HAL
open science

Synthèse et étude de matériaux polyalkylétherimides multiphasés pour la perméation gazeuse

Jacques Grignard

To cite this version:

Jacques Grignard. Synthèse et étude de matériaux polyalkylétherimides multiphasés pour la perméation gazeuse. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010. Français. NNT : 2010INPL048N . tel-01749499

HAL Id: tel-01749499

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749499v1

Submitted on 29 Mar 2018

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.

Nancy-Université
INPL

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.
Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur au même titre que sa version papier. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.
D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite entraîne une poursuite pénale.

Contact SCD INPL : scdinpl@inpl-nancy.fr

LIENS

Code de la propriété intellectuelle. Articles L 122.4
Code de la propriété intellectuelle. Articles L 335.2 – L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ÉCOLE DOCTORALE : *RP2E*
École Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le 12/10/2010
pour l'obtention du grade de Docteur de l'INPL
(Spécialité : Génie des procédés et des Produits)

par

Jacques GRIGNARD

Synthèse et étude de matériaux polyalkylétherimides multiphasés pour la perméation gazeuse

Directeur de thèse :	Denis ROIZARD	Directeur de Recherche CNRS (LRGP, Nancy)
Co-directeur de thèse :	Eric FAVRE	Professeur (ENSIC, Nancy)

<u>Composition du jury</u> :

Présidente du jury :	Eliane ESPUCHE	Professeur (Université Lyon I, Villeurbanne)
Rapporteurs :	André DERATANI	Directeur de Recherche CNRS (IEM, Montpellier)
	Dominique LANGEVIN	Chargé de Recherche CNRS (PBS, Rouen)
Examinateurs :	Eliane ESPUCHE	Professeur (Université Lyon I, Villeurbanne)
	Corine BAS	Professeur (Université de Savoie, Le Bourget-du-Lac)

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre I : Etude bibliographique, résultats des matériaux polyimides et des matériaux composites polyimide/silice

PARTIE A : Etude bibliographique 13

1. Introduction 13

2. Etude bibliographique : Synthèse des polyimides (PI) et des polymères composites PI/SiO_2 14

PARTIE B : Résultats et discussions 43

3. Synthèse, caractérisation et propriétés des PI et des PI/SiO_2 : Résultats et discussions 43

Références 78

Chapitre II : Etude des propriétés de perméabilité sélective des membranes PEI et des membranes composites PEI/SiO_2

PARTIE C : Etude bibliographique 91

1. Introduction 91

2. Transport des gaz à travers des membranes polymères 93

3. Propriétés de perméation des membranes polyimides et des membranes composites polyimide/SiO_2 110

4. Principales applications industrielles [64] 117

5. Développements récents en séparation membranaire des gaz 119

PARTIE D: Résultats et discussions 121

6. Propriétés de perméation des gaz des matériaux polyimides 121

7. Evolution des coefficients de perméation gazeuse des membranes composites PEI/SiO_2 143

8. Evolution de la perméation gazeuse selon le taux de SiO_2 incorporé 158

9. Sélectivités idéales des polyimides et des composites pour les différents gaz 165

Références 183

CONCLUSION GENERALE - PERSPECTIVES 197

Chapitre III : Partie expérimentale : méthodes et appareillages

Synthèse et caractérisation des PEI et PEI/SiO_2 205

1. Solvants et réactifs 205

2. Synthèse des matériaux PEI et des matériaux composites PEI/SiO_2 210

3. Appareillages et caractérisation des matériaux obtenus 215

Caractérisation des propriétés de perméation gazeuse 219

4. Mesure de perméation des gaz purs 219

ANNEXES 237

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'activité industrielle liée au développement de nos sociétés conduit à des grands problèmes énergétiques et de pollution. Les enjeux industriels sont de plus en plus importants et ils se situent plus particulièrement dans l'optimisation énergétique des procédés. Les problèmes de pollutions résultent de l'incinération des déchets, la combustion d'énergies fossiles et des activités industrielles qui sont difficiles à traiter et qui contribuent notamment à la production de gaz à effet de serre. Par conséquent, le développement de procédés performants et la protection de l'environnement sont devenus des objectifs prioritaires à l'échelle nationale et mondiale. Ces inquiétudes énergétiques et environnementales sont l'un des moteurs dans la recherche actuelle et l'émergence de procédés propres comme les méthodes membranaires.

A partir des années 70, la maîtrise de la préparation de couches actives polymère minces, de l'ordre du micron, a donné des nouvelles perspectives aux méthodes de séparation par membrane puisqu'elle permettait de concevoir des applications industrielles dans de nombreux secteurs. En effet, le développement et l'utilisation de membranes ont connu un essor important et leur champ d'applications n'a fait qu'augmenter au travers de procédés tels que la microfiltration, l'ultrafiltration, la dialyse, l'osmose inverse, la pervaporation et la perméation gazeuse. Ces procédés offrent un moyen de séparation non-polluant de façon complémentaire aux procédés continus classiques comme l'incinération et le traitement biologique, et aux procédés discontinus comme l'absorption ou l'adsorption.

Les technologies membranaires présentent un certain nombre d'avantages ce qui les rend très attractives et prometteuses : technologie compacte, facilité à automatiser et coût de fonctionnement relativement bas [1]. Elles peuvent être plus efficaces dans le domaine des faibles concentrations et offrent des alternatives aux procédés conventionnels. De ce fait, le succès est venu rapidement dans le domaine des membranes microporeuses suivi par les membranes denses et la réalisation de séparations dans le domaine des mélanges de gaz comme O_2/N_2. Cette avancée a été

accompagnée par le développement rapide de grandes entreprises gazières comme Air Products, Air Liquide, Praxair entre autres.

Les avantages de cette technologie favorisent le développement de recherches sur les systèmes membranaires notamment sur les trois domaines matériaux, applications et procédés. Les nombreuses recherches, basées notamment sur les relations structure/perméabilité/sélectivité des polymères, ont permis d'améliorer les propriétés de base de la couche active [1-6] et ainsi favoriser le développement de nouveaux procédés avec principalement :

- le renforcement des propriétés mécaniques,

- l'amélioration de la stabilité thermique,

- l'augmentation de la perméabilité et/ou de la sélectivité.

De nombreux axes de recherches spécifiques ont ainsi été suivis ce qui a permis d'optimiser de nouvelles membranes polymères (acétate de cellulose, polysiloxane, polyamides, polysulfones, polyimide, etc) mais aussi de concevoir de nouveaux types de membranes [7, 8] :

- minérales ou inorganiques composées par des céramiques, des silicates ou des zéolithes.

- ''carbones'' obtenues par pyrolyse contrôlée de membranes organiques denses.

- composites ou hybrides lesquelles associent des structures organiques et inorganiques.

Les membranes composites cherchent à relier les propriétés des deux types de structures et mènent à des matériaux comprenant plusieurs phases qui doivent être très divisées et fortement mélangées.

C'est ainsi que ce travail s'inscrit dans ces problématiques actuelles qui correspondent aux enjeux énergétiques et à la lutte contre la pollution. Le volet matériau constitue un élément clé dans les procédés de séparation par membrane d'où la conception de matériaux innovants ayant des bonnes performances mécaniques,

thermiques et de séparation aux gaz est nécessaire pour répondre à ces défis. L'objectif de ce travail est donc de préparer une nouvelle classe de matériaux de type poly(éther imide) (PEI) et les composites PEI/silice avec différentes compositions et d'en étudier leurs propriétés.

Pour mener à bien ces travaux à caractère tant fondamental qu'appliqué, deux axes de recherche complémentaires ont été suivis. Tout d'abord, les travaux consistent au développement de nouvelles membranes polymères et composites polymère/silice modulables destinées à la séparation de petites molécules à partir d'effluents gazeux. Cet axe correspond à la synthèse contrôlée de structures macromoléculaires mais aussi composites en fournissant des interactions physico-chimiques permettant la séparation privilégiée des composés gazeux. Le deuxième axe est consacré à l'étude des mécanismes responsables des processus élémentaires du transport sélectif des gaz dans les membranes denses, préparées à partir de ces nouveaux matériaux, pour élucider les relations étroites entre la microstructure des membranes polymères et composites et leurs performances perméabilité/sélectivité pour une séparation donnée en analysant les propriétés de transport par des études de perméation gazeuse.

Les polyimides aromatiques sont une classe bien connue de matériaux polymères, qui ont été largement étudiés depuis plus de vingt ans dans le domaine de la séparation par membrane. Comme polymère vitreux, ils possèdent de remarquables propriétés mécaniques et chimiques mais généralement leurs coefficients de perméabilité sont limités en raison de la rigidité de leur squelette carboné et de leur faible volume disponible. Les PEI sont des polymères à haute performance grâce à la combinaison d'excellentes propriétés mécaniques, chimiques et de perméation gazeuse.

Dans une certaine continuité des travaux dans les laboratoires du groupe ENSIC de Nancy, travaux qui avaient souligné le potentiel des membranes PEI élastomères dans la séparation de mélanges des gaz, nous avons choisi de synthétiser des matériaux composites PEI/SiO_2. Il reste à savoir si l'introduction de silice à l'échelle nanométrique peut influencer l'organisation des chaînes polymères et ainsi favoriser la perméabilité des gaz et améliorer la permsélectivité.

Ce manuscrit rapporte les travaux effectués et les résultats obtenus dans le cadre de la synthèse, la caractérisation et de l'utilisation potentielle des PEI et des PEI/SiO_2. Selon leurs caractéristiques structurales, les propriétés de perméation gazeuse de ces matériaux ont été étudiées pour les composés N_2, CO_2, CH_4, He, H_2 et O_2.

Ainsi ce manuscrit comporte trois chapitres. Il débutera par l'étude bibliographique sur la préparation et les propriétés physico-chimiques des matériaux polyimides ainsi que des matériaux composites polyimide/silice. La description des méthodes utilisées pour augmenter l'affinité entre la phase polymère et silice sera abordée dans cette partie. Ensuite, nous présenterons, dans le même chapitre, les résultats et discussions sur les synthèses et la caractérisation des propriétés des matériaux polyimides et polyimide/silices.

Dans le deuxième chapitre, nous commencerons par une étude bibliographique sur le transport des gaz à travers les membranes polymères pour continuer avec la caractérisation des propriétés de perméation gazeuse des membranes polyimides et l'influence de la silice sur ces propriétés. Nous aborderons les résultats obtenus avec différents gaz. A la fin de ce chapitre, nous étudierons le modèle de Maxwell en le confrontant à nos résultats et la corrélation entre perméabilité et sélectivité pour déterminer le potentiel de nos membranes dans des applications industrielles.

En conclusion générale, nous ferons le bilan de ce travail et nous donnerons quelques perspectives.

Enfin, les méthodes d'analyse ainsi que les modes opératoires utilisés pour les synthèses et les caractérisations de nos matériaux seront présentés dans une partie expérimentale à la fin de ce manuscrit.

Références

[1] K. Scott, R. Hughs, Industrial Membrane Separation Technology (1996) *Ed. Chapman and Hall*, Glasgow

[2] W. J. Koros, G. K. Fleming, Membrane-Based Gas Separation, *J. Mem. Sci.* (1993) **83**, 1-80

[3] R. Rautenbach, R. Albrecht, Membrane Processes (1989) *Ed. John Wiley*, Avon

[4] W. J. Koros, R. T. Chern, Handbook of Separation Process Technology (1987) *Ed. Wiley-Interscience*, New York

[5] C. Léger, Conception de membranes de Pervaporation et Etude des Relations Structures-Propriétés – Membranes Denses de Type réseaux Semi-polymères Interpénétrés Basées sur les Esters Cellulosiques Utilisables pour Extraire l'Ethanol de l'Ethyle Tertiobutyle Ether (1994), *Thèse de doctorat de l'INPL*, Nancy

[6] P. Billard, Mise au point et études de structures-propriétés de matériaux polymères semi-interpénétrés pour la séparation de mélangese organiques par perva poration – Application aux cas des mélanges aromatique-alcane et alcool-éther (1999), *Thèse de doctorat de l'INPL*, Nancy

[7] C. Sanchez, F. Ribot, Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, *New J. Chem.* (1994) **18**, 1007-1047

[8] C. Sanchez, Les matériaux composites : définition et classification in Matériaux hybrides (1996) *O. F. D. T. Avancées*, Paris, 27-31

Chapitre I :

Etude bibliographique, résultats des matériaux polyimides et des matériaux composites polyimide/silice

Sommaire

Chapitre I : Etude bibliographique, résultats des matériaux polyimides et des matériaux composites polyimide/silice

PARTIE A : Etude bibliographique

1. Introduction 13

2. Etude bibliographique : Synthèse des polyimides (PI) et de polymères composites PI/SiO_2 14

2.1. Méthode de synthèse en une étape 15

2.2. Méthode de synthèse en deux étapes 16

2.2.1. Formation de l'acide polyamique (APA) 17

2.2.1.1. Réactivité des monomères 18

2.2.1.2. Effet du solvant 19

2.2.1.3. Conditions nécessaires pour la réaction 20

2.2.2. Conversion de l'acide polyamique en polyimide [16] 21

2.2.2.1. Cyclisation thermique 21

2.2.2.2. Cyclisation chimique 23

2.3. Autres méthodes de synthèse des PI 25

2.4. Préparation de matériaux composites PI/SiO_2 27

2.4.1. Incorporation de poudres de silice 27

2.4.2. Incorporation in situ par voie Sol-Gel 27

2.4.2.1. Procédé Sol-Gel 27

2.4.2.2. Conclusion 31

2.5. Méthodes de préparation de matériaux composites polyimide/silice par voie Sol-Gel 32

2.5.1. ‘‘The site isolation method’’ 32

2.5.2. Méthode par agent de couplage 35

2.5.3. Méthode par introduction de groupements alcoxysilanes sur le polyimide 37

2.6. Conclusions 42

PARTIE B : Résultats et discussions

3. Synthèse, caractérisation et propriétés des PI et des PI/SiO_2 : Résultats et discussions 43

3.1. Stratégie de synthèse des PI et des PI/SiO_2 43

3.2. Choix des réactifs 45

3.3. Synthèse des poly(ether imides) (PEI) 45

3.3.1. Suivi de la synthèse de l’APA par des mesures de viscosité 47

3.3.2. Suivi de la synthèse des PEI par FTIR 50

3.3.3. Suivi de la cyclisation de l’APA en imide par DSC et ATG 53

3.3.4. Différents types de synthèse préparés 55

3.4. Caractérisation des PEI obtenus 57

3.4.1. Solubilité des PEI 57

3.4.2. Analyse thermogravimétrique 57

3.4.3. Tests mécaniques sur les PEI obtenus 60

3.5. Synthèse des composites PEI/SiO_2 62

3.5.1. Conditions expérimentales pour la préparation de matériaux composites PEI/SiO_2 62

3.5.2. Influence de la silice dans la cyclisation de l’APA 63

3.5.3. Suivi de l’hydrolyse du TMOS et du TEOS par viscosité et analyse élémentaire 64

3.5.4. Caractérisation des membranes composites PEI/SiO_2 67

3.5.4.1. Morphologies des membranes composites : Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) 67

3.5.4.2. Analyses thermogravimétriques des matériaux composites 70

3.5.4.3. Tests mécaniques sur les PEI/SiO_2 obtenus 73

3.5.4.4. Mesure des températures de transition vitreuse des PEI/SiO_2..... 76

3.6. Conclusions 77

Références 78

PARTIE A : Etude bibliographique

1. Introduction

Depuis quelques décénies, les matériaux composites organique/inorganique font l'objet de nombreux travaux de recherches, que ce soit dans le domaine des matériaux résistants à l'abrasion, des membranes ou dans l'optique [1, 2]. Les matériaux composites les plus intéressants sont des systèmes organominéraux ou biominéraux dans lequel un des constituants (organique ou inorganique) a une taille de l'ordre du nanomètre (de 0,1 à une centaine de nanomètres)[3]. Il existe plusieurs façons de classer ces matériaux selon leur mode de synthèse ou les interactions existantes entre les deux phases. Les matériaux composites sont séparés en deux classes [3].

La classe I : ce sont les systèmes composites dans lesquels les interactions entre les phases organiques (molécule, oligomère ou polymère) et inorganiques sont de type liaison hydrogène ou Van der Waals. Ce sont dans tous les cas des interactions faibles.

La classe II : il s'agit de matériaux composites dans lesquels les constituants organiques et inorganiques sont liés par des liaisons fortes (covalentes ou iono-covalentes). Parmi ces matériaux de classe II, nous pouvons trouver plusieurs types, telles que ORMOSILS (ORganically MOdified SILicates) [4], ORMOCERS (ORganically MOdified CERamics) [5] ou POLYCERAM (POLYmeric CERAMics) [6].

Il existe plusieurs approches pour synthétiser un matériau composite organique/inorganique et elles se décomposent en cinq catégories :

- Intercalation de molécules ou macromolécules organiques dans des systèmes lamellaires (ex : montmorillonite) [7].
- Imprégnation de verres poreux (ex : Xérogel) par des molécules organiques [8].
- Introduction de particules inorganiques dans une matrice polymère [9].
- Synthèse d'un réseau inorganique *in situ* par procédé Sol-Gel en présence de polymère pouvant être fonctionnalisé par des alcoxydes métalliques [10].
- Synthèse de composés composites à partir d'alcoxydes plurifonctionnels possédant un ou plusieurs substituants organiques non hydrolysables [11].

Des nombreuses études sur des systèmes composites organique/inorganique montrent [1, 2] que leurs propriétés dépendent de la compatibilité des constituants du système, de la taille des particules, de la dispersion de la phase inorganique dans la matrice polymère et du procédé Sol-Gel.

Dans le cadre de notre étude, nous allons plus particulièrement nous intéresser aux matériaux composites correspondant à l'introduction de particules inorganiques dans la matrice polymère et les matériaux organique/inorganique synthétisés par procédé Sol-Gel.

Les polyimides (PI) organiques classiques, composés en grande majorité d'unités hétérocycles imides représentées dans la Figure 1, constituent une classe de polymère possédant des propriétés physiques remarquables leur conférant un intérêt industriel très important [12]. Ils possèdent des bonnes propriétés mécaniques, une grande stabilité thermique et chimique ainsi qu'un caractère de matériaux sélectifs pour la perméation et la séparation des gaz. Néanmoins les PI aromatiques ont des faibles coefficients de perméabilité. La première synthèse d'un polyimide aromatique a été réalisée en 1908 par Bogert et Renshaw. Les PI offrent également la possibilité d'accéder à une riche variété de structures chimiques par simple choix des monomères. Cette dernière caractéristique offre un large spectre d'études scientifiques sur les relations qui existent entre la structure moléculaire et les propriétés physico-chimiques des matériaux.

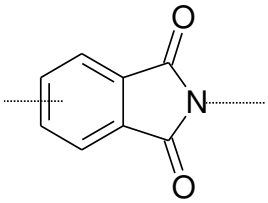


Figure 1 : Unité répétitive, hétérocycle imide

2. Etude bibliographique : Synthèse des polyimides (PI) et des polymères composites PI/SiO_2

Plusieurs voies de synthèse des PI sont connues. En général, la synthèse se produit par des réactions de polycondensation entre :

- Un dianhydride et une diamine [13]

- Un diester diacide et une diamine [14]
- Un dianhydride et un diisocyanate [15]

La voie de synthèse utilisée pour notre étude se limite uniquement au premier cas, à savoir la polycondensation entre un dianhydride et une diamine schématisée à la Figure 2.

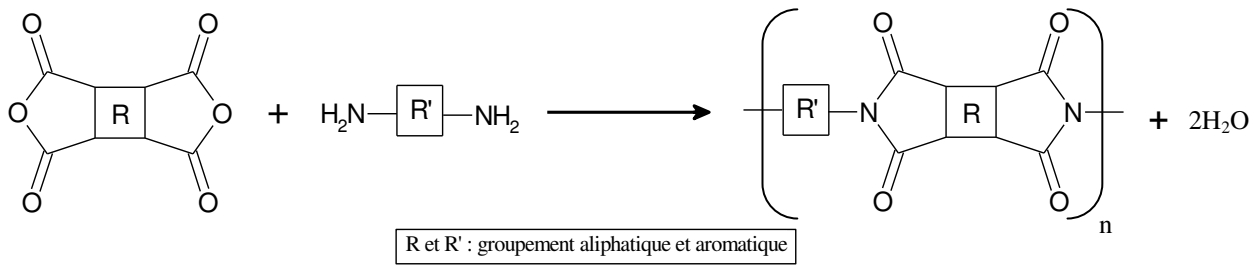


Figure 2 : Schéma général de la polycondensation d'une diamine et d'un dianhydride

Cette polycondensation se déroule soit en une étape soit en deux étapes. Plusieurs paramètres expérimentaux jouent un rôle dans la réactivité des monomères, tel que le solvant, la concentration, la température, … [12]

2.1. Méthode de synthèse en une étape

Dans la procédure en une étape, un mélange stœchiométrique entre le dianhydride et la diamine aromatique dans un solvant ayant un point d'ébullition élevé est chauffé à haute température entre 180 °C et 220 °C [16]. Dans ce cas, l'intermédiaire l'acide polyamique (APA) a une durée de vie extrêmement courte. Par cette méthode, la cyclisation de l'APA en polyimide est quasi totale. Néanmoins, elle a besoin de catalyseurs pour la réaction comme les quinolines et les amines tertiaires [17]. Les solvants les plus largement utilisés sont le m-crésol, le nitrobenzène et l'α-chloronaphtalène. Cette méthode est très intéressante pour polymériser des dianhydrides et des diamines peu réactives. Elle donne des polyimides de haute cristallinité.

Un des premiers matériaux commercialisé dans les années 1970 en utilisant cette méthode est la résine thermodurcissable PMR-15 à base de 4,4-méthylènedianiline (MDA), 3,3',4,4'-benzophénone tétracarboxylique dianhydride (BTDA) et un agent de réticulation l'anhydride nadique [18].

Une méthode intéressante employant cette technique en une seule étape consiste à transformer les dianhydrides en composés diester-diacides. Cela permet d'éliminer plusieurs inconvénients dans la préparation des polyimides comme la purification et le conditionnement des dianhydrides. Ces composés diester-diacides sont plus solubles, moins toxiques et ils ne réagissent pas avec les diamines à température ambiante. La synthèse en solution se fait donc dans un milieu réactionnel stable et elle se réalise à haute température.

2.2. Méthode de synthèse en deux étapes

C'est la procédure la plus utilisée dans la synthèse des polyimides. Cette méthode consiste à réaliser dans un premier temps la synthèse d'un acide polyamique, puis de le transformer dans la seconde étape en polyimide selon un processus de cyclisation intramoléculaire [19]. Cette méthode est illustrée dans la Figure 3. Cette réaction peut être réalisée selon deux voies :

- par voie thermique : chauffage à reflux à des températures élevées voisines de 180°C lorsque la réaction est réalisée en solution [20], puis au-delà de cette température pour la transformation en polyimide sous forme solide [16].
- par voie chimique en solution : traitement avec des agents chimiques permettant la cyclisation. Le système le plus utilisé est l'anhydride acétique avec la triéthylamine [21].

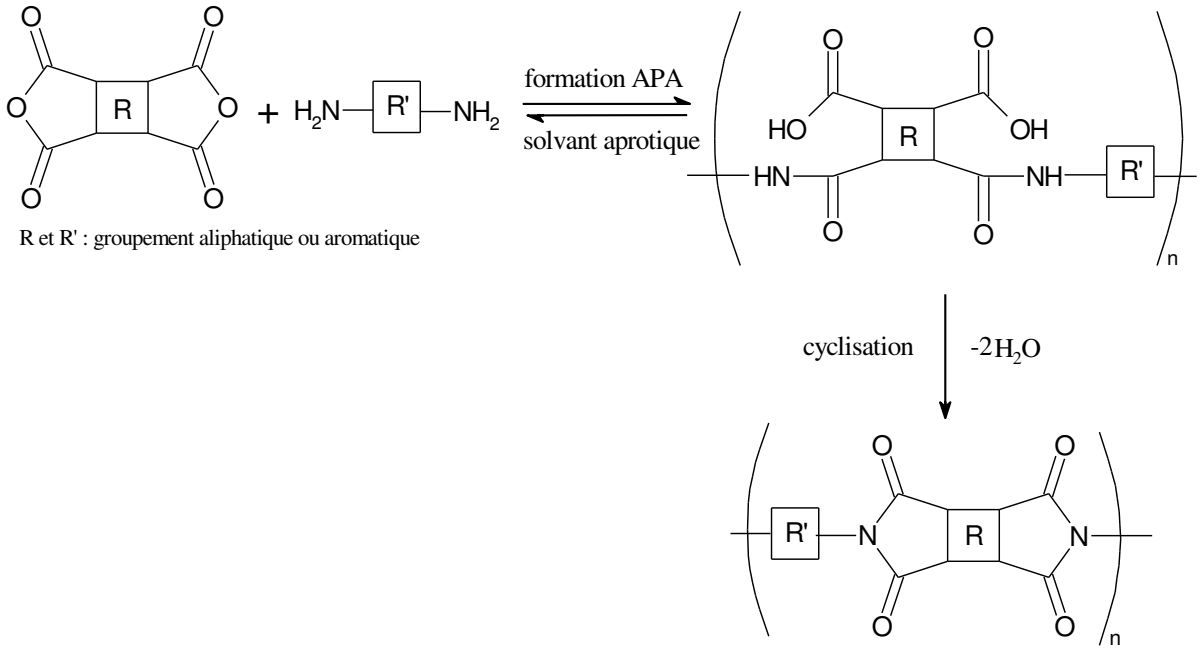


Figure 3 Schéma général de la synthèse en deux étapes des polyimides

2.2.1. Formation de l'acide polyamique (APA)

Cette réaction se produit par l'attaque nucléophile de l'azote du groupe amine sur le carbone du groupe carbonyle de l'anhydride [22]. Cette attaque provoque l'ouverture du cycle et la formation de l'acide polyamique après le transfert d'un proton de l'azote vers l'oxygène de l'acide. La réaction est réversible et la constante de vitesse de la réaction directe est nettement supérieure celle de la réaction inverse [19]. Elle se déroule à température ambiante et elle est exothermique. D'un point de vue thermodynamique, l'ouverture du cycle accolé à un noyau benzénique stabilise le système en favorisant la réaction. Le mécanisme réactionnel illustré dans la Figure 4 correspond à une substitution nucléophile qui dépend fortement de l'affinité électronique entre le dianhydride et la diamine utilisés.

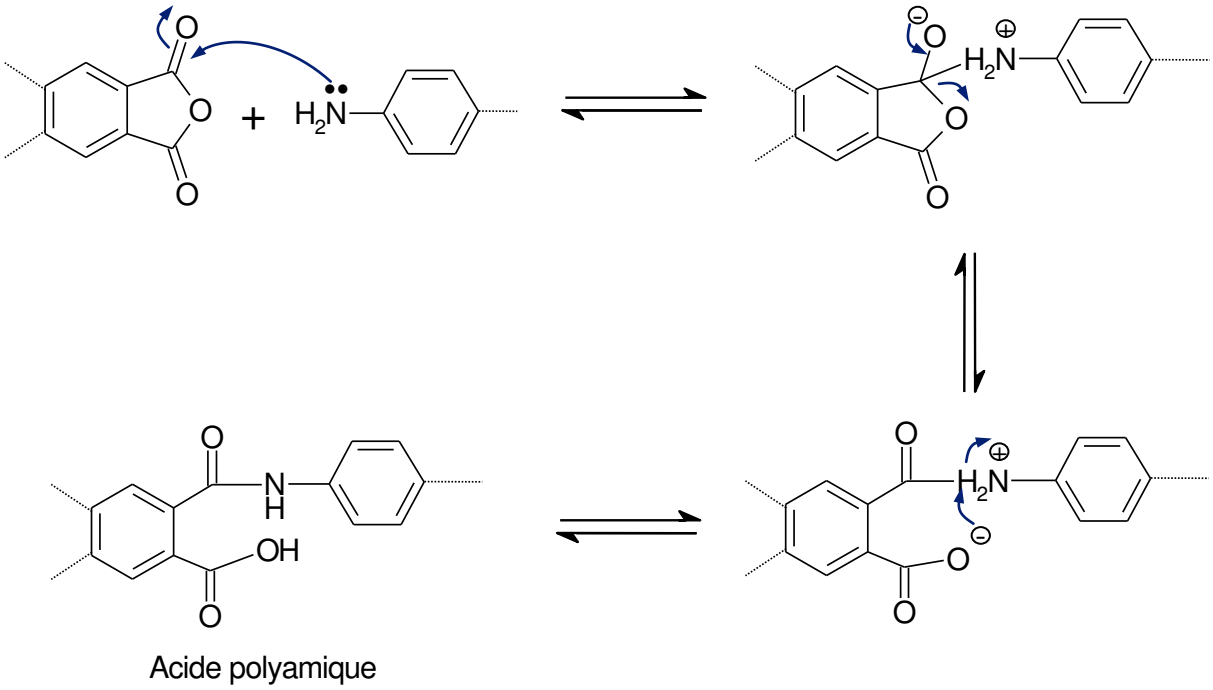


Figure 4 : Schéma général de la synthèse en deux étapes des polyimides

2.2.1.1. Réactivité des monomères

Un grand nombre de dianhydrides et de diamines sont disponibles dans le commerce pour réaliser la synthèse des PI. Une étude [23] sur la réaction de polycondensation entre plusieurs dianhydrides et diamines a montré que l'environnement électronique du groupement carbonyle détermine la réactivité des anhydrides. Plus les groupes portés par le groupement carbonyle sont attracteurs d'électrons plus le dianhydride est réactif dû à l'appauvrissement de la densité électronique du carbone du groupe carbonyle. Ceci est bien marqué pour l'anhydride pyromellitique (PMDA) qui dispose d'une forte réactivité. Sa structure chimique est représentée dans la Figure 6. Au contraire, plus les groupes attachés sont donneurs d'électrons, moins le dianhydride est réactif. Cela est le cas des dianhydrides contenant des éthers dans leur structure chimique.

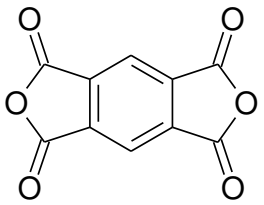


Figure 5 : Structure chimique PMDA

La caractérisation de l'influence de la densité électronique des amines sur la réactivité est plus complexe. Etant donné que la réaction entre un anhydride et une amine peut être considérée comme une réaction acido-basique ainsi elle dépend de la force de l'acide et de la base mis en contact. Dans ce système, l'amine représente la base de Lewis tandis que l'anhydride joue le rôle de l'acide de Lewis. Ce principe permet de relier la réactivité des amines à leur basicité. L'étude de la réaction de quelques diamines aromatiques avec le PMDA montre que plus la diamine est basique plus la vitesse de réaction est élevée [16]. Ici encore les groupes portés par l'amine influencent la basicité des diamines. Le doublet électronique de l'atome d'azote est plus disponible dont plus réactif par l'influence de groupes donneurs d'électrons donnant ainsi un plus fort caractère basique à l'amine. C'est le cas pour le 4,4'-oxydianiline (ODA) qui présente une basicité et une réactivité élevées vis-à-vis du PMDA. Sa structure chimique est représentée dans la Figure 6. Au contraire, les groupes attracteurs diminuent cette disponibilité en rendant l'amine moins basique. La réactivité des amines varie également selon la configuration stérique de la molécule.

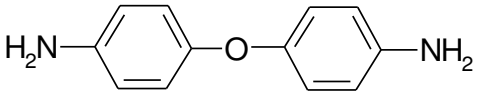


Figure 6 : Structure chimique ODA

2.2.1.2. Effet du solvant

La réactivité des monomères est influencée par différents paramètres. Ainsi le solvant favorise la réaction si celui-ci est polaire aprotique et possède un caractère basique de Lewis. La raison avancée [24] pour expliquer cet effet est de considérer des

interactions acido-basiques entre le solvant et l'acide polyamique (APA). Ces interactions forment un complexe, représenté dans la Figure 7, qui augmente la réactivité de l'acide polyamique en affaiblissant la densité électronique du groupe carbonyle. Ainsi il favorise la vitesse de réaction mais aussi la masse moléculaire finale.

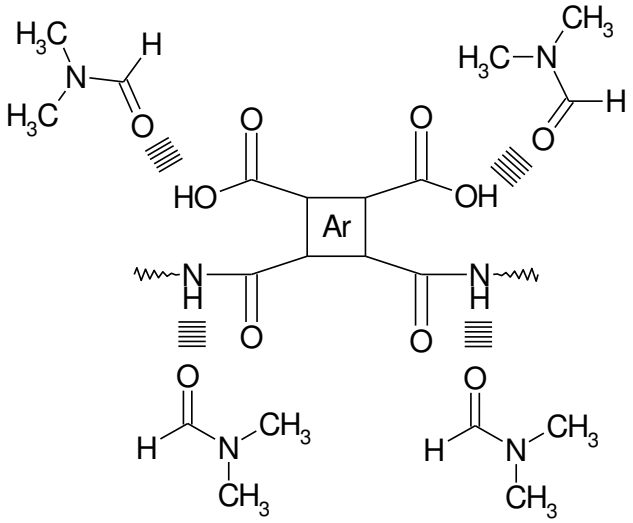


Figure 7 : Interaction entre l'acide polyamique et le diméthylformamide

Le produit d'arrivée étant stabilisé par ces interactions, l'équilibre est fortement déplacé vers l'acide polyamique. Ainsi les solvants comme le diméthylformamide (DMF), le diméthylacétamide (DMAc) et la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) sont souvent utilisés. Ces solvants assurent la solubilité des monomères ainsi que celle du produit de synthèse l'APA. Généralement, plus la basicité du solvant est forte (NMP > DMAc > DMF), plus les interactions sont fortes et donc plus la masse moléculaire de l'APA est élevée [25].

