul, du mélange Pebax[®]/β-CD10, du PEG_{DME} et de la β-CD ont été ajoutés comme références.

Les thermogrammes des mélanges Pebax[®]/β-CD/PEG_{DME} montrent les différentes transitions thermiques caractéristiques de la matrice Pebax[®] ; à savoir la transition vitreuse des blocs souples PE vers -55 °C et deux pics endothermiques associés à la fusion des cristaux de PE et de PA aux alentours de 10 °C et 204 °C respectivement. Un pic de fusion supplémentaire correspondant à la fusion des cristaux de PEG_{DME}, en accord avec ce qui est observé sur le thermogramme du PEG_{DME} seul, est observable vers -35 °C à partir d'un taux de 30 %_m de PEG_{DME} ajouté. Ce pic s'intensifie par ailleurs pour un taux supérieur de PEG_{DME} dans le mélange. L'endotherme situé généralement entre 30 et 110

°C est associé à l'évaporation de l'eau sorbée dans le matériau, ce dernier disparaissant sur la courbe de seconde montée en température (cf. Figure A.2 en Annexe). Les différents paramètres obtenus suite à l'analyse de ces thermogrammes (température de transition vitreuse, températures de fusion, enthalpies de fusion, taux de cristallinité) sont reportés dans le Tableau V.4 et V.5.

Tableau V.4 : Température de transition vitreuse et températures de fusion déterminées pour le Pebax[®], le PEG_{DME}, les mélanges binaires Pebax[®]/PEG_{DME} et les mélanges Pebax[®]/β-CD/PEG_{DME}, issues de l'analyse des thermogrammes DSC (1^{ère} montée en température).

Films	T_g	T_m PEG _{DME}	T_m PE	T_m PA
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
Pebax [®]	-55,6	-	11,3	204,7
P/β-CD10/PEG _{DME} 10	-62,2	-	10,2	202,1
P/PEG _{DME} 10	-61,1	-	9,3	203,8
P/β-CD10/PEG _{DME} 30	-75,0	-36,9	2,2	201,6
P/PEG _{DME} 30	-74,6	-43,2	2,5	202,3
P/β-CD10/PEG _{DME} 50	-98,9*	-40,2	1,0	199,1
P/PEG _{DME} 50	-91,4	-42,3	-3,3	200,6
PEG _{DME}	-100,2	-35,2	-	-

* Valeur obtenue suite à une analyse DSC programmée entre -130 et 250 °C avec une vitesse de chauffe de 30 °C/min (cf. Figure A.3 en Annexe).

Tableau V.5 : Enthalpies de fusion, taux de cristallinité de la phase PEO dans le mélange et taux de cristallinité de la phase PA dans le mélange et au sein des blocs PA pour les mélanges binaires Pebax®/PEG_{DME} et les mélanges ternaires Pebax®/β-CD/PEG_{DME}.

Films	$\Delta Hm_{PEG_{DME}}$	ΔHm_{PE}	$\Delta Hm_{PE}^{théo}$	ΔHm_{PA}	$\Delta Hm_{PA}^{théo}$	X _c PEO dans le mélange	X _c PA dans le mélange	X _c PA au sein des blocs PA
	J/g _{échantillon}	J/g _{échantillon}	J/g	J/g _{échantillon}	J/g	%	%	%
Pebax®	-	24,1	24,1	38,7	38,7	14,5	16,8	42,1
P/β-CD10/PEG _{DME} 10	-	26,6	19,3	30,2	31,0	16,0	13,1	41,1
P/PEG _{DME} 10	-	32,2	21,7	32,4	34,8	19,4	14,1	39,1
P/β-CD10/PEG _{DME} 30	3,1*	20,1	14,5	22,1	23,2	13,9*	9,6	40,0
P/PEG _{DME} 30	2,0*	25,4	17,6	23,8	28,3	16,5*	10,3	35,4
P/β-CD10/PEG _{DME} 50	21,4	9,7	9,6	12,2	15,5	18,6	5,3	33,2
P/PEG _{DME} 50	17,3	14,2	13,0	16,5	20,9	19,0	7,2	33,2
PEG _{DME}	85,8	-	-	-	-			

* Pic mal défini. Valeur approximative.

$$X_c \text{ PEO dans le mélange (\%)} = \frac{\Delta Hm_{PE} + \Delta Hm_{PEG_{DME}}}{\Delta Hm_{PEO}^{\infty}} \times 100 \quad X_c \text{ PA dans le mélange (\%)} = \frac{\Delta Hm_{PA}}{\Delta Hm_{PA6}^{\infty}} \times 100 \quad X_c \text{ PA au sein des blocs PA (\%)} = \frac{\Delta Hm_{PA}}{w_{PA} \cdot \Delta Hm_{PA6}^{\infty}} \times 100$$

« ΔHm_{PEO}^{∞} » : enthalpie de fusion théorique d'un PEO 100 % cristallin (166,4 J/g dans la littérature [15]).

« ΔHm_{PA6}^{∞} » : l'enthalpie de fusion théorique d'un PA6 100 % cristallin (230,0 J/g dans la littérature [18]).

« w_{PA} » : fraction massique de la phase PA dans le mélange total.

III.2.1 Analyse de la phase polyéther du Pebax®

La T_g des blocs souples PE du Pebax® initialement égale à -56 °C diminue avec le taux de PEG_{DME} dans le mélange, signe d'une miscibilité au moins partielle du PEG_{DME} (cf. Tableau V.4).

Afin de voir si la β -CD a un impact sur la miscibilité du PEG_{DME} au sein de la phase polyéther du copolymère, nous avons porté dans un même graphique représentant la T_g des blocs souples PE en fonction du taux de PEG_{DME} rapporté à la quantité massique de « phase polyéther du Pebax® + PEG_{DME} », les valeurs de T_g mesurée sur les systèmes binaires Pebax®/PEG_{DME} ainsi que celles des systèmes ternaires Pebax®/ β -CD/PEG_{DME} (cf. Figure V.10). La loi de Fox a également été reportée.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{PE}}{T_{g,PE}} + \frac{w_{PEG_{DME}}}{T_{g,PEG_{DME}}}$$

Équation V.6

où « w_{PE} » et « $w_{PEG_{DME}}$ » sont les fractions massiques des blocs PE et de l'agent modifiant PEG_{DME} dans le mélange respectivement, « $T_{g,PE}$ » et « $T_{g,PEG_{DME}}$ » les températures de transition vitreuse des blocs souples PE du Pebax® et du PEG_{DME} respectivement et « T_g » la température de transition vitreuse du mélange.

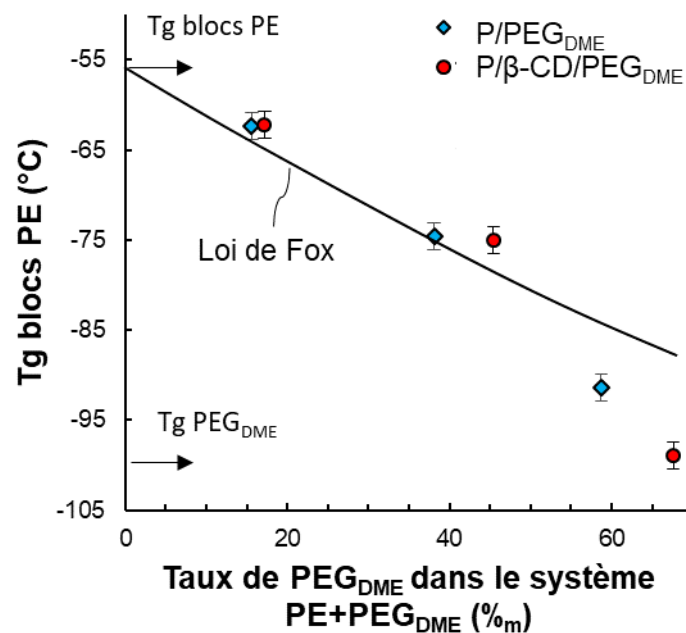


Figure V.10 : Comparaison des valeurs de T_g expérimentales et théoriques calculées selon une loi de Fox en fonction du taux de PEG_{DME} au sein du système « phase PE du Pebax®/PEG_{DME} » pour les systèmes binaires et ternaires.

On peut observer que les valeurs de T_g diminuent de $-55,6$ (Pebax®) à $-91,4\text{ °C}$ pour le mélange binaire Pebax®/PEG_{DME}50. Pour les mélanges ternaires, on observe que les valeurs de T_g diminuent de $-55,6$

(Pebax[®]) à -98,9 °C (Pebax[®]/β-CD10/PEG_{DME}50). La diminution des valeurs de T_g nous montre que le PEG_{DME} joue le rôle d'agent plastifiant. Si on compare maintenant les valeurs de T_g expérimentales et théoriques aux valeurs théoriques calculées selon la loi de Fox, les comportements semblent assez similaires avec un assez bon accord avec la loi de Fox jusqu'à 35 %_m de PEG_{DME} dans le mélange de composés de type polyéther (blocs PE+PEG_{DME}). Pour le mélange ternaire composé à 30 %_m de PEG_{DME} (correspondant à 40 %_m de PEG_{DME} dans le mélange de composés de type polyéther), on retrouve un comportement cohérent avec une miscibilité partielle. Enfin, les deux points qui se situent sous la loi de Fox s'apparenteraient plus à la signature de la phase riche en PEG_{DME} dont on voit aussi la signature en termes de fusion à ces taux plus élevés de PEG_{DME}.

L'évolution des températures de fusion « T_m » et des enthalpies de fusion « ΔH_m » liées aux entités de nature polyéther, à savoir les blocs PE du copolymère et le PEG_{DME}, a également été étudiée pour chacun des mélanges Pebax[®]/β-CD/PEG_{DME}. Pour rappel, les valeurs de T_m et de ΔH_m sont reportées dans le Tableau V.4 et V.5.

En ce qui concerne les blocs souples PE, la T_m PE diminue légèrement pour le système ternaire P/β-CD10/PEG_{DME}10 puis de façon importante pour les compositions avec des taux de PEG_{DME} de 30 et 50 % pour atteindre une valeur de 1 °C. Cette évolution de température a par ailleurs été comparée avec celle observée sur les mélanges binaires Pebax[®]/PEG_{DME} pour des taux de PEG_{DME} dans le mélange total comparables (cf. Figure V.11).