2.2.1.3. Conditions nécessaires pour la réaction

Pour le bon déroulement de la réaction de formation de l'acide polyamique, certaines conditions opératoires doivent être strictement respectées pour limiter au maximum des réactions secondaires nuisibles provoquant une dispersion élevée et une limitation de la masse moléculaire du produit final. La présence de traces d'eau et de monoamines, dans le milieu réactionnel, influencent sur la réactivité des dianhydrides surtout pendant la phase de propagation. Ils parasitent fortement la réaction en

produisant des extrémités non réactives qui altèrent la stœchiométrie et qui limitent considérablement la réaction de propagation. Une des principales conditions est donc la pureté des réactifs et des solvants employés. Pour éviter l'humidité ambiante, la réaction doit se faire sous atmosphère inerte (N_2, Ar, …).

Dans le but de diminuer les réactions secondaires et d'augmenter la rencontre des différents groupes fonctionnels, la polymérisation en milieu concentré est conseillée. En effet, l'augmentation de la concentration des réactifs favorise la réaction de formation de l'APA en la déplaçant vers la droite et diminue les effets indésirables des impuretés des solvants ; cela donne un acide polyamique de masse moléculaire élevée [12]. Toutefois l'augmentation de la concentration est limitée par l'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel ce qui peut provoquer une forte dispersion de la masse moléculaire du polymère final.

L'ordre d'ajout des réactifs est une condition importante pour le bon déroulement de la réaction. L'amine est ajoutée en premier dans le solvant puis l'anhydride. Ce dernier réagit plus rapidement avec l'amine qu'avec les traces d'eau présentes. Parfois, un excès de 10% en masse d'anhydride est nécessaire pour assurer la réaction totale et ainsi atteindre des masses moléculaires élevées [26].

2.2.2. Conversion de l'acide polyamique en polyimide [16]

2.2.2.1. Cyclisation thermique

Un traitement thermique de l'acide polyamique entre 200 et 350°C est utilisé pour assurer la complète cyclisation en polyimide. Généralement, celui-ci est précédé par la mise en forme de l'acide polyamique en solution par coulage sur des supports (verre, TEFLON ou inox) sous forme de film ou de fibre. Le cycle thermique à adopter pour ce traitement thermique pose un grand débat dans la littérature et il se décompose essentiellement en deux procédures. La première consiste à chauffer graduellement jusqu'à 250-350 °C et la deuxième procédure comporte des paliers de températures pendant une certaine période. Cette dernière procédure, par exemple 1h à 100°C, 1h à 200°C et 1h à 300°C, présente des rendements de cyclisation élevés allant jusqu'à 99%. Cependant, le taux de cyclisation peut être inférieur pour différentes raisons [27]. Une

chute de ce taux peut être observée lors du processus de cyclisation par l'augmentation de la température de transition vitreuse (Tg) du polymère. Lorsque la Tg est élevée, la diminution de mobilité des chaînes peut entraîner une diminution du taux de cyclisation [16]. Ce phénomène constitue un vrai obstacle qui gène la diffusion des composés volatils (eau, solvant) pendant le traitement thermique ce qui empêche la conformation des groupes réactifs favorisant la réaction [28]. La présence de solvant résiduel peut favoriser la cyclisation de l'APA en jouant le rôle de plastifiant augmentant ainsi la mobilité des chaînes. Au contraire, la présence d'eau peut provoquer des dégradations chimiques dans les chaînes et des défauts dans le film lors de son élimination. L'introduction de groupements aliphatiques dans la structure chimique des polyimides favorise la mobilité des chaines en abaissant la Tg de ce type de copolymère et ainsi la température nécessaire pour la conversion totale de l'APA en polyimide est plus basse.

La détermination du taux de conversion de l'APA en polyimide est difficile dû au caractère peu soluble des polyimides. La technique de caractérisation la plus utilisée reste l'absorption infrarouge (IR). Elle compare l'intensité d'absorption de la bande imide d'une membrane en cours de cyclisation à celle d'un film complètement converti en polyimide. Industriellement cette technique est largement utilisée dans la préparation de polyimides rigides non solubles comme le Kapton® fabriqué par Dupont. Le mécanisme de cette réaction à l'état solide n'est pas complètement établi. Toutefois, deux mécanismes de cyclisation thermique ont été proposés et ils sont représentés à la Figure 8 [27].

Cette réaction de cyclisation, réalisée en solution, est plus rapide dans les solvants de type amide. Pour expliquer ce résultat, il est généralement admis que les molécules de solvant amide permettent aux motifs acides amiques d'adopter une conformation favorable à la cyclisation. Par ailleurs ces solvants favoriseraient la déprotonation de l'acide carboxylique (mécanisme 2). En absence de solvant, la formation du cycle imide intervient directement par attaque du groupe amide sur l'acide non dissocié (mécanisme 1).

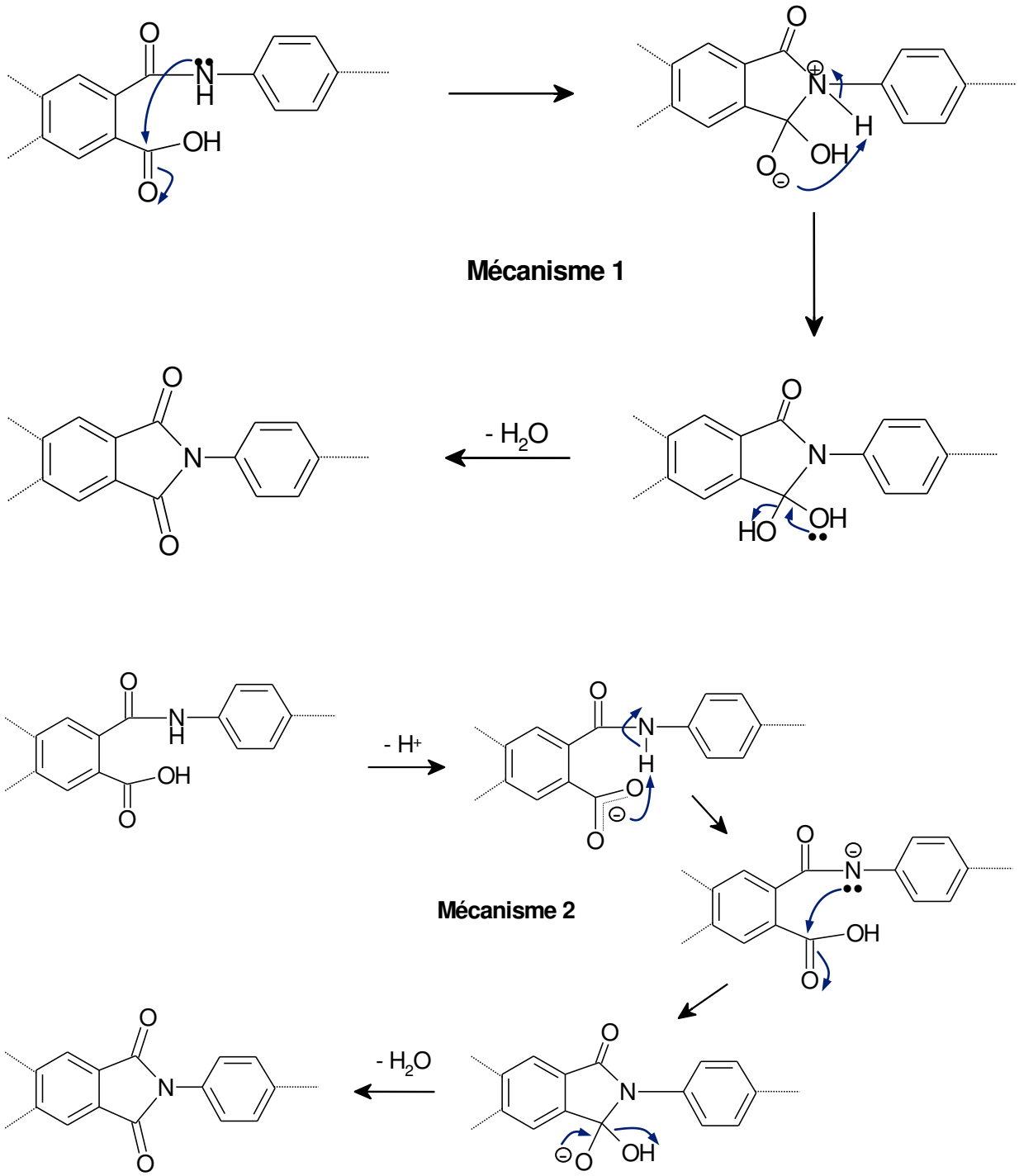


Figure 8 : Deux mécanismes réactionnels possibles pour la cyclisation thermique

2.2.2.2. Cyclisation chimique

Les acides polyamiques peuvent également être convertis en polyimides à température ambiante en utilisant un anhydride aliphatique (souvent l'anhydride acétique), dont le rôle est d'accroître la réactivité de la fonction acide par la formation

d'un anhydride mixte, et un catalyseur basique (souvent la triéthylamine). Pour un polymère complètement soluble, le taux d'imidation est très élevé. Dans le cas de polyimides de hautes masses molaires, un traitement thermique complémentaire est souvent envisagé pour s'assurer d'une complète conversion en polyimide. Le mécanisme de l'imidation chimique généralement proposé est présenté Figure 9.

S'agissant de l'amine tertiaire, celle-ci semble jouer plusieurs rôles dans le processus réactionnel. Elle activerait l'anhydride acétique favorisant ainsi l'attaque nucléophile de la fonction acide carboxylique, et par ailleurs transformerait le groupe acide carboxylique de l'acide amique en carbonate d'ammonium qui est un meilleur agent nucléophile. La cyclisation peut s'effectuer de deux façons. Si l'atome d'azote du groupement amique attaque le carbone du carbonyle de l'anhydride mixte, l'imide se forme directement. Si l'atome d'oxygène du groupement amique assure la cyclisation, l'isoimide se forme. Cependant, l'isoimide se réarrange facilement en imide en présence de l'ion acétate (CH_3COO^-) qui joue le rôle de catalyseur. Ce réarrangement peut s'effectuer également par un traitement thermique [26].

Dans notre cas, les monomères sont suffisamment réactifs pour utiliser la méthode en deux étapes. Nous utiliserons la cyclisation thermique de l'APA solide en sachant que par cette méthode, on obtient des taux de conversion de l'APA en polyimide proches de 100%.

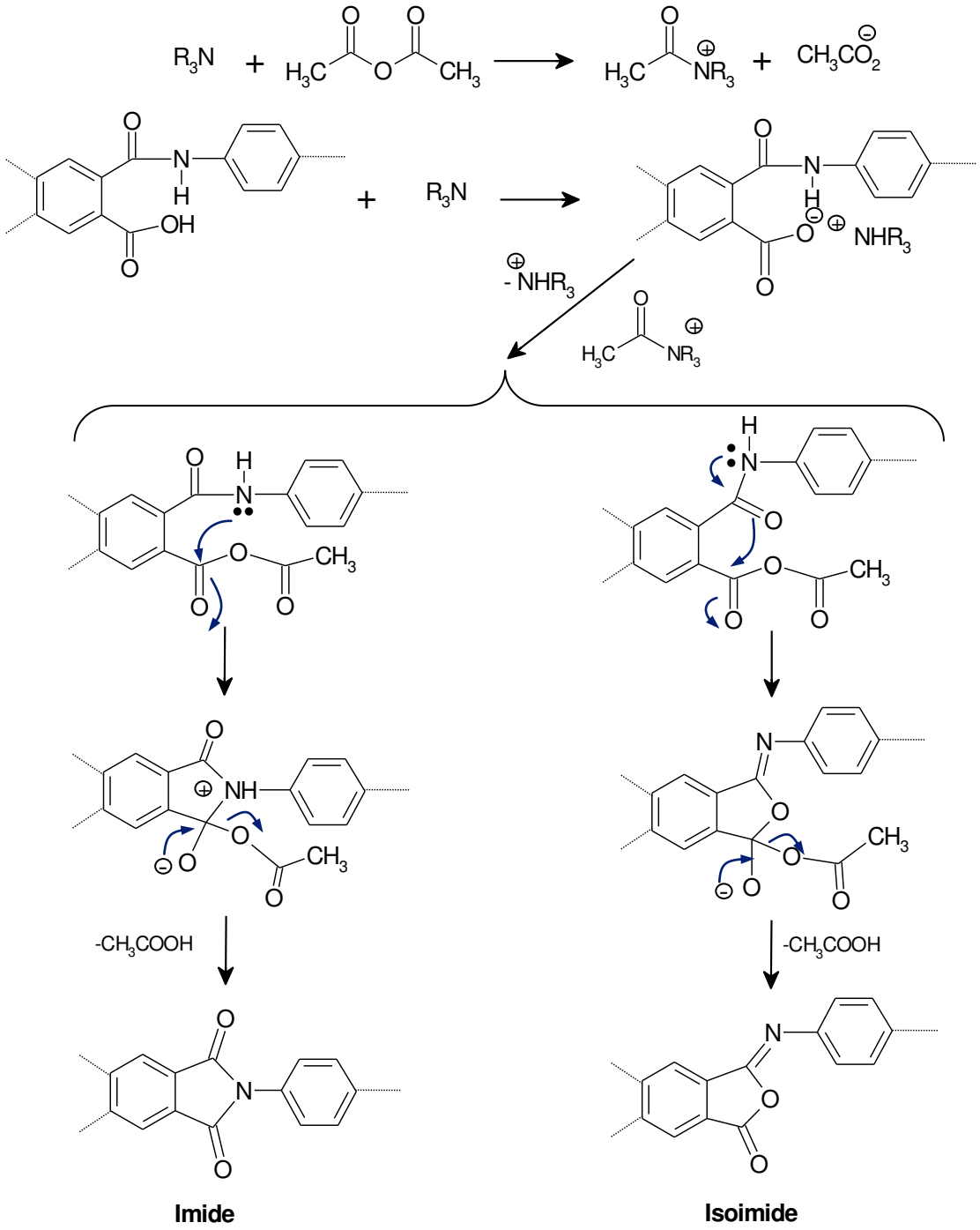


Figure 9 : Mécanismes de cyclisation chimique de l'APA en polyimide

2.3. Autres méthodes de synthèse des PI

Une autre méthode pour la synthèse des polyimides est l'utilisation de la réaction entre des diisocyanates et des dianhydrides. Au départ, cette nouvelle réaction avait été

employée pour mieux comprendre le mécanisme réactionnel pour obtenir des polyimides mais aussi pour étudier son rendement selon les conditions opératoires [29]. Le mécanisme supposé pour cette méthode consiste par le passage d'un cycle imide-anhydride à sept atomes puis en chauffant on obtient l'imide correspondant. Ce mécanisme est représenté dans la Figure 10. Cependant cette nouvelle méthode n'a pas donné les résultats escomptés en comparaison avec la méthode classique puisqu'elle donne des faibles masses moléculaires. Les réactions secondaires posent un grand problème étant donné que les diisocyanates peuvent former des dimères ou des trimères cycliques [14].

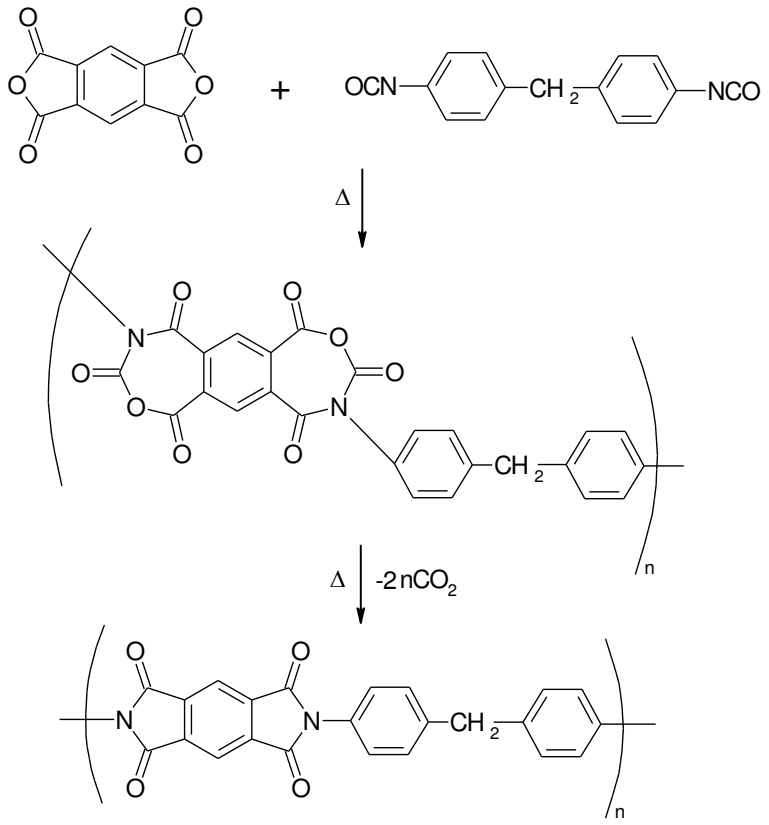


Figure 10 : Mécanisme de formation des polyimides à partir des diisocyanates et des dianhydrides [14]

2.4. Préparation de matériaux composites PI/SiO_2

2.4.1. Incorporation de poudres de silice

Comme nous l'avons rapporté auparavant, il existe plusieurs méthodes pour la préparation de matériaux composites polyimide/silice. L'une de ces méthodes consiste à introduire des particules inorganiques de silice dans une matrice polymère. La nature, la composition et la taille des particules vont influencer fortement les propriétés du matériau composite [30]. Le problème qui se pose lors de l'utilisation de cette méthode est la distribution de la phase inorganique dans la matrice polymère. Généralement, la faible affinité entre ces phases induit une forte ségrégation qui aboutit à des matériaux inhomogènes dont les propriétés mécaniques sont médiocres. Pour limiter cet effet indésirable, plusieurs approches ont été étudiées selon la nature et la taille des particules de silice. Des particules de silice hydrophobe avec des tailles à l'échelle du nanomètre sont utilisées pour favoriser l'affinité entre les phases organique et inorganique. Ce type de silice présente des groupements méthyles à la surface. Néanmoins, cette voie reste peu efficace puisque l'effet d'agglomération est encore présent. Pour palier ce problème et pour améliorer effectivement la compatibilité des deux phases, l'introduction de particules de silices *in situ* par voie Sol-Gel s'avérait a priori une méthode appropriée à la préparation de matériaux composites homogènes.

2.4.2. Incorporation in situ par voie Sol-Gel

2.4.2.1. Procédé Sol-Gel

Le procédé Sol-Gel est connu depuis de longues dates. Dans le terme « Sol-Gel », le terme Sol est utilisé pour caractériser le mélange d'oligomères, de macromolécules de petite taille et de monomères partiellement hydrolysés avant d'atteindre l'état de gel et le terme Gel défini un milieu composé d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide et réticulé [31].

Ce procédé permet à partir de composés de départ d'obtenir des matériaux inorganiques tels que des oxydes métalliques. Il met en jeu des précurseurs qui sont généralement des petites molécules facilement purifiables. Toutefois l'intérêt de ce procédé est limité à la préparation de films minces ou de particules [31].

Les premiers travaux sur le procédé Sol-Gel datent de 1846. Ebelman a observé la formation d'oxyde de silicium à partir de tétraéthoxysilane (TEOS) stocké à température ambiante pendant plusieurs mois. Depuis, de nombreux travaux ont été consacrés à la conception et à la caractérisation de ces systèmes.

Le principe de ce procédé repose sur une suite de réactions d'hydrolyse-condensation à température modérée, proche de l'ambiante. C'est un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques (de silicium, de zirconium, d'aluminium, …) qui sont de loin les plus utilisés, même s'il est possible d'utiliser d'autres dérivés que les alcoxydes comme par exemple les chlorures. La réactivité de l'alcoxyde dépend beaucoup de la nature du métal et des groupements alkyles.

La synthèse des particules de silice met en jeu des alcoxysilanes qui réagissent très lentement avec l'eau en présence ou non d'un catalyseur (un acide ou une base). Cette première étape d'hydrolyse est suivie d'une réaction de condensation entre deux fonctions silanols. Cette étape correspond à l'oligomérisation dès lors que le nombre de motifs alcoxides pour un atome de silicium est supérieur ou égal à 2, et un réseau tridimensionnel se forme si le nombre de fonction est supérieur à 2. La polycondensation peut se faire dans un milieu aqueux ou non aqueux. Dans le cas d'un procédé hydrolytique (le plus utilisé), il existe une ou plusieurs étapes d'hydrolyse avant la polymérisation. Les deux étapes de ce procédé sont représentées dans la Figure 11.

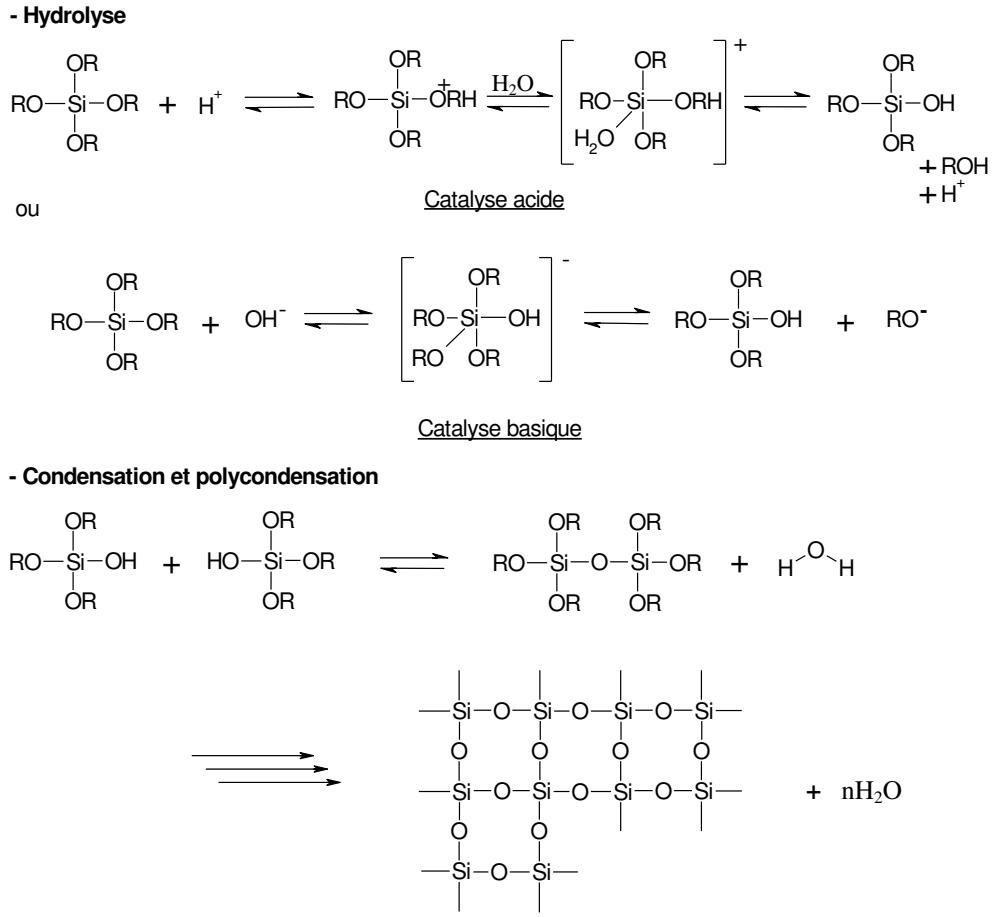


Figure 11 : Etapes pour le procédé Sol-Gel

Lorsque le réseau silicaté atteint la transition critique Sol-Gel, celui-ci prend la forme de gel. Cette transition est un processus irréversible. On obtient plusieurs matériaux indiqués dans la Figure 12 par séchage du gel selon différentes méthodes [31].

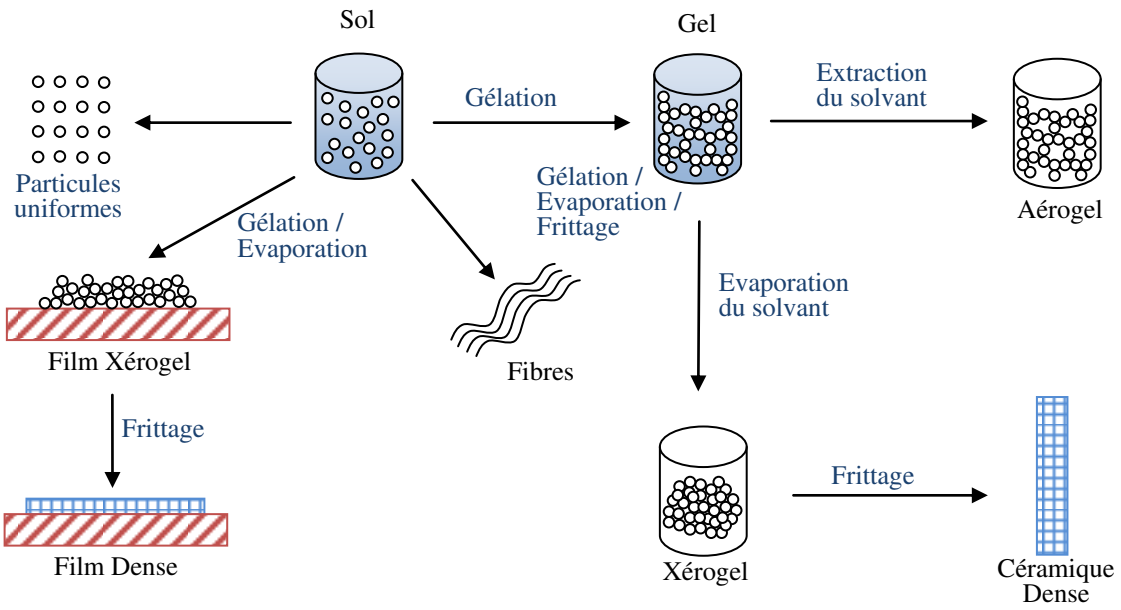


Figure 12 : Différents matériaux obtenus à partir de la méthode Sol-Gel [31]

Il est donc possible d'obtenir, des particules de petites tailles, des fibres, des gels, des silices poreuses (Aérogel et Xérogel) voire des silices vitreuses denses.

Les deux réactions réversibles, d'hydrolyse et de condensation, ont lieu simultanément. Elles peuvent avoir lieu en présence de catalyseur ; les plus couramment utilisés sont des acides ou des bases mais il est également possible d'utiliser des ions fluorures. Les principaux paramètres qui peuvent fortement influencer le procédé Sol-Gel sont le pH, les substituants sur l'atome silicium, la température, le solvant, le taux d'hydrolyse ... Les nombreux paramètres qui gouvernent cette méthode de synthèse (Tableau 1) peuvent dépendre de la structure de l'alcoxyde utilisé.

Lors de la synthèse de matériaux composites, certains de ces paramètres sont imposés, par exemple le solvant qui doit solubiliser le polymère, mais d'autres vont pouvoir être modifiés. Dans la suite de cette étude bibliographique, on essayera de caractériser l'influence spécifique de chacun de ces paramètres sur les réactions d'hydrolyse et de condensation du procédé Sol-Gel.

Tableau 1 : Paramètres régissant la méthode Sol-Gel

Paramètres de synthèse	Paramètres structuraux
Catalyseur	Nature du métal ou du métalloïde
pH	Substituants du métal
Stœchiométrie	Effets stériques
Concentration	Effets inductifs
Solvant	
Température, Pression, Agitation	

Les mécanismes mis en jeu ainsi que l'influence des paramètres de synthèse et structuraux dans la méthode Sol-Gel sont présentés en Annexe 1 [32-41].

2.4.2.2. Conclusion

Nous avons présenté le procédé Sol-Gel en nous intéressant dans un premier temps aux mécanismes réactionnels pour mieux comprendre l'influence des différents paramètres. Nous avons reporté plusieurs études de la littérature mettant en évidence l'influence du catalyseur utilisé, la structure du précurseur, le solvant ou encore la concentration en eau dans le milieu, sur la structure du réseau obtenu. Dans une moindre mesure, il est à noter que d'autres paramètres peuvent avoir des effets sur cette structure, tels que la température [42].

Dans la partie qui suit, différentes approches pour obtenir des matériaux composites polyimide/silice reportées dans la littérature vont être présentées et discutées.

2.5. Méthodes de préparation de matériaux composites polyimide/silice par voie Sol-Gel

Nous allons voir que les différentes recherches ont eu comme objectif de modifier les paramètres du procédé Sol-Gel afin de favoriser une morphologie du matériau composite et ainsi obtenir les propriétés recherchées.

2.5.1. ‘‘The site isolation method’’

Nandi et collaborateurs [43] ont été les premiers à préparer des matériaux composites polyimide/silice par une voie qu’ils ont intitulée ‘‘the site isolation method’’ au début des années 1990. Celle-ci consiste à former une phase silice par procédé Sol-Gel en ajoutant le précurseur de silice (TEOS) dans une solution d’acide polyamique préparée à partir d’un mélange PMDA/ODA. La structure chimique du polyimide PMDA/ODA est présentée Figure 13.

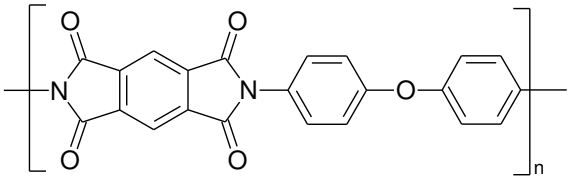


Figure 13 : Structure chimique du polyimide PMDA/ODA

La préparation des matériaux composites consiste à la synthèse du polyimide en présence de TEOS et H_2O/H^+. L’affinité du polymère pour les précurseurs de silice et l’effet du solvant permet d’obtenir une bonne dispersion des particules de silice formées et limite les phénomènes d’agrégation dans la matrice polymère. Cette compatibilité de la silice avec l’acide polyamique provient de l’interaction entre la fonction acide carboxylique du polymère et le précurseur de silice conduisant à la formation de liaisons silyl ester entre l’acide et le silicium. Ces liaisons permettent de créer des sites d’amorçage qui aident à la formation des particules de silice sans que celles-ci ne s’agrègent.

Lors de la cyclisation de l'APA, ces liaisons silyl ester tendent à disparaître. Toutefois, la rigidité des chaînes polyimides en formation est telle que la viscosité du milieu empêche les particules de s'agglomérer. Par cette méthode de préparation, les auteurs obtiennent des particules de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Pour les premiers essais, les auteurs n'introduisent ni eau ni catalyseur. Ceci provoque un processus de condensation des alcoxysilanes trop lent qui provoque une perte importante des précurseurs par évaporation durant le cycle thermique (la température de fin de cycle est de 300°C). Cette perte est de plus en plus importante lorsque la quantité en précurseur augmente. Par conséquent, le taux de silice obtenu est inférieur à celui attendu (3 à 4 fois moins). Effectivement, l'eau n'apparaît dans le milieu que lors de la thermocyclisation de l'acide polyamique. Le précurseur s'est donc en partie évaporé, sa température d'ébullition étant de 168 °C. L'ajout d'eau et d'une catalyse acide permet de retrouver les taux de silice désirés, mais les tailles de particules sont de l'ordre du micromètre pour des taux de charge allant jusqu'à 40% en masse.

A partir de cette méthode, Goizet et collaborateurs [44] ont étudié la transformation d'alcoxysilanes en silice dans le même polyimide en variant le rapport molaire entre l'eau et le tétraméthylorthosilicate (TMOS) de 0 à 4. Le taux de silice a été déterminé à partir de la quantité de résidu déterminée par ATG sous air après un traitement thermique à 900°C. Les résultats sont donnés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Taux de silice déterminé par ATG et taille moyenne des particules de SiO_2 par MEB pour différents rapports molaires H_2O/TMOS [44]

Echantillon	% en masse SiO_2 théo.	H_2O/TMOS = 0		H_2O/TMOS = 2		H_2O/TMOS = 4	
		% en masse SiO_2 exp.	Taille moyenne des particules (µm)	% en masse SiO_2 exp.	Taille moyenne des particules (µm)	% en masse SiO_2 exp.	Taille moyenne des particules (µm)
14-h	14	9	—	10	—	14	0,2
36-h	36	16	0,3	22	0,8	32	2
46-h	46	18	0,5	29	2	42	4

Cette étude a confirmé les résultats de Nandi en montrant que le taux de silice formée dépendait de ce rapport mais aussi que le taux désiré est obtenu pour un rapport molaire H_2O/TMOS = 4. Les observations réalisées par MEB ont montré que plus ce rapport est grand plus les tailles de particules sont grandes. Par conséquent, la présence d'eau dans le système a pour effet de favoriser la réticulation du réseau et la taille des particules de silice. Des études en RMN du ^{29}Si confirment ces résultats étant donné que l'augmentation de la quantité d'eau augmente la présence d'atomes de silicium fortement substitués dans le matériau.

Néanmoins, cette méthode pose un problème au niveau de la cyclisation de l'APA qui n'est pas complète. Ils ont observé sur des spectres infrarouges la présence des bandes caractéristiques du PI mais aussi celles de l'APA. Ainsi, ils ont constaté que le degré de cyclisation varie selon le taux de silice formée. Il varie de 97% pour un taux de charge de 5% de silice à 84% pour un taux de 46% de silice. Cette cyclisation incomplète peut être expliquée par des interactions fortes entre l'acide polyamique et la silice comme l'ont montré récemment Musto et collaborateurs [45].

Zhu et collaborateurs [46] ont utilisé des acides polyamiques formés à partir du PMDA et du 4,4'-Diamino-3,3'-diméthyle diphényle méthane (MMDA) et le tétraéthylorthosilicate (TEOS) comme précurseur de silice. La structure chimique du polyimide PMDA/MMDA est présentée Figure 14.

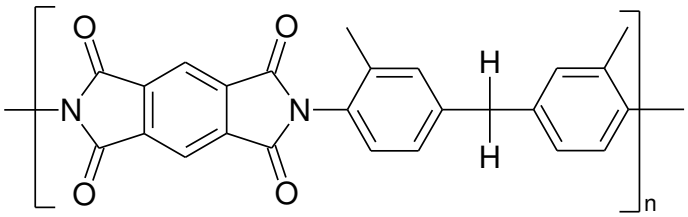


Figure 14 : Structure chimique du polyimide PMDA/MMDA

Dans cette étude, l'eau est ajoutée en quantité stœchiométrique ainsi que de l'acide acétique comme catalyseur. Dans ces conditions, les particules obtenues ont un diamètre qui varie de 100 nm à 2 µm selon le taux de silice qui lui varie entre 5 et 20 % en masse. La densité de 1,66 $g.cm^{-3}$ mesurée pour la silice est en accord avec les données reportées par Morikawa et collaborateurs [47]. Cette faible valeur de densité

s'explique par une polycondensation incomplète et l'existence de microporosités observées par MEB. L'étude thermique par DSC des composites a montré que la température de transition vitreuse (Tg) augmente avec le taux de charge. La Tg est de 352 °C et 371 °C pour des taux de charge de 5% et 20% respectivement. Selon cette étude, l'augmentation résulte des interactions fortes entre la silice et le polymère dues notamment à des liaisons hydrogènes entre les silanols libres et les carbonyles du polyimide.

Pour obtenir des petites tailles de particule, Hsiue et collaborateurs [48] ont synthétisé un matériau composite à partir du même polymère en changeant deux paramètres de cette méthode. Tout d'abord, ils ont pris comme précurseur le phényltriéthoxysilane (PTEOS), pour que le réseau inorganique obtenu soit plus compatible avec le polymère du fait de la présence du groupement phényle. Ensuite, ils effectuent le procédé Sol-Gel sans ajout d'eau.

2.5.2. Méthode par agent de couplage

Pour augmenter l'affinité entre le polyimide et la silice, une autre méthode a été développée en utilisant des agents de couplage entre les deux phases organique et inorganique lors l'introduction de la silice par voie Sol-Gel. Le principe consiste à utiliser un agent de couplage, présentant un motif alcoxysilane et une fonction organique susceptible d'interagir avec le polymère. Cela permet d'augmenter l'affinité entre le polyimide et la silice pour limiter la séparation de phase. Mascia et collaborateurs [49-51] ont utilisé l'γ-glycidyloxypropyltriméthoxysilane (GOTMS), le méthacrylpropyltriméthoxysilane (MPTMS) et le mercaptopropyltriméthoxysilane (TPTMS) (Figure 15) comme agents de couplage et deux polyimides différents, le PMDA/ODA et le BTDA/MDA.

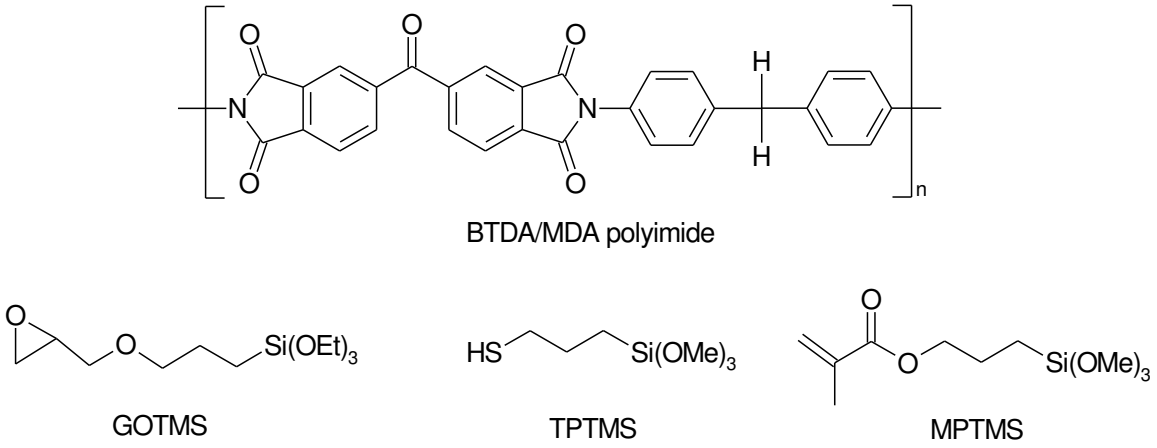


Figure 15 : Structures chimiques du polyimide BTDA/MDA et des agents de couplage utilisés [49]

L'influence de l'agent de couplage sur la structure finale du matériau et l'effet de l'ajout de diméthyldiéthoxysilane (DMES) avec le TEOS ont été étudiés [49]. La caractérisation morphologique montre que l'agent de couplage le plus efficace est le GOTMS. Des films transparents sont obtenus avec des taux de silice en masse pouvant atteindre 25%, alors que les films sont opaques sans agent de couplage ou en présence d'un autre agent de couplage pour des mêmes taux. La présence de GOTMS provoque une dispersion homogène des particules de silice.

L'influence du temps d'agitation étudiée à 60 °C ou 80 °C montre qu'un temps long est nécessaire pour obtenir une bonne dispersion de la silice avec une taille de particules faible pour obtenir des films transparents. Ils expliquent que ce temps est nécessaire pour avoir une continuité entre les deux phases [50, 51]. Cette continuité est considérée comme étant le fait de l'existence dans le réseau inorganique d'une phase organique due au GOTMS qui favorise la compatibilité entre les deux phases. Pour ces auteurs, la réaction entre les fonctions époxydes et les fonctions acides du polymère est considérée comme un facteur favorable pour l'affinité entre les deux phases.

Shang et collaborateurs [52] ont eux aussi obtenu un résultat analogue avec GOTMS, TEOS et le polyimide BTDA/MMDA en utilisant la même méthode que Mascia. Le catalyseur utilisé pour le procédé Sol-Gel est l'acide acétique. Cette étude montre une meilleure affinité entre la silice et le polymère en présence de GOTMS par la formation de liaison hydrogène entre le polyimide et les groupements hydroxyles

présents après l'ouverture de la fonction époxy comme illustrée dans la Figure 16. Ces résultats indiquent que l'affinité entre silice et polyimide augmente et conduit à une morphologie plus compacte due à des interactions plus fortes entre la silice et le polyimide via l'agent de couplage. La présence de l'agent de couplage permet également d'augmenter la solubilité du matériau composite dans différents solvants tels que NMP, DMA_C, DMF ou DMSO.

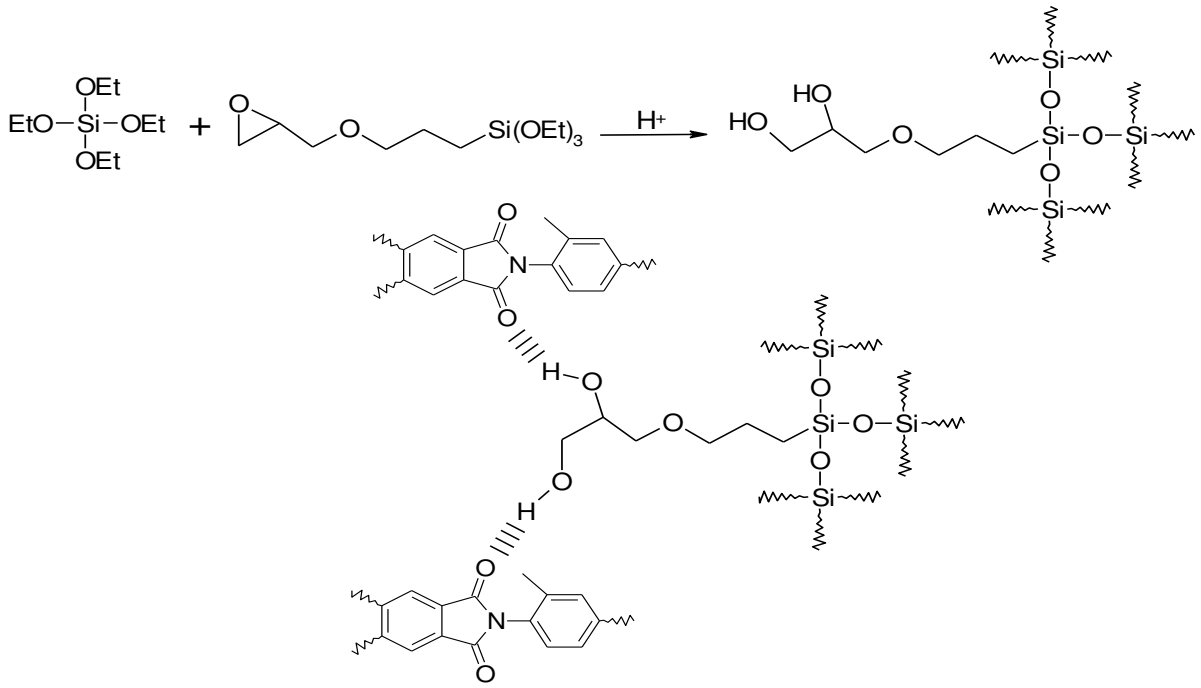


Figure 16 : Formation de liaisons hydrogènes entre le mélange GOTMS/TEOS et le polyimide [52]

2.5.3. Méthode par introduction de groupements alcoxysilanes sur le polyimide

Une autre méthode possible pour augmenter la compatibilité polyimide/silice est de créer des liaisons covalentes entre les deux phases. Ainsi, au long ou aux extrémités du squelette macromoléculaire des motifs alcoxysilanes sont fixés capables de réagir avec la silice en croissance. Plusieurs méthodes ont été explorées pour fixer cette fonction sur le polymère.

La première de ces approches a été développée en 1990 par Spinu et collaborateurs [53]. Ces auteurs ont synthétisé un polyimide oligomère à base de 6-FDA et d'IPDA présentant en bout de chaîne une double liaison de type norbornène. Ensuite par une réaction d'hydrosilylation, un motif trialcoxysilane est fixé sur cette double liaison. En faisant réagir du TMOS en présence d'eau et sans catalyseur, le matériau composite est obtenu (Figure 17).

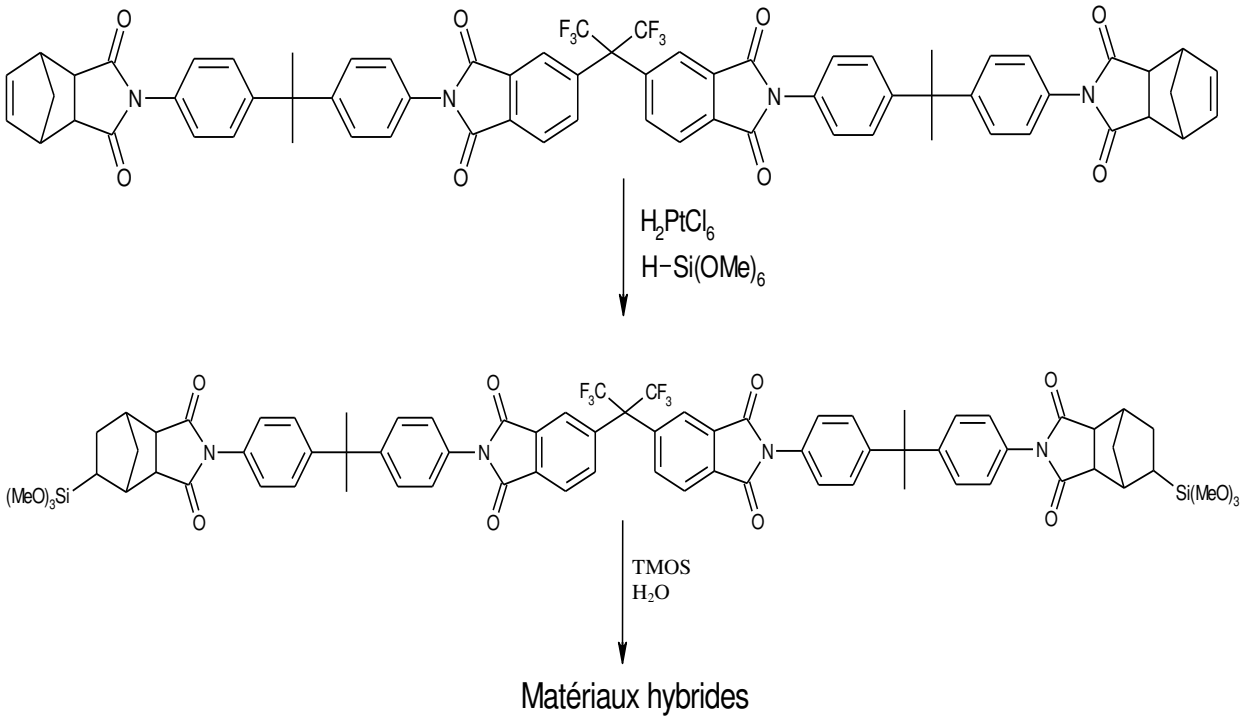


Figure 17 : Méthode de synthèse utilisée par Spinu [53]

D'autres méthodes d'introduction d'alcoxysilanes dans la chaîne macromoléculaire ont été expérimentées notamment par Cornelius et Marand [10, 54, 55]. Ces groupements vont se situer soit en bout de chaîne, soit le long de la chaîne selon l'approche suivie. Pour la première approche (Figure 18), en bout de chaîne, les fonctions sont introduites en utilisant un agent de bout de chaîne, le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APrTEOS). L'étude a été portée sur un PI à base de 5,5'-[2,2,2-trifluoro-1-(trifluorométhyl)éthylidène]bis-1,3-isobenzènefurandione (6-FDA) et

de dianiline 4,4'-hexafluoroisopropylidène (6-FpDA) dont les extrémités sont des motifs alcoxysilanes. Ces fonctions sont introduites en utilisant le APrTEOS.

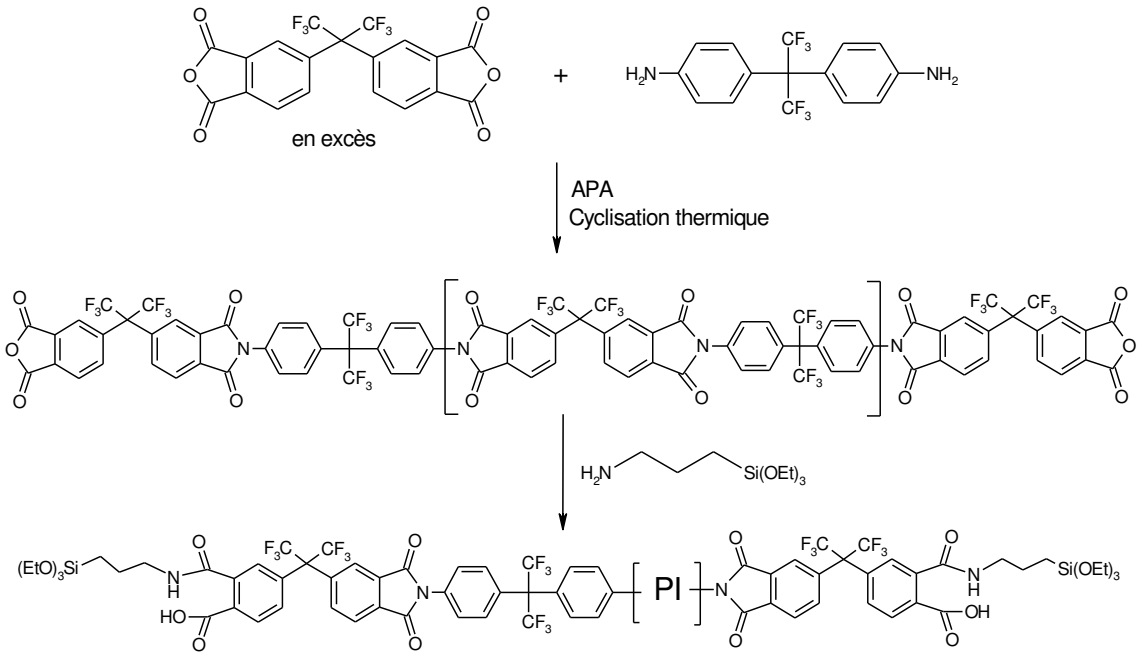


Figure 18 : Approche de Cornelius et collaborateurs [54] de fonctionnalisation en bout de chaîne

Pour le second type de polyimide, les oligomères synthétisés dans la première étape contenant l'acide 3,5-diaminobenzoïque permettent de former des polymères présentant des fonctions acides carboxyliques. En dernier lieu, ils font réagir la même amine que dans le premier cas, celle-ci va donc se fixer en bout de chaîne et sur les fonctions acides (Figure 19). Les auteurs multiplient ainsi les sites de greffage et donc espèrent augmenter d'autant l'affinité du polyimide pour la silice. Quatre alcoxysilanes différents ont été associés à ces polyimides : le tétraméthoxysilane (TMOS), le tétraéthoxysilane (TEOS), le phényltriméthoxysilane (PTMOS) et le méthyltriméthoxysilane (MTMOS). Des solutions d'alcoxydes pré-hydrolysées ont été réalisées en présence d'eau et d'acide chlorhydrique. Dans cette étude, ils ne parlent que du taux d'alcoxysilane introduit lors du procédé Sol-Gel, sans donner le taux de silice effectivement présent dans le matériau.

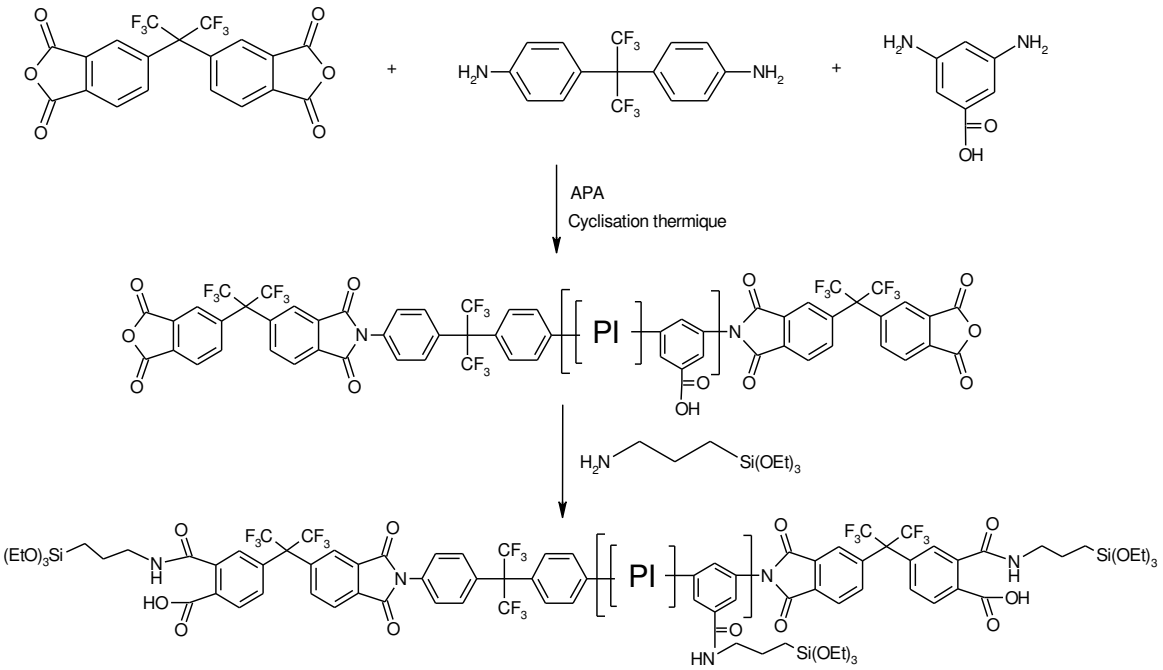


Figure 19 : Approche de Cornelius et collaborateurs [55] utilisant l'acide 3,5-diaminobenzoïque comme agent de fonctionnalisation

Des études par MET montrent de grandes différences dans la morphologie des matériaux selon l'alcoxysilane utilisé. En effet, avec le MTMOS, les matériaux présentent une importante ségrégation de phase, avec des tailles de particules larges (>1µm) qui augmentent fortement avec le taux de charge. Par contre, cette séparation de phase n'apparaît avec le PTMOS qu'à des taux de charge élevés de l'ordre de 22,5%. Lorsque les auteurs utilisent le TMOS ou le TEOS, il y a une dispersion homogène des particules dans le matériau pour les taux de silice étudié (7,5, 15 et 22,5% en masse). Cette bonne dispersion de la phase inorganique est due au fait que la réactivité du TMOS est très grande et permet d'obtenir le réseau avant que la séparation de phase ne se produise.

Sysel et collaborateurs [56] ont repris la stratégie du greffage de motifs alcoxysilanes en bout de chaîne. Dans leur cas, ils associent le greffage à la méthode développée par Nandi, consistant à effectuer le procédé Sol-Gel en présence d'une solution d'acide polyamique. Dans ce but, la p-aminophényltriméthoxysilane réagit sur les oligomères de l'acide polyamique formé par le 4,4'-oxydianiline (ODA) et le dianhydride oxydiphtalique (ODPA) dont les bouts de chaîne sont des anhydrides. Le

passage par l'intermédiaire APA leur permet d'associer l'effet du greffage et la méthode de Nandi. Dans ce cas, le TMOS est ajouté avec une quantité stœchiométrique d'eau et sans catalyseur. Les premières observations sur les matériaux composites montrent que l'affinité entre les deux phases est améliorée pour les faibles masses molaires du polymère. Ils expliquent cela par le fait que la concentration de ponts covalents entre la silice et le polyimide augmente lorsque les masses molaires diminuent. Ils obtiennent donc une bonne affinité entre les deux phases, mais les masses du polymère sont assez faibles (5000 et 7500 $g.mol^{-1}$). Cela implique de faibles températures de transition vitreuse (environ 200 °C) qui semblent augmenter avec le taux de silice.

Tsai et collaborateurs [57] ont synthétisé des oligoimides du même type que Sysel avec des masses molaires de 5000 $g.mol^{-1}$ et 10000 $g.mol^{-1}$, en utilisant également la p-aminophényltriméthoxysilane comme bout de chaîne. Cependant l'alcoxysilane utilisé est le phényltriméthoxysilane. Lors de la synthèse du matériau, ils n'ajoutent pas de catalyseur, laissant la fonction acide de l'APA jouer ce rôle. Les premières observations indiquent que les films sont transparents, ce qui est le signe d'une bonne homogénéité et d'une faible taille des particules de silice. Les mesures de densité montrent que celle-ci diminue avec le taux de charge, ce qui est expliqué par la présence du groupement phényle, qui implique un réseau de silice moins dense que les réseaux créés à partir de tétraalcoxysilane.

Morikawa et collaborateurs [58] ont testé une approche différente en préparant des polyimides à base de PMDA/ODA et en introduisant les motifs alcoxysilanes le long de la chaîne par l'intermédiaire de différentes diamines. Plusieurs paramètres peuvent être modifiés comme le nombre de sites réactifs présents le long de la chaîne ou le nombre de fonctions alcoxydes fixées sur les siliciums. Les matériaux composites sont obtenus en mélangeant le polymère sous sa forme APA avec du TEOS en présence d'eau. La première observation concerne la transparence des films obtenus. Ils observent que pour toutes les diamines les films restent transparents pour un taux de silice plus élevé, comparé au polymère sans fonction alcoxyde greffé. Les résultats sont meilleurs lorsque le motif alcoxysilane possède plusieurs fonctions alcoxydes et lorsqu'il y a un plus grand nombre de sites réactifs le long de la chaîne. Ces observations sont confirmées par MEB, où les particules diminuent de taille en fonction de la présence de sites réactifs le long de la chaîne.

Yen et collaborateurs [59] ont associé la méthode consistant à créer des liaisons covalentes entre le polyimide et la silice, et celle utilisant un agent de couplage (le GOTMS). Pour cela, ils synthétisent des polyimides à partir de 6-FDA et de diverses amines aromatiques, puis ils fixent en bout de chaîne le 3-aminopropyltriéthoxysilane. Dans un premier temps, une solution de TMOS avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique est ajoutée au polyimide en solution. Dans un deuxième temps, ils ajoutent le GOTMS (GOTMS/TMOS = 1/5 en masse). Ils associent ainsi les effets de la liaison covalente entre les deux phases, et les effets des interactions entre le polymère et l'agent de couplage (GOTMS). Les études infrarouges ne renseignent pas beaucoup sur le réseau de silice car les taux de charge sont assez faibles (au maximum 8% de silice en masse). Pour la même raison, ils ne peuvent pas conclure à partir des observations optiques et par MET.

2.6. Conclusions

Cette étude bibliographique a permis de faire le point sur les difficultés et les paramètres qu'il faut prendre en considération pour la synthèse des polyimides et la préparation de matériaux composites PI/SiO_2. Dans un premier temps, les conditions de la réaction de formation de l'acide polyamique sont déterminantes pour réussir la synthèse d'un polyimide de grande masse molaire ayant des bonnes propriétés filmogènes. Nous avons vu le rôle important du choix du solvant qui n'est pas seulement un moyen de mettre en contact les réactifs mais aussi un agent tenant une part importante dans la formation et la stabilité de l'acide polyamique.

L'étude fait sur les matériaux composites polyimide/silice a porté sur les paramètres prépondérants du procédé Sol-Gel. Parmi ces derniers, l'importance du catalyseur utilisé sur les structures de la phase silice obtenue. Le rapport entre la quantité d'eau et celle du précurseur de silice a aussi un rôle important quant au taux de condensation des fonctions réactives du réseau de silice. Ceci a pour conséquence de modifier la structure finale de la silice obtenue. Cette étude bibliographique montre également l'influence d'autres paramètres tels que le solvant utilisé et la structure

chimique du précurseur. Le procédé Sol-Gel nécessite donc un contrôle strict de nombreux paramètres.

Les différents travaux portant sur la préparation de matériaux composites ont comme objectif d'améliorer la cohésion entre les deux phases, organique et inorganique. Pour cela trois méthodologies ont été développées :

- la synthèse de la silice en présence de l'acide polyamique
- l'utilisation d'agents de couplage
- la création de ponts covalents entre la silice et le polyimide

Ces différentes stratégies de synthèse cherchent à augmenter les interactions entre le polymère et la silice afin de diminuer la ségrégation de phase. Certains auteurs ont associé plusieurs de ces stratégies afin d'avoir une meilleure affinité entre les deux phases. Ces études montrent que la morphologie du matériau final dépend des interactions existant entre les deux phases (liaisons hydrogènes, Van der Waals, covalentes). De grandes différences de morphologies ont été obtenues par la grande variété de structures des polyimides étudiés associée aux différentes méthodes de synthèse.

PARTIE B : Résultats et discussions

3. Synthèse, caractérisation et propriétés des PI et des PI/SiO_2 : Résultats et discussions

3.1. Stratégie de synthèse des PI et des PI/SiO_2

L'objectif de ce travail était de concevoir et de synthétiser des matériaux membranaires pour des utilisations innovantes dans le domaine de la séparation des mélanges de gaz par des membranes denses. Afin d'améliorer les propriétés de perméation de gaz tout en gardant les mêmes propriétés des polyimides, la première approche était de préparer des matériaux polyimides multiphasiques pour essayer de

moduler les propriétés des membranes selon la proportion relative des matrices organique ou inorganique. La préparation de ces matériaux a été atteinte par deux approches distinctes. La première comporte la préparation originale de polymères multiphasés éther-imide composés par des blocs souples et rigides, chaque bloc conduisant à des propriétés spécifiques qui peuvent améliorer les performances du matériau. La deuxième approche utilisée consiste à utiliser les copolymères précédents dans lesquels une phase inorganique a été incorporée en utilisant soit des charges de silice ou des précurseurs de silice organique générés *in situ* par procédé Sol-Gel. Cette approche permet de former un réseau intermoléculaire de silice plus homogène à l'intérieur de la matrice polymère.

Bien qu'il existe plusieurs méthodes de synthèse des PI, seule la stratégie classique de synthèse en deux étapes est utilisée dans cette étude (cf chapitre I.2). La première étape consiste à faire réagir un dianhydride sur une diamine à température ambiante dans un solvant apolaire aprotique pour former l'acide polyamique qui est le précurseur des PI. Puis, dans la deuxième étape, l'APA, sous forme solide, est transformé en PI par cyclodéshydratation thermique. Cette méthode de synthèse présente plusieurs avantages d'une part, par la disponibilité commerciale des monomères dianhydrides et diamines, et d'autre part, par la simplicité de la mise en œuvre de cette méthode, les conditions ménagées de la préparation de l'APA et sa transformation facile en PI par traitement thermique. Néanmoins, cette méthode exige une grande pureté des produits et des précautions à prendre pour éliminer les traces d'eau dans les réactifs et dans le milieu réactionnel.

Les matériaux composites PI/SiO_2 sont obtenus par l'introduction de nanoparticules de silice ou par la génération *in situ* de la silice par procédé Sol-Gel dans une solution d'acide polyamique. Suite au traitement thermique, les matériaux composites PI/SiO_2 sont obtenus.

3.2. Choix des réactifs

Nous avons effectué des synthèses tribloc pour obtenir un copolyimide en utilisant des oligomères élastomères α,ω-fonctionnalisés (alcoxyéther, siloxane) que l'on associe à des monomères difonctionnels plus ou moins rigides (dianhydride, diamine). Cette synthèse a permis d'obtenir des matériaux poly(étherimides) (PEI) possédant des phases de propriétés très différentes. Le choix de l'anhydride est fait de façon à avoir la plus grande réactivité possible avec l'amine pour obtenir des polymères de masses moléculaires très élevées. A partir des résultats préliminaires effectués au laboratoire, le dianhydride pyromellitique (PMDA) a été choisi dû à sa forte réactivité [16]. Pour former la jonction imide, on utilise une diamine aliphatique, le JEFFAMINE® ED-600 (Jeff600) (Mw = 600 $g.mol^{-1}$) ou ED-2003 (Jeff2000) (Mw = 2000 $g.mol^{-1}$) et une diamine aromatique le 4, 4' - oxydianiline (ODA) utilisé comme extendeur de chaîne. Le solvant utilisé est le N,N-diméthylformamide (DMF).

La préparation des matériaux composites PI/SiO_2 a été effectuée selon deux méthodes : introduction de charges de silice et génération *in situ* des particules par procédé Sol-Gel. Pour déterminer l'influence de charges SiO_2 sur les propriétés des matériaux composites, deux types de silice ont été utilisés : soit des microparticules hydrophiles (16 µm), soit des nanoparticules hydrophiles (12 nm) ou hydrophobes (16 nm). Le procédé Sol-Gel est utilisé avec le tétraméthylorthosilicate (TMOS) et le tétraéthylorthosilicate (TEOS). Les protocoles opératoires de synthèse et caractérisation sont décrits dans le chapitre III.

3.3. Synthèse des poly(ether imides) (PEI)

Bien que de nombreux résultats ont été rapportés sur la technique de synthèse en deux étapes, deux points restent mal définis et constituent un sujet de discussion [60]. Le premier est de définir le temps nécessaire à la formation de l'acide polyamique sous les conditions utilisées (température ambiante, atmosphère inerte, solvant apolaire

aprotique, etc.). Le deuxième est de définir les conditions de formation du polyimide à partir de son précurseur, l'acide polyamique, par traitement thermique à l'état solide.

Le protocole de synthèse se décompose en deux étapes et il est détaillé dans la partie expérimentale de ce manuscrit (cf. chapitre III-2.1). Dans un premier temps, la synthèse correspond à la polycondensation entre le JEFFAMINE® et le PMDA en large excès. Puis l'ODA est ajouté pour obtenir l'APA final (Figure 20).