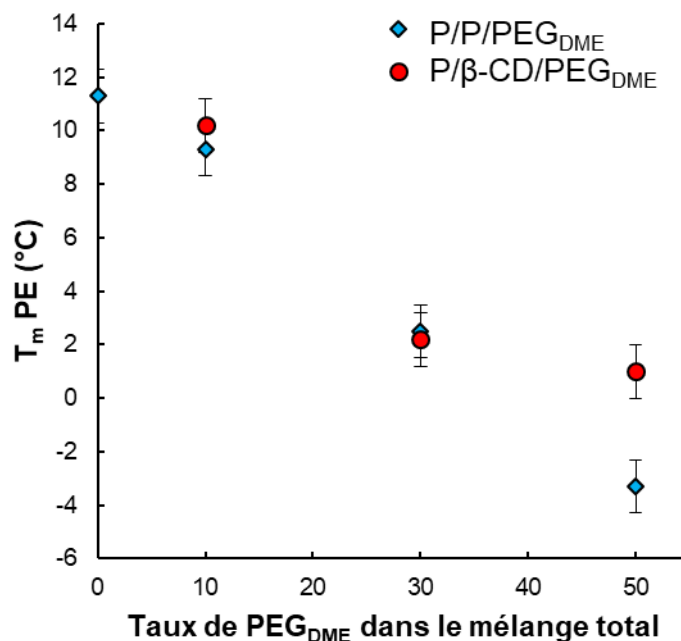


Figure V.11 : Évolution de la température de fusion des blocs PE en fonction du taux de PEG_{DME} dans le mélange total pour les mélanges binaires Pebax[®]/PEG_{DME} et les mélanges ternaires Pebax[®]/β-CD/PEG_{DME}.

On peut observer que l'évolution de la température de fusion des blocs PE est similaire pour les mélanges binaires et les mélanges ternaires pour des taux de PEG_{DME} dans le mélange total allant jusqu'à 30 %_m. Toutefois, on peut noter que la T_m PE est davantage diminuée pour le mélange P/PEG_{DME}50 comparée au mélange P/ β -CD10/PEG_{DME}50. La présence de β -CD semblerait donc limiter la diminution de la taille des lamelles cristallines PE à haut taux de PEG_{DME}.

En ce qui concerne à présent les enthalpies de fusion des blocs PE, on observe que ΔHm_{PE} augmente dans un premier temps pour le mélange Pebax[®]/ β -CD10/PEG_{DME}10 puis diminue par la suite pour les mélanges avec un taux de PEG_{DME} supérieur comparativement au Pebax[®] référence. Les valeurs expérimentales de ΔHm_{PE} ont été comparées aux valeurs « $\Delta Hm_{PE}^{théo}$ » calculées à partir de la valeur d'enthalpie de fusion des blocs PE mesurée sur le Pebax[®] référence (24,1 J/g) rapportée pour chaque composition à la proportion de phase PE dans le mélange « w_{PE} ». Il apparaît que ΔHm_{PE} est supérieur à $\Delta Hm_{PE}^{théo}$ pour les mélanges ternaires composés de 10 et 30 %_m de PEG_{DME} et qu'elle est très proche de la valeur théorique pour le mélange ternaire composé à 50 %_m de PEG_{DME}. Les mêmes tendances ont été observées sur les mélanges binaires Pebax[®]/PEG_{DME} (cf. Tableau V.5).

Nous avons calculé par la suite le taux de cristallinité X_c PEO dans le mélange relatif aux espèces PEO provenant des blocs souples PE et de l'agent modifiant PEG_{DME}, en considérant le pic de fusion PE et celui du PEG_{DME} lorsque ce dernier est détecté. Les valeurs sont reportées dans le Tableau V.5 et l'équation utilisée est rappelée sous le Tableau V.5. Comme on peut le constater le taux de cristallinité dû aux espèces PEO dans le mélange ternaire a tendance à augmenter suite à l'ajout de PEG_{DME} comme dans le cas des mélanges binaires Pebax[®]/PEG_{DME}. Cependant, les mélanges binaires Pebax[®]/PEG_{DME} présentent un taux de cristallinité de la phase PEO dans le mélange plus élevé. Cela peut s'expliquer par le fait que la proportion de phase PEO (polyéther + PEG_{DME}) est plus élevée dans les mélanges binaires. Toutefois, pour rappel, cette phase est à l'état fondu à la température d'expérimentation de perméation aux gaz (23 °C) à en juger par les valeurs de T_m du PEG_{DME} et des blocs souples PE (cf. Tableau V.4).

III.2.2 Analyse de la phase polyamide du Pebax[®]

Si on s'intéresse à présent à la phase polyamide du mélange, on peut remarquer que la température de fusion des phases cristallines des blocs PA diminue légèrement de 204,7 (Pebax[®]) à 199,1 °C (mélange Pebax[®]/ β -CD10/PEG_{DME}50).

On peut également constater que les valeurs de ΔHm_{PA} sont diminuées suite à l'ajout des agents modifiants β -CD et PEG_{DME} dans le mélange. Cela peut être cohérent avec le fait que la proportion de phase PA dans le mélange diminue suite à l'ajout des deux agents modifiants. Les valeurs de ΔHm_{PA} ont donc été comparées aux valeurs théoriques d'enthalpie de fusion « $\Delta Hm_{PA}^{théo}$ » calculées à partir de la valeur d'enthalpie de fusion des blocs PA mesurée sur le Pebax[®] référence (38,7 J/g) rapportée pour chaque composition à la proportion de phase PA dans le mélange. D'après le Tableau V.5, on peut

observer que les valeurs de ΔHm_{PA} sont très proches des valeurs de $\Delta Hm_{PA}^{théo}$ pour les mélanges Pebax[®]/β-CD10/PEG_{DME}10 et Pebax[®]/β-CD10/PEG_{DME}30. En revanche, elles sont légèrement inférieures à la théorie pour le mélange Pebax[®]/β-CD10/PEG_{DME}50. La conséquence directe de ces observations est que la valeur de X_c PA au sein des blocs PA pour les mélanges Pebax[®]/β-CD10/PEG_{DME}10 et Pebax[®]/β-CD10/PEG_{DME}30 est quasi-similaire à celle calculée pour le Pebax[®] référence ($\approx 40\%$). En revanche, on constate que le taux de cristallinité de la phase PA au sein des blocs PA est diminué jusqu'à 33 % pour le mélange Pebax[®]/β-CD10/PEG_{DME}50. Par conséquent, pour cette composition, les agents modifiants semblent être un frein à l'organisation des segments de chaînes PA conduisant ainsi à une structure plus amorphe.

Le taux de cristallinité de la phase PA dans le mélange a également été calculé pour chaque mélange selon l'équation rappelée sous le Tableau V.5 (cf. Tableau V.5). Ce paramètre sera important à considérer pour l'analyse des propriétés fonctionnelles déterminées à 23°C. On observe que X_c PA dans le mélange diminue de 16,8 % (Pebax[®]) à 5,3 % (mélange Pebax[®]/β-CD10/PEG_{DME}50). Il est à noter également que ces valeurs restent proches de celles mesurées sur les systèmes binaires Pebax[®]/PEG_{DME}.

Par la suite, nous avons étudié les propriétés fonctionnelles de ces films en termes de propriétés thermo-mécaniques et de propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂. L'impact de la β-CD sur les propriétés fonctionnelles de ces films sera également discuté suite à la comparaison des propriétés fonctionnelles des films Pebax[®]/β-CD/PEG_{DME} et Pebax[®]/PEG_{DME} pour un même taux de PEG_{DME} ajouté.

III.3 Les propriétés fonctionnelles

III.3.1 Les propriétés thermo-mécaniques

L'impact de l'ajout de β-CD et de PEG_{DME} sur les propriétés thermo-mécaniques des films Pebax[®]/β-CD/PEG_{DME} a été étudié par analyse DMA en mesurant l'évolution du module de conservation « E' » avec la température de -130 à 250 °C. Les résultats des analyses DMA effectuées sur ces différents mélanges sont reportés dans la Figure V.12. Les courbes DMA du Pebax[®] seul et du mélange Pebax[®]/β-CD10 ont également été rajoutées à titre de comparaison.