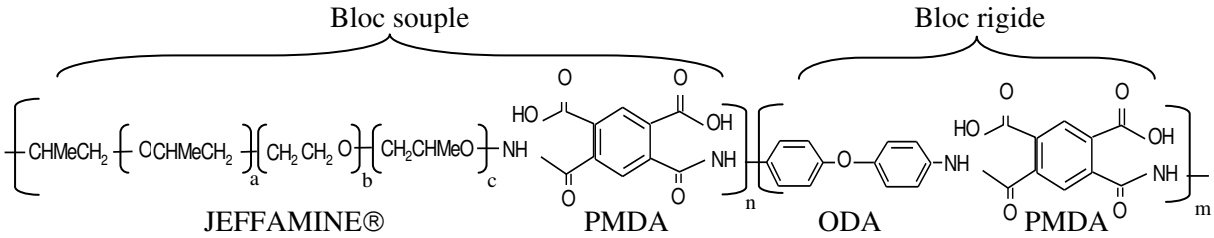


Figure 20 : Formule développée de l'APA obtenu

Ce type de copolymère possède un bloc souple qui correspond à la partie aliphatique de la structure (JEFFAMINE-PMDA) et un bloc rigide constitué du PMDA et de l'ODA. Selon les proportions initiales d'amines (JEFFAMINE® et ODA), on peut faire varier la stœchiométrie (indices n et m) du copolyimide et ainsi modifier les caractéristiques physicochimiques et stériques du PI synthétisé.

Les quantités des réactifs nécessaires pour préparer l'acide polyamique à trois stœchiométries différentes en utilisant le Jeff600 sont récapitulées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Quantités de réactifs et de solvant utilisées dans la synthèse des différents APA

Acide polyamique (APA)	JEFFAMINE® ED-600	PMDA (>97%)	ODA (>98%)	DMF anhydre (99,95%)
Jeff600/PMDA/ODA (0,6/1/0,4)	10,8 g (18 mmol)	6,7 g (30 mmol)	2,5 g (12 mmol)	60,1 g (63,7 ml)
Jeff600/PMDA/ODA (0,5/1/0,5)	9,1 g (15 mmol)	6,7 g (30 mmol)	3,1 g (15 mmol)	56,7 g (60,1 ml)
Jeff600/PMDA/ODA (0,4/1/0,6)	7,2 g (12 mmol)	6,7 g (30 mmol)	3,7 g (18 mmol)	52,8 g (55,9 ml)

3.3.1. Suivi de la synthèse de l'APA par des mesures de viscosité

La mesure de viscosité en fonction du temps a été utilisée avec succès pour optimiser le temps de réaction de formation de l'APA. Des faibles quantités d'APA sont prélevées du mélange réactionnel au cours du temps puis dissoutes dans du DMF pour former des solutions. Ces solutions sont soumises à des analyses de viscosité. Des essais préliminaires ont montrés qu'il est nécessaire d'une part, d'utiliser du DMF anhydre afin d'éviter l'hydrolyse de l'APA et d'autre part d'ajouter dans la solution des additifs pour empêcher la formation de polyélectrolytes. Pour nos solutions, on a ajouté le sel LiBr comme additif.

La viscosité intrinsèque [η] est déterminée comme étant :

$$[\eta] = \lim_{C \to 0} \left(\frac{\eta_{SP}}{C} \right) = \lim_{C \to 0} \eta_{red} \qquad \text{Équation 1}$$

η_{sp} est la viscosité spécifique, η_{red} est la viscosité réduite et C est la concentration du polymère dans la solution.

La viscosité spécifique est déterminée par :

$$\eta_{SP} = \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \right) \equiv \left(\frac{t - t_0}{t_0} \right) \qquad \text{Équation 2}$$

t et t_0 correspondent aux temps d'écoulement de la solution de polymère et du solvant pur.

La viscosité intrinsèque [η] est déterminée par la pente initiale de la courbe de la viscosité réduite η_{red} ($\eta_{red} = \eta_{sp}/C$) en fonction de la concentration C en polymère (masse/volume). La Figure 21 représente l'évolution de η_{red} en fonction de la concentration en APA dans du DMF qui ne cesse d'augmenter de valeur à l'origine (viscosité intrinsèque) avec le temps de réaction.

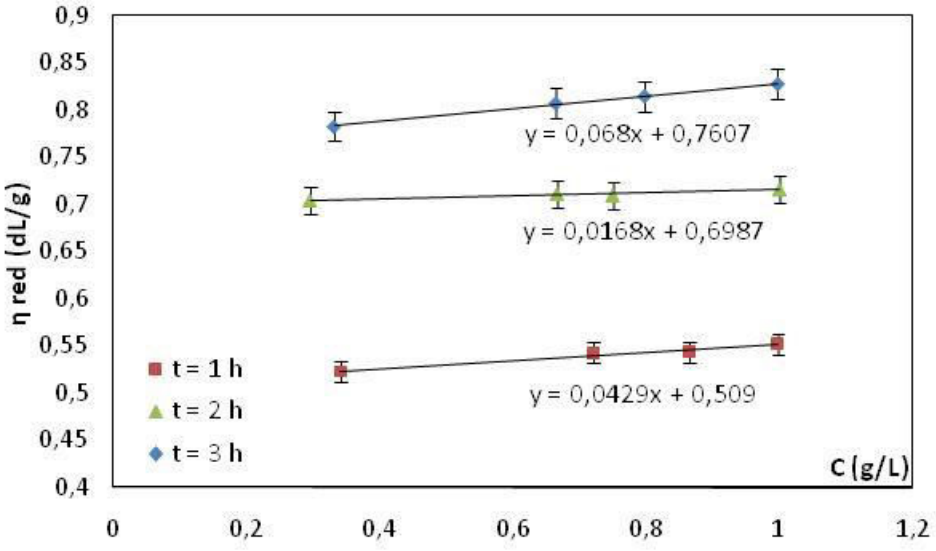


Figure 21 : Viscosités η_{red} en fonction de la concentration C en APA pour différents temps de réaction de Jeff600-PMDA (0,6/1)

La Figure 22 illustre l'évolution de la viscosité intrinsèque en fonction du temps. Pour la première étape de la synthèse (Jeff600 + PMDA), elle montre clairement qu'au minimum 3 heures sont nécessaires pour former les oligomères PMDA-Jeff600-PMDA (Figure 22A). Pour l'addition d'amine aromatique, le système Jeff600-PMDA-ODA présente un temps de polycondensation optimum d'environ 24 h (Figure 22B).

Nous constatons que la cinétique est plus rapide lors de la réaction Jeff600-PMDA que pour la deuxième réaction. La réaction Jeff600-PMDA-ODA fait accroitre la masse moléculaire de l'APA ce qui ralentit la cinétique de la réaction étant donné que le contact entre les extrémités réactives est plus difficile.

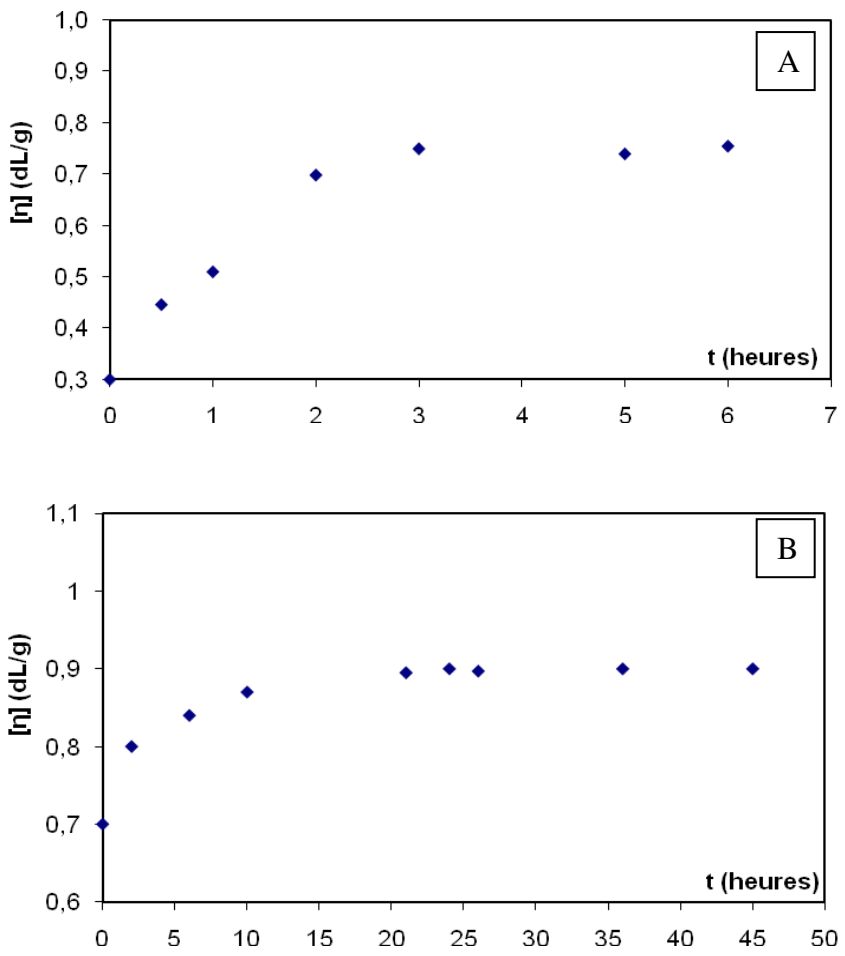


Figure 22 : Évolution de la viscosité intrinsèque des APA en fonction de l'évolution de la polycondensation entre Jeff600-PMDA (A) et entre Jeff600-PMDA-ODA (B)

La mesure de la viscosité intrinsèque est la technique la plus simple pour la mesure des masses moléculaires des polymères surtout si les constantes k et α de la relation empirique de Mark-Houwink (Équation 3) sont déterminées.

$$[\eta] = kM_V^{\alpha} \qquad \text{Équation 3}$$

où M_v est la masse viscosimétrique souvent comprise entre M_n et M_w.

Si le polyimide est insoluble, on utilise son précurseur APA pour effectuer les mesures de viscosité. Néanmoins, les constantes de l'équation de Mark-Houwink diffèrent d'un copolymère à un autre en fonction de la structure [61]. Cela empêche de

relier les masses moléculaires aux viscosités et de trouver les constantes de cette équation.

3.3.2. Suivi de la synthèse des PEI par FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été utilisée dans le suivi et la compréhension des transformations chimiques lors de la formation de l'APA et de sa cyclodéshydratation par la caractérisation des groupes fonctionnels. Les principales bandes caractéristiques des monomères [62], de l'APA et du PEI sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Bandes d'absorption IR caractéristiques des monomères, de l'APA et du PEI [62]

Groupes fonctionnels	Bandes d'absorption (cm^{-1})	Intensité	Origine
Amines aromatiques	Deux bandes à 3200	faible	NH_2 symétrique et asymétrique
Anhydrides	720	forte	C=O
	1780	forte	C=O
	1820	moyenne	C=O
Acides amiques	1550	moyenne	C-NH
	1660	forte	C=O (CONH)
	1710	forte	C=O (COOH)
	2900-3200	moyenne	COOH et NH_2
Imides aromatiques	725	faible	C=O torsion
	1380	forte	C=N
	1720	forte	C=O symétrique
	1780	forte	C=O asymétrique

Bien qu'il soit facile de faire la différence entre les bandes caractéristiques des groupes fonctionnels des réactifs, le suivi de la réaction par IRTF ne permet pas d'avoir des informations concernant le déroulement de la réaction en fonction du temps. Les spectres infrarouges des réactifs sont représentés dans la Figure 23.

En effet, lors de la réaction entre le PMDA et le JEFFAMINE®, l'anhydride se trouve en large excès ce qui empêche de suivre l'évolution des bandes d'absorption du PMDA, celles des groupes acides et amides se recouvrent ce qui empêche de suivre l'évolution de la réaction en comparant les spectres en fonction du temps.

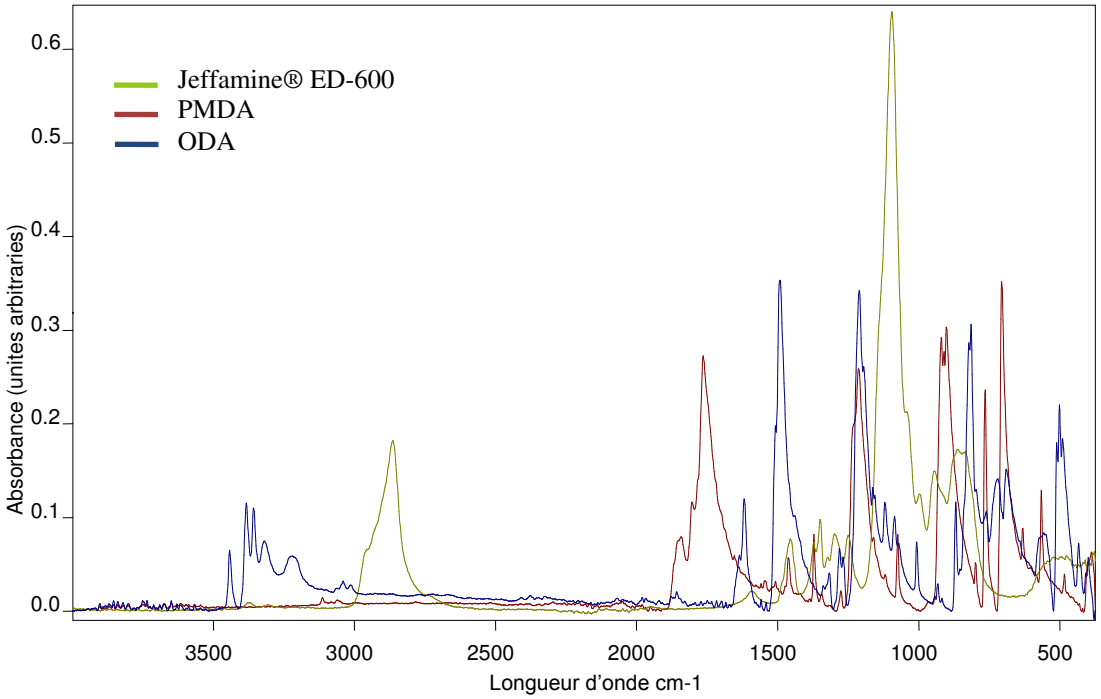


Figure 23 : Spectres IRTF des réactifs Jeff600, PMDA et ODA

L'IR n'est utilisée que semi-quantitativement dans la détermination du taux de conversion de l'APA en polyimide à cause de sa faible sensibilité et de la convolution des pics imide et carbonyle. Suite au caractère insoluble des PEI, les spectres infrarouges sont obtenus par réflexion totale atténuée (ATR). Le taux de conversion (TC) de l'APA en PEI est déterminé par la mesure de l'intensité de la bande d'absorption à 1380 cm^{-1} pour le groupe imide en fonction de la température. Pour compenser la variation de l'épaisseur entre chaque échantillon, la normalisation de la hauteur du pic se fait par le rapport avec une bande de référence interne (l'absorption du cycle aromatique à 1500 cm^{-1}), qui s'est révélé être constant pendant les modifications chimiques qui se produisent lors de la cyclisation de l'APA. Le taux de conversion à la température T est déterminé par l'Équation 4 :

$$TC_T = \frac{A_T(1380)/A_T(1500)}{A_{PEI}(1380)/A_{PEI}(1500)} \qquad \text{Équation 4}$$

où A_T et A_{PEI} sont respectivement les bandes d'absorption de l'échantillon à la température T et du PEI totalement cyclisé.

Les spectres FTIR-ATR des films PEI recueillis à différentes températures durant le processus de polymérisation thermique sont présentés à la Figure 24.

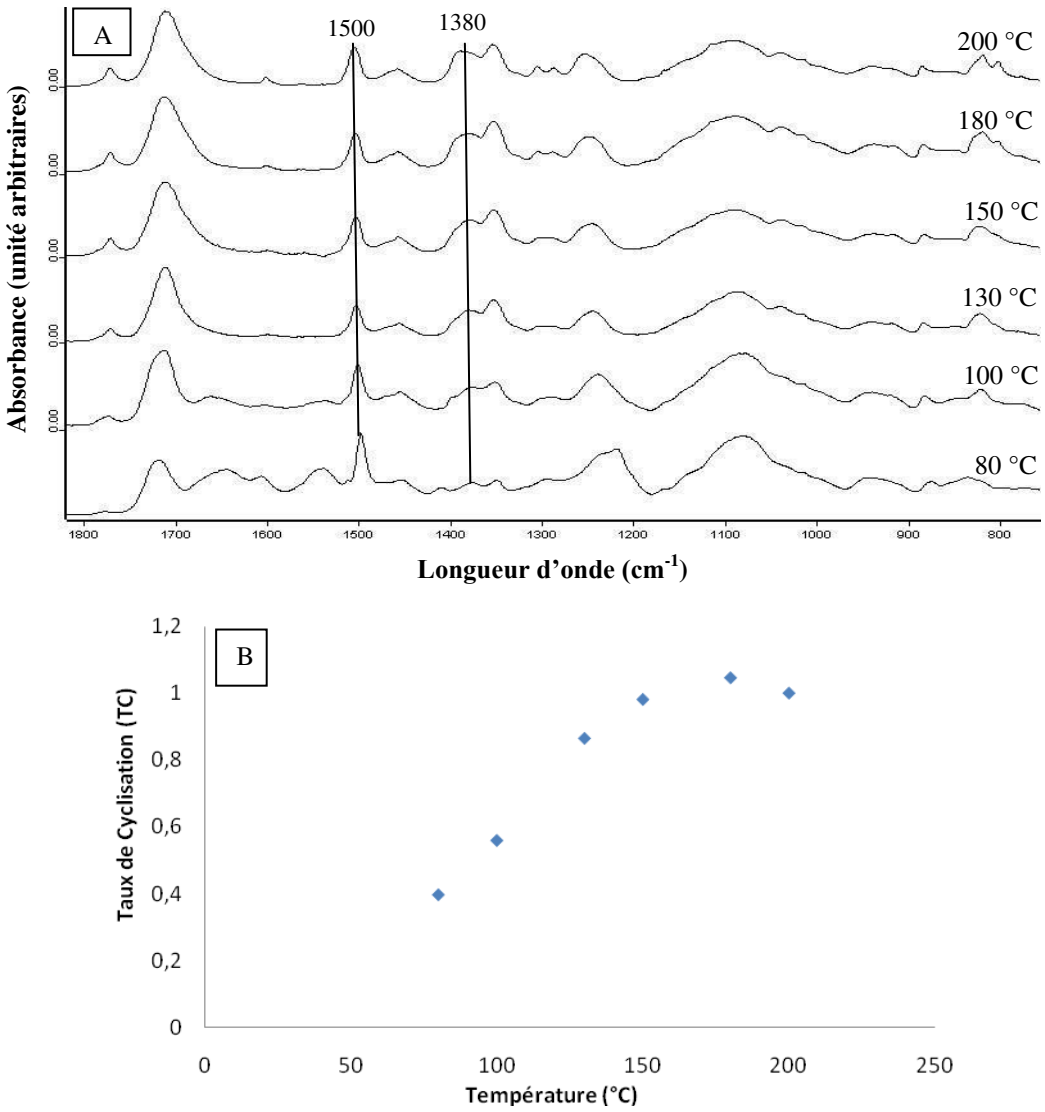


Figure 24 : Spectres FTIR-ATR des films APA cyclisés à différentes températures (A) et l'évolution du taux de cyclisation en fonction de la température du traitement thermique (B)

Les spectres FTIR dans la Figure 24A montrent que la conversion de l'APA en PEI pourrait être expliqué par la diminution de l'absorption du groupe acide carboxylique à 3400 cm^{-1} (non représenté) et de l'absorption du groupe carbonyle amide à 1650 cm^{-1}, les bandes d'absorption à 1543 cm^{-1} pour le pic caractéristique de l'APA, et l'apparition de l'absorption de carbonyle imide à 1780, 1717, 1380 et 725 cm^{-1} (non représenté). Avec l'augmentation de la température, l'intensité du pic d'absorption caractéristique du groupe imide augmente ce qui indique l'augmentation du taux de cyclisation. D'un autre côté, la bande d'absorption caractéristique de l'APA disparait progressivement.

Ces évolutions illustrent bien l'influence de la température sur le processus de cyclisation qui avance progressivement avec l'augmentation de la température. La figure 24B montre le taux de cyclisation calculé à partir des données de spectroscopie IRTF-ATR selon l'Équation 4. On peut observer que le taux de cyclisation augmente avec la température et il se rapproche d'une valeur asymptotique à 180 °C, l'APA est entièrement converti en PEI à partir de 180 °C.

3.3.3. Suivi de la cyclisation de l'APA en imide par DSC et ATG

Le traitement thermique à appliquer pour donner le polyimide est souvent controversé dans la littérature, non seulement sur la température qu'il faut atteindre mais surtout sur le cycle à suivre pour atteindre des conversions les plus complètes possibles. Le protocole utilisé dans le traitement des acides polyamiques formés à base de dianhydrides et diamines aromatiques donnant des polyimides rigides consiste à chauffer pendant 1 heure à 100, 150, 200, 250 et 300 °C respectivement sous vide [60].

Nous avons suivi par DSC les transformations que subit l'acide polyamique entre 40 et 250 °C. Ces changements sont illustrés à la Figure 25. Le départ d'eau induit par la réaction de cyclodéshydratation est observé à 165 °C par la présence d'un pic endothermique. Cet endotherme est compris entre 80 et 220 °C.

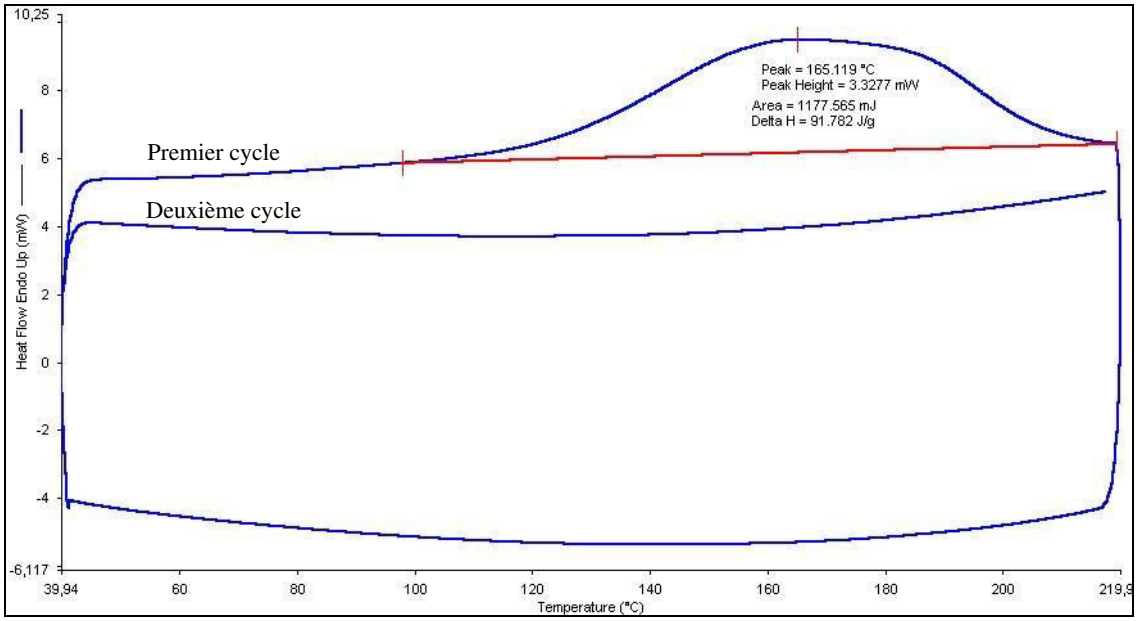


Figure 25 : Courbe DSC pour détecter la réaction de cyclodéshydradation de l'APA (Jeff600/PMDA/ODA 0,6/1/0,4). L'absence de l'endotherme pendant le deuxième cycle confirme que la réaction est totale

La conversion de l'APA en polyimide est totale puisque cet endotherme est absent lors d'un deuxième cycle thermique.

Nous avons ensuite mené une étude thermogravimétrique à l'aide d'une microbalance sur des échantillons APA. Après localisation de la température correspondant à l'endotherme irréversible observé par DSC, l'étude porte sur trois paliers de température : 100, 150 et 200 °C pendant 1 heure. Comme le montre la Figure 26, la conversion de l'acide polyamique en polyimide commence bien à 100 °C mais elle est cinétiquement lente. Au contraire à 150 °C, elle est rapide et la cyclodéshydratation est achevée à la température de 200 °C.

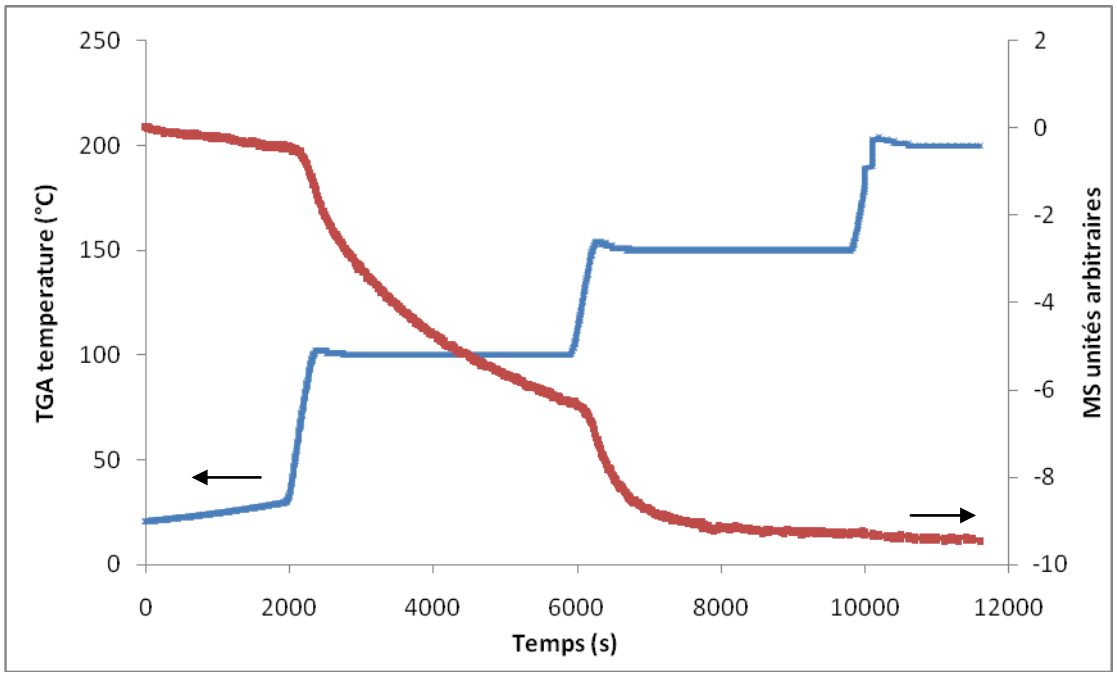


Figure 26 : Évolution de la perte de masse (départ d'eau) de l'APA en fonction de la température et du temps

Ces résultats montrent que l'introduction d'un chainon aliphatique dans la structure moléculaire des polyimides permet de faciliter la conversion de l'acide polyamique en polyimide. Les propriétés de ce chainon apportées par le JEFFAMINE® ramènent une souplesse aux chaines de l'acide polyamique et du polyimide ainsi formé. Ceci permet de limiter le temps et la température finale de traitement thermique de l'acide polyamique.

3.3.4. Différents types de synthèse préparés

Après l'étude de l'étape de synthèse, nous avons procédé à trois types de synthèse pour préparer des copolyimides avec différentes structures moléculaires. Elles diffèrent seulement dans les proportions initiales des réactifs, le protocole de synthèse restant le même. Trois stœchiométries (JEFFAMINE® (600 ou 2000)

/PMDA/ODA) ont été choisies : 0,4/1/0,6 , 0,5/1/0,5 et 0,6/1/0,4 en mmol. Le récapitulatif de ces synthèses se trouve dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des différentes synthèses réalisées

	Masse en g					
Synthèse	**PEI**	**JEFFAMINE®**	**PMDA**	**ODA**	**% en masse bloc souple**	**% en masse bloc rigide**
Jeff600-04	0,54	0,24 (0,4)	0,22 (1)	0,12 (0,6)	44,3	55,7
Jeff600-05	0,58	0,30 (0,5)	0,22 (1)	0,10 (0,5)	51,5	48,5
Jeff600-06	0,62	0,36 (0,6)	0,22 (1)	0,08 (0,4)	57,9	42,1
Jeff2000-04	1,10	0,80 (0,4)	0,22 (1)	0,12 (0,6)	72,6	27,4
Jeff2000-05	1,28	1 (0,5)	0,22 (1)	0,10 (0,5)	78	22
Jeff2000-06	1,46	1,20 (0,6)	0,22 (1)	0,08 (0,4)	82,1	17,9

( ) équivalent en mmol

Les films obtenus avec le Jeff600 sont très résistants, élastiques et de couleur jaune, par contre l'utilisation du Jeff2000 (M_w = 2000 g.mol^{-1}) a pour effet de diminuer les propriétés mécaniques des PEI, les films sont collants et moins résistants, et l'aspect filmogène du matériau est moins bon. Les films sont de plus en plus rigides lorsque les proportions en JEFFAMINE® diminuent puisque la phase rigide assure la cohésion mécanique des films. Suite à ces résultats, le Jeff600 a été choisie pour la préparation des PEI utilisés ultérieurement en perméation gazeuse.

3.4. Caractérisation des PEI obtenus

3.4.1. Solubilité des PEI

Tous les matériaux PEI préparés sont insolubles à tous les solvants testés (DMF, THF, MeOH, EtOH, Et_2O, Acétone). Ce phénomène s'explique par une réticulation chimique lors de la formation du PEI à partir de l'acide polyamique par cyclodéshydratation. Dans un premier temps, cet inconvénient a été attribué aux conditions du traitement thermique. Les tests de solubilité des PEI obtenus avec un traitement thermique à plus faible température (150 °C) n'ont pas donné des matériaux solubles sauf dans un solvant très polaire, le 2,2,2-trifluoroéthanol (CF_3CH_2OH).

Dans d'autres études effectuées sur des copolyimides [63], l'origine de ces réticulations a été attribuée à l'étape de formation de l'acide polyamique. Ainsi les conditions de mise en contact de l'anhydride avec l'amine sont responsables de la réticulation ultérieure de l'APA. Plus l'addition de l'anhydride est rapide ou en grande quantité, plus les réticulations sont importantes. Par ailleurs, si l'amine est en excès par rapport à l'anhydride, le copolyimide obtenu est complètement insoluble. Pour éviter la réticulation, un léger excès d'anhydride est suffisant (1 ou 2%) pour obtenir des copolyimides solubles. Dans notre étude, les PEI restent insolubles même lorsqu'on ajoute peu à peu le PMDA, en petite quantité et en excès.

3.4.2. Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques sont illustrées à la Figure 27. Ils montrent que la stabilité thermique des PEI enregistrée sous azote diminue en fonction du taux en masse de Jeff600. Cependant, la température correspondante à la dégradation de 5% de la masse initiale de chaque PEI est supérieure à 300 °C (Tableau 6).

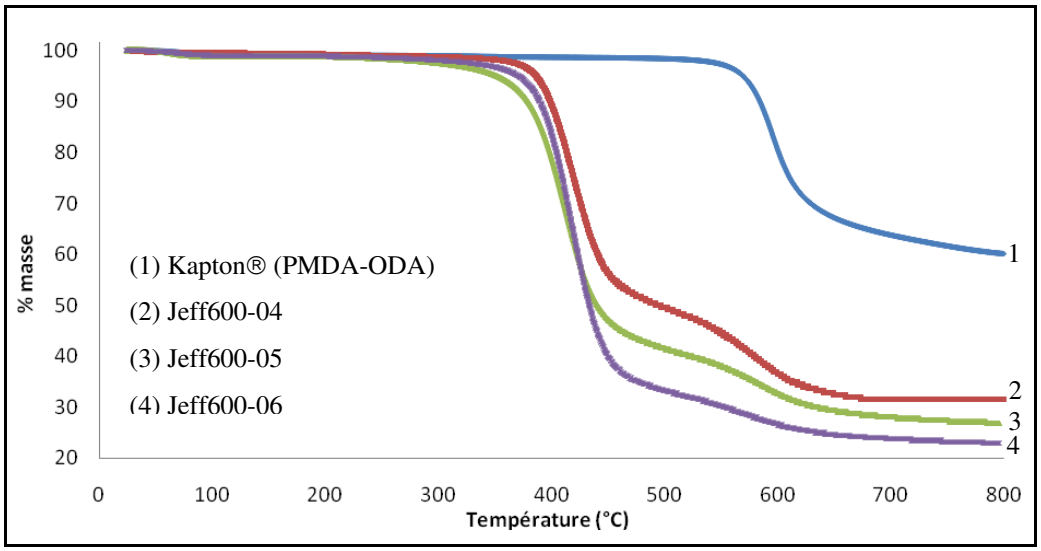


Figure 27 : Stabilité thermique des PEI en fonction du taux en masse de Jeff600

Tableau 6 : Dégradation finale à 800 °C, températures de dégradation de 5 et 10% de la masse initiale des PEI et du Kapton™ sous atmosphère d'azote et à une vitesse de 10 °C/min

PEI	Jeff600 (% en masse)	% Dégradation finale à 800 °C (% en masse restante)	T5% (°C)	T10% (°C)
Kapton® (PMDA-ODA)	-	42	569	584
Jeff600-04	44	68	386	399
Jeff600-05	52	73	331	379
Jeff600-06	58	77	371	390

L'évolution de la masse en fonction de la température montre que la cinétique initiale de dégradation des différents PEI est différente et ne suit pas l'évolution des taux de Jeff600. Ce comportement est remarqué notamment par l'évolution des températures de dégradation de 5 et 10% de la masse initiale des PEI. Cependant, la relation entre la dégradation finale du PEI à 800 °C et le taux de Jeff600 est linéaire (Figure 28).

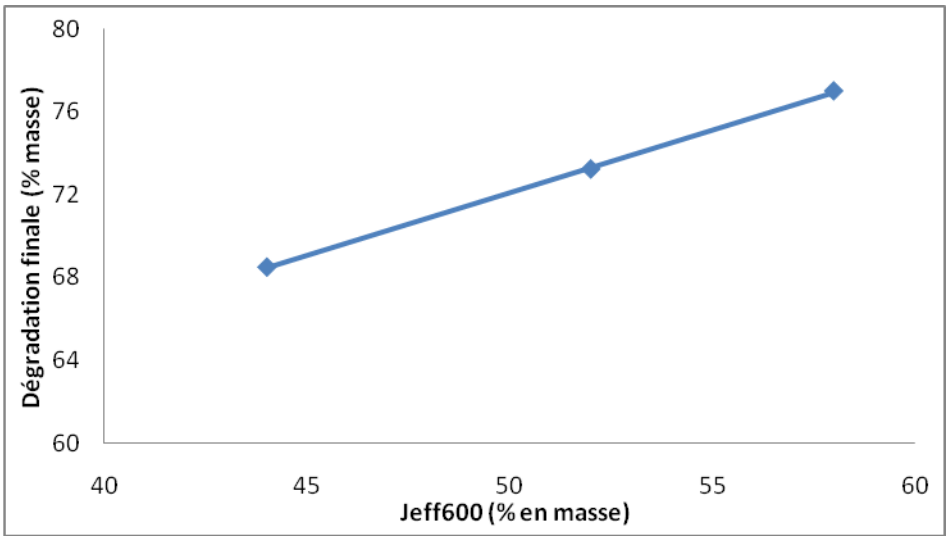


Figure 28 : Evolution de la dégradation finale à 800 °C en fonction du taux en masse de Jeff600

L'analyse différentielle de la stabilité thermique des PEI (Figure 29) montre que la dégradation des PEI se déroule en deux zones de température. La première commence vers 250-280 °C et elle correspond à la dégradation du bloc souple composé par Jeff600-PMDA. La deuxième étape commence vers 510 °C et elle correspond à la dégradation du bloc rigide composée par PMDA-ODA. La dégradation du bloc rigide des PEI se produit à la température de dégradation de la structure aromatique du Kapton®. A noter que l'intensité du pic de dégradation du bloc souple augmente avec le taux de Jeff600 et que Jeff600-04 a la plus forte température de dégradation.

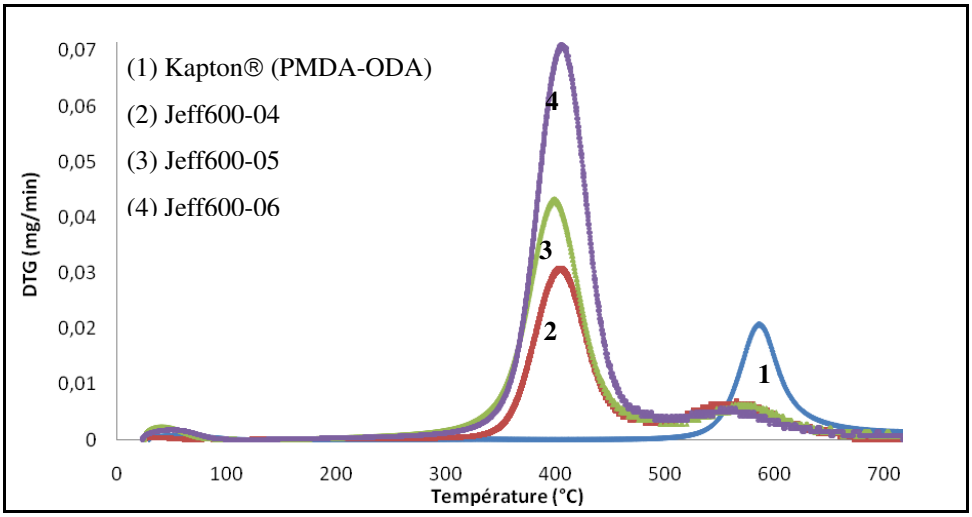


Figure 29 : Analyse différentielle sur la stabilité thermique des PEI en fonction du taux en masse de Jeff600

3.4.3. Tests mécaniques sur les PEI obtenus

Le comportement mécanique des PEI a été caractérisé par des mesures contrainte-allongement à température ambiante sur des membranes d'épaisseur de 200 µm. Ces mesures vont nous permettre de déterminer le module de Young à partir de la pente initiale, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture des PEI à partir de l'évolution de la déformation en fonction de la contrainte appliquée. Les valeurs des paramètres précédents sont résumées dans le Tableau 6.

Des études antérieures [64-66] ont montré que les polyimides préparés à partir des monomères PMDA et ODA (polyimide de type KAPTON®) possèdent un module de Young et une résistance à la traction élevés. Inversement, ce type de polyimide a des allongements faibles à la rupture (Tableau 7). Afin d'améliorer la perméabilité de ces polyimides rigides aromatiques, différentes quantités de Jeff600 ont été incorporées dans la première étape de synthèse pour obtenir des structures PEI.

Tableau 7 : Propriétés mécaniques des PEI en fonction du taux de Jeff600 et comparaison avec les paramètres mécaniques du Kapton®

PEI	Jeff600 (% en masse)	Module de Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture (%)
KAPTON® (PMDA-ODA)	-	1,4	66,8	16
Jeff600-04	44	0,25	35,9	285
Jeff600-05	52	0,1	15,7	287
Jeff600-06	**58**	**0,025**	**6,9**	**303**

Pour évaluer l'impact du bloc souple sur les propriétés mécaniques des PEI, les données relatives au Kapton® sont également données. En outre, il a été constaté que le module de Young et la résistance à la rupture des membranes PEI diminuent avec l'augmentation de la proportion de Jeff600 contenue dans les membranes PEI tandis que l'allongement à la rupture a été augmenté. La comparaison entre le comportement mécanique des PEI et celui du Kapton® montre une augmentation de leur élasticité et une diminution du module de Young ainsi que la contrainte maximale appliquée. L'évolution des propriétés mécaniques est très marquée par rapport au Kapton® car l'allongement à la rupture est environ un ordre de grandeur plus élevé alors que le module de Young est un ou deux ordres de grandeur plus faible.

Ceci peut être expliqué par la limitation des jonctions imides responsables de la réticulation physique entre les chaînes macromoléculaires ainsi que dans la séparation des phases responsables de la présence de microdomaines rigides qui limitent la mobilité des chaînons aliphatiques du copolymère PEI.

3.5. Synthèse des composites PEI/SiO_2

Suite à la caractérisation des PEI, la phase organique des matériaux composites est composée par le copolyimide Jeff600-06 qui possède des bonnes propriétés mécaniques et thermiques pour la préparation de membranes composites.

3.5.1. Conditions expérimentales pour la préparation de matériaux composites PEI/SiO_2

Les matériaux composites sont préparés par incorporation de silice avec diverses quantités allant jusqu'à 15% en masse. La silice est introduite par deux procédures expérimentales. La première d'elle consiste à mélanger le polymère et des poudres de SiO_2 en utilisant soit des microparticules hydrophiles (16 µm) ou des nanoparticules (12 nm hydrophiles ou 16 nm hydrophobes). Le deuxième procédé Sol-Gel est également effectué. Les poudres de silice, ou le TEOS ou le TMOS sont ajoutés dans des quantités nécessaires dans une solution de 25% en masse d'APA. Les taux massiques des alcoxysilanes nécessaires pour atteindre les pourcentages désirés de silice dans les matériaux composites sont présentés dans la partie expérimentale de ce manuscrit (cf. chapitre III-2.3). Ce mélange est agité pendant 6 heures à température ambiante pour les poudres et à 80 °C pour le mélange avec les précurseurs de silice pour obtenir un mélange homogène. Le procédé Sol-Gel se compose d'une réaction en deux temps, l'hydrolyse et la condensation du TMOS ou du TEOS. Après la mise en forme et l'évaporation du solvant (DMF), les membranes composites APA/SiO_2 sont ensuite cyclisées selon la même procédure que celle utilisée pour le polymère seul.

A titre d'exemple, le Tableau 8 présente les quantités des alcoxysilanes pour obtenir 2 et 8% en masse désiré de silice par procédé Sol-Gel dans un gramme de matériau composite.

Tableau 8 : Quantités d'alcoxysilanes utilisées pour préparer les membranes composites avec des taux massiques désirés de silice de 2 et 8%.

PEI/SiO_2	Jeff600-06 + 2% SiO_2 (% en masse désiré)	Jeff600-06 + 8% SiO_2 (% en masse désiré)
Masse TMOS (en g)	0,05	0,19
Masse TEOS (en g)	0,11	0,43

3.5.2. Influence de la silice dans la cyclisation de l'APA

Le procédé Sol-Gel a une forte influence dans la cyclisation de l'APA en PEI. Les analyses thermogravimétriques (Figure 30) montrent l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température et du temps utilisés pour la cyclisation de l'APA en PEI en présence de TMOS et de TEOS.

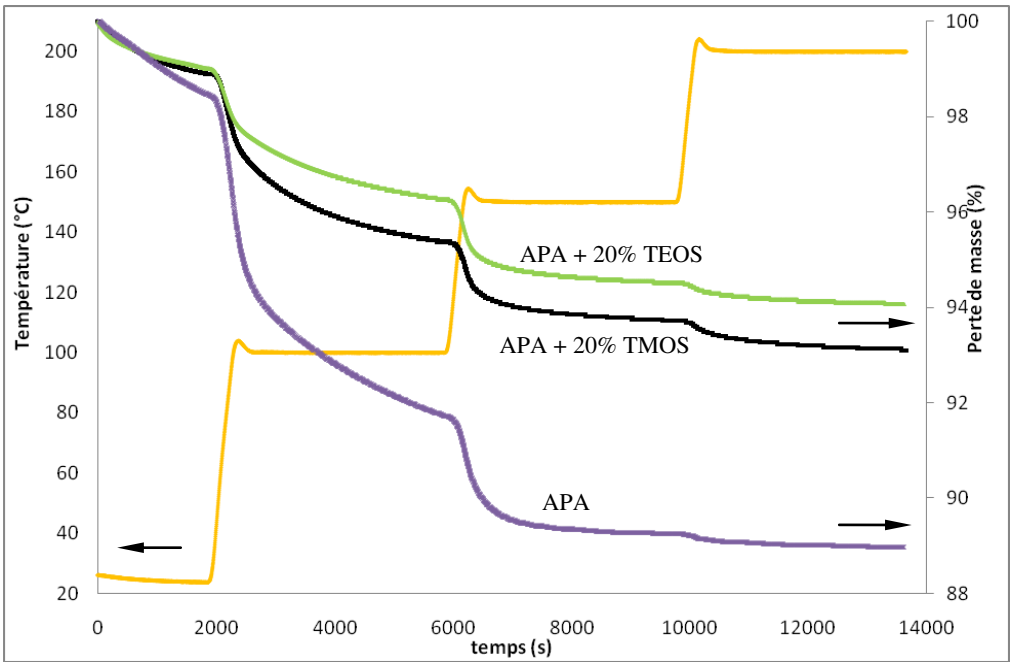


Figure 30 : Évolution de la perte de masse (départ d'eau) de l'APA, APA + 20% TMOS et APA + 20% TEOS (% en masse) en fonction de la température et du temps

L'évolution de la réaction de cyclodéshydratation est très différente lorsqu'on ajoute des précurseurs de silice TMOS et TEOS. Ceci peut s'expliquer par le fait que le mélange de solution APA/(TMOS ou TEOS) se fait à 80°C pendant six heures avant de procéder à l'évaporation du solvant et au traitement thermique de cyclisation de l'APA. Pendant ces traitements, d'une part, une partie de l'APA a déjà cyclisé d'où une perte de masse moins forte lors des analyses ATG et d'autre part, le procédé Sol-Gel génère des particules de silice à partir du TMOS ou le TEOS ce qui favorise la stabilité thermique du système.

3.5.3. Suivi de l'hydrolyse du TMOS et du TEOS par viscosité et analyse élémentaire

Pour limiter les pertes en précurseur de silice lors de l'évaporation du solvant et pendant le traitement thermique pour la cyclisation de l'APA en PEI, le mélange APA/alcoxysilane sans eau est chauffé sous agitation pour démarrer la réaction d'hydrolyse du procédé Sol-Gel. Le temps de mélange et la température doivent être fixés pour empêcher la condensation des alcoxysilanes en silice avant de faire la cyclodéshydratation thermique de l'APA. Des essais préliminaires ont montré que six heures de mélange sont nécessaires pour avoir la précipitation de la silice.

Des mesures de viscosité intrinsèque du mélange APA/alcoxysilane sont effectuées pour caractériser le temps nécessaire à l'hydrolyse des précurseurs de silice. La Figure 31 montre l'évolution de la viscosité intrinsèque [η] du mélange APA/TMOS en fonction de l'hydrolyse de l'alcoxysilane à 80 °C.

Les comportements cinétiques des réactions d'hydrolyse du TMOS et du TEOS sont très différents. Cela peut s'expliquer par le pH de la solution et par l'effet des substituants du silicium. L'hydrolyse des alcoxysilanes se produit dans une solution d'APA à 25% en masse dans du DMF. Etant donné que le DMF est une base faible (pH=9), on considère que la solution est basique. Dans l'étude bibliographique du

procédé Sol-Gel (Chapitre I.2.4), nous avons vu que le pH joue un rôle très important dans les réactions Sol-Gel mais aussi les effets stériques des substituants du silicium.

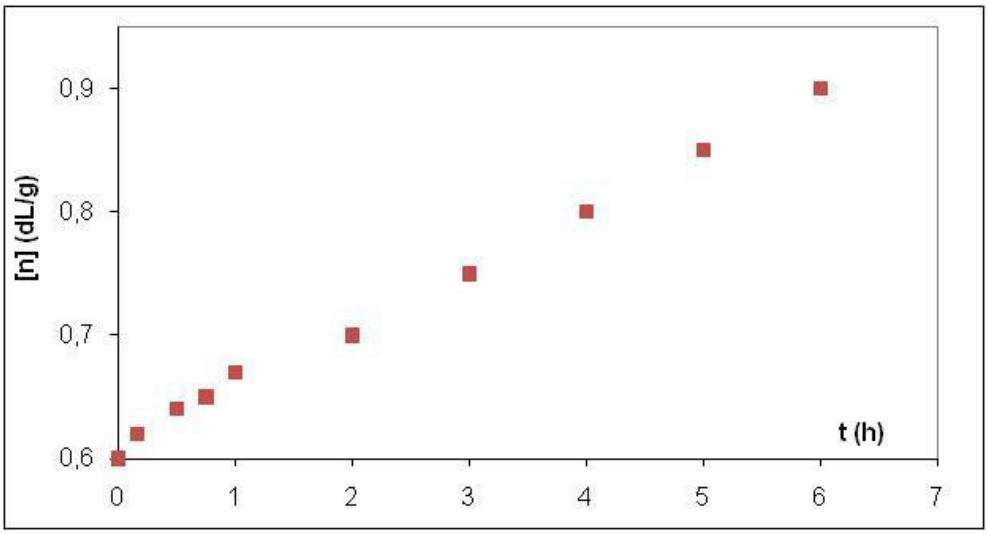


Figure 31 : Évolution de la viscosité intrinsèque à 30 °C du mélange APA+20% TMOS en fonction du temps d'hydrolyse à 80 °C

En milieu basique, la vitesse d'hydrolyse diminue avec l'encombrement de l'atome de silicium [32]. Dans notre étude, la réaction d'hydrolyse du TMOS démarre assez rapidement tandis que pour le TEOS, la réaction est plus lente. Les valeurs de viscosité obtenues après 6 heures de mélange à 80 °C pour les deux alcoxysilanes sont aberrantes par la présence de précipités de silice dans la solution, le milieu est composé de deux phases.

Des analyses élémentaires ont été effectuées sur des échantillons PEI/SiO_2 obtenus par procédé Sol-Gel. Ils ont permis de déterminer le pourcentage effectif de SiO_2 en fonction de la température de réaction d'hydrolyse du TMOS et du TEOS dans la solution APA. Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau 9.

Tableau 9: Analyses élémentaires sur des échantillons PEI/SiO_2 préparés à partir du procédé Sol-Gel avec du TEOS et du TMOS à différentes températures d'hydrolyse pendant 6 h sous N_2.

	PEI + 20% TEOS* (% en masse)				PEI + 20% TMOS** (% en masse)				PEI + 15% SiO_2 hydrophobe 16 nm (% en masse)			
T (°C)	**Si**	**C**	**N**	**SiO_2**	**Si**	**C**	**N**	**SiO_2**	**Si**	**C**	**N**	**SiO_2**
20	1,11	58,13	4,45	2,37	2,31	55,72	4,27	4,94	7,10	50,39	3,88	15,09
40	1,58	56,44	4,53	3,37	2,12	55,85	4,38	4,53				
60	1,77	56,26	4,46	3,79	2,51	56,12	4,28	5,37				
80	1,74	56,41	4,35	3,72	3,98	54,40	4,22	8,51				
100	2,64	55,73	4,36	5,65	4,35	52,65	4,25	9,30				

(* %théorique : 8% SiO_2 et ** %théorique : 10% SiO_2)

Le mélange APA/alcoxysilane est chauffé à différentes températures pendant 6 heures sous agitation. La quantité d'alcoxysilane nécessaire pour atteindre le taux de silice désiré dans le matériau final est déterminée à partir de la relation suivante :

$$n_{alcoxy} = \frac{m_{SiO_2}}{M_{SiO_2}} \qquad \text{avec} \quad m_{SiO_2} = \frac{\%SiO_2 * m_{polym}}{1 - \%SiO_2}$$

Avec : $n_{alcoxy.}$, le nombre de mole d'alcoxysilane à introduire dans le mélange

m_{SiO2}, la masse de silice voulue dans le matériau

M_{SiO2}, la masse molaire de la silice

$\%SiO_2$, le pourcentage en masse de silice voulu

$m_{polym.}$, la masse de polymère mis en solution.

Dans cette relation, nous considérons que la condensation de la phase silice est totale et que la masse molaire de la silice formée est identique à celle de SiO_2 (60,08 $g.mol^{-1}$).

Les résultats obtenus montrent que le taux de silice dans les membranes composites augmente avec la température. Les valeurs de taux de silice déterminées par analyse élémentaire sont largement inférieures aux valeurs théoriques. Ainsi ces taux théoriques sont de 8% et 10% en masse à partir de 20% en masse de TEOS et de TMOS respectivement. A noter que lorsque le mélange est chauffé à 100 °C, la silice précipite

au bout de quelques heures (< 6 heures). Ceci nous mène à considérer que le mélange APA/alcoxysilane doit être chauffé à 80 °C pendant 6 heures pour réaliser l'hydrolyse des alcoxysilanes sans précipiter la silice.

3.5.4. Caractérisation des membranes composites PEI/SiO_2

3.5.4.1. Morphologies des membranes composites : Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET)

Nous avons effectué des observations MEB des matériaux composites pour identifier la morphologie et la dispersion de notre phase inorganique dans la matrice polymère.

Nous observons que la morphologie des matériaux composites change selon la méthode utilisée pour l'incorporation de la silice et selon le taux de silice. La Figure 32 montre les images des sections des membranes de PEI/SiO_2. D'après la Figure 32A, des matériaux homogènes ne peuvent pas être obtenus avec des microparticules de silice (16 µm) en raison de la sédimentation rapide des charges inorganiques ce qui provoque une séparation de phase entre la silice et le polymère. Autrement, les images MEB montrent que les nanoparticules de silice sont apparemment distribuées de façon homogène dans la matrice polymère. Dans le cas de la méthode Sol-Gel, seules quelques particules de silice de 1 à 3 µm sont visibles tandis que les nanoparticules ne sont pas visibles.

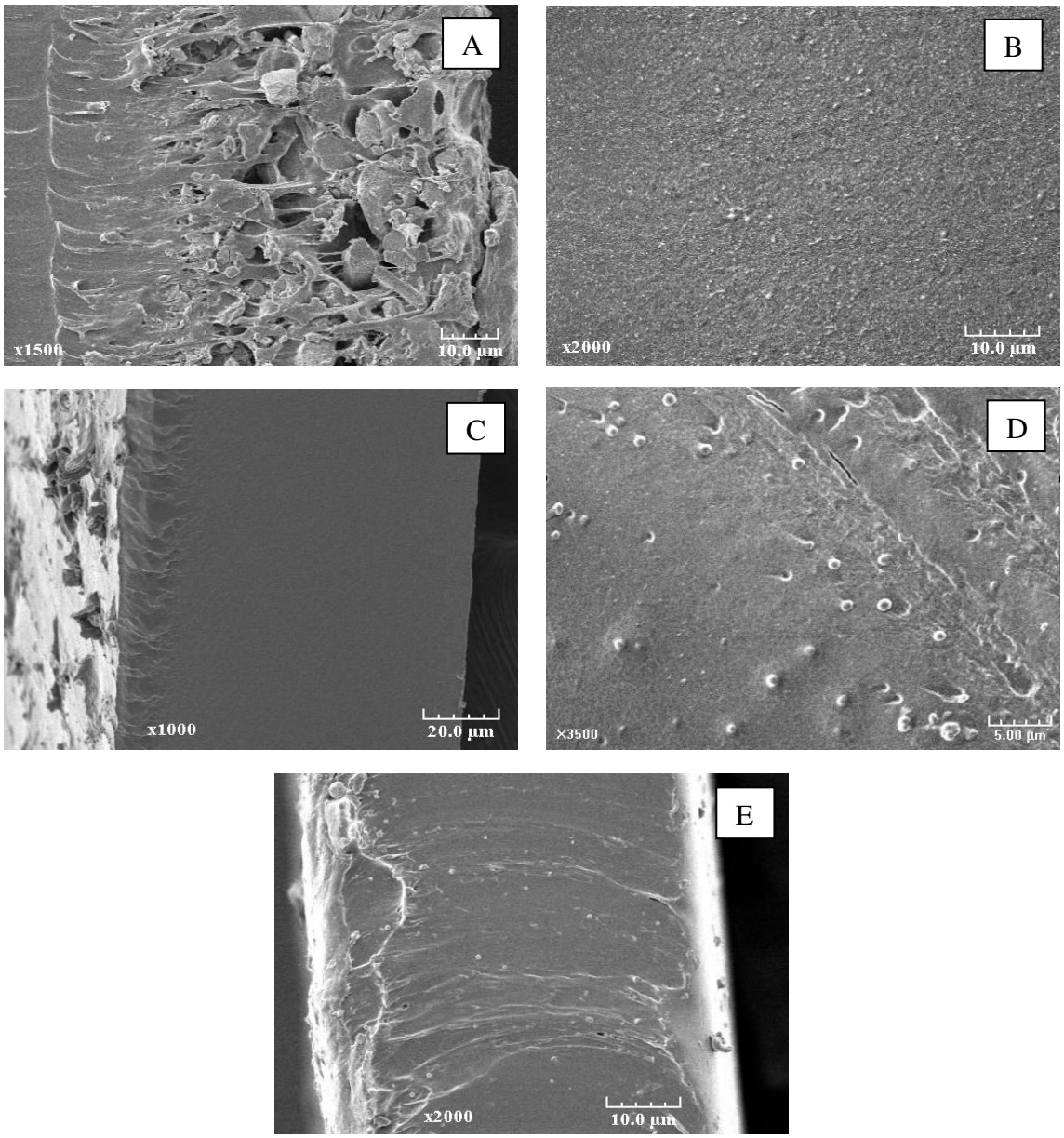


Figure 32 : Images MEB des sections des membranes PEI/SiO_2 avec (A) 10% SiO_2hydrophile 16µm, (B) 8% SiO_2hydrophobe 16 nm, (C) 8% SiO_2hydrophile 12 nm, (D) 10% TMOS (~4% SiO_2) et (E) 10% TEOS (~2% SiO_2). Les pourcentages sont en masse.

Devant les limites de la microscopie électronique à balayage pour observer des nanoparticules, des observations MET sont réalisées. La Figure 33 montre les images MET des sections des membranes PEI/SiO_2. Les images MET des membranes composites avec 15% en masse de SiO_2 (Figure 33C et D) montrent que les nanoparticules de silice sont distribuées de façon homogène dans la matrice polymère mais ces distributions sont très denses. Néanmoins, à 8% en masse les charges

hydrophiles sont bien réparties tandis que les plus hydrophobes ont été regroupées en petits agglomérats (à l'échelle nanométrique) (Figure 33A et B). Le procédé Sol-Gel donne une bonne distribution des nanoparticules dans la matrice polymère. La taille des particules de silice visibles varie entre 1 et 60 nm. À partir des observations MEB et MET, l'incorporation *in situ* des particules SiO_2 par le procédé Sol-Gel a permis de préparer des matériaux composites avec majoritairement des nanoparticules de silice distribuées de façon homogène dans le polymère.

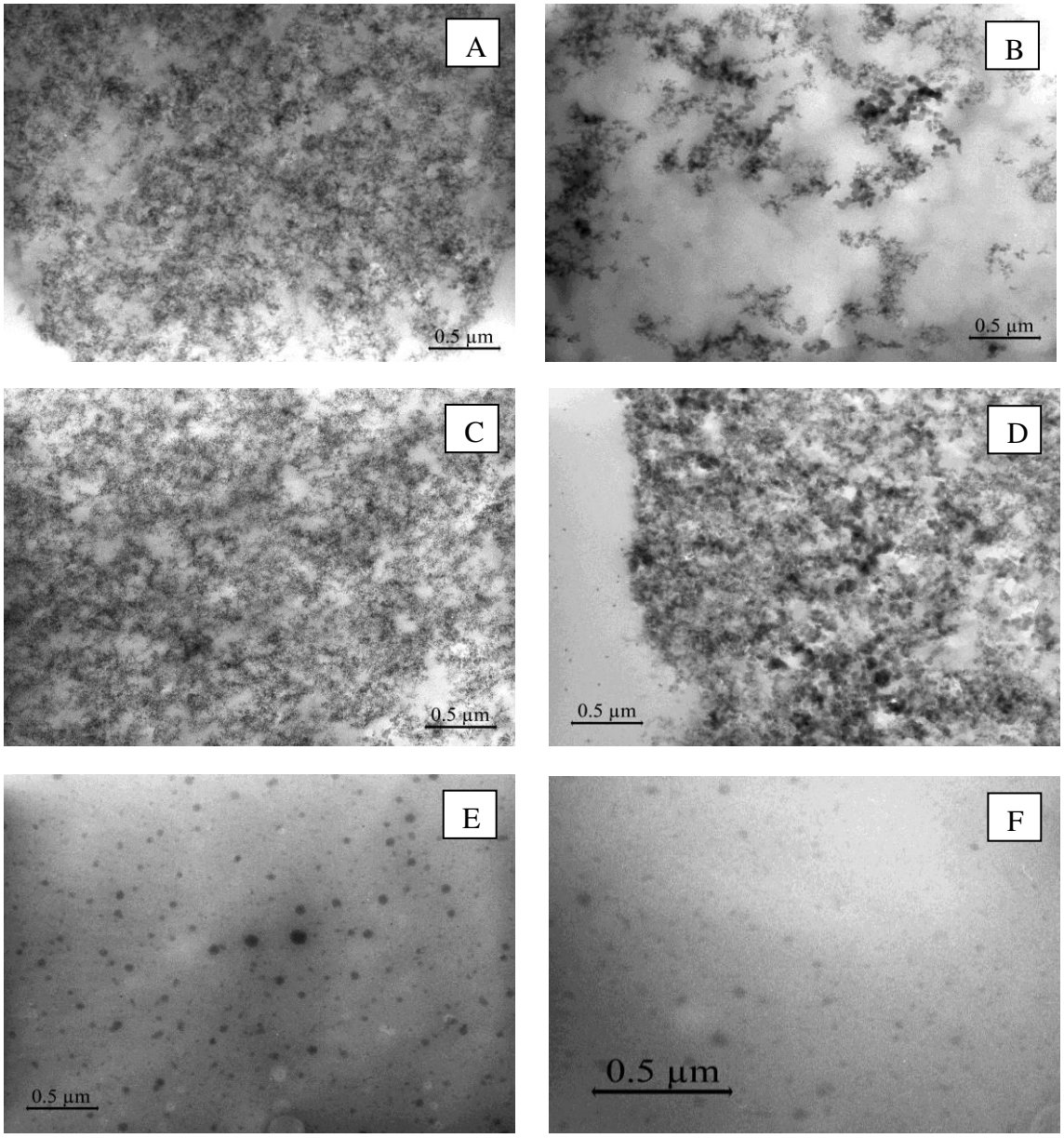


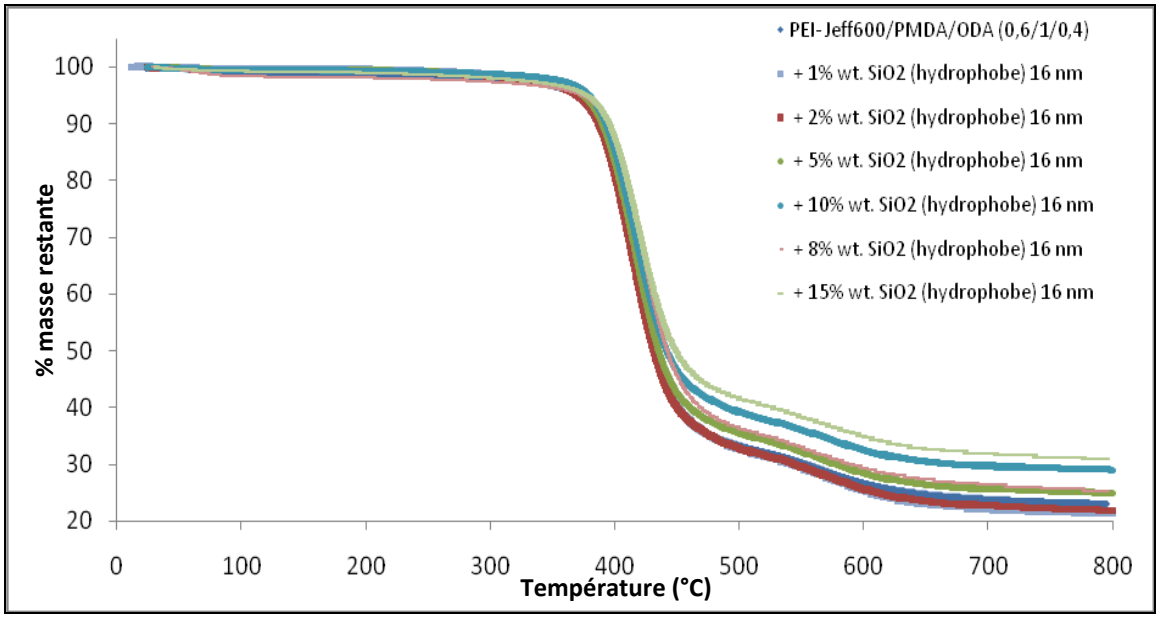
Figure 33 : Images MET des sections des membranes PEI/SiO_2 avec 8% SiO_2 (A) hydrophile 12 nm, (B) hydrophobe 16 nm, et 15% SiO_2 (C) hydrophile 12 nm, (D) hydrophobe 16 nm, et 10% (E) TEOS (~2% SiO_2), (F) TMOS (~4% SiO_2). Les pourcentages sont en masse.

3.5.4.2. Analyses thermogravimétriques des matériaux composites

Les analyses ATG sous azote entre 25 et 800 °C des différents matériaux composites nous montrent (Figure 34) que la nature et le taux des particules de silice a un grand effet sur la stabilité thermique du polymère.

Pour des taux de silice compris entre 1 et 15% en masse, les nanoparticules (12 nm) hydrophiles de silice n'ont pas beaucoup d'effet sur la stabilité thermique du polymère puisque les thermogrammes sont presque superposés. Par contre, les charges hydrophobes (16 nm) influencent plus la stabilité du polymère étant donné que les thermogrammes sont plus écartés. Les ATG des matériaux composites préparés à partir du procédé Sol-Gel montrent aussi que les particules de silice obtenue à partir du TMOS jouent un rôle plus important dans la stabilité thermique du polymère que celles obtenues à partir du TEOS. Nous pouvons en déduire qu'il y a un plus fort contact entre la matrice polymère et les nanoparticules de silice hydrophobes mais aussi avec les particules de silice obtenues à partir du TMOS par procédé Sol-Gel.

L'analyse différentielle de la stabilité thermique des PEI/SiO_2 (Figure 35) montre que la dégradation des matériaux composites se produit en deux zones de température. La première consiste aux températures entre 250 et 280 °C, et elle correspond à la dégradation du bloc souple composé par Jeff600-PMDA. La deuxième étape commence vers 510 °C et elle correspond à la dégradation du bloc rigide composée par PMDA-ODA. Les intensités varient beaucoup dans chaque série des matériaux composites et leur analyse reste assez délicate.