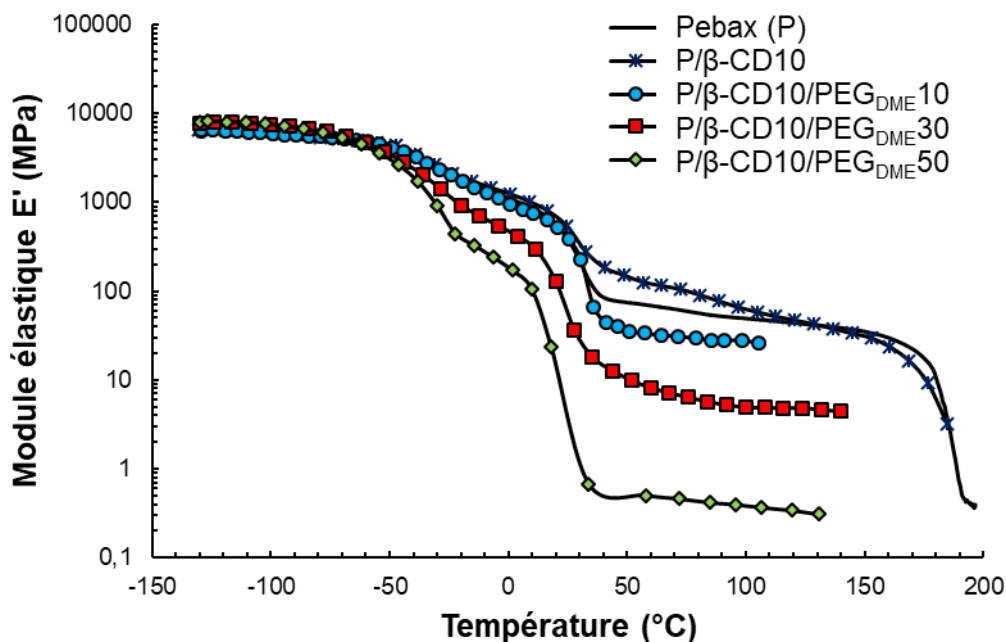
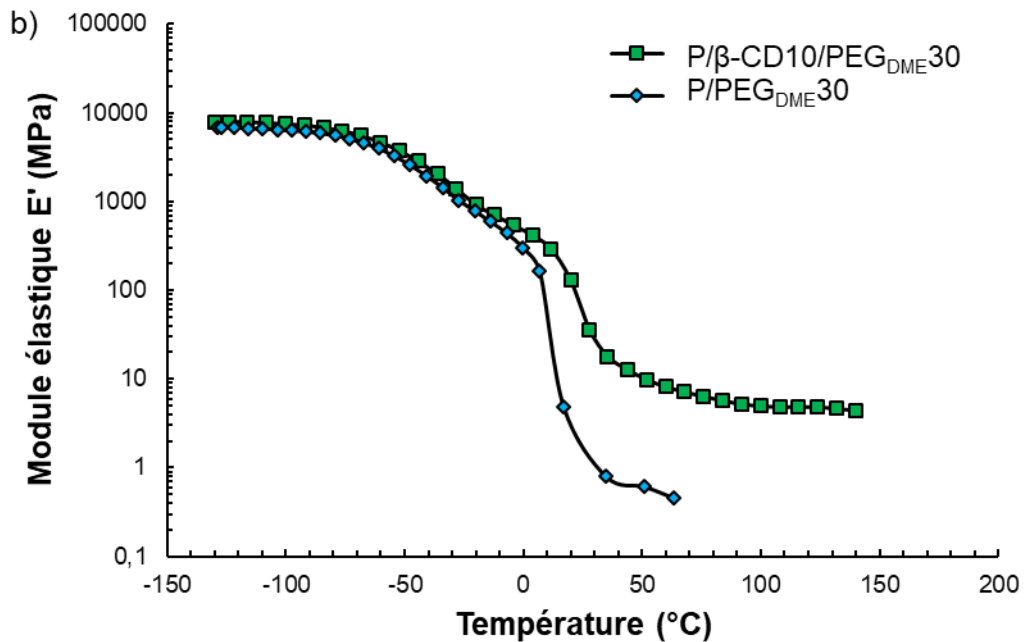
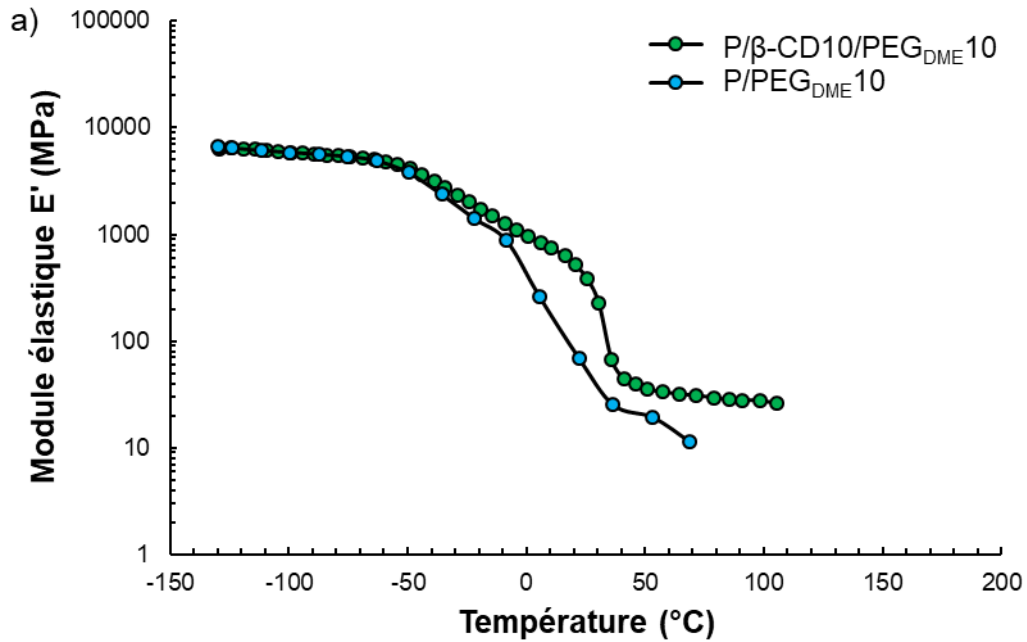


Figure V.12 : Évolution du module de conservation en fonction de la température pour des mélanges ternaires Pebax[®]/β-CD/PEG_{DME} – fréquence = 3 Hz, vitesse de montée en température = 2 °C/min.

Nous pouvons observer que les valeurs de E' au plateau vitreux n'évoluent pas avec la composition du mélange et avoisinent 9 GPa similairement aux valeurs observées pour le Pebax[®] référence et le mélange Pebax[®]/β-CD10. L'ajout des agents modifiants β-CD et PEG_{DME} n'a donc pas d'impact sur les valeurs de E' au plateau vitreux. En revanche, on peut observer que la première chute du module de conservation – associée à la relaxation principale des segments souples PE amorphes du Pebax[®] – est plus marquée et se décale vers les plus basses températures avec le taux de PEG_{DME} dans le mélange. Ces observations sont en accord avec les résultats des analyses DSC qui révélaient une diminution de T_g des blocs souples PE suite à l'augmentation du taux de PEG_{DME} dans le mélange. Les valeurs du module de conservation diffèrent par la suite selon la composition des mélanges à partir d'une température de -40 °C. En effet, on peut observer que les films avec un taux de PEG_{DME} plus élevé présentent un module de conservation plus faible à partir de cette température. De même, la seconde chute du module de conservation – attribuée à la fusion des phases cristallines PE du Pebax[®] – est décalée vers les plus basses températures avec le taux de PEG_{DME}. Ces résultats sont là encore en accord avec ceux obtenus par DSC où l'on observait une diminution de la température de fusion des blocs PE avec l'augmentation du taux de PEG_{DME} dans le mélange.

Enfin, on observe que les valeurs du module de conservation au plateau caoutchoutique sont grandement diminuées suite à l'augmentation du taux de PEG_{DME} de faible masse molaire (faibles propriétés mécaniques) dans le mélange et à la plus faible proportion des blocs PA rigides dans le mélange.

Les analyses DMA des films Pebax[®]/β-CD/PEG_{DME} ont par la suite été comparées aux résultats obtenus sur les films issus des mélanges Pebax[®]/PEG_{DME} pour des taux de PEG_{DME} similaires afin d'étudier l'impact de l'addition de β-CD sur les propriétés thermo-mécaniques de ces deux systèmes d'étude (cf. Figure V.13).



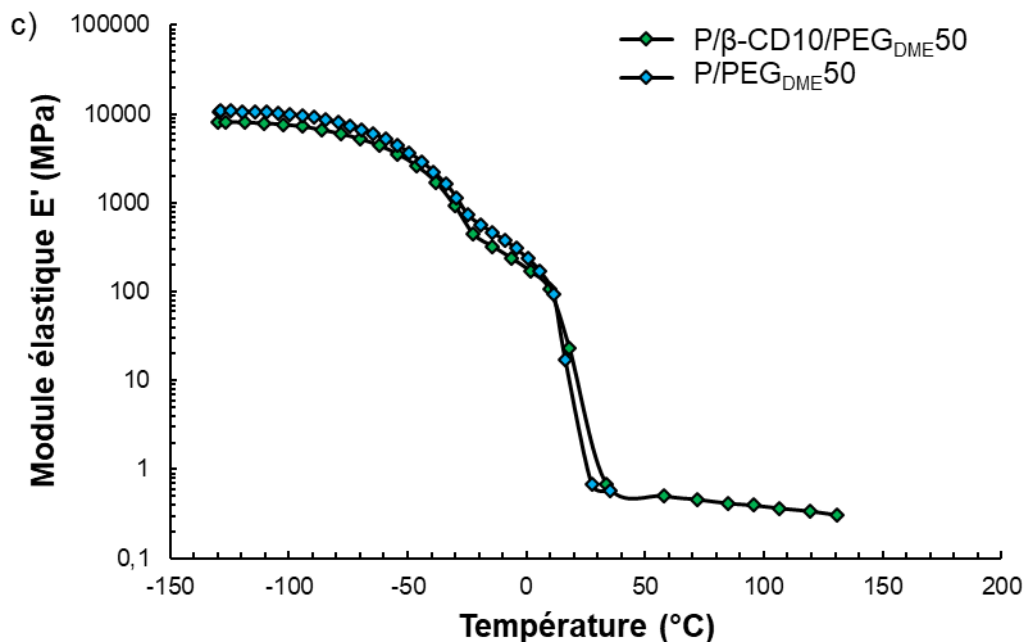


Figure V.13 : Comparaison de l'évolution du module de conservation en fonction de la température pour les mélanges ternaires Pebax[®]/β-CD/PEG_{DME} et les mélanges binaires Pebax[®]/PEG_{DME} pour un taux de PEG_{DME} similaire de 10 %_m a), 30 %_m b) et 50 %_m c) – fréquence = 3 Hz, vitesse de montée en température = 2 °C/min.

On peut observer que les films à base de β-CD (motif en vert) présentent des valeurs de E' supérieures aux films sans β-CD (motif en bleu) pour des températures supérieures à -10 °C pour des taux de PEG_{DME} comparables dans le mélange de 10 et 30 %_m (cf. Figure V.13a et b). On observe par ailleurs que la tenue en température des films à base de β-CD est mieux maintenue. Les charges CDs amènent donc un effet renfort pour ces compositions. En revanche, les valeurs de E' sont très proches pour les mélanges Pebax[®]/β-CD10/PEG_{DME}50 et Pebax[®]/PEG_{DME}50. La seule différence notable est que l'on observe un plateau sur une plage de température allant de 30 à 130 °C pour le mélange à base de β-CD, ce qui n'est pas le cas pour le mélange binaire (cf. Figure V.13c). L'apport de β-CD semble donc là encore améliorer la tenue en température des films.

III.3.2 Propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂

Les propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂ des films issus des mélanges ternaires Pebax[®]/β-CD/PEG_{DME} ont été étudiées à 23 °C. La Figure V.14 et le Tableau V.6 présentent les résultats obtenus pour chaque composition. Les coefficients de perméabilité aux gaz CO₂ et O₂ obtenus sur les films issus des mélanges binaires Pebax[®]/β-CD10, Pebax[®]/PEG_{DME}10, Pebax[®]/PEG_{DME}30 et Pebax[®]/PEG_{DME}50 ont également été reportés dans la Figure V.14 et le Tableau V.6 à titre de comparaison.