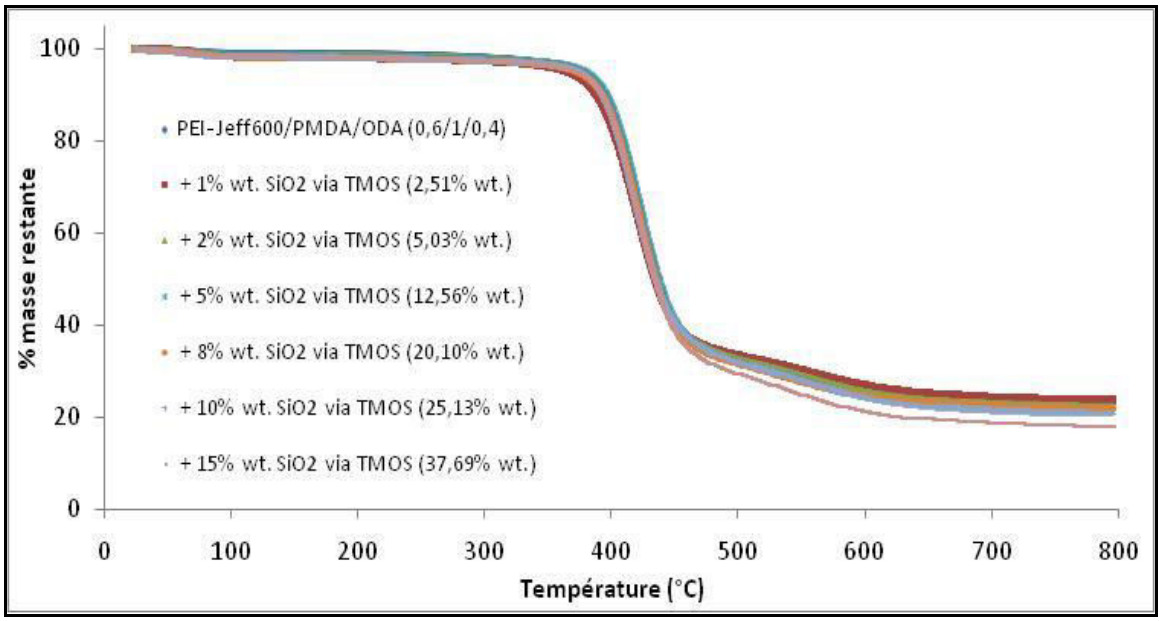
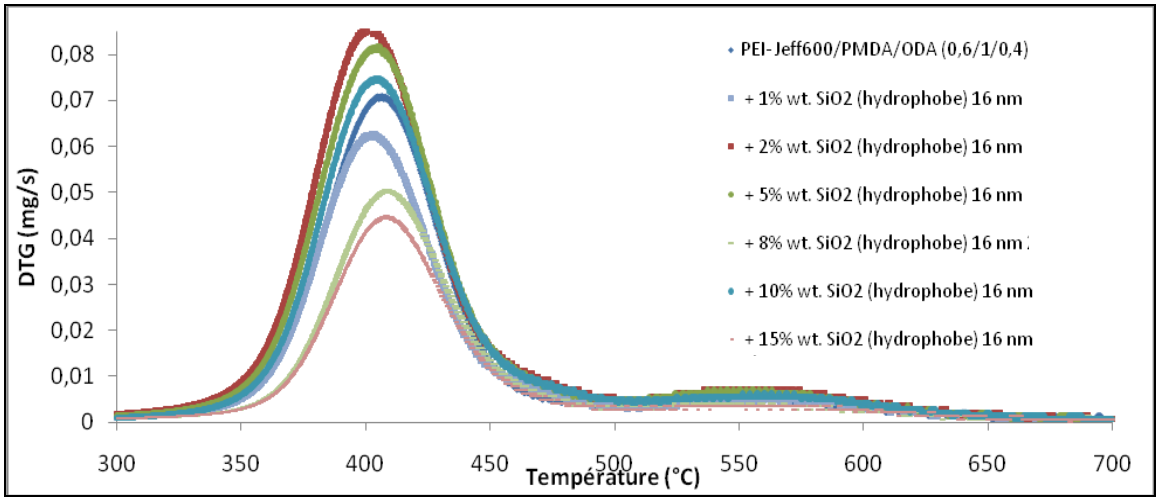


Figure 34 : Courbes ATG des matériaux composites PEI/SiO_2 pour différents taux et natures de silice



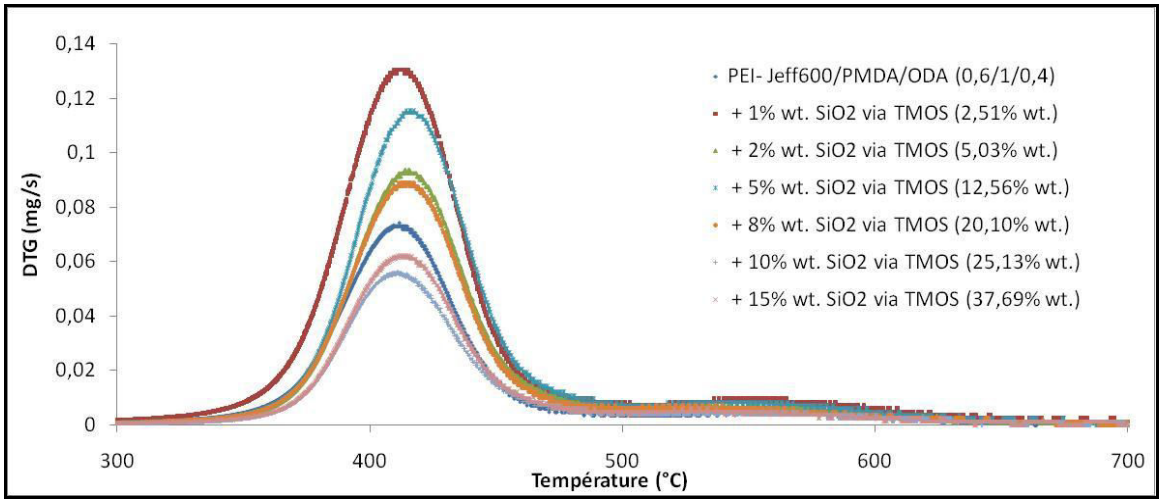


Figure 35 : Courbes DTG des matériaux composites PEI/SiO_2 pour différents taux et natures de silice

A partir des analyses ATG, nous avons pu déterminer le degré de dégradation finale et les valeurs de température pour une perte de 5 et de 10% en masse initiale de la matrice du matériau composite (Tableau 10). Nous observons que la dégradation du matériau composite à 800 °C sous azote diminue avec le taux de silice incorporé dans la matrice polymère, la dégradation passe de 77 à 66% en masse. La nature de la silice a aussi un effet. Les matériaux composites préparés à partir du procédé Sol-Gel avec le TMOS sont moins stables thermiquement que les autres matériaux composites. Ceci

traduit une faible compatibilité entre les particules de silice et les chaînes macromoléculaires du PEI.

Tableau 10 : Dégradation finale à 800 °C, températures de dégradation de 5 et 10% de la masse initiale des PEI/SiO_2 sous atmosphère d'azote et à une vitesse de 10 °C/min

Membrane composite	% effectif SiO_2 (en masse)	% dégradation à 800 °C (en masse restante)	T5% (±1°C)	T10% (±1°C)
PEI (Jeff600-PMDA-ODA 0,6/1/0,4)	-	77	371	390
PEI + SiO_2 hydrophile 12 nm	1	77	363	388
	2	77	360	385
	5	75	376	392
	8	71	376	393
	10	68	363	382
	15	66	383	398
PEI + SiO_2 hydrophobe 16 nm	1	79	375	390
	2	78	370	387
	5	75	375	390
	8	70	331	393
	10	71	379	393
	15	68	390	401
PEI + SiO_2 (à partir de TEOS)*	1	75	377	394
	2	76	382	396
	5	74	387	400
	8	72	383	397
	10	68	385	399
	15	66	385	399
PEI + SiO_2 (à partir de TMOS)*	1	76	366	389
	2	76	379	395
	5	75	381	398
	8	72	376	395
	10	71	378	395
	15	70	379	396

(* : % massique désiré de SiO_2)

3.5.4.3. Tests mécaniques sur les PEI/SiO_2 obtenus

Le comportement contrainte-allongement des PEI/SiO_2 a été observé à température ambiante sur des films d'épaisseur de 150 µm. Les paramètres mécaniques sont déterminés à partir de la moyenne de 5 tests effectués sur chaque échantillon. Les valeurs du module de Young, de la contrainte à la rupture et de l'allongement à la rupture sont illustrées à la Figure 36. Pour des faibles taux de silice (1 et 2%), le module de Young est sensiblement le même tandis que pour des taux de 5 à 15%, le module augmente selon la méthode de préparation du matériau composite. Les matériaux composites préparés à partir des poudres de silice montrent une évolution plus marquée

du module de Young en fonction du taux de silice incorporé que ceux préparés par procédé Sol-Gel.

La contrainte à la rupture augmente fortement avec le taux de silice pour toutes les silices sauf pour celle obtenu avec le TMOS où ce paramètre augmente légèrement. La caractérisation de l'élongation à la rupture est plus délicate à réaliser car les mesures sont difficilement reproductibles. Néanmoins, on constate que les particules hydrophobes de silice favorisent l'élasticité des matériaux composites pour tous les taux utilisés, les allongements à la rupture sont supérieurs à celui du polymère initial. Pour des charges hydrophiles, l'élasticité des matériaux a tendance à augmenter sauf à fort taux de silice (15% en masse), le matériau perd son élasticité de moitié. Pour les matériaux composites obtenus par la méthode Sol-Gel, ce paramètre tend à diminuer avec le taux de silice incorporée.

La nature de la silice utilisée joue un rôle important dans les propriétés mécaniques des matériaux composites. La Figure 36 montre les effets de la nature de la silice sur les paramètres mécaniques des matériaux en fonction du taux et méthode de la silice incorporée. Le contact entre la matrice polymère et les nanoparticules de silice améliore les performances mécaniques des matériaux composites en comparaison aux particules SiO_2 obtenues par procédé Sol-Gel. Le module de Young et la contrainte à la rupture varient plus fortement avec les poudres qu'avec le Sol-Gel. L'élasticité augmente ou varie très peu avec les poudres par contre elle diminue avec les particules obtenues par procédé Sol-Gel.

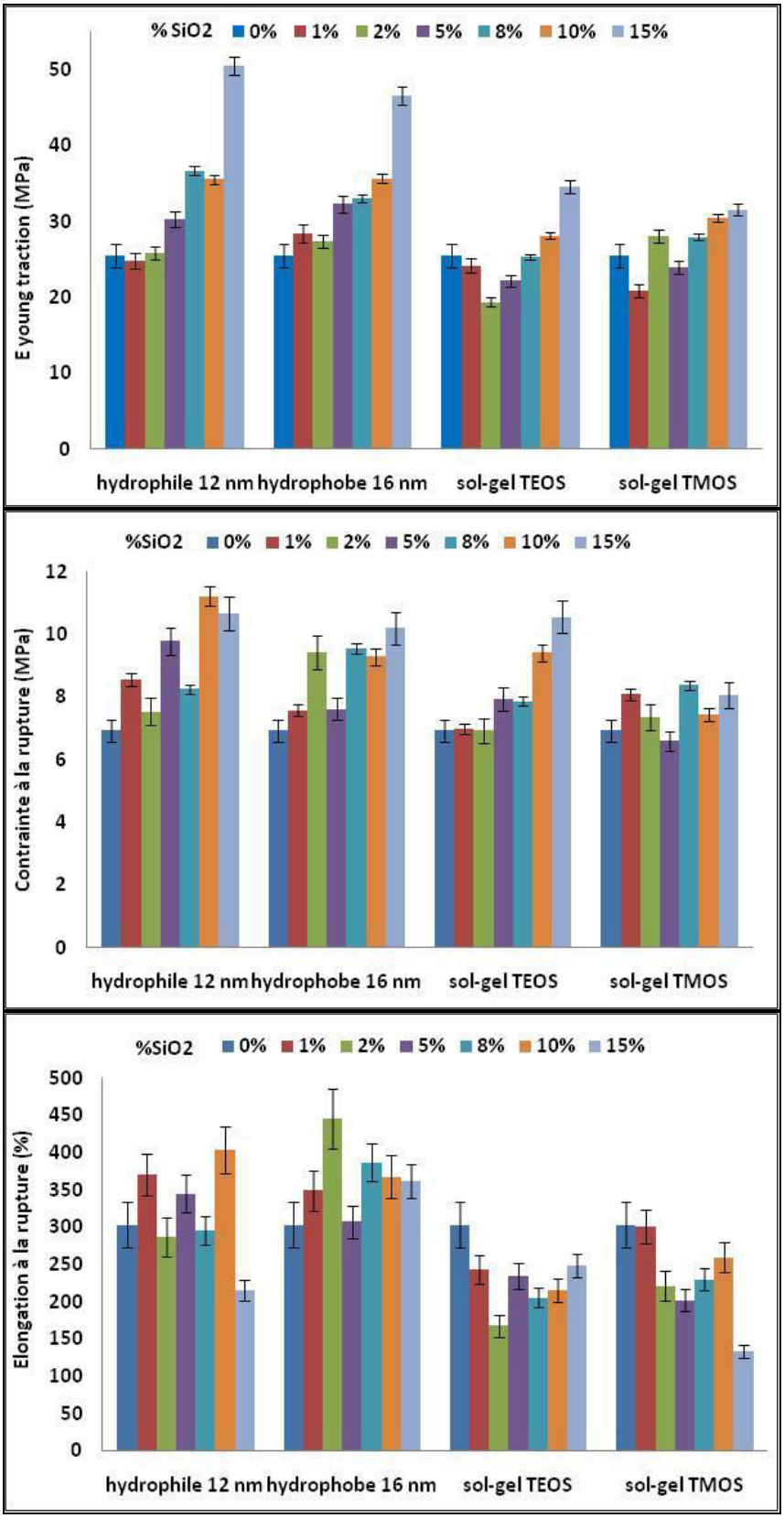


Figure 36 : Evolution des paramètres mécaniques des films PEI/SiO_2 en fonction de la nature et du taux de la silice incorporée

3.5.4.4. Mesure des températures de transition vitreuse des PEI/SiO_2

L'analyse thermique par DSC montre que les PEI/SiO_2 présentent des températures de transition vitreuse (Tg) proches de -24 °C. Les valeurs de Tg des différents PEI/SiO_2 sont résumées dans le Tableau 11. On observe que le taux de silice pour les poudres de silice modifie peu la Tg du bloc souple du PEI. Par contre, la Tg augmente faiblement avec le taux de silice introduite. Dans le cas des composites obtenus par procédé Sol-Gel, la variation des Tg est plus significative. Cet effet peut s'expliquer par un meilleur contact entre les particules de silice et la matrice polymère ce qui va gêner la mobilité des chaines polymères souples. Malgré la séparation de phase dans le polymère des deux blocs qui assurent la réticulation physique et par conséquent les bonnes propriétés mécaniques, nous n'avons pas pu observer par DSC des Tg correspondants aux blocs rigides. En effet, les propriétés mécaniques des PEI résultent de la séparation de phase imide et aliphatique qui devrait se traduire par la détection d'une température de transition vitreuse de la phase imide.

Tableau 11 : Températures de transition vitreuse (Tg) du Jeff600, du PEI et des composites PEI/SiO_2

Membrane	% SiO_2 (% masse)	Tg (°C)	Membrane	% SiO_2 (% masse)	Tg (°C)
PEI (Jeff600-PMDA-ODA 0,6/1/0,4)	-	-25	**JEFFAMINE® ED-600 (Jeff600)**	-	-70
PEI + SiO_2 hydrophile 12 nm	2	-24,8	**PEI + SiO_2 (à partir de TMOS)**	2	-23,8
	8	-23,4		8	-21,7
	15	-23,1		15	-21,3
PEI + SiO_2 hydrophobe 16 nm	2	-24,6	**PEI + SiO_2 (à partir de TEOS)**	2	-19,4
	8	-24,1		8	-23,4
	15	-23,9		15	-18,5

3.6. Conclusions

Nous avons préparé des poly(étherimides) par des réactions de polyaddition entre PMDA, JEFFAMINE® et ODA. La préparation de ces copolyimides a fait l'objet de la mise au point de conditions réactionnelles pour les synthétiser de manière efficace. Les PEI ont été caractérisés afin de connaitre leurs propriétés physico-chimiques et microstructurales. Nous avons montré l'influence de l'introduction des chainons aliphatiques dans la structure rigide des polyimides par le biais du JEFFAMINE®. Ainsi plusieurs stœchiométries entre le Jeff600/PMDA/ODA ont montrés des modifications des propriétés du polymère telles que la diminution de la dégradation thermique, du module de Young et de la contrainte à la rupture. Au contraire, l'allongement à la rupture augmente avec le taux de JEFFAMINE®. Ces matériaux ont une forte réticulation lors du traitement thermique de l'acide polyamique pour obtenir le polyimide.

Egalement, nous avons étudié l'incorporation de particules de silice par la biais de deux méthodes au sein des matrices poly(étherimides) précédemment synthétisées pour parvenir à un matériau composite PEI/SiO_2. La première méthode consistait à l'introduction de nanoparticules de silice (hydrophobes et hydrophiles) et la deuxième, à l'utilisation du procédé Sol-Gel sans eau avec le TMOS et le TEOS. Le PEI, Jeff600/PMDA/ODA (0,6/1/0,4) nommé Jeff600-06, ayant les meilleures propriétés filmogènes a été choisi pour la suite des études. Une fois le protocole de préparation des matériaux composites mis en place, les propriétés thermiques et mécaniques obtenus ainsi que la morphologie des matériaux composites ont montré les différences entre les deux méthodes de préparation. L'utilisation du procédé Sol-Gel conduit à des matériaux composites homogènes présentant quelques particules de silice de 1 à 3 µm et une bonne distribution des nanoparticules. Dans le cas des poudres de silice, les nanoparticules hydrophobes sont regroupées en petits agglomérats (à l'échelle nanométrique) à fort pourcentage en masse de silice tandis que les nanoparticules hydrophiles sont distribuées de façon homogène même à forte concentration des particules de silice. L'incorporation de silice dans la matrice PEI modifie peu les propriétés thermiques du polymère de départ. Toutefois, les propriétés mécaniques sont

améliorées pour les matériaux composites sauf pour l'allongement à la rupture pour ceux préparés à partir du TMOS et TEOS par procédé Sol-Gel.

Ces modifications des propriétés physico-chimiques obtenues doit avoir des conséquences sur les propriétés de perméation gazeuse des matériaux. Nous allons étudier cette relation structure/propriété dans la suite de ce manuscrit.

Références

[1] C. Sanchez, F. Ribot, Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, *New J. Chem.* (1994) **18**, 1007-1047

[2] J. Wen, G. L. Wilkes, Organic/inorganic hybrid-network materials by the Sol-Gel approach, *Chem. Mater.* (1996) **8**, 1667-1681

[3] C. Sanchez, Les matériaux hybrides : définition et classification in Matériaux hybrides (1996) *O. F. D. T. Avancées*, Paris, 27-31

[4] D. Ravaine, A. Seminel, Y. Charbouillot, M. Vincens, A new family of organically modified silicates prepared from gels, *J. of Non-Cryst. Solids* (1986) **82**, 210-219

[5] H. Schmidt, H. Wolter, Organically modified ceramics and their applications, *J. of Non-Cryst. Solids* (1990) **121**, 428-435

[6] S. Motakef, T. Suratwala, R. L. Roncome, J. M. Boulton, G. Teowee, D. R. Uhlmann, Processing and optical properties of inorganic-organic hybrids (polycerams) II. PPDMS-based waveguides, *J. of Non-Cryst. Solids* (1994) **178**, 37-43

[7] Z.-K. Zhu, Y. Yang, J. Yin, X.-Y. Wang, Y.-C. Ke, Z.-N. Qi, Peparation and Properties of Organosoluble Montmorillonile/Polyimide Hybrid Materials, *J. Appl. Polym. Sci.* (1998) **73**, 2063-2068

[8] C. Roger, M. J. Hampden-Smith, D. W. Schaefer, G. B. Beaucage, General routes to porous metal oxides via inorganic and organic templates – Code : AP10, *J. Sol-Gel Sci. And Tech.* (1994) **2**, 67-72

[9] J.-M. Duval, B. Folkers, M. H. V. Mulders, G. Desgrand-Champs, C. A. Smolders, Adsorbent filled membranes for gas separation. Part 1. Improvement of the gas

separation properties of polymeric membranes by incorporation of microporous adsorbents, *J. Mem. Sci.* (1993) **80**, 189-198

[10] C. Cornelius, C. Hibshman, E. Marand, Hybrid organic-inorganic membranes, *Sep. And Pur. Tech.* (2001) **25**, 181-193

[11] W. R. Hendrix, Process for preparing polyimides by treating polyamic acids with aromatic monocarboxylic anhydrides, *U.S. Patent, 3,179,632* (1965), to Dupont Co.

[12] D. Wilson, H. D. Stenzenberger, P. M. Hergenrother, in Polyimide (1999) *Blackie*, Glasgow

[13] R. E. Smith, Novel polyimide composite saves weight in aerospace wiring, *Wire J.* (1971) **7**, 34-38

[14] R. A. Meyers, A novel copolymerization reaction, *J. Poly. Sci. Part A* (1969) **7**, 2757-2768

[15] R. A. Meyers, Polymerization of pyromellitic dianhydride with diphenylmethane diisocyanate, *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* (1969) **10**, 2757-2762

[16] T. Takekoshi, in Polyimides – Fundamentals and Applications (1996) *Ed. M. K. Ghosh and K. L. Mittal, Marcel Dekker*, New York

[17] A. L. Endrey, Aromatic Polyimide Particles from Polycyclic Diamines, *U.S. Patent, 3,179.631* (1965), to Dupont Co.

[18] T. Serafini, P. Delvigs, G. R. Lightsey, Thermally Stable Polyimides From Solutions on Monomeric Reactants, *J. Appl. Polym. Sci.* (1972) **16**, 905-915

[19] A. Y. Ardashnikov, I. Y. Kardash, A. N. Pravednikov, The Nature of the Equilibrium in the Reaction of Aromatic Anhydrides with Aromatics Amines and its Role in Synthesis of Polyimides, *Poly. Sci. U.S.S.R.* (1971) **13**, 2092-2100

[20] Y. J. Lee, A. Gungor, T. H. Yoon, J. E. McGrath, Adhesive and Thermomechanical Behavior of Phosphorus-Containing Thermoplastic Polyimides, *J. of Adhesion* (1995) **55**, 165-170

[21] S. V. Vinogradova, Y. Vygodskii, V. D. Vorob'ev, N. A. Churochkina, L. I. Chudina, T. N. Spirina, V. V. Korshak, Chemical Cyclization of Poly(Amido-Acids) in Solution, Poly. *Sci. U.S.S.R.* (1974) **16**, 584-589

[22] C. J. Cornelius, Physical and Gas Permeation Properties of a Series of Novel Hybrid Inorganic-Organic Composites Based on a Synthesized Fluorinated Polyimide, thesis (2000), Blacksburg, Virginia

[23] M. M. Koton, V. M. Svetlichnyi, K. K. Kalnin'sh, V. V. Kudryavtsev, Dokl. *Acad. Nauk U.S.S.R.* (1977) **237**, 693-705

[24] I. Y. Kardash, A. Y. Ardashinikov, F. S. Yakushin, A. N. Pravednikov, Influence of the Nature of Solvents on the Kinetics of Cyclisation of Polyamic Acids to Polyimides, *Polym. Sci. U.S.S.R.* (1975) **17**, 689-697

[25] M. J. Brekner, C. Feger, Curing studies of a polyimide precursor, *J. Poly. Sci. Part A* (1987) **25**, 2005-2020

[26] M. M. Koton, V. V. Kudriavtsev, V. M. Svetlichny, in Polyimides Synthesis, Characterization and Applications (1984) *Ed. Mittal*, New York

[27] B. Sillion, Polyimides and other heteroatomic polymers, in Comprehensive Polymer Science (1973) *Ed. G. Allen, J. C. Bevington, G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt*

[28] W. Volksen, Condensation polyimides: Synthesis, solution behavior and imidization characteristics, *Ad. Poly. Sci.* (1994) **117**, 116-164

[29] NCL communication N° 3481, Studies in the Synthesis of Diisocyanates and Polyimide Thereform, *J. Appl. Poly. Sci.* (1985) **30**, 3505-3514

[30] P. Calvert, J. O'Kelly, C. Souvignier, Solid freeform fabrication of organic-inorganic hybrid materials, *Mat. Sci. And Eng. C* (1998) **6**, 167-174

[31] C. J. Brinker, G. W. Scherer, in Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing (1990) *Ed. H. B. Jovanovich*, San Diego

[32] F. D. Osterholz, E. R. Pohl, Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes: a review, in Silanes and Other Coupling Agents (1992) *Ed. K. L. Mittal*, Utrecht

[33] E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie, Sol-Gel processing of silica II. The role of the catalyst, *J. Non-Cryst. Solids* (1986) **87**, 185-198

[34] C. J. Brinker, Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure, *J. Non-Cryst. Solids* (1988) **100**, 31-50

[35] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel-Glass: I. Gelation and gel structure, *J. Non-Cryst. Solids* (1985) **70**, 301-322

[36] M. Nogami, Y. Moriya, Glass formation through hydrolysis of $Si(OC_2H_5)_4$ with NH_4OH and HCl solution, *J. Non-Cryst. Solids* (1980) **37**, 191-201

[37] L. C. Klein, Sol-Gel processing of silicates, *Ann. Rev. Mater. Sci.* (1985) **15**, 227-248

[38] J. Artaki, T. W. Zerda, J. Jonas, Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process, *J. Non-Cryst. Solids* (1986) **81**, 381-395

[39] R. Aelion, A. Lochel, F. Eirich, Hydrolysis of ethyl silicate, *J. Am. Chem. Soc.* (1950) **72**, 5705-5712

[40] J. Livage, C. Sanchez, Sol-Gel Chemistry, *J. Non-Cryst Solids* (1992) **145**, 11-19

[41] F. Brunet, P. Lux, J. Virlet, New NMR tools for the characterization of hybrid systems, *New J. Chem.* (1994) **18**, 1059-1064

[42] M. W. Colby, A. Osaka, J. D. Mackenzie, Temperature dependence of the gelation of silicon alkoxides, *J. Non-Cryst Solids* (1988) **99**, 129-139

[43] M. Nandi, J. A. Consklin L. J. Salvati, A. Sen, Molecular level ceramic/polymer composites. 2. Synthesis of polymer-trapped silica and titania nanoclusters, *Chem. Mater.* (1991) **3**, 201-206

[44] S. Goizet, J. C. Schrotter, M. Smaihi, A. Deratani, Sol-Gel polyimide-silica composite films: correlation between the microstructure and the synthesis parameters, *New J. Chem.* (1997) **21**, 461-468

[45] P. Musto, G. Ragosta, G. Scarinzi, L. Mascia, Polyimide-silica nanocomposites: spectroscopic, morphological and mechanical investigations, *Polymer* (2004) **45**, 1697-1706

[46] Z.-K. Zhu, Y. Yang, J. Yin, Z.-N. Qi, Preparation and properties of organosoluble polyimide/silica hybrid materials by Sol-gel process, *J. Appl. Polym. Sci.* (1999) **73**, 2977-2984

[47] A. Morikawa, Y. Iyoku, M.-a. Kakimoto, Y. Imai, Preparation of a new class of polyimide-silica hybrid films by sol-gel process, *Polymer J.* (1992) **24**,107-113

[48] G.-H. Hsiue, J.-K. Chen, Y.-L. Liu, Synthesis and characterization of nanocomposite of polyimide-silica hybrid from nonaqueous Sol-Gel process, *J. Appl. Polym. Sci.* (2000) **76**, 1609-1618

[49] A. Kioul, L. Mascia, Compatibility of polyimide-silicate ceramers induced by alkoxysilane coupling agents, *J. Non-Cryst. Solids* (1994) **175**, 169-186

[50] L. Mascia, A. Kioul, Polyimide-silica hybrid materials by Sol-Gel processing, *J. Mat. Sci. Lett.* (1994) **13**, 641-643

[51] L. Mascia, A. Kioul, Influence of siloxane composition and morphology on properties of polyimide-silica hybrids, *Polymer* (1995) **36**, 3649-3659

[52] X.-Y. Shang, Z.-K. Zhu, J. Yin, X.-D. Ma, Compatibility of soluble polyimide/silica hybrids induced by a coupling agent, *Chem. Mater.* (2002) **14**, 71-77

[53] M. Spinu, A. Brennan, J. Rancourt, G. L. Wilkes, J. E. McGrath, Synthesis ofpolyimide-silicate hybrids via Sol-Gel Ultrastructure processing, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (1990) **175**, 179-186

[54] C. J. Cornelius, E. Marand, Hybrid inorganic-organic materials based on a 6FDA-6FpDA-DABA polyimide and silica: physical characterization studies, *Polymer* (2002) **43**, 2385-2400

[55] C. J. Cornelius, E. Marand, Hybrid silica-polyimide composite membranes: gas transport properties, *J. Memb. Sci.* (2002) **202**, 97-118

[56] P. Sysel, R. Pulec, M. Maryska, Polyimide-Silica hybrid materials based on p-aminophenyltrimethoxysilane terminated poly(amic acid)s, *Polym. J.* (1997) **29**, 607-610

[57] M.-H. Tsai, W.-T. Whang, Low dielectric polyimide/poly(silsesquioxane)-like nanocomposite material, *Polymer* (2001) **42**, 4197-4207

[58] A. Morikawa, Y. Iyoku, M.-a. Kakimoto, Y. Imai, Preparation of new polyimide-silica hybrid materials via the Sol-Gel process, *J. Mater. Chem.* (1992) **2**, 679-690

[59] C.-T. Yen, W.-C. Chen, D.-J. Liaw, H.-Y. Lu, Synthesis and properties of new polyimide-silica hybrid films through both intrachain and interchain bonding, *Polymer* (2003) **44**, 7079-7087

[60] D. K. Brandon, G. L. Wilkes, Influence of thermal imidization on the crystallization and melting behavior of the aromatic polyimide, LaRC CPI-2, *Polymer* (1995) **21**, 4083-4089

[61] C. A. Arnold, J. D. Summers, Y. P. Chen, R. H. Bott, D. Chen, J. E. McGrath, Structure-Property Behavior of Soluble Polyimide-Polydimethylsiloxane Segmented Copolymers, *Polymer* (1989) **30**, 4083-4089

[62] M. Navarre, Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications (1984) *Ed. K. L. Mittal Plenum*, New York

[63] M. Kréa, Synthèse de nouveaux matériaux filmogènes à base de chaînes polydiméthylsiloxanes – Caractérisations de leurs propriétés de perméation pour la séparation de composés organiques à partir de mélanges liquides ou gazeux (2005) *Thèse de l'Université Saad Dahleb de Blida*, Blida

[64] P. G. Ma, W. nie, Z. Yang, P. Zhang, G. Li, Q. Lei, L. Gao, X. Ji, M. Ding, Preparation and characterization of polyimide/Al_2O_3 hybrid films by sol-gel process, *J. Appl. Polym. Sci.* (2008) **108**, 705-712

[65] Y. Zhai, Q. Yang, R. Zhu, Y. Gu, The study on imidization degree of Poly(amic acid) in solution and ordering degree of its polyimide film, *J. Mater. Sci.* (2008) **43**, 338-344

[66] S. Md. Mominul Alam, T. Agag, T. Kanrauchi, T. Takeichi, Organic-inorganic hybrids containing polyimide, organically modified clay and in situ formed polydimethylsiloxane, *Reactive Funct. Polym.* (2007) **67**, 1218-1224

Chapitre II :

Etude des propriétés de perméabilité sélective des membranes PEI et des membranes composites PEI/SiO_2

Sommaire

Chapitre II : Etude des propriétés de perméabilité sélective des membranes PEI et des membranes composites PEI/SiO_2

PARTIE C : Etude bibliographique

1. Introduction 91

2. Transport des gaz à travers des membranes polymères 93

2.1. Historique 93

2.2. Théorie du transport des gaz [11-13] 94

2.2.1. Coefficient de perméabilité $\wp$ 94

2.2.2. Coefficient de diffusion D 97

2.2.3. Coefficient de solubilité S 98

2.2.4. Sélectivité α 99

2.2.5. Effets des conditions opératoires sur la perméation gazeuse 100

2.2.5.1. Influence de la température 100

2.2.5.2. Influence de la concentration et de la pression 101

2.2.5.3. Influence des conditions de mise en œuvre 102

2.3. Méthodes de mesure de perméation gazeuse 102

2.3.1. La méthode du temps retard (time-lag) 103

2.3.2. La méthode par les isothermes de sorption 106

2.4. Prédiction de la perméabilité gazeuse 107

2.4.1. Prédiction pour des matériaux polymères 107

2.4.2. Prédiction pour des matériaux composites 108

3. Propriétés de perméation des membranes polyimides et des membranes composites polyimide/SiO_2 110

3.1. Perméabilité des membranes polyimides 110

3.2. Perméabilité des membranes composites polyimides/SiO_2 114

4. Principales applications industrielles [64] 117

5. Développements récents en séparation membranaire des gaz 119

PARTIE D: Résultats et discussions

6. Propriétés de perméation des gaz des matériaux polyimides 121

6.1. Evolution des coefficients de perméation gazeuse selon la structure du polyimide 121

6.1.1. Evolution des perméabilités du KAPTON® et du Jeff600-06 en fonction de la taille du gaz perméant 125

6.1.2. Evolution des diffusivités du KAPTON® et du Jeff600-06 en fonction de la taille des gaz perméants 127

6.1.3. Evolution des solubilités du KAPTON® et du Jeff600-06 en fonction de la taille des gaz perméants 129

6.2. Effet de la température sur les coefficients de perméation gazeuse 133

6.2.1. Effet de la température sur la perméabilité des gaz 134

6.2.2. Effet de la température sur la diffusion des gaz 136

6.2.3. Effet de la température sur la solubilité des gaz 137

6.3. Détermination des énergies d'activations de $\wp$, D et S 138

6.4. Evolution des énergies d'activation E_{ap}, E_{ad} et ΔHs en fonction de la nature des gaz 140

7. Evolution des coefficients de perméation gazeuse des membranes composites PEI/SiO2 143

7.1. Evolution de la perméabilité des membranes composites en fonction de la taille des gaz perméants 146

7.2. Evolution de la diffusivité des gaz à travers les membranes composites en fonction de la taille des gaz perméants 147

7.3. Evolution de la sorption des membranes composites en fonction de la taille des gaz perméants 148

7.4. Effet de la température sur les coefficients de perméation gazeuse des membranes composites 151

7.4.1. Effet de la température sur la perméabilité des gaz 151

7.4.2. Effet de la température sur la diffusion des gaz 152

7.4.3. Effet de la température sur la solubilité des gaz..... 152

7.5. Détermination des énergies d'activation de ℘, D et S 153

7.6. Evolution de Ep, Ed et ΔHs en fonction de la nature des gaz..... 154

8. Evolution de la perméation gazeuse selon le taux de SiO_2 incorporé 158

8.1. Evolution de la perméabilité selon le taux de SiO_2 incorporé 158

8.2. Evolution de la diffusivité selon le taux de SiO_2 incorporé..... 162

8.3. Evolution de la sorption selon le taux de SiO_2 incorporé 163

9. Sélectivités idéales des polyimides et des composites pour les différents gaz 165

9.1. Sélectivités idéales de perméabilité 166

9.2. Sélectivités idéales de diffusion 169

9.3. Sélectivités idéales de sorption 172

9.4. Relation entre la sélectivité et la perméabilité 175

9.5. Conclusions 182

Références 183

PARTIE C : Etude bibliographique

1. Introduction

La technologie des membranes a été utilisée tardivement dans la séparation des gaz, suite à son succès dans la séparation liquide-solide (filtration) puis liquide-liquide (osmose inverse). Les connaissances acquises dans ces systèmes de séparation ont été transmises graduellement dans les systèmes de séparation des gaz par membranes. Ce transfert des connaissances et le développement dans la synthèse de nouveaux matériaux polymères ont entrainé une évolution rapide des recherches de l'échelle du laboratoire vers les applications industrielles.