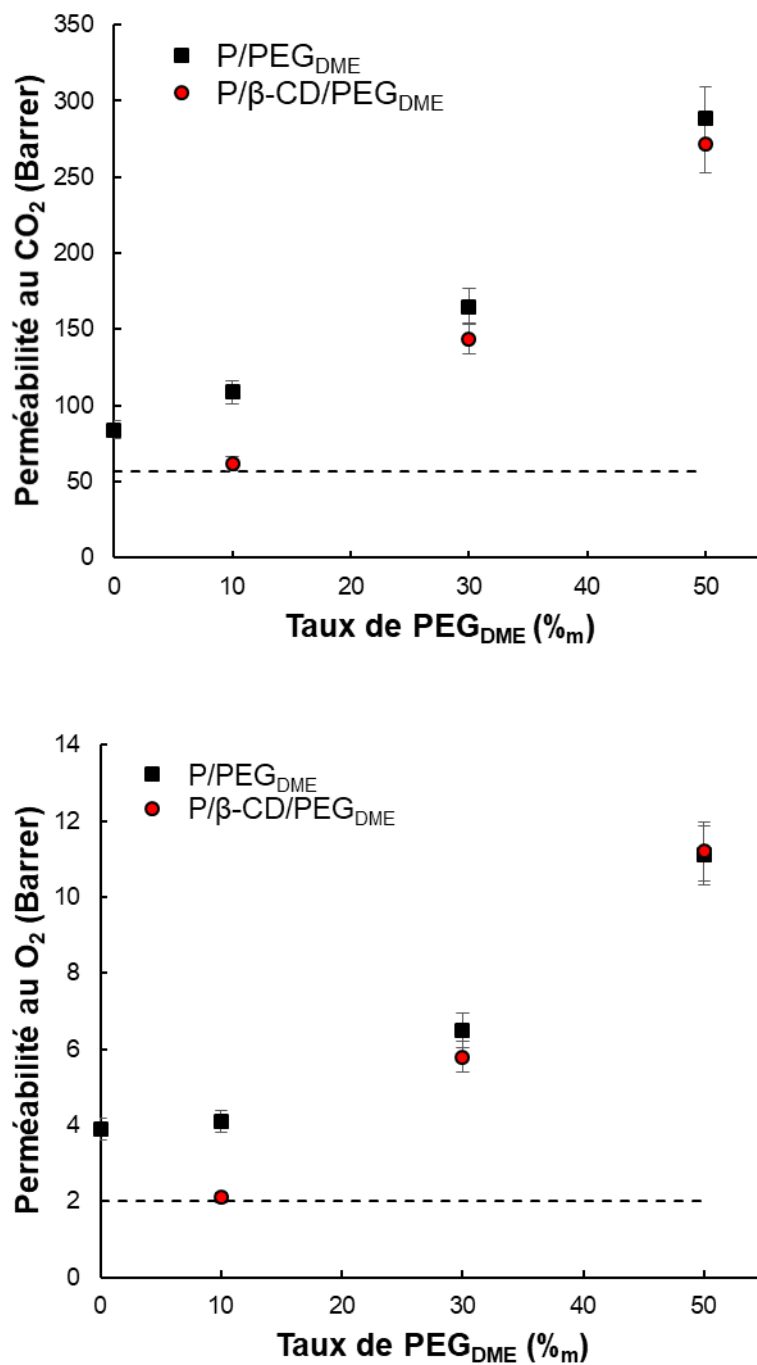


Figure V.14 : Perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ de films Pebax[®]/β-CD10/PEG_{DME} et Pebax[®]/PEG_{DME} en fonction du taux de PEG_{DME} dans le mélange. La droite en pointillé sur les deux graphiques représente la valeur du coefficient de perméabilité au gaz pour le mélange Pebax[®]/β-CD10 à titre de comparaison.

Tableau V.6 : Perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ et sélectivité idéale CO₂/O₂ de films issus des mélanges Pebax[®]/PEG_{DME}, Pebax[®]/β-CD et Pebax[®]/β-CD/PEG_{DME} à 23 °C.

Films	Perméabilités (Barrer)		Sélectivité idéale
	CO ₂	O ₂	CO ₂ /O ₂
Pebax [®]	84	3,9	21,5
P/β-CD10	57	2,0	28,5
P/PEG _{DME} 10	109	4,1	26,6
Pebax [®] /β-CD10/PEG _{DME} 10	62	2,1	29,5
P/PEG _{DME} 30	165	6,5	25,4
Pebax [®] /β-CD10/PEG _{DME} 30	144	5,8	24,8
P/PEG _{DME} 50	289	11,1	26,0
Pebax [®] /β-CD10/PEG _{DME} 50	272	11,2	24,3

On observe que les coefficients de perméabilité aux gaz CO₂ et O₂ diminuent pour le mélange Pebax[®]/β-CD10/PEG_{DME}10 contrairement aux mélanges binaires Pebax[®]/PEG_{DME} pour lesquels on observe une augmentation des perméabilités à faible taux de PEG_{DME} comparée au film Pebax[®] référence. De plus, il est à noter que les valeurs de perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ obtenues sont très proches de celles mesurées sur le système binaire Pebax[®]/β-CD10. Ainsi on peut constater pour le mélange ternaire Pebax[®]/β-CD10/PEG_{DME}10 que l'effet de la β-CD – qui a tendance à rigidifier le système et à agir comme une phase imperméable – est prépondérant devant l'effet de plastification du PEG_{DME} observé sur les mélanges binaires Pebax[®]/PEG_{DME}.

On note par la suite une augmentation continue des coefficients de perméabilité aux gaz CO₂ et O₂ avec les taux croissants de PEG_{DME} que ce soit dans les mélanges binaires ou ternaires. Il est à noter que les valeurs de perméabilité sont toujours plus faibles pour les mélanges ternaires que pour les mélanges binaires mais l'écart observé est faible. Ainsi pour des taux de PEG_{DME} introduits plus élevés, il apparaît que l'effet plastifiant du PEG_{DME} devient prépondérant. De plus, la diminution de la cristallinité de la phase PA du copolymère à haut taux de PEG_{DME} ajouté, qui pour rappel est l'unique phase cristalline existante à 23 °C (température d'expérimentation de perméabilité aux gaz), contribue également à l'augmentation des perméabilités aux gaz.

Si on compare maintenant les valeurs de sélectivité idéale CO₂/O₂ des films Pebax[®]/β-CD/PEG_{DME} avec celles des films élaborés à partir des mélanges binaires Pebax[®]/PEG_{DME} et Pebax[®]/β-CD10, on remarque que les sélectivités CO₂/O₂ du mélange ternaire Pebax[®]/β-CD10/PEG_{DME}10 et du mélange binaire Pebax[®]/β-CD10 sont proches et plus élevées comparées aux autres systèmes avec une valeur avoisinant 29 (soit 35 % supérieure au Pebax[®] seul) (cf. Tableau V.6). Cela montre une nouvelle fois l'effet

prépondérant de la β -CD pour cette composition. Les mélanges ternaires avec un taux de PEG_{DME} plus élevé (à savoir 30 et 50 %_m) présentent une valeur de sélectivité CO₂/O₂ proche de celles des mélanges binaires Pebax[®]/PEG_{DME} avec une valeur moyenne de 25.

Communément aux autres systèmes d'étude, nous avons étudié la stabilité de ces films dans le temps afin d'observer si l'apport de β -CD dans le mélange limite les phénomènes d'exsudation retrouvés sur les mélanges binaires Pebax[®]/PEG_{DME}.

III.4 Stabilité des films dans le temps

La stabilité des films Pebax[®]/ β -CD/PEG_{DME} a été étudiée au travers du suivi de la variation de masse d'un film contenant le taux de PEG_{DME} le plus élevé (50 %_m) sur une période de 50 jours à l'aide de la microbalance de précision d'un appareillage ATG à 23 °C, en prenant soin d'essuyer la surface du film avant chaque mesure afin de pouvoir enlever les espèces qui auraient potentiellement migré en surface. Ainsi, en présence d'un phénomène d'exsudation en surface, une diminution de la masse de nos échantillons au cours du temps devrait être observable. Les résultats de cette étude sont reportés dans la Figure V.15. Les résultats de l'étude de stabilité réalisée sur un film Pebax[®]/PEG_{DME}50 a également été reportée sur la Figure V.15 à titre de comparaison.

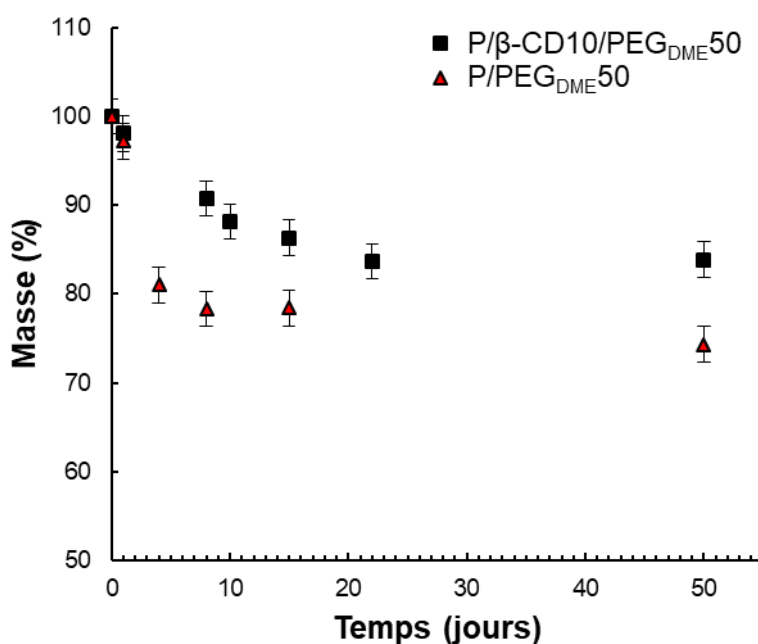


Figure V.15 : Stabilité d'un film Pebax[®]/ β -CD10/PEG_{DME}50 et d'un film Pebax[®]/PEG_{DME}50 dans le temps.

Les résultats des mesures de masse du film – rapportée à la masse initiale du film mesurée au jour zéro (en %) – montrent qu'une perte de masse du film d'environ 17 % se produit au bout d'une vingtaine de jours. Par la suite, la masse du film semble se stabiliser au regard de la valeur constante mesurée au cinquantième jour. Cette perte de masse est liée à l'exsudation de l'agent modifiant PEG_{DME} présent en

grande quantité dans ce mélange. Ces mélanges restent donc instables pour des compositions avec un taux de PEG_{DME} élevé. Toutefois, nous pouvons noter que la perte de masse de PEG_{DME} reste légèrement inférieure à celle observée sur le film Pebax[®]/PEG_{DME}50 sur une période testée identique. En effet, au bout de 50 jours, nous avons observé une perte de masse de l'ordre de 25 % pour ce mélange binaire. Si nous rapportons la masse de PEG ne conduisant pas à un phénomène d'exsudation à la masse de matrice Pebax[®], nous obtenons une valeur 0,8 pour le système ternaire et de 0,5 pour le système binaire. L'ajout d'une faible quantité de β -CD (10 %_m) semble donc permettre de limiter le phénomène d'exsudation. À ce stade, nous pourrions envisager plusieurs hypothèses pour expliquer ce phénomène : une partie des molécules de PEG_{DME} pourrait être retenue au sein des pores de la charge organique, la migration des molécules de PEG_{DME} pourrait être ralentie due à la formation de domaines de charges à facteur de forme supérieur à 1 comme dans le cas des systèmes Pebax[®]/ β -CD ou encore par la présence d'interactions avec la charge. Nous avons cherché à observer la présence d'interactions entre la β -CD et le PEG_{DME} au sein du Pebax[®] par l'intermédiaire d'analyses infrarouges en mode réflexion (cf. Figure A.4 en Annexe). Nous n'avons cependant observé aucun décalage sur les pics de bandes d'absorption. L'hypothèse de la présence de PEG_{DME} au sein des charges semble assez peu probable car ces espèces ne conduiraient alors plus aux phénomènes de plastification ou de cristallinité décrits précédemment et nous avons observé assez peu de différences de comportement sur ces aspects entre les systèmes binaires et ternaires.

Enfin, il faut également être prudent avec les conclusions de cette dernière étude car nous n'avons pas étudié la stabilité de ces films selon une méthode totalement similaire. En effet, dans le cas des mélanges binaires à base de PEGs de plus faible masse molaire, nous avons déterminé la masse d'agent modifiant restant sur plusieurs échantillons d'un même film au travers d'une analyse ATG réalisée entre 20 et 550 °C. Alors que pour les mélanges ternaires, nous avons simplement observé la variation de masse du film à 23 °C à l'aide d'une microbalance de précision. Dans les deux cas, nous avons pris le soin d'essuyer la surface du film avant chaque mesure. Ainsi, en toute rigueur, il faudrait en perspective réaliser une étude de stabilité des films Pebax[®]/PEG_{DME} par l'intermédiaire du suivi de leur variation de masse dans le temps à l'aide la microbalance de précision de l'ATG à 23 °C.

En conclusion de cette seconde partie, nous avons vu que les films élaborés à partir d'un mélange ternaire Pebax[®]/ β -CD/PEG_{DME} présentaient des modules élastiques plus élevés pour des températures supérieures à -10 °C comparativement aux mélanges binaires Pebax[®]/PEG_{DME} pour un taux de PEG_{DME} dans le mélange comparable de 10 et 30 %_m. Nous avons également observé que la tenue en température des films est mieux maintenue pour les mélanges ternaires. De plus, ces films présentent des valeurs de coefficient de perméabilité aux gaz CO₂ et O₂ ainsi qu'une sélectivité idéale CO₂/O₂ élevées, grandement améliorées vis-à-vis d'un film Pebax[®] référence et par ailleurs très proches des valeurs obtenues sur les mélanges binaires Pebax[®]/PEG_{DME} (cf. Figure V.16).

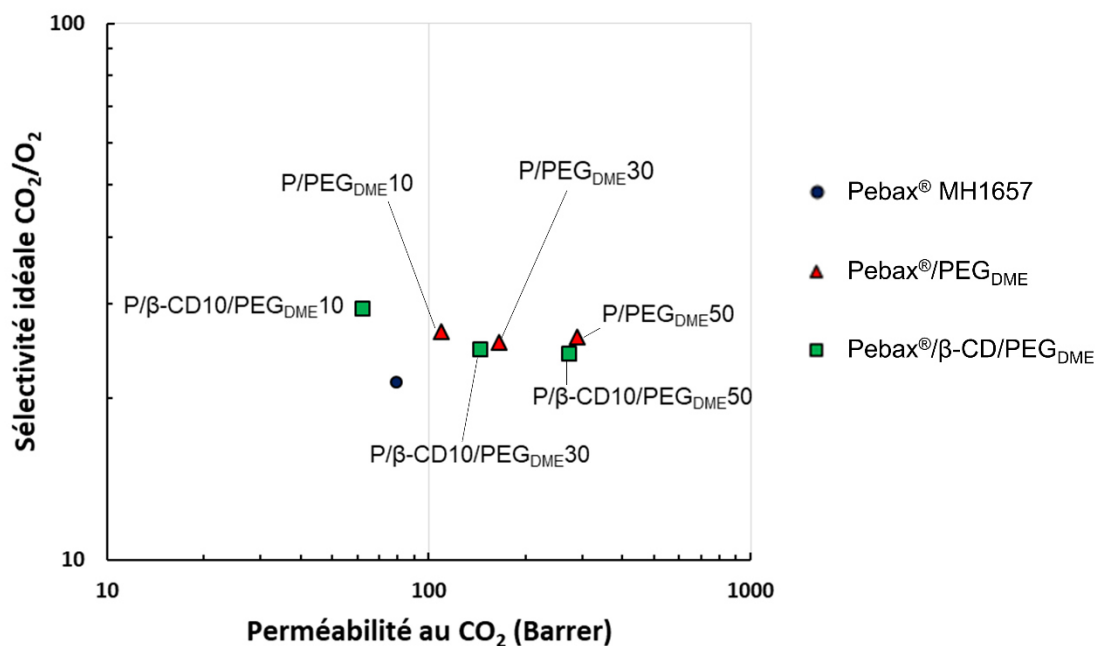


Figure V.16 : Comparaison des propriétés de perméabilité et de sélectivité pour la paire de gaz CO₂/O₂ du Pebax® référence et des mélanges binaires Pebax®/PEG_{DME} et ternaires Pebax®/β-CD/PEG_{DME}.

Ces mélanges ternaires Pebax®/β-CD/PEG_{DME} présentent d'une manière générale un compromis perméabilité/sélectivité pour la paire de gaz CO₂/O₂ relativement intéressant en comparaison d'autres systèmes polymères (cf. Figure V.17). Par ailleurs, nous avons vu que le phénomène d'exsudation du PEG_{DME} avait été limité suite à l'incorporation de β-CD (10 %_m), ce qui permettrait de travailler de manière stable avec des taux de PEG_{DME} un peu plus élevés comparativement aux mélanges binaires.

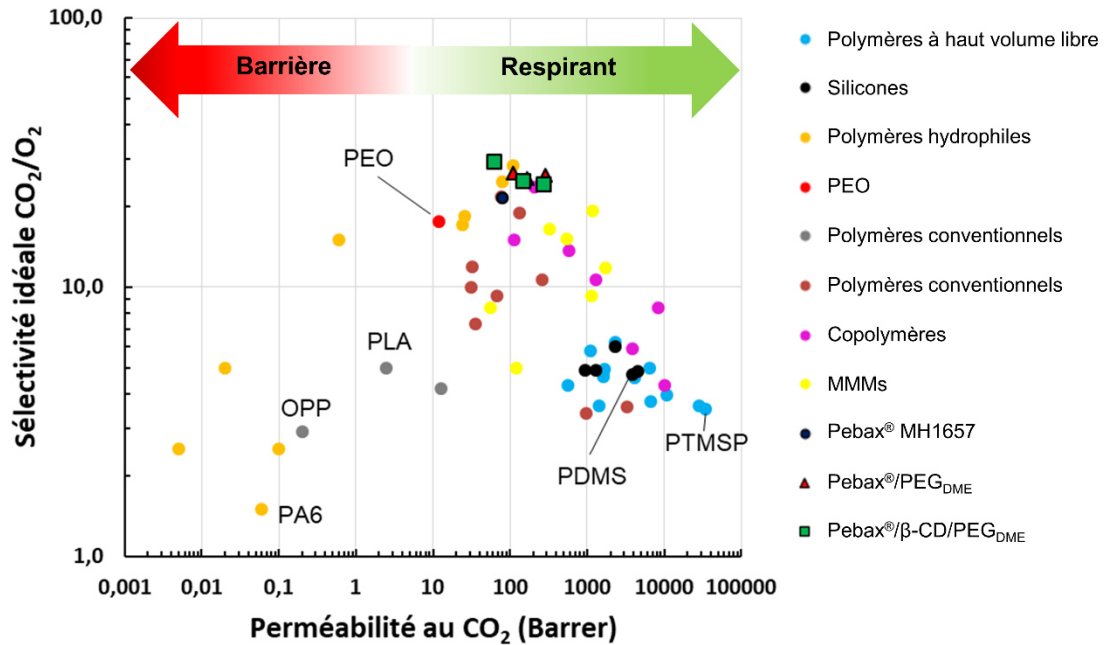


Figure V.17 : Bilan du compromis perméabilité/sélectivité pour la paire de gaz CO_2/O_2 des mélanges binaires et ternaires en comparaison des données de la littérature.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait le choix de sélectionner la cyclodextrine comme nouvel agent modifiant de nos formulations. Nous espérons, avec l'ajout de ces charges poreuses, améliorer la diffusion des petites molécules gazeuses en créant de nouveaux volumes libres au sein de la matrice Pebax® et jouer sur de potentielles affinités préférentielles pour la β -CD. Ces dernières sont également non toxiques et aptes au contact alimentaire. Les résultats obtenus sur les mélanges binaires Pebax®/ β -CD ont montré que les films étaient stables dans le temps pour des taux de β -CD ajoutée allant jusqu'à 50 %_m. Une amélioration du module de conservation a été observée lorsque le taux de β -CD augmente dans le mélange sur une large plage de température allant de -25 à 200 °C par l'intermédiaire d'une analyse DMA. Toutefois, les perméabilités aux gaz CO_2 et O_2 de ces films sont diminuées en présence de β -CD. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer ces résultats. Tout d'abord, l'incorporation de β -CD ne crée pas de volume libre supplémentaire dans le mélange auquel cas nous aurions observé une augmentation des perméabilités aux gaz. De plus, l'accès aux pores de la charge peut se retrouver bloqué par les chaînes de la matrice polymère. Nous avons également attribué en partie la diminution des perméabilités aux gaz à la diminution de la phase PE dans le mélange (phase au travers duquel s'effectue principalement le transport des petites molécules gazeuses) et à des effets de rigidification de la matrice par l'introduction des charges. Les images TEM ont montré que les CDs formaient des domaines allongés d'un facteur de forme supérieur à 1 dans le plan du film, pouvant amener un effet de tortuosité (charge imperméable) qui rallonge le chemin de diffusion des petites molécules et qui expliquerait ainsi

la diminution des perméabilités aux gaz observée. Seul le film Pebax[®]/β-CD10 présente des propriétés de transport adaptées pour l'application visée avec des valeurs de perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ élevées et une sélectivité CO₂/O₂ améliorée de 33 % comparativement au film Pebax[®] référence.

Dans un second temps, nous avons cherché à optimiser les propriétés fonctionnelles des films Pebax[®]/PEG_{DME} tout en limitant le phénomène d'exsudation rencontré pour des taux de PEG_{DME} plus élevés en ajoutant une quantité relativement faible de β-CD. Ainsi, des films issus d'un mélange ternaire Pebax[®]/β-CD/PEG_{DME} composé d'un taux fixe de 10 %_m de β-CD et d'un taux variable de PEG_{DME} de 10, 30 ou 50 %_m, ont été préparés. Nous avons pu observer que la β-CD apportait un effet renfort sur ces mélanges ternaires de par une augmentation du module de conservation pour des températures supérieures à -10°C et/ou une tenue en température mieux maintenue comparativement aux mélanges binaires Pebax[®]/PEG_{DME}. Les résultats obtenus ont également montré que les perméabilités aux gaz étaient diminuées sur un film Pebax[®]/β-CD10/PEG_{DME}10 comparées à un film Pebax[®] référence de par un effet prépondérant de la β-CD – qui a tendance à rigidifier le système et à agir comme une phase imperméable. En revanche, les films Pebax[®]/β-CD/PEG_{DME} élaborés à partir d'un taux de PEG_{DME} de 30 et 50 %_m présentent des propriétés de transport quasi-similaires aux films élaborés à partir du mélange binaire Pebax[®]/PEG_{DME} pour des taux de PEG_{DME} dans le mélange total comparables, montrant ainsi que l'effet de plastification du PEG_{DME} devient prépondérant pour ces compositions. Enfin, nous avons pu observer que la stabilité des films à base de Pebax[®] et d'un taux élevé de PEG_{DME} (50 %_m) avait été améliorée sur une période de 50 jours suite à l'ajout de 10 %_m de β-CD, due le plus probablement au ralentissement de la migration du PEG_{DME} de par un effet de tortuosité créé par les charges et sans doute aussi par l'établissement d'interactions favorables du PEG_{DME} avec la charge organique.