L'utilisation des membranes dans les procédés de séparation se développe à un rythme lent mais régulier, Baker [112] a estimé la taille du marché de la séparation de gaz par membrane à cinq fois en l'an 2020 (760 millions de dollars) par rapport à celle de l'année 2000 (150 millions de dollars). Il est prévu que la séparation de gaz par membrane jouera un rôle de plus en plus important dans la réduction de l'impact des industries sur l'environnement et dans les coûts des procédés industriels, en particulier dans le scénario actuel où les réservoirs d'hydrocarbures sont destinés à réduire de façon spectaculaire au cours de ce siècle.

Typiquement, des membranes polymères montrent des sélectivités élevées et à faible débit par rapport aux matériaux poreux, en raison de leur faible volume libre. Membranes polymères subissent généralement une limitation compromis entre perméabilité diminue, et vice versa. Robenson [101] a collecté un grand nombre de données de perméation gazeuse pour différentes membranes polymères et il a montré que pour les petites molécules gazeuses (par exemple O_2, N_2, CO_2 et CH_4) une limite supérieure (upper bound) existe dans un diagramme sélectivité/perméabilité.

Les polymères les plus utilisés dans les procédés membranaires sont présentés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Membranes polymères élastomères et vitreux les plus utilisés dans l'industrie pour la séparation gazeuse [113]

Polymères élastomères	Polymères vitreux
Poly(diméthylsiloxane)	Cellulose acétate
Poly(éthylène oxide)/Poly(propylène oxide) – amide copolymères	Polyperfluorodioxoles
	Polycarbonates
	Polyimides
	Poly(phénylène oxide)
	Polysulfone

Les défis actuels d'améliorer la faible sélectivité et la perméabilité des membranes polymères sont traités avec un certain degré de succès avec des matériaux de pointe. Deux types de matériaux ont été largement étudiés en termes de haute performance en présence d'agents agressifs : polymères réticulés et des matériaux à matrice mixte. Les membranes à matrice mixte est une voie bien connue pour améliorer les propriétés des membranes polymères. Leur microstructure est constituée d'un matériau inorganique sous forme de micro- ou nanoparticules (phase dispersée) incorporé dans une matrice polymère (phase continue). L'utilisation de deux matériaux avec des flux et des sélectivités différents offre la possibilité de mieux concevoir une membrane pour la séparation de gaz.

Dans ces dernières décennies, les membranes sont entrées dans des technologies de séparation dominées traditionnellement par la distillation cryogénique, l'absorption et l'adsorption. Lorsque la technologie membranaire n'accomplit pas les performances requises, des procédés hybrides basés sur un procédé de séparation à membrane combiné avec un ou plusieurs procédés conventionnels ont vu le jour [1, 2]. L'étude des limites entre les méthodes traditionnelles et les procédés membranaires a favorisé le développement de ces derniers procédés. Le développement de la perméation gazeuse dans des procédés chimiques a pour objectif l'utilisation de cette technologie dans des activités entièrement nouvelles telles que les piles à combustibles ou la dépollution.

2. Transport des gaz à travers des membranes polymères

2.1. Historique

La possibilité de réaliser la séparation d'un mélange en ses composants par perméation sélective à travers des membranes ou des films microporeux ou denses a été démontrée par Graham dans les années 1850 [3, 4]. La séparation des gaz par membrane n'a pas donné d'utilisation commerciale jusqu'au début des années 1940 dans la séparation des isotopes d'uranium par diffusion gazeuse à travers des membranes métalliques dans le projet Manhattan. Cette utilisation unique et tenue secrète ne donna naissance à aucune autre application de ce type de procédé.

Entre les années 1940 et 1950, les techniques de mesure des paramètres de perméation gazeuse et la théorie de la séparation des gaz ont été mis au point notamment par Barrer [5], Van Amerongen [6] et Stern [7]. Néanmoins, les connaissances acquises dans la séparation des gaz par membrane ne permettaient pas d'avoir un procédé industriel car les membranes restaient chères et peu fiables. A la fin des années 1970, Loeb et Sourirajan [8, 9] ont mis au point une méthode de fabrication des membranes asymétriques à grand flux qui a permis à la séparation membranaire de devenir un procédé industriel. Ainsi, les procédés membranaires sont devenus compétitifs en comparant avec les procédés conventionnels utilisés pour la séparation de mélange de gaz. La société Monsanto Co. [10] a utilisé en premier cette technologie à base de membrane polymère pour la séparation de l'hydrogène à partir des gaz industriels. Dans les années 1980, la science et la technologie des membranes ont connu un développement très important grâce aux nouvelles techniques de synthèse et de formation des membranes polymères, et à leur application. Ainsi, des modules plus performants ont été utilisés dans le traitement de l'eau et le fractionnement des liquides. Des sociétés comme GKSS, Dow, MTR ont utilisé à grande échelle des modules en fibres creuses pour la récupération des composés organiques volatils par perméation de vapeur et dans la séparation gazeuse de mélanges N_2/O_2 à partir de l'air, et H_2/N_2, H_2/CH_4 et CO_2/CH_4 à partir des hydrocarbures.

2.2. Théorie du transport des gaz [11-13]

Les membranes poreuses et denses sont utilisées comme barrières permsélectives dans la séparation des mélanges gazeux ou liquide. Le terme dense est employé pour décrire une membrane dénuée de pores. Dans le cas des membranes poreuses, le transport des gaz dépend fortement de la taille des pores. Dans des pores larges de l'ordre de 0,1 à 10 µm, la perméation des gaz se fait par flux convectif et par conséquent, la séparation des gaz est impossible. Pour des tailles de pores de l'ordre ou inférieures au libre parcours moyen des molécules de gaz, le transport se fait par la diffusion de Knudsen et le flux du gaz est régi par la loi de diffusion de Graham. Lorsque la taille des pores est comprise entre 5 et 20 nm, la séparation des gaz se fait par tamisage moléculaire. Ce dernier type de membrane présente des sélectivités importantes mais leur fragilité empêche leur utilisation dans des applications industrielles. Seules les membranes denses sont utilisées dans des unités industrielles commercialisées pour la séparation des mélanges gazeux. Ainsi, la section suivante contient une description détaillée de la diffusion gazeuse dans les films polymères denses.

2.2.1. Coefficient de perméabilité $\wp$

Le principe de mesure de la perméation aux gaz est la détermination du flux de gaz traversant une membrane soumise à une différence de pression. Les flux importants sont obtenus en réduisant l'épaisseur de la membrane polymère utilisée comme couche dense active de l'ordre du micron [14] ce qui conduit à utiliser un support mécanique pour que ces couches actives résistent aux pressions des mélanges. Généralement, ces supports rigides poreux sont des plastomères peu onéreux. Par conséquent, la séparation des mélanges de gaz se fait seulement par la couche active étant donné que le support poreux contribue à améliorer la tenue mécanique de la membrane.

Dans le cas d'un film, une des dimensions est bien plus petite que les deux autres et le phénomène de transport est par conséquent unidirectionnel. Le transport à travers

un film dense est caractérisé par le modèle de solution-diffusion [14, 15] qui est le plus utilisé pour décrire la perméation gazeuse et de vapeur mais aussi pour la dialyse, l'osmose inverse et la pervaporation. Dans le cas général, ce modèle décrit le phénomène de transport en terme de gradient de potentiel chimique [4, 15, 16]. La diffusion dans les membranes denses peut donc être exprimée en remplaçant le gradient de potentiel chimique par des forces mesurables à l'aide des principes fondamentaux thermodynamiques qui relient le potentiel chimique à la concentration, à la température, à la pression et aux forces électromotrices.

Le mécanisme de solution-diffusion peut être décomposé en trois étapes successives représentées dans la Figure 37 :

- la sorption des gaz ou vapeur sur la face amont du film polymère,
- leur diffusion à travers la membrane,
- puis leur désorption à la face aval du film polymère.

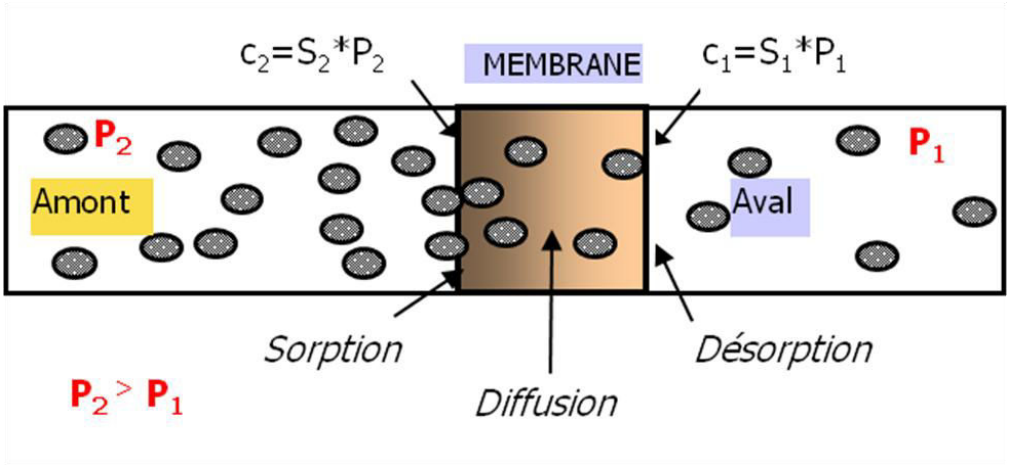


Figure 37 : Modèle de solution-diffusion

La première étape de sorption et celle de désorption étant admises comme quasi instantanées, seule la seconde étape est déterminante dans le processus de transport. Le transport est assuré par une force motrice correspondant à un gradient de potentiel chimique entre les deux phases amont et aval séparées par la membrane. Ce processus tend à égaliser la différence de potentiel chimique entre les deux phases. La force motrice qui explique le déplacement des molécules dans la membrane est le gradient de

concentration de part et d'autre de cette membrane. Les concentrations de gaz sont fonction des pressions amont (P_2) et aval (P_1) exercées sur la membrane.

Le flux étant défini comme la quantité de matière qui traverse perpendiculairement la surface du film dans un temps déterminé [4, 15, 17], le coefficient de perméabilité ($\wp_i$) d'une membrane dense pour un gaz i est égal au flux du gaz i (J_i) normalisé à l'épaisseur (e) de la membrane et à la différence de pression (ΔP_i) du gaz i appliquée entre les faces amont et aval de cette membrane (Équation 5). Cette équation constitue une caractéristique fondamentale du matériau polymère et montre la facilité pour assurer le transport d'un gaz à travers une membrane dense.

$$\wp_i = \frac{J_i \times e}{\Delta P_i} \qquad \text{Équation 5}$$

A partir de cette équation, la perméabilité ne permet pas de décrire entièrement le phénomène de transport par le modèle de solution-diffusion. Pour cela, la perméabilité est souvent assimilée au produit d'un paramètre cinétique (la diffusion D) et d'un paramètre thermodynamique (la solubilité S). Ainsi, la perméabilité peut s'écrire de la forme suivante :

$$\wp_i = D_i \times S_i \qquad \text{Équation 6}$$

D_i et S_i sont des paramètres très complexes dépendant de la nature et de la quantité sorbée des constituants, de la température [18] et dans certains cas, de l'histoire thermique du polymère.

2.2.2. Coefficient de diffusion D

Le coefficient de diffusion D est un terme cinétique qui reflète la mobilité des molécules diffusantes dans le polymère. Le processus de diffusion a une vitesse plus faible que la relaxation de la matrice polymère. Le coefficient de diffusion D est alors indépendant du temps et de l'espace. Il est lié à la mobilité des molécules diffusantes et au volume libre du polymère. Dans ce cas, le transport d'un gaz i à travers une membrane polymère homogène isotrope est régi par les lois de Fick (Équations 7 et 8) :

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \text{ (1}^{\text{ère}}\text{ loi de Fick)} \qquad \text{Équation 7}$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \text{ (2}^{\text{ème}}\text{ loi de Fick)} \qquad \text{Équation 8}$$

où $\frac{\partial C_i}{\partial x}$ est le gradient de concentration du gaz i selon la direction x allant de la face amont à la face aval de la membrane.

Si la loi de Henri s'applique en régime stationnaire le flux J_i à travers la membrane est constant et l'intégration de la première loi de Fick [4, 7] conduit à :

$$J_i = -D_i \frac{C_{i,1} - C_{i,2}}{e} = D_i \times S_i \frac{P_{i,2} - P_{i,1}}{e} \qquad \text{Équation 9}$$

où $P_{i,2}$ et $P_{i,1}$ sont respectivement les pressions du gaz i sur les faces amont et aval de la membrane, et e est l'épaisseur de la membrane.

Pour certains polymères, le transport ne peut être décrit correctement par les lois de Fick. Deux types de problèmes peuvent survenir :

- le coefficient de diffusion dépend du temps,
- la cinétique dépend de l'épaisseur de l'échantillon.

Il faut alors considérer d'autres modèles cinétiques plus complexes que ceux basés sur les lois de Fick en faisant intervenir des modes d'interaction entre les gaz et le polymère.

2.2.3. Coefficient de solubilité S

Le coefficient de solubilité S est défini comme la pente de l'isotherme de sorption. S est très variable selon le couple pénétrant/polymère, et les interactions entre molécules diffusantes. Les isothermes de sorption peuvent être très différentes selon la loi de sorption qui les régit.

Les cinq cas de sorption les plus courants sont les suivants :

- sorption de Henry
- sorption de Langmuir
- double mode de sorption
- sorption de Flory-Huggins
- sorption BET

En général, les trois premières lois caractérisent le comportement de sorption des gaz dans la majorité des cas dans une membrane polymère.

La sorption de Henry représente le cas le plus simple dans lequel le gaz présente peu d'interactions avec la membrane polymère et les molécules de gaz n'interagissent pas entre elles. Ce type de sorption correspond couramment à la solubilité de gaz permanents dans les polymères élastomères.

La sorption de Langmuir décrit le cas où les interactions entre les molécules de gaz et le polymère prédominent, c'est le cas de la solubilité de gaz condensables. Les molécules de gaz occupent préférentiellement des sites spécifiques au sein de la matrice polymère comme les volumes libres.

Le double mode de sorption décrit une combinaison de la loi de Henry et du mode de Langmuir. Les molécules dissoutes dans le polymère, qui sont régies par la loi de Henry et les molécules présentes sur des sites spécifiques du polymère, qui sont régies

par le mode de Langmuir. Ce mode fait l'hypothèse que ces deux modes de soprtion existent au sein du polymère.

Le mode BET représente le cas de l'eau dans les polymères hydrophiles. Enfin, le mode de Flory-Huggins est valable pour les gaz présentant de fortes interactions entre les molécules de gaz et le polymère.

2.2.4. Sélectivité α

Les performances de séparation d'une membrane par rapport à un mélange gazeux sont déterminées par la sélectivité. Le transport d'un gaz seul ou en présence d'un autre gaz à travers une membrane peut changer énormément. La mesure de la sélectivité est donc délicate étant donné que pour un mélange de gaz, les quantités de chacun des gaz en aval doivent être connues afin de pouvoir calculer le flux de chaque gaz traversant la membrane. Selon le gaz, à l'aide d'un chromatographe ou d'un appareil de spectroscopie infrarouge couplé au montage de perméation, la sélectivité réelle d'un couple de gaz peut être déterminée.

La sélectivité d'un mélange idéal des gaz i et j (α_{ij}) est définie comme étant égale au rapport des coefficients de perméabilité de i sur j (Équation 10) :

$$\alpha_{ij} = \frac{\wp_i}{\wp_j} \qquad \text{Équation 10}$$

Lorsque les coefficients de perméabilité sont déterminés à partir de gaz purs, la sélectivité est considérée comme idéale. Ce coefficient idéal est généralement peu différent de la sélectivité réelle déterminée à partir du mélange gazeux. La sélectivité idéale sera identique à celle d'un mélange que dans le cas où l'absence d'interactions entre les deux gaz n'influence pas les processus de diffusion et de solubilité.

2.2.5. Effets des conditions opératoires sur la perméation gazeuse

2.2.5.1. Influence de la température

L'activation thermique de la diffusion des petites molécules dans les élastomères a été démontrée en premier par Barrer [19]. Dans ce cadre, les coefficients de solubilité, de diffusion et donc de perméabilité suivent une loi d'Arrhenius en fonction de la température. A l'aide de ces relations (Équations 11-13), les énergies d'activation apparentes de diffusion (E_D) et de perméation ($E_{\wp}$) ainsi que l'énergie de dissolution molaire (ΔH_S) du gaz peuvent être déterminées.

$$D(T) = D_o e^{\frac{-E_D}{RT}} \qquad \text{Équation 11}$$

$$S(T) = S_o e^{\frac{-\Delta H_S}{RT}} \qquad \text{Équation 12}$$

$$\wp(T) = D(T) \times S(T) = D_o S_o e^{-\frac{E_D + \Delta H_S}{RT}} = \wp_o e^{\frac{-E_\wp}{RT}} \qquad \text{Équation 13}$$

D_o, S_o et $\wp_o$ sont des facteurs préexponentiels qui représentent la limite des paramètres de transport pour une température infinie.

E_D est positif. L'augmentation de la température favorise la mobilité des chaînes du polymère, elle augmente le volume libre et, par conséquent, la diffusion du gaz est favorisée avec la température.

L'effet de la température sur le coefficient de solubilité est différent selon le gaz et le polymère utilisés. Dans le cas des polymères élastomères, les gaz permanents (dont la température critique est inférieure à la température ambiante) interagissent peu avec les polymères ce qui donne une énergie de dissolution positive et le coefficient de solubilité augmente avec la température comme par exemple dans le cas avec le PDMS. Dans le cas des gaz et des vapeurs condensables, ΔH_S est négative ce qui entraîne une plus faible solubilité en fonction de la température.

Dans le cas des polymères vitreux, l'effet de la température est modulé par les effets sur des sites de sorption d'Henry et de Langmuir. La variation du coefficient de solubilité dépend fortement des effets de la température sur les sites de Langmuir.

2.2.5.2. Influence de la concentration et de la pression

Dans le cas des élastomères, la variation de la diffusion en fonction de la concentration est linéaire ou exponentielle si elle est très prononcée [17]. La sorption est modulée de la même manière [20].

L'augmentation de la pression en amont de la membrane provoque deux effets opposés selon le type de gaz. Ces effets peuvent être expliqués par la théorie du volume libre [19]. Dans le cas des gaz permanents, l'augmentation de la pression a un effet hydrostatique qui provoque la compression des chaînes macromoléculaires ce qui provoque une diminution du volume libre dans le polymère. L'augmentation de la concentration du gaz condensable dans le film polymère provoquant une plastification du film polymère, soit une augmentation du volume libre.

La pression, la concentration et la température sont liées entre elles et la tendance actuelle consiste à moduler l'effet de couplage de tous ces paramètres sur D en une seule relation. Certains travaux de recherche [21, 22] ont proposé une expression type représentée dans l'Équation 14.

$$D(C,T,P) = D_O(T,P) \times \psi(C,T,P) \qquad \text{Équation 14}$$

$D_o(T,P)$ représente le coefficient de diffusion en aval de la membrane et $\Psi(C,T,P)$ est une fonction issue du modèle de Cranck qui représente le couplage de la concentration avec la pression et la température. Les détails sur la détermination des paramètres de ce modèle sont donnés dans les travaux de Benali et collaborateurs [22, 23].

L'augmentation de la pression a différents effets sur le coefficient de perméabilité [24] selon les cas. Le cas idéal où la perméabilité est indépendante de la pression est le transport de gaz permanent dans les polymères amorphes. Dans le cas de la perméation de vapeur organique dans les élastomères, le coefficient de perméabilité augmente avec la pression étant donné que la vapeur gonfle le film polymère. La perméation des gaz très solubles dans les polymères vitreux diminue avec la pression.

2.2.5.3. Influence des conditions de mise en œuvre

Les polyimides sont des polymères généralement amorphes, dont la morphologie sous forme de membrane va dépendre des conditions de mise en œuvre. Le mode de préparation des membranes est donc un critère essentiel à considérer pour l'étude de leurs perméabilités [25] étant donné que la préparation des films polyimides se fait à partir d'une solution du précurseur d'acide polyamique ou sous sa forme polyimide si celui-ci est soluble. Le choix du solvant et des conditions d'évaporation de ce dernier sont des paramètres qui influencent fortement les propriétés de transport des molécules dans la membrane. Pinel et collaborateurs [26] ont fait ce constat dans l'étude de l'influence des solvants et la mise en œuvre dans la perméabilité des copolyimides. La présence de solvant résiduel dans de la membrane polymère peut avoir une influence considérable sur les propriétés de transport [27, 28]. Ce solvant résiduel diminue la perméabilité de la membrane si les molécules de solvant occupent les volumes libres. Au contraire, si les molécules de solvant plastifient cette membrane la perméabilité augmente. Les explications avancées impliquent le volume molaire du solvant. En effet, si ce volume est important, les chutes de propriétés seront fortes. Dans notre cas, le solvant utilisé est le DMF. Il a été montré que la présence de DMF résiduel avait pour effet de diminuer les coefficients de perméabilité et provoquait une baisse de la sélectivité. Il est donc important de s'assurer de l'élimination du solvant lors du cycle de séchage du film.

2.3. Méthodes de mesure de perméation gazeuse

Pour déterminer expérimentalement les paramètres de la perméation gazeuse, trois méthodes différentes peuvent être utilisées [29]:

- la méthode intégrale par la mesure de l'accumulation du gaz en aval du film,

- la méthode différentielle par la mesure directe du flux du gaz traversant la membrane,

- et la méthode des isothermes de sorption.

A partir d'un régime permanent, les paramètres de perméation peuvent être déterminés. Pour cela, il suffit de mesurer la variation de la pression en aval dans un volume assez grand pour que la pression en aval (initialement nulle) reste toujours négligeable devant la pression en amont. $\wp$ est calculée aisément à partir du flux permanent à l'aide de l'Équation 8 (cf Ch. II 2.2.1).

Bien que cette méthode s'adapte mieux aux conditions réelles de fonctionnement, elle ne permet pas d'obtenir les coefficients de diffusion et de solubilité des gaz dans les polymères. Pour accéder à ces paramètres, deux autres méthodes ont vu le jour. La première consiste à déterminer les isothermes de sorption des matériaux polymères par rapport aux gaz et la deuxième, dite du temps de retard, s'intéresse plus particulièrement au régime transitoire du transport des gaz.

2.3.1. La méthode du temps retard (time-lag)

Dans l'étude du transport des gaz dans les polymères, la méthode du temps retard est la plus utilisée dans les travaux de recherche étant donné sa mise en œuvre très simple. Cette méthode permet de calculer expérimentalement les paramètres de perméation en une seule expérience. Mise au point par Barrer et collaborateurs [5] à partir des études réalisées par Dayne et collaborateurs [30], cette méthode continue à stimuler des études scientifiques autant dans son formalisme mathématique qu'expérimental [31, 32].

La procédure de mise en route de cette méthode est très simple. La membrane est dégazée en appliquant le vide des deux cotés pendant plusieurs heures. Au moment

initial de l'expérience, le gaz est introduit du coté amont de la membrane à une pression P_2 puis l'évolution de la pression en aval est suivie en fonction du temps. Cette évolution représente l'accumulation du flux gazeux traversant la section effective A de la membrane polymère dans un volume aval V_{aval}. L'évolution de la pression dans le compartiment aval est représentée dans la Figure 38.

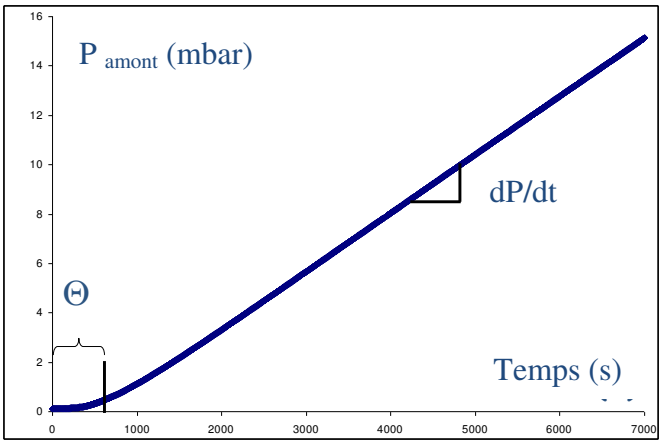


Figure 38 : Evolution de la pression en aval de la membrane en fonction du temps

La montée de la pression en aval n'est pas instantanée, elle n'est observée qu'après un certain délai nommé temps retard Θ. Suite à ce temps, le flux de gaz traversant la membrane devient constant qui se traduit par une pente $\frac{dP}{dt}$ constante, la perméation gazeuse est en régime permanent.

La perméabilité est calculée à partir de la pente $\frac{dP}{dt}$ en régime permanent et des conditions initiales. $\wp$ est exprimée en barrer et elle est déterminée avec l'Équation 15.

$$\wp\,(barrer) = \frac{273}{T\,(K°)} \cdot \frac{V_{aval}(cm^3)}{P_2\,(cmHg)} \cdot \frac{e\,(cm)}{A(cm^2)} \cdot \frac{dP}{dt}(cmHg.s^{-1}).\frac{1}{76}.10^{-10} \quad \text{Équation 15}$$

Le coefficient de diffusion est calculé à partir de la solution de l'équation de la deuxième loi de Fick (Équation 7) en tenant compte des conditions initiales et aux limites du coté amont et aval de la membrane. Pour une membrane plane d'épaisseur *e*, le coefficient de diffusion D en $cm^2.s^{-1}$ est obtenu avec l'Équation 16.

$$D = \frac{e^2}{6\Theta} \qquad \text{Équation 16}$$

Par conséquent, en utilisant l'Équation 6, le coefficient de solubilité S est déterminé par :

$$S = \frac{\wp}{D} \qquad \text{Équation 17}$$

Pour déterminer le plus précisément ces paramètres, certaines conditions doivent être respectées. La pression amont doit rester constante pendant la durée de l'expérience, la concentration du pénétrant sur la face aval doit être nulle à l'instant initial et cette méthode ne s'applique qu'aux matériaux polymères stables mécaniquement.

La sélectivité idéale du film polymère pour le gaz i par rapport au gaz j est donnée par l'Équation 18.

$$\alpha_{ij} = \frac{\wp_i}{\wp_j} = \left(\frac{D_i}{D_j}\right) \cdot \left(\frac{S_i}{S_j}\right) \qquad \text{Équation 18}$$

α_{ij} caractérise le pouvoir de séparation du polymère vis-à-vis de deux gaz pénétrants i et j. L'Équation 18 montre que la sélectivité idéale dépend de deux termes.

Le premier terme décrit la sélectivité de différence de mobilité des gaz dans le polymère et le second représente la sélectivité de différence de solubilité des gaz dans le polymère. Par conséquent, la sélectivité idéale est le résultat du produit entre les

sélectivités de mobilité et de solubilité. Selon le type de gaz utilisé, ces termes vont avoir plus ou moins d'importance dans la sélectivité totale. Pour des gaz peu solubles, comme les gaz permanents, le premier terme est prépondérant et la permsélectivité du polymère dépend de la taille du pénétrant. Au contraire, pour des gaz ou des vapeurs condensables, la condensabilité dans le polymère provoque une augmentation de la sélectivité en fonction de la taille du pénétrant, on a une sélectivité inverse. Ce cas est surtout présent dans des élastomères.

2.3.2. La méthode par les isothermes de sorption

Cette méthode consiste à mesurer la prise en masse d'un échantillon polymère en présence de gaz ou de vapeur. Cette mesure se fait soit directement par gravimétrie à l'aide d'une microbalance soit indirectement par mesure de pression ou de volume. Le coefficient de solubilité en (cm^3(TPN).cm^{-3}.MPa) est déterminé à partir du volume V_{eq} du gaz sorbé dans le polymère à l'équilibre en cm^3(TPN), le volume V_p de l'échantillon de polymère et la pression P du gaz appliquée. Le calcul de S est représenté dans l'Équation 19.

$$S = \frac{V_{eq}}{PV_p} \qquad \text{Équation 19}$$

Connaissant la masse initiale du polymère m_o et celle à l'équilibre m_{eq}, le volume V_{eq} est donné par l'Équation 20. M_{gaz} est la masse molaire du gaz pénétrant et la valeur 22400 représente le volume molaire du gaz en cm^3 (TPN).

$$V_{eq} = \frac{m_{eq} - m_o}{M_{gaz}} \cdot 22400 \qquad \text{Équation 20}$$

Pour un échantillon plan, le coefficient de diffusion apparent D est déterminé à l'aide de la solution de la deuxième équation de Fick (Équation 8) pour un flux monodirectionnel [33]. D est de la forme :

$$D = \frac{0{,}04919}{\left(\frac{t}{e^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \qquad \text{Équation 21}$$

où $\left(\frac{t}{e^2}\right)^{\frac{1}{2}}$ représente le temps pour lequel la quantité sorbée est la moitié de celle à l'équilibre.

2.4. Prédiction de la perméabilité gazeuse

2.4.1. Prédiction pour des matériaux polymères

Durant ces dernières décennies, l'accumulation d'un nombre très important de données expérimentales a inspiré des études sur la prédiction des paramètres de perméation gazeuse des polymères. Les bases de ces prédictions sont des corrélations entre les propriétés de perméation des gaz et la structure chimique des polymères. Ainsi, elles sont purement empiriques, semi-empiriques ou complètement théoriques et elles tiennent compte des propriétés du polymère, des caractéristiques du pénétrant et des paramètres d'interaction polymère-pénétrant.

Lee et collaborateurs [34] ont été les premiers à proposer une prédiction de la perméabilité en se basant sur la corrélation entre la perméabilité et le volume libre du polymère. Cependant, cette corrélation n'est pas utilisable pour tous les systèmes polymères et elle nécessite la connaissance de la densité de l'énergie de cohésion et la fraction du volume libre, paramètres difficiles à mesurer.