V. Références

- [1] G. Crini, M. Morcellet, N. Morin, Quelques applications des complexes d'inclusion cyclodextrine/substrat, *L'actualité chimique*, (2001), 18-21.
- [2] Y. Bakkour, Etude par RMN des complexes d'inclusion avec des cyclodextrines natives et polymérisées, Thèse de Doctorat de l'Université de Lille, (2005), 129 p.
- [3] S. Szejtli, Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry, *Chemical Reviews*, 98 (1998), 1743-1753.
- [4] A M. Abou-Elanwar, Y. M. Shirke, P. G. Ingole, W-K. Choi, H. Lee, S. U. Hong, H. K. Lee, J-D Jeon, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2018), 24569-24579.
- [5] E. M. Martin Del Valle, Cyclodextrins and their uses: a review, *Process Biochemistry*, 39 (2004), 1033-1046.
- [6] A. Mortensen, F. Aguilar, R. Crebelli, A. Di Domenico, B. Dusemund, M. J. Frutos, P. Galtier, D. Gott, U. Gundert-Remy, J-C. Leblanc, O. Lindtner, P. Moldeus, P. Mosesso, D. Parent-Massin, A. Oskarsson, I. Stankovic, I. Waalkens-Berendsen, R. A. Woutersen, M. Wright, M. Younes, P. Boon, D. Chrysafidis, R. Gurtler, P. Tobback, D. Arcella, A. M. Rincon, C. Lambre, Re-evaluation of β -cyclodextrin (E 459) as a food additive, *European Food Safety Authority Journal*, John Wiley and Sons Ltd, (2016), 44 p.
- [7] A. Yamasaki, K. Mizoguchi, Preparation of PVA Membranes Containing β -Cyclodextrin Oligomer (PVA/ CD membrane) and Their Pervaporation Characteristics for Ethanol/ Water Mixtures, *Journal of Applied Polymer Science*, 51 (1994), 2057-2062.
- [8] A. Yamasaki, K. Ogasawara, K. Misoguchi, Pervaporation of water/alcohol mixtures through the PVA membranes containing cyclodextrin oligomer, *Journal of Applied Polymer Science*, 54 (1994), 867-872.
- [9] N. Grossi, E. Espuche, M. Escoubes, Transport properties of Nafion[®]/cyclodextrin membranes, *Separation and Purification Technology*, 22-23 (2001) 255-267.
- [10] C. López-de-Dicastillo, M. Gallur, R. Catalá, R. Gavara, P. Hernandez-Munoz, Immobilization of β -cyclodextrin in ethylene-vinyl alcohol copolymer for active food packaging applications, *Journal of Membrane Science*, 353 (2010), 184-191.
- [11] L. Szente, E. Fenyvesi, Cyclodextrin-Enabled Polymer Composites for Packaging, *Molecules*, 23 (2018), 18 p.

- [12] E. Fenyvesi, K. Balogh, I. Siró, J. Orgoványi, J. M. Sényi, K. Otta, L. Szente, Permeability and release properties of cyclodextrin-containing poly(vinyl chloride) and polyethylene films, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 57 (2007), 371-374.
- [13] B. Y. Yu, J. W. Chung, S-Y. Kwak, Reduced Migration from Flexible Poly(vinyl chloride) of a Plasticizer Containing β -Cyclodextrin Derivative, *Environmental Science & Technology*, 42 (2008), 7522-7527.
- [14] ThermoFisher Scientific, Fiche de données de sécurité du produit Hydroxypropyl- β -cyclodextrin, Date de révision : 01/03/2019. Disponible en ligne (consulté le 06/08/2020) : <https://www.fishersci.fr/store/msds?partNumber=10388870&productDescription=25GR+Hydroxypropyl-beta-cyclodextrin%2C+97%25&countryCode=FR&language=fr>.
- [15] H. Lin, B. D. Freeman, Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide), *Journal of Membrane Science*, 239 (2004), 105-117.
- [16] R. Mahajan, R. Burns, M. Schaeffer, W. J. Koros, Challenges in Forming Successful Mixed Matrix Membranes with Rigid Polymeric Materials, *Journal of Applied Polymer Science*, 86 (2002), 881-890.
- [17] L. E. Nielsen, Models for the permeability of filled polymer systems. *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry*, 1 (1967), 929-942.
- [18] V. I. Bondar, B. D. Freeman, I. Pinnau, Gas Sorption and Characterization of Poly(ether-b-amide) Segmented Block Copolymers, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37 (1999), 2463-2475



Conclusion générale

De nombreuses pertes sont dénombrées en fin de chaîne alimentaire en ce qui concerne certaines catégories de produits frais rapidement périssables tels que les fruits et les légumes. L'allongement de la durée de conservation de ces produits agroalimentaires frais a été identifié comme un levier prometteur de réduction du gaspillage et permettrait plus généralement à tous les acteurs de la chaîne alimentaire de mieux contrôler la qualité, la disponibilité et le coût de ces produits. De nos jours, les industries agroalimentaires ont entre autres recours à la technologie de l'emballage pour fournir une atmosphère environnante favorable à la conservation d'un produit frais. Du moment où le produit est emballé, les contributions de la respiration du produit et de la perméabilité de l'emballage vont engendrer une modification de la composition gazeuse de l'atmosphère interne. Les échanges gazeux à travers l'emballage doivent donc être bien maîtrisés et adaptés à l'activité respiratoire du produit frais. Certains produits frais présentent une activité respiratoire élevée ; ainsi ils consomment et génèrent une importante quantité de gaz O_2 et CO_2 . Dans ce cas, les emballages doivent présenter des niveaux de perméabilités et de sélectivité élevés pour le couple CO_2/O_2 . Toutefois, les deux technologies d'emballage actuellement utilisées sur le marché pour la conservation de ces produits frais respirants (emballage à atmosphère modifiée et emballage perforé), ne permettent pas de conserver une fraîcheur du produit sur des durées suffisamment longues afin de répondre aux besoins des différents acteurs de la chaîne agroalimentaire en recherche d'alternatives.

Le projet collaboratif RESPIRE[®] a ainsi été créé dans le but d'améliorer à terme la conservation de produits frais hyper-respirants, en développant un emballage faisant intervenir un « patch à base polymère » pour ajuster la perméabilité et la sélectivité de l'ensemble.

Ce travail de thèse s'est plus particulièrement focalisé sur la recherche et le développement de systèmes polymères respirants et sélectifs vis-à-vis de la paire de gaz CO_2/O_2 mis en œuvre sous forme de films minces à partir de composés non toxiques ou dangereux pour la santé des utilisateurs/consommateurs.

L'étude bibliographique nous a permis de rappeler dans un premier temps les lois gouvernant le transport de petites molécules au sein d'un film polymère dense ainsi que les différents paramètres caractérisant les mécanismes de transport. Les différents facteurs liés aux matériaux et aux conditions d'analyse expérimentale du transport ont également été décrits. Une analyse de la littérature nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un compromis entre les propriétés de perméabilité et de sélectivité aux gaz pour les matériaux polymères. L'état de l'art centré sur les systèmes polymères respirants et sélectifs vis-à-vis de la paire de gaz CO_2/O_2 nous a permis d'identifier d'une part les matériaux les plus adaptés d'un point de vue des propriétés de fonction et du critère d'alimentarité, et d'autre part les voies d'amélioration les plus prometteuses pour renforcer le caractère respirant et sélectif CO_2/O_2 d'un polymère – notamment l'incorporation d'espèces CO_2 -philes et l'incorporation de molécules cages qui ont par ailleurs été les deux axes développés dans les chapitres expérimentaux de ce manuscrit.

Ainsi, nous avons choisi un grade commercial de poly(éther-bloc-amide), le Pebax[®] MH1657, comme matrice de nos formulations d'une part pour ses propriétés d'inertie chimique et de solubilité dans des solvants non toxiques (e. g. eau, éthanol), et d'autre part pour son caractère à la fois respirant et sélectif vis-à-vis de la paire de gaz CO₂/O₂. Le Pebax[®] MH1657 est un copolymère à blocs composé de blocs polyéther de type polyoxyéthylène (60 %_m) et de blocs polyamide 6. Nous avons élaboré des films de Pebax[®] référence par voie solvant en utilisant des solvants non toxiques (éthanol, eau) ne posant pas de problème vis-à-vis de l'alimentarité (éthanol, eau). Nous avons étudié la microstructure et établi des liens avec les propriétés de fonction de ces films – en termes de comportement thermo-mécanique, de mécanisme d'hydratation et transport de gaz. Cette étude s'est par la suite penchée sur des voies d'amélioration des propriétés respirantes de ce matériau, qui figurent déjà parmi les plus élevées chez les polymères.

La première voie d'amélioration des propriétés de transport de la matrice Pebax[®] MH1657 a consisté à incorporer des espèces CO₂-philes de faible masse molaire (250-300 g/mol) de type poly(éthylène glycol)s avec différents bouts de chaîne (-OH et -OCH₃). L'objectif a été de mettre en évidence l'influence de la nature et du taux d'agent modifiant ajouté (entre 5 et 50 %_m relatif au mélange total) sur les propriétés de fonction des films élaborés. Les résultats ont montré qu'il y avait une miscibilité totale des agents modifiants PEG_{OH} et PEG_{DME} au sein des blocs souples polyéther du Pebax[®] pour des taux ≤ 30 %_m. Les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ ainsi que la sélectivité CO₂/O₂ des films issus des mélanges Pebax[®]/PEG_{OH} et Pebax[®]/PEG_{DME} ont été améliorées sur l'ensemble de la gamme de composition étudiée comparativement à celles évaluées sur un film Pebax[®] MH1657 référence. L'augmentation des perméabilités a été attribuée dans les deux cas : à un effet plastifiant des agents modifiants, à la diminution de la cristallinité de la phase polyamide du Pebax[®] ou encore à l'augmentation du volume libre dans le matériau. L'augmentation de la sélectivité a quant à elle été attribuée à la nature CO₂-phile du composant ajouté.

Nous avons mis en évidence une différence de comportement des perméabilités en fonction du taux de PEG ajouté (domaine de miscibilité totale ou partielle) selon la nature des bouts de chaîne de l'agent modifiant. Ainsi, nous n'avons pas observé de distinction de comportements dans le domaine de miscibilité totale. En revanche, nous avons observé une plus grande augmentation des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ sur les films issus des mélanges Pebax[®]/PEG_{DME} comparativement à ceux issus des mélanges Pebax[®]/PEG_{OH} pour des taux de PEG supérieurs à 30 %_m dans le domaine de miscibilité partielle. Ce résultat a permis de mettre en évidence l'effet des bouts de chaînes de l'agent modifiant PEG_{DME} qui, par la présence de ses groupements méthyle terminaux plus encombrants, engendre potentiellement une plus grande augmentation du volume libre dans le matériau. Par ailleurs, nous avons observé que les perméabilités des films Pebax[®]/PEG_{OH} atteignent un plateau pour des taux de PEG_{OH} ajouté compris entre 30 et 50 %_m, correspondant à la perméabilité intrinsèque d'un PEO avec des bouts de chaîne -OH complètement amorphe.

Il nous a également semblé intéressant de voir si un effet synergique pouvait se produire entre les deux agents modifiants PEG au sein d'un même mélange dans une optique d'amélioration des performances du film. Les résultats obtenus sur les propriétés de transport des films élaborés à partir d'un mélange ternaire Pebax[®]/PEG_{OH}/PEG_{DME} présentent des propriétés intermédiaires aux deux mélanges binaires Pebax[®]/PEG_{OH} et Pebax[®]/PEG_{DME}. Les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ sont là encore plus grandement améliorées pour des taux de PEG_{DME} plus élevés dans le mélange ternaire.

Toutefois les films issus de ces mélanges à base de PEG de faible masse molaire présentent un module de conservation diminué à température ambiante comparativement au film Pebax[®] référence. De plus, des phénomènes d'exsudation de l'agent modifiant PEG_{DME} ont été observés pour des taux d'agents modifiants supérieurs à 25 %_m. Ainsi, les films élaborés à partir d'un mélange Pebax[®]/PEG_{OH} présentent un meilleur compromis pour l'application visée car ils sont stables en composition dans le temps et présentent des propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂ améliorées jusqu'à un taux de 50 %_m.

Dans un second temps, nous avons cherché à limiter les phénomènes d'exsudation tout en conservant des propriétés de transport intéressantes pour l'application visée. Nous avons donc choisi d'incorporer des PEGs de masse molaire plus élevée (1000 g/mol) mais suffisamment faible pour s'affranchir de la cristallinité importante chez cette famille de matériau à haute masse molaire. Ici encore deux PEGs avec différents bouts de chaînes –OH et –OCH₃ ont été testés. Les relations entre la structure des matériaux élaborés et leurs propriétés de fonction ont été établies. Nous avons pu observer dans les deux cas une augmentation des perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ ainsi que de la sélectivité CO₂/O₂ pour les films préparés à partir d'un taux de PEG de 10 %_m. L'augmentation des perméabilités a été attribuée à un effet plastifiant des agents modifiants PEG_{OH}1000 et PEG_{DME}1000 ainsi qu'à la diminution de la cristallinité de la phase polyamide dans le matériau et l'amélioration de la sélectivité a été expliquée par la nature CO₂-phile des agents ajoutés. Toutefois, au-delà de 10 %_m de PEG_{OH}1000 et PEG_{DME}1000 ajoutés, les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ sont fortement diminuées de par la présence d'une phase cristalline de type PEO dans le matériau à la température d'expérimentation. De plus, nous avons observé que les films Pebax[®]/PEG_{DME}1000 présentent des valeurs de perméabilités plus élevées pour ces compositions comparées aux films Pebax[®]/PEG_{OH}1000, révélant ainsi une fois de plus un effet des bouts de chaînes de ces agents ajoutés. Nous avons également vu que ces films sont stables dans le temps – et ce quel que soit le taux de PEG ajouté – et présentent un module de conservation plus élevé à température ambiante comparativement aux films contenant les PEGs de plus faibles masses molaires pour des taux de PEG comparables. Cette partie a permis de mettre en exergue l'importance de la miscibilité totale ou partielle des agents modifiants dans la matrice Pebax[®] ainsi que l'influence des bouts de chaîne de ces agents sur les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂. Nous avons par ailleurs pu cibler des formulations d'intérêt pour l'application visée. En perspective, il serait intéressant de pouvoir observer les différentes phases de ces systèmes dans le domaine de miscibilité partielle mais cela reste délicat du fait de la structure chimique similaire des agents modifiants et de la phase souple du copolymère.

La seconde approche développée a consisté à incorporer des molécules cages de type β -cyclodextrine au sein de la matrice Pebax[®] MH1657 avec l'objectif d'apporter du volume libre supplémentaire dans le matériau et favoriser ainsi à la diffusion de petites molécules gazeuses. Les observations en microscopie électronique en transmission ont montré que les CDs forment des domaines allongés avec un facteur de forme supérieur à 1 au sein de la matrice Pebax[®]. Les résultats obtenus ont montré que les perméabilités aux gaz CO₂ et O₂ des films sont diminuées avec le taux de β -CD dans le mélange. Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer ce résultat. Tout d'abord l'accès aux pores de la molécule cage peut se retrouver bloqué par les segments de chaîne de la matrice Pebax[®]. La diminution des perméabilités aux gaz pourrait également être en partie attribuée à la diminution de la phase PE dans le mélange (phase au travers duquel s'effectue principalement le transport des petites molécules gazeuses) et à des effets de rigidification de la matrice par l'introduction des charges. Les CDs forment par ailleurs des domaines allongés d'un facteur de forme supérieur à 1 dans le plan du film, pouvant amener un effet de tortuosité (en considérant les charges imperméables) qui rallonge le chemin de diffusion des petites molécules gazeuses expliquant ainsi la diminution des perméabilités aux gaz observée. Les films à base de β -CD présentent toutefois une sélectivité CO₂/O₂ améliorée comparativement à un film Pebax[®] référence. Ce résultat pourrait être attribué aux fonctions polaires en surface de la charge qui contribueraient à une amélioration des interactions avec le CO₂. Sur l'ensemble de la gamme de composition étudiée, nous avons pu observer que les films à base de Pebax[®] et d'un taux de β -CD de 10 %_m présentent un caractère respirant et sélectif CO₂/O₂ intéressant pour l'application visée. Par ailleurs, les films sont stables dans le temps (pour des taux testés allant jusqu'à 50 %_m de β -CD) et présentent un module de conservation plus élevé sur une plage de température allant de -25 à 200 °C comparativement au film Pebax[®] référence, du fait d'un effet renfort de la charge organique.

À partir des observations réalisées sur les systèmes Pebax[®]/PEG d'une part et Pebax[®]/ β -CD d'autre part, il nous a paru intéressant de combiner les deux approches. Ainsi, des mélanges ternaires Pebax[®]/ β -CD/PEG_{DME} composés d'un taux fixe de β -CD de 10 %_m (taux peu élevé pour ne pas diminuer de manière drastique les perméabilités aux gaz) et d'un taux variable de PEG_{DME} de 10, 30 et 50 %_m ont été réalisés dans une optique d'optimisation des performances des films. Les résultats obtenus ont montré que les perméabilités aux gaz sont diminuées sur un film Pebax[®]/ β -CD10/PEG_{DME}10 comparées à un film Pebax[®] référence de par un effet prépondérant de la β -CD – qui a tendance à rigidifier le système et à agir comme une phase imperméable. En revanche, les films Pebax[®]/ β -CD/PEG_{DME} élaborés avec un taux de PEG_{DME} de 30 et 50 %_m présentent des propriétés de transport quasi-similaires aux films élaborés à partir du mélange binaire Pebax[®]/PEG_{DME} pour des taux de PEG_{DME} dans le mélange total comparables, montrant ainsi que l'effet de plastification du PEG_{DME} devient prépondérant pour ces compositions. Les films Pebax[®]/ β -CD/PEG_{DME} ont par ailleurs l'avantage de présenter des valeurs de module de conservation plus élevées à température ambiante comparées à ceux conçus à partir du mélange binaire Pebax[®]/PEG_{DME}. De plus, nous avons pu observer que la stabilité des films à base de

Pebax[®] et d'un taux élevé de PEG_{DME} (50 %_m) avait été améliorée sur une période de 50 jours suite à l'ajout de 10 %_m de β-CD, pouvant être potentiellement attribuée à un effet de tortuosité créé par les charges auquel pourraient s'ajouter des interactions entre la β-CD et le PEG_{DME}. Il serait intéressant à l'avenir de chercher à optimiser la proportion des agents modifiants β-CD et PEG_{DME} dans le mélange afin d'obtenir des films respirants et sélectifs pour la paire de gaz CO₂/O₂ de composition stable dans le temps.

Ainsi, les propriétés de fonction de films respirants à base de Pebax[®] MH1657 ont pu être optimisées par l'ajout de polyéthylène glycols et/ou de cyclodextrines. Ces films présentent un des meilleurs compromis perméabilité/sélectivité pour la paire de gaz CO₂/O₂ comparé à de nombreux systèmes polymères, tout en respectant les critères d'alimentarité. En perspective, il pourrait être intéressant de s'orienter vers une nouvelle voie d'optimisation des propriétés de transport basée sur la conception de membranes asymétriques pour augmenter les flux gazeux. Enfin, pour l'application visée, il serait intéressant d'observer si la combinaison d'un substrat perforé et d'un patch respirant permet l'obtention d'emballages aux propriétés de fonction adaptées à l'optimisation de la conservation d'aliments frais « hyper-respirants ».



Annexes

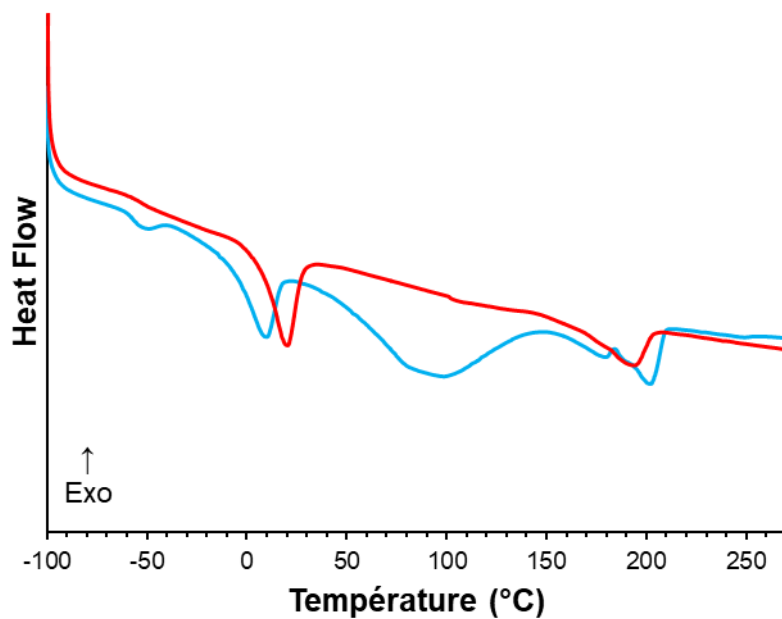


Figure A.1 : Thermogramme résultant d'une analyse DSC effectuée sur un film Pebax®/βCD20 avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min (1^{ère} montée en température en bleu et 2^{ème} montée en rouge).

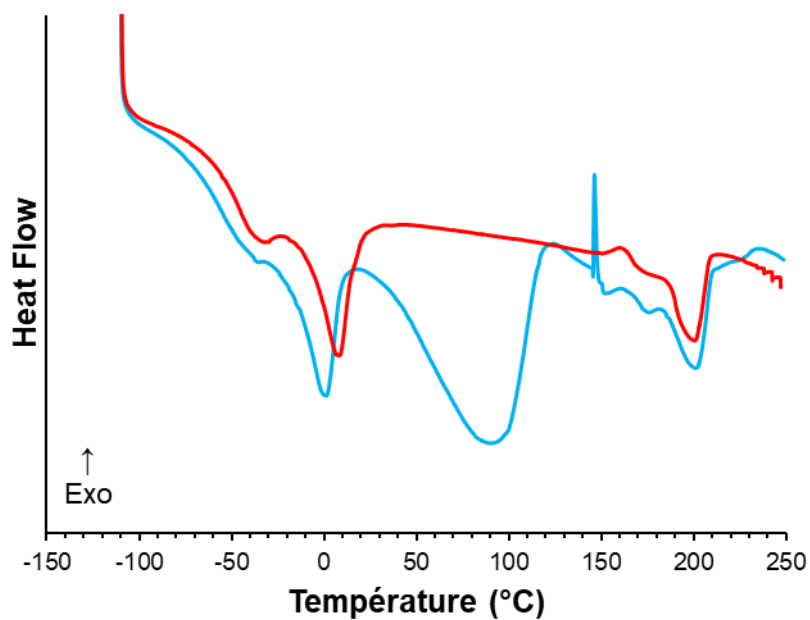


Figure A.2 : Thermogramme résultant d'une analyse DSC effectuée sur un film Pebax®/βCD10/PEG_{DME}30 avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min (1^{ère} montée en température en bleu et 2^{ème} montée en rouge).

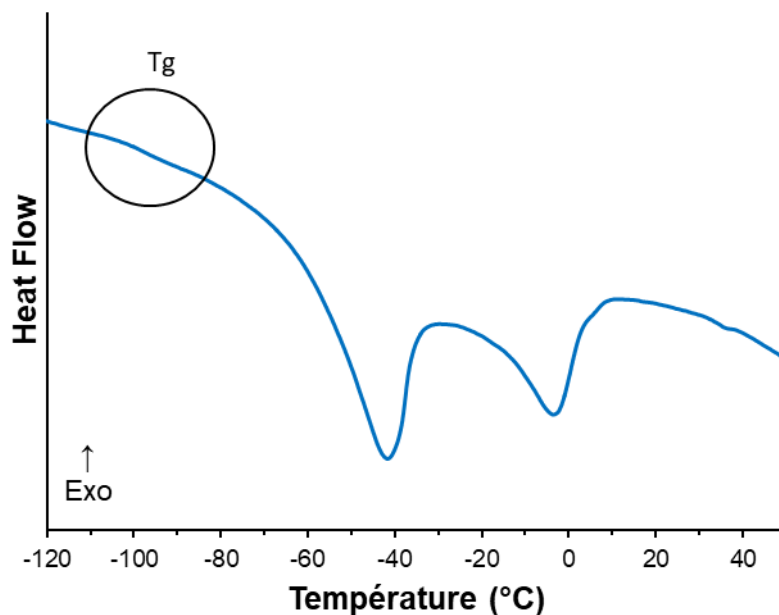


Figure A.3 : Thermogramme résultant d'une analyse DSC effectuée sur un film Pebax[®]/βCD10/PEG_{DME}50 avec une vitesse de chauffe de 30 °C/min (1^{ère} montée en température).

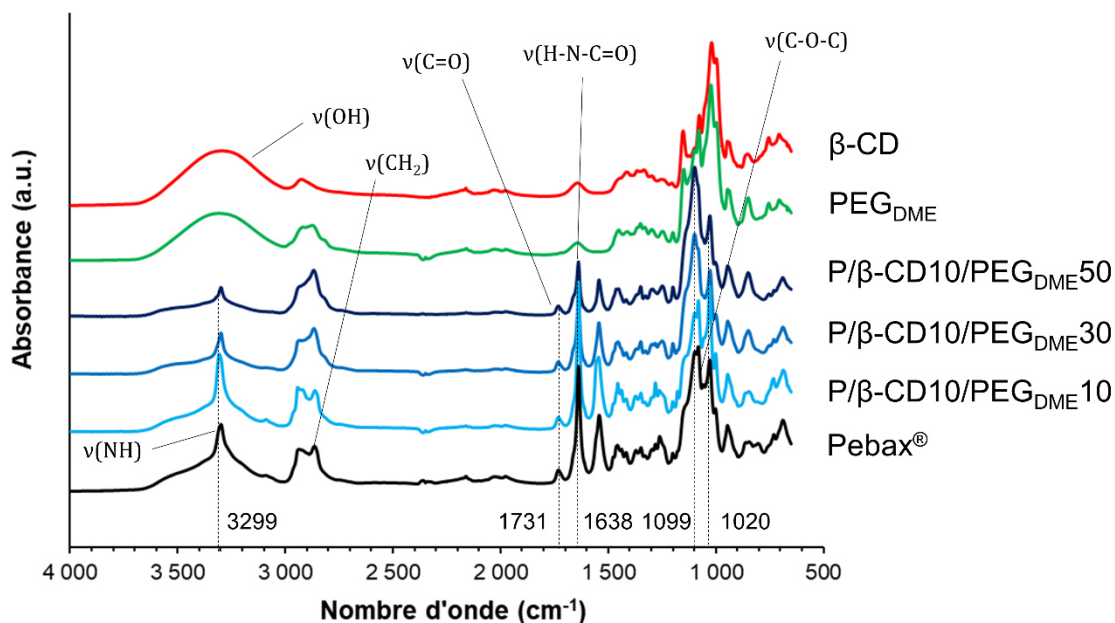


Figure A.4 : Spectres infrarouge (mode ATR) de mélanges Pebax[®]/β-CD/PEG_{DME} de différentes compositions. Les spectres infrarouge du Pebax[®], du PEG_{DME} et β-CD ont été ajoutés pour référence.

L'analyse ATR-FTIR a été réalisée avec un spectromètre Nicolet FT-IR OMNIC iS10. Les spectres infrarouges obtenus ont été enregistrés sur une gamme de nombre d'onde comprise entre 4000 et 600 cm^{-1} avec une résolution nominale de 4 cm^{-1} et la totalisation de 32 scans.

Optimisation des propriétés de transport de films respirants à base de poly(éther-bloc-amide) par ajout de poly(éthylène glycol)s et cyclodextrines pour des applications liées à l'emballage alimentaire. Formulations et relation structure/propriétés de fonction.

De nombreux produits alimentaires frais rapidement périssables tels que les fruits et les légumes présentent une activité respiratoire élevée qu'il est nécessaire d'optimiser une fois conditionnés dans un emballage pour prolonger leur durée de vie. Cette optimisation passe généralement par la maîtrise des flux gazeux au travers de l'emballage, ce qui reste à l'heure actuelle un véritable challenge. Ainsi, les acteurs du secteur sont à la recherche de nouveaux emballages polymères qui présentent des niveaux de perméabilité élevés et bien définis, notamment vis-à-vis des gaz respiratoires CO₂ et O₂. Dans ce contexte, le poly(éther-bloc-amide) (Pebax®) a été identifié comme un candidat prometteur pour l'application visée de par son caractère respirant et CO₂-phile. Dans ce travail, les propriétés de transport aux gaz CO₂ et O₂ de films Pebax® élaborés par voie solvant, ont cherché à être améliorées via l'incorporation d'espèces CO₂-philes de faible masse molaire de type polyéthylène glycol et/ou de molécules cages de type cyclodextrine – agents modifiants tous deux habilités au contact alimentaire. Les effets de la quantité et de la nature des agents modifiants sur les propriétés de fonction du film ont été étudiés. La stabilité des films a également été suivie dans le temps et une attention particulière a été portée sur l'éventuelle migration des agents incorporés. La caractérisation approfondie des matériaux élaborés a permis *in fine* d'établir des relations structure-propriétés pour chacun des systèmes étudiés.

Mots clés : *Pebax®*, *polyéthylène glycol*, *cyclodextrine*, *films respirants*, *propriétés de transport*, *perméabilités aux gaz CO₂ et O₂*, *stabilité des films*.

Optimization of the transport properties of (polyether-bloc-amide)-based breathable films by the addition of poly(ethylene glycol)s and cyclodextrins for food packaging applications. Formulations and structure-functional properties relations.

Numerous fresh products rapidly perishable such as fruits and vegetables have an elevated respiratory activity which is necessary to optimize once they are conditioned in a package in order to extend their shelf-life. This optimization may be achieved by the control of gaseous flows through the package, which currently remains a true challenge. Thus, actors of the sector are in search of new polymer packaging which present high and well-defined gas permeability levels, and that especially for both respiratory gas which are O₂ and CO₂. In this context, poly(ether-bloc-amide) (Pebax®) has been identified as a promising candidate for the intended application due to its breathable and CO₂-philic character. In this work, CO₂ and O₂ transport properties of Pebax®-based films prepared by solvent casting method have sought to be improved via the incorporation of CO₂-philic low molecular weight species belonging to the polyethylene glycol family and/or cage molecules of cyclodextrin type – additives both approved for contact with food. The effect of quantity and nature of these additives on the functional properties of film was investigated. A study of the film stability over time was also performed and a particular attention was paid on the potential migration of the incorporated additives. The detailed characterization of the developed materials permitted to establish *in fine* structure-properties relations for each studied systems.

Key-words: *Pebax®*, *polyethylene glycol*, *cyclodextrin*, *breathable films*, *transport properties*, *CO₂ and O₂ permeabilities*, *film stability*.

Thèse du Fond Unique Interministériel (FUI) : projet RESPIRE®.

Laboratoire de rattachement : Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), UMR 5223, Université Claude Bernard Lyon 1, 15 Bd A. Latarjet 62622 Villeurbanne Cedex France.