Salame et collaborateurs [35] proposèrent une deuxième corrélation basée sur la théorie de contribution des groupes. Cette théorie prend en compte la taille du pénétrant et la structure du polymère. Ensuite cette structure est découpée en petits segments et

chaque segment possède une valeur numérique appelée ‘‘Permachor’’ (π). Le Permachor total est caractéristique du polymère et avec des paramètres caractéristiques du gaz pénétrant (A et S_A, elles tiennent compte du diamètre cinétique du gaz et du volume requis pour la diffusion dans le polymère), la perméabilité est déterminée par l'Équation 22.

$$\wp = A\exp(-S_A \cdot \pi) \qquad \text{Équation 22}$$

Ainsi une liste très exhaustive des valeurs ‘‘Permachor’’ a été fournie pour différents polymères et les segments qui les composent [35, 36]. Bien que les prédictions de la perméabilité soient en bon accord avec les valeurs expérimentales surtout pour des gaz comme N_2, O_2 et CO_2, Teplyakov et collaborateurs [37] ont démontré que cette corrélation fonctionne uniquement pour des homopolymères où les valeurs de π des segments ne sont pas semblables.

Dans le cas de polymères aromatiques, Robeson et collaborateurs [38] ont proposé une autre prédiction de la perméabilité par l'Équation 23. Cette prédiction de la perméabilité est en bon accord avec les résultats expérimentaux [39].

$$\ln \wp = \sum_{1}^{n} (\Phi_i \cdot \wp_i) \qquad \text{Équation 23}$$

Φ_i et $\wp_i$ représentent la fraction volumique d'une unité structurale i et sa perméabilité.

Yampolskii et collaborateurs [40] ont couplé cette corrélation et la théorie de contribution de groupes dans la prédiction des perméabilités des polyimides aromatiques.

2.4.2. Prédiction pour des matériaux composites

Des valeurs théoriques de perméabilité d'une membrane composite peuvent être obtenues par plusieurs équations. Ces relations dépendent de la morphologie et de la composition des matériaux composites. En effet, entre deux polymères non miscibles

dans un matériau la perméabilité dépend du coefficient de perméabilité et de la fraction volumique des deux polymères. Pour d'autres matériaux composites composés de charges lamellaires dispersées dans une matrice polymère (dispersion d'argile), leurs propriétés sont prédites par d'autres relations. Pour ces systèmes, les équations se basent notamment sur l'indice de tortuosité du matériau indiquant le chemin suivi par les molécules de gaz entre les charges [41].

Généralement, la perméabilité théorique de membranes composites est prédite par la relation de Maxwell [42, 43]. Cette relation s'applique pour des faibles taux de dispersion des charges. Ainsi, l'hypothèse avancée par Maxwell consiste à considérer que le flux de gaz contourne les particules sans perturbation. La relation de Maxwell est représentée par l'Équation 24.

$$\wp_{hyb} = \wp_{poly} \cdot \left(\frac{n \cdot \wp_{ch} + (1-n) \cdot \wp_{poly} + (1-n) \cdot (\wp_{ch} - \wp_{poly}) \cdot \Phi_{ch}}{n \cdot \wp_{ch} + (1-n) \cdot \wp_{poly} - n \cdot (\wp_{ch} - \wp_{poly}) \cdot \Phi_{ch}} \right) \qquad \text{Équation 24}$$

Dans cette relation, $\wp_{poly}$, $\wp_{ch}$ et $\wp_{hyb}$ sont respectivement les coefficients de perméabilité du polymère, de la charge et du matériau composite. Φ_{ch} est la fraction volumique des charges et n représente le facteur de forme de la charge. Lorsque les particules sont sphériques, le facteur de forme n est égal à 1/3 et dans le cas où le coefficient de perméabilité de la charge est nul (rôle de phase imperméable) comme par exemple pour la silice non poreuse, la relation de Maxwell se simplifie sous la forme suivante :

$$\wp_{hyb} = \wp_{poly} \cdot \left(\frac{1 - \Phi_{ch}}{1 + 0{,}5 \cdot \Phi_{ch}} \right) \qquad \text{Équation 25}$$

Ce modèle a été appliqué avec succès sur plusieurs systèmes composites [44-46] mais de plus en plus d'études montrent les limites de ce modèle [47,48]. Cornélius et collaborateurs [49] ont utilisé la relation de Maxwell pour déterminer les valeurs théoriques des coefficients de perméabilité de leurs membranes composites polyimide/silice. Toutes les valeurs observées sont plus faibles que les valeurs

théoriques. En effet, la relation de Maxwell néglige les interactions existantes polyimide/silice mais également silice/gaz qui peuvent influencer sur la perméabilité aux gaz à travers la matrice polymère.

3. Propriétés de perméation des membranes polyimides et des membranes composites polyimide/SiO_2

3.1. Perméabilité des membranes polyimides

Couramment, les polymères sont considérés comme un regroupement à peu près compact de chaines macromoléculaires plus ou moins ordonnées. Entre ces chaînes, des vides ou ‘‘volumes libres’’ se créent ayant des caractéristiques qui varient selon un certain nombre de paramètres comme la structure du polymère ou la mise en œuvre de la membrane. Ces volumes libres permettent d’assurer le transport des molécules dissoutes dans les polymères.

Le transport des molécules à travers les polymères dépend fortement du type de polymère. Dans le cas des polymères vitreux, leur structure rigide provoque une baisse de la mobilité des chaînes lesquelles nécessitent une énergie plus élevée que pour les polymères à l’état élastomère. Toutefois, au passage de la température de transition vitreuse, l’énergie d’activation de diffusion n’est modifiée que très peu pour les gaz permanents. Cette observation résulte du fait que les molécules de gaz circulent dans les volumes libres non relaxés selon un mécanisme qui nécessite peu d’énergie. Ce processus de transport est également présent dans le modèle de solubilité des gaz, le double mode de sorption, dans les polymères vitreux [25]. Ainsi, toute influence sur la taille et la répartition des volumes libres non relaxés déterminera les propriétés de transport des gaz. Ces facteurs dépendent de la composition du matériau, du procédé de mise en œuvre mais aussi de l’environnement dans lequel il se trouve.

Usuellement, plus un polymère possède une forte perméabilité aux gaz moins sa sélectivité est importante. Dans les années 70, le potentiel des membranes polyimides

(généralement vitreux) a été découvert du fait qu'un certain nombre de polyimides font exception à cette règle. En 1991, Robeson [50] fixa une limite qui correspond au maximum donné par l'Equation 26, des mesures de sélectivité en fonction des perméabilités pour des couples de gaz.

$$\wp_i = k \cdot \alpha_{ij}^n \qquad \text{Équation 26}$$

où $\wp_i$, α_{ij} correspondent respectivement à la perméabilité du gaz i et à la sélectivité du gaz i par rapport au gaz j. Les constantes k et n sont caractéristiques du couple de gaz i et j.

Régulièrement, les mesures de perméabilité sont reportées sur un graphique log-log représentant l'évolution de la sélectivité entre deux gaz en fonction du coefficient de perméabilité du gaz le plus perméable. Sur ce type de graphique, la limite de Robeson peut être représentée. Dans le même temps, il a été délimité une zone sur ce type de graphique qui définit les matériaux susceptibles de présenter un intérêt économique [51].

Les études portant sur les relations structure/propriétés de transport gazeux des polymères ont permis de définir les paramètres physico-chimiques qui influent la perméabilité et la sélectivité [7]. Selon l'environnement et les propriétés de la structure moléculaire du polymère, ces paramètres dépendent de :

- la mobilité des chaînes macromoléculaires, selon la nature du polymère (élastomère ou vitreux),

- la fraction de volume libre (FFV) et la distribution dans le matériau qui caractérise l'espace interchaînes,

- la formation de complexes par transfert de charges (CTC) qui induit la diminution de l'espace interchaînes,

- les interactions polymère/pénétrant qui participent au phénomène de solubilité.

La structure chimique finale des polyimides dépend de la structure de ces composants (diamine et dianhydride) dont les propriétés physico-chimiques sont fixées par la rigidité, la conformation ou encore la présence de substituants encombrants de ces derniers. L'influence de ces paramètres a été étudiée dans plusieurs travaux de la littérature portant sur les polyimides pour expliquer l'influence de la structure chimique sur les phénomènes de perméation.

Ainsi, la nature chimique des dianhydrides utilisés induit plusieurs effets. Tanaka et collaborateurs [52] ont caractérisé le transport de plusieurs gaz à travers des membranes polyimides synthétisées avec différents dianhydrides et une même diamine (ODA). Le Tableau 13 montre les résultats de perméabilité pour différents polyimides préparés à partir d'ODA et de différents dianhydrides aromatiques pour une pression amont de 10 atm et à 35 °C.

Tableau 13 : Perméabilité et sélectivité à 35°C pour P_{amont} = 10 atm, et fraction de volume libre de différents polyimides préparés à partir de plusieurs dianhydrides et l'ODA [53].

Polyimide	$\wp_{CO2}$ (barrer)	$\alpha_{CO2/CH4}$	$\wp_{O2}$ (barrer)	$\alpha_{O2/N2}$	FFV
BPDA/ODA	0,642	65	-	-	0,121
BTDA/ODA	0,625	57	0,191	8,1	0,124
PMDA/ODA	3,55	38	0,825	5,7	0,129
6-FDA/ODA	16,7	49	3,88	5,3	0,165

Les résultats montrent que le polyimide fluoré (6-FDA/ODA) présente les meilleures propriétés de perméation par rapport aux autres polyimides. Effectivement, la perméabilité est la plus élevée et les valeurs de sélectivité restent compétitives. Plusieurs explications sont avancées dans la littérature. Les groupements CF3 présents dans la structure du 6-FDA ont des effets sur le comportement des chaînes macromoléculaires. D'un coté, l'encombrement stérique et l'effet électroattracteur des groupements fluorés évitent la formation de complexes par transfert des charges. D'un autre coté, ce complexe est également diminué par l'absence de phénomène de conjugaison des électrons π des cycles aromatiques vers la liaison fluorée. Ces effets

induisent de faibles interactions intermoléculaires entre les chaînes ce qui se traduit par une diminution de la compacité des chaînes et donc une augmentation du volume libre [53, 54]. Toutefois, la perméabilité augmente avec la fraction de volume libre mais la sélectivité reste élevée. Ceci s'explique par le fait que les groupes CF_3 sont peu mobiles ce qui empêche le mouvement des chaînes [55].

Plusieurs travaux sur la présence de substituants sur les cycles aromatiques des diamines ont montré leur influence sur les propriétés de perméation gazeuse des polyimides. Langsam [56] et Tanaka [52] ont observé que les coefficients de perméabilité augmentent en présence de ces substituants.

Langsam et collaborateurs [56] ont étudié les variations de perméabilité à l'oxygène et à l'azote ainsi que les sélectivités selon les groupements présents et leur encombrement stérique dans une diamine de type 4,4'-méthylène dianiline. Les substituants sur le cycle aromatique sont des groupements méthyles, éthyles, isopropyles ou tertiobutyles. Les résultats des perméabilités et des sélectivités idéales pour l'oxygène et l'azote sont représentés dans le Tableau 14. Ils observent ainsi que les perméabilités augmentent en fonction de l'encombrement stérique alors que simultanément les sélectivités diminuent. Ces résultats s'expliquent par l'augmentation du volume libre due à la présence de ces substituants qui diminuent la compacité des chaînes par leur encombrement stérique.

Tableau 14 : Coefficients de perméabilité $\wp$, sélectivité idéale de O_2 et de N_2 pour des polyimides synthétisés a partir de différents diamines [56]

Substituant R_1	Substituant R_2	$\wp_{O2}$ (barrer)	$\wp_{N2}$ (barrer)	$\alpha_{O2/N2}$
H	H	2,8	0,49	5,71
H	iPr	8,2	1,39	5,90
H	tBu	19	4,04	4,70
Me	Me	11	2,63	4,18
Et	Et	18,4	4,38	4,20

3.2. Perméabilité des membranes composites polyimides/SiO_2

Dans la littérature, peu d'études ont été faites sur les propriétés de perméabilité gazeuse des matériaux polyimide/silice. Auparavant, nous avons vu que la perméabilité d'un matériau dépend fortement de l'organisation des chaînes macromoléculaires ; l'incorporation d'une phase dispersée inorganique dans la matrice polymère va changer cette organisation et ainsi modifier les propriétés de perméation [57]. Il existe plusieurs types de particules inorganiques utilisées dans la préparation de matériaux composites, l'un d'entre eux est la silice. Elle est dense et c'est un matériau totalement imperméable. Les particules de silice vont influencer la perméabilité plutôt par des modifications de la morphologie du matériau que par ses propriétés intrinsèques. Des particules de taille nanométrique sont utilisées pour l'étude de ces influences. Les interactions entre la phase inorganique de silice et le polymère vont influencer fortement la perméabilité étant donné que les volumes libres et l'organisation des chaînes macromoléculaires vont évoluer selon le taux de phase dispersée.

Joly et collaborateurs [57, 58] ont étudié le transport des gaz à travers des membranes composites polyimide/silice préparées à partir du procédé Sol-Gel. Ils ont observé que l'interaction entre les particules de silice et la matrice polyimide est faible tout en modifiant les propriétés de perméabilité du polyimide de type KAPTON® (PMDA-ODA).

Le polyimide PMDA-ODA possède de faibles propriétés de perméabilité dues à une assez forte compacité des chaînes ce qui conduit à une faible fraction de volume libre. Toutefois, l'incorporation de silice a pour effet d'augmenter la perméabilité mais la sélectivité ne varie que très peu. Les valeurs de perméabilité et de sélectivité des membranes composites sont présentées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Perméabilités et sélectivités idéales des membranes composites polyimide/SiO_2 étudiées par Joly et collaborateurs [58]. P_{amont} = 1 atm et T = 50 °C.

SiO_2 (% masse)	$\wp_{He}$ (barrer)	$\wp_{CO2}$ (barrer)	$\wp_{O2}$ (barrer)	$\wp_{N2}$ (barrer)	$\alpha_{He/O2}$	$\alpha_{He/N2}$	$\alpha_{CO2/N2}$	$\alpha_{O2/N2}$
0	2,60	0,80	0,17	0,04	15	65	20	4
< 1	2,70	1,20	0,22	0,04	12	68	30	6
14	3,40	1,50	0,28	0,05	12	68	30	6
30	4,80	2,03	0,38	0,10	13	48	20	4

L'explication avancée par les auteurs est que les propriétés de perméation sont favorisées par une augmentation de la perméabilité à l'interface silice/polyimide. Une deuxième explication résulte du fait que la présence de silice empêche la complète cyclisation du polyimide. En effet, il a été montré que la présence de silice n'améliore pas le processus de cyclisation. De ce fait, un certain nombre de motifs ne sont pas cyclisés ce qui diminue la rigidité des chaînes macromoléculaires et donc favorise la diffusion des molécules gazeuses.

L'influence des interactions entre polyimide/silice a également été étudiée par Cornélius et collaborateurs [59, 60]. Comme mentionné dans le Chapitre I 2.5.3., ces auteurs ont synthétisé des matériaux présentant des liaisons covalentes entre la silice et le polyimide. Ils ont étudié plusieurs cas de figure en faisant varier les sites de formation des liaisons avec la silice. Dans un cas, les sites réactifs sont disposés dans le bloc central de la structure chimique du polyimide et dans l'autre cas, les fonctions réactives ne sont présentes qu'en bout de chaîne comme l'illustre la Figure 39.

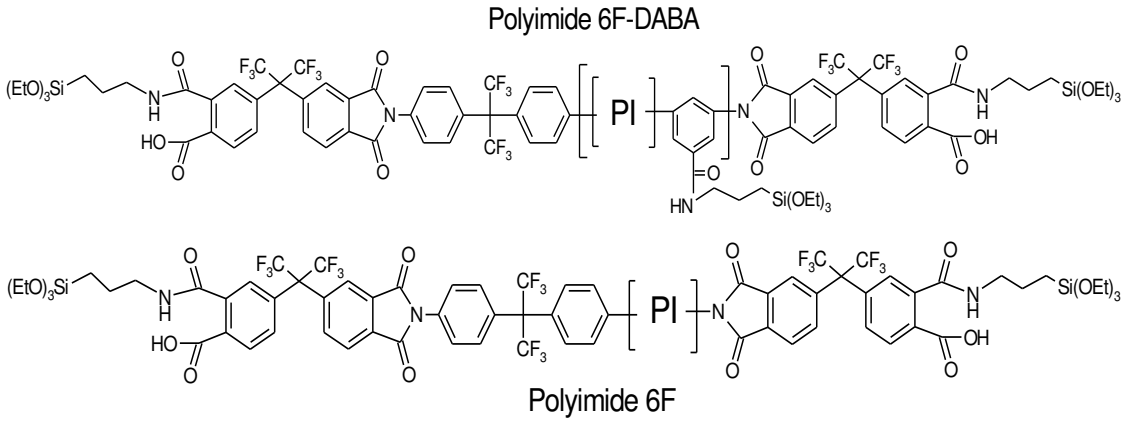


Figure 39 : Structures des polyimides utilisés par Cornélius et collaborateurs [59, 60]

Les résultats obtenus avec He et CH_4 sont représentés à la Figure 40. Le composé nommé XL est le polymère possédant des motifs alcoxysilanes et réticulé. Tandis que le polymère ‘‘pur’’ n’a pas de fonction alcoxysilane et n’est donc pas réticulé. Les chiffres donnés pour nommer les composés correspondent au pourcentage en masse d’alcoxysilane (TEOS ou TMOS) introduit par rapport au polyimide. Les pourcentages en masse de silice incorporée dans la matrice polymère ne sont pas donnés.

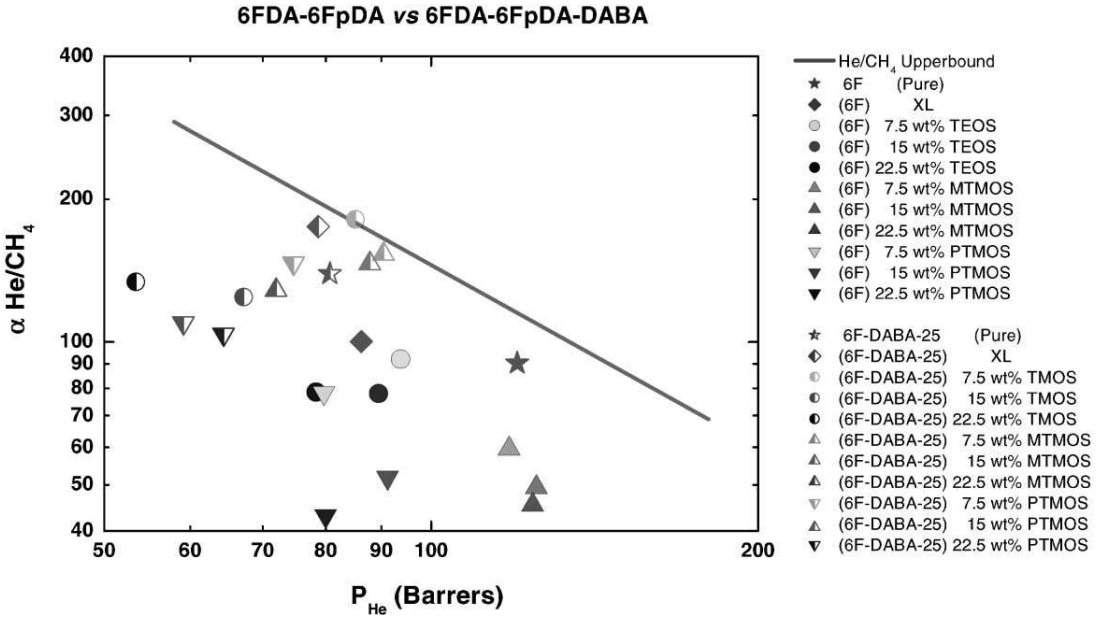


Figure 40 : Sélectivité idéale He/CH4 en fonction de la perméabilité de He pour les membranes hybrides 6F et 6F-DABA [60]. P_{amont} = 4 atm et T = 35 °C.

Les auteurs observent une diminution des perméabilités suivie parallèlement par une augmentation de la sélectivité lorsque le polymère est réticulé. Cette différence est attribuée à la réduction de la mobilité des chaînes. Un effet tampon de la phase inorganique est présent lors de l'introduction de silice ce qui conduit également à une diminution de la perméabilité. De plus, la réticulation du polyimide avec la silice conduit au même effet. La sélectivité idéale semble s'améliorer pour de faibles pourcentages massiques de silice.

Hibshman et collaborateurs [61-63] ont mené une étude des effets thermiques sur la perméabilité de ces mêmes matériaux qui ont subi un échauffement thermique à 400°C pendant 30 minutes. Les matériaux composites présentent une augmentation de la perméabilité ainsi que de la réticulation du matériau et une diminution de la sélectivité. Ceci est en désaccord avec l'interprétation des résultats présentée précédemment. Les auteurs expliquent ces changements de propriétés par une augmentation du volume libre dans la matrice due aux dégradations des matériaux lors du traitement thermique.

4. Principales applications industrielles [64]

La séparation gazeuse par membrane, bien qu'elle soit connue depuis le début du XIXème siècle, n'a vu apparaitre des applications industrielles qu'à partir des années 80 par la mise au point des membranes asymétriques. Cette technologie récente présente certains avantages et inconvénients si on la compare avec d'autres technologies plus courantes comme l'absorption, l'adsorption ou la distillation cryogénique. Plusieurs facteurs permettent de privilégier les procédés membranaires compte tenu de leur spécificité :

- le caractère continu du procédé,

- la compacité des installations tout en minimisant le poids global,

- la modularité et l'adaptabilité,

- le caractère athermique et l'efficacité pour les milieux dilués,

- l'efficacité énergétique lorsque le procédé se limite à un seul étage.

- l'automatisation, le contrôle et la commande à distance facile en limitant l'intervention directe de l'homme.

Généralement, il n'est pas possible d'obtenir des produits de haute pureté (>99%) avec la séparation membranaire par un seul module de séparation ce qui induit un coût supplémentaire du procédé. Une des solutions possibles est le couplage avec un traitement ultérieur du mélange de type adsorption-désorption comme le PSA, le VSA ou le TSA. Donc, les conditions techniques favorables pour la perméation gazeuse en un seul étage dans le domaine industriel correspondent au traitement d'effluents de haute pression pour lequel la pureté recherchée d'un gaz est moyenne (80-95%).

Dans le domaine industriel, la séparation gazeuse porte sur plusieurs couples de gaz. Les principales applications industrielles sont :

- ➔ la déshydratation des gaz comme l'air, les hydrocarbures ou le gaz naturel en permettant leur transport dans des pipelines sur des longues distances ;
- ➔ la récupération de l'hydrogène à partir de différents effluents de raffinerie, le H_2 ainsi récupéré se chiffre en millions de m^3 par jour ;
- ➔ la récupération de l'hydrogène dans des cycles de synthèse de l'ammoniac, du méthanol, de réactions d'hydrogénation, de la synthèse oxo ;
- ➔ le conditionnement du biogaz et du gaz naturel par la séparation du CH_4 à partir des mélanges gazeux avec du CO_2, H_2O et H_2S ce qui permet de valoriser le biogaz comme combustible ;
- ➔ la séparation du dioxyde de carbone afin de le réinjecter pour la récupération assistée du pétrole ;
- ➔ la séparation de l'air pour la production d'azote.

Un aspect très important dans l'installation d'un procédé de séparation membranaire correspond à son évaluation technico-économique par rapport aux autres procédés. Une question récurrente dans les systèmes membranaires est le coût des membranes et leur durée de vie. Le coup des membranes correspond au coût de la membrane installée sous forme de module opérationnel ce qui ne représente évidement qu'un faible pourcentage du prix d'un module qui lui-même ne compte que pour un tiers du système installé qui regroupe des vannes, des capteurs, des pompes et des commandes. Couramment, les membranes installées sont majoritairement à base de polymères et elles peuvent être très sensibles à la présence de composés chimiques inattendus. Par conséquent, le bon fonctionnement d'une séparation membranaire nécessite souvent de mettre en place en amont un prétraitement des flux qui permet d'utiliser l'intégralité des propriétés de la membrane mais aussi d'éviter la dégradation des supports, des colles ou des joints utilisés dans les modules.

5. Développements récents en séparation membranaire des gaz

Ces dernières décennies, la compréhension des mécanismes fondamentaux de la perméation des gaz notamment par la modélisation dynamique moléculaire [65] et la conception de nouveaux matériaux membranaires ont permis un développement rapide de la technologie de séparation par membrane. En simulation moléculaire, l'étude des phénomènes liés notamment à la formation des volumes libres en fonction de l'architecture des polymères vitreux a orienté vers la mise au point de la synthèse de matériaux supervitreux [66, 67] qui possèdent des perméabilités très supérieures aux élastomères.

Pour améliorer les propriétés de perméation des membranes, une approche originale consiste à concevoir des membranes composites où deux phases incompatibles (organique et inorganique) sont combinées soit par insertion de particules inorganiques nanométriques (charbon actif, argiles, zéolithes, silice, …) soit par génération *in situ* de nanophases inorganiques dispersées dans une matrice polymère. Le but de ce type de membrane est d'une part de favoriser le transport d'une molécule particulière par le

biais des particules inorganiques mais surtout de modifier l'organisation du réseau macromoléculaire par des interfaces polymère/particule pour créer des volumes libres sélectifs avec des mécanismes de transport particuliers [68].

Le développement des membranes est souvent lié à l'intensification d'un procédé en particulier. Un domaine en plein essor est la capture du CO_2 à partir de fumées industrielles pour limiter les rejets dans l'atmosphère de ce gaz à effet de serre. La capture du CO_2 se fait soit en précombustion soit en postcombustion, la différence entre ces deux cas étant la concentration et la pression du CO_2. Les membranes polymères sont plus adaptées à la capture en postcombustion de part de leurs caractéristiques de procédé [69]. La séparation par membrane pourrait faire baisser le coût de la capture par rapport aux procédés de référence aux amines où la régénération est très énergétique (3GJ/tonne de CO_2) et les pertes en amines est grande.

Un autre axe de recherche s'oriente vers le développement de membranes ayant des sélectivités inverses. Couramment, la sélectivité est le rapport des perméabilités des gaz où la plus petite molécule est récupérée en aval de la membrane donc celle qui a la plus grande perméabilité. Toutefois, dans certains cas, il serait économiquement plus rentable de pouvoir réaliser une sélectivité inverse qui consiste à perméer plus vite la plus grosse molécule comme par exemple, la récupération de l'hydrogène à partir d'un mélange avec des hydrocarbures où sa concentration est de l'ordre de 60%. Lors de la séparation l'hydrogène est récupéré à basse pression et son utilisation ultérieure nécessite une récompression. Pour cela, l'utilisation d'une membrane polymère qui privilégie la sorption des hydrocarbures est nécessaire et son choix peut porter sur un élastomère hydrophobe comme le PDMS [70].

Un autre élément pour faciliter le développement de la perméation gazeuse dans le domaine de l'industrie est la conception de nouveaux types de membranes comme les membranes liquides ou les contacteurs membranaires (CM). Le principe des CM est d'intercaler entre une phase gaz et une phase liquide une membrane qui permet le transfert sélectif et exclusif d'un gaz d'une phase vers l'autre [71].
Dans la conception de nouvelles membranes, on retrouve les membranes conductrices de protons pour des applications dans la pile à combustible [51], les membranes à tamis moléculaires carbonés [72] (obtenues par pyrolyse de précurseurs organiques) et des

membranes inorganiques pour des applications bien spécifiques [73, 74]. Ces dernières sont bien implantées dans des techniques de micro et d'ultrafiltration de milieux agressifs mais leur utilisation reste assez coûteuse par leur prix élevé de fabrication.

PARTIE D : Résultats et discussions

6. Propriétés de perméation des gaz des matériaux polyimides

L'objectif de cette partie est de caractériser les effets de la variation de la microstructure des PEI sur les propriétés de perméation des gaz et d'analyser les relations structure/propriétés de transport. Comme élément de variation supplémentaire, l'influence de charge inorganique sur le transport des gaz à travers des membranes composites PEI/SiO_2 sera aussi étudiée. Ainsi les membranes PEI et PEI/SiO_2 préparées seront testées en perméation gazeuse par la méthode du temps retard des gaz permanents H_2, O_2, N_2, He, CH_4 et un gaz condensable CO_2. Leurs performances de séparation sont évaluées à trois températures différentes. Ainsi, on peut caractériser l'évolution de la permsélectivité des PEI et des PEI/SiO_2 aux différents gaz étudiés d'une part, et, d'autre part, déterminer les coefficients de perméabilité, de diffusion et de solubilité à différentes températures pour évaluer les énergies d'activation et l'enthalpie de sorption des différents gaz dans les différents échantillons PEI et PEI/SiO_2.

6.1. Evolution des coefficients de perméation gazeuse selon la structure du polyimide

En raison de la faible sorption des gaz dans les PEI, les coefficients de perméabilité $\wp$, de diffusion D et de solubilité S sont calculés à partir de la méthode intégrale, la méthode du temps retard (cf. Ch. II 2.3.1.). Les principales équations utilisées (Equation 14,15 et 16) permettent d'accéder à ces coefficients de perméation gazeuse.

$$\wp(Barrers) = \frac{1}{76} \cdot 10^{-10} \times \frac{273{,}15}{T(K)} \times \frac{V_{aval}(cm^3)}{P_{amont}(cmHg)} \times \frac{e(cm)}{A(cm^2)} \times \frac{dP_{aval}}{dt}(cmHg \cdot s^{-1})$$ Équation 15

$$D = \frac{e^2}{6\theta}$$ Équation 16

$$S = \frac{\wp}{D}$$ Équation 17

V_{aval} est le volume tampon du compartiment aval de la cellule où la pression aval (P_{aval}) est mesurée, P_{amont} est la pression amont initiale constante, $\frac{dP_{aval}}{dt}$ est la pente de remontée de la pression en aval, θ est le temps retard, *e* est l'épaisseur de la membrane et *A* est la surface effective de la membrane utilisée.

Des tests préliminaires de perméation de l'azote effectués sur les membranes PEI ont montré que le coefficient de perméabilité tend à diminuer jusqu'à une pression amont de 2 bars. En effet, les propriétés élastiques de notre matériau induisent un effet hydrostatique par la pression appliquée dans la partie amont de la membrane. L'augmentation de la pression comprime le PEI ce qui diminue le volume libre accessible à la diffusion du gaz à l'intérieur de la membrane. Cet effet disparaît rapidement à des températures élevées suite à l'augmentation de la perméabilité par la température qui compense la compressibilité. Lors du transport d'un gaz condensable, comme le CO_2, ce phénomène est moins prononcé même à faible pression amont [75] puisque le coefficient de perméabilité ne varie que faiblement.

Les détails sur la méthode expérimentale du ''time-lag'' utilisée pour établir les valeurs des coefficients de perméation gazeuse sont présentés en partie expérimentale. La membrane Jeff600-06 correspond au PEI préparé à partir de Jeff600/PMDA/ODA avec une stœchiométrie de 0,6/1/0,4 respectivement. Les tests de perméation se font à trois températures différentes (25, 35 et 45°C) avec un volume aval (V_{aval}) de 73 cm^3, une pression amont (P_{amont}) initiale et constante de 2 bars pour des surfaces effectives variant de 0,79 à 7,07 cm^2. La pression aval initiale est de l'ordre de 3 Pa. Les épaisseurs des films testés sont de l'ordre du micron et elles varient de 20 à 160 µm. Les résultats de perméation gazeuse du KAPTON® (PMDA/ODA) et du Jeff600-06 sont

représentés dans le Tableau 16. Les résultats des coefficients de perméabilité du Jeff600 aux O_2 et H_2 ne sont pas affichés suite à des problèmes expérimentaux.

Tableau 16 : Coefficients de perméabilités, de diffusion et de solubilité dans les membranes KAPTON® et Jeff600-06 à différentes températures et pour plusieurs gaz purs. P_{amont} = 2 bars

Gaz	Membrane	T (°C)	Perméabilité $\wp$ (barrer)	Diffusivité D ($m^2.s^{-1}$)	Sorption S ($mol.m^{-3}.Pa^{-1}$)
N_2	KAPTON	25	0,10±0,01	(1,3±0,2)E-13	(2,4±0,6)E-04
		35	0,12±0,01	(1,9±0,3)E-13	(2,1±0,5)E-04
		45	0,16±0,02	(4,5±0,7)E-13	(1,2±0,3)E-04
	Jeff600-06	25	1,9±0,1	(5,5±0,6)E-12	(1,1±0,1)E-04
		35	3,8±0,4	(6,5±0,2)E-12	(2,0±0,3)E-04
		45	7,4±0,1	(6,8±0,3)E-11	(3,7±0,2)E-05
CO_2	KAPTON	25	3,4±0,1	(2,1±0,2)E-13	(5,5±0,7)E-03
		35	4,0±0,1	(2,8±0,6)E-13	(4,9±1,0)E-03
		45	4,8±0,2	(3,4±0,8)E-13	(4,7±1,0)E-03
	Jeff600-06	25	100±2	(1,3±0,4)E-11	(2,9±1,0)E-03
		35	153±1	(2,4±0,6)E-11	(2,1±0,6)E-03
		45	194±1	(3,6±0,5)E-11	(1,8±0,5)E-03
CH_4	KAPTON	25	0,05±0,01	(3,6±0,1)E-14	(4,9±0,1)E-04
		35	0,10±0,01	(4,8±0,2)E-14	(6,7±0,1)E-04
		45	0,13±0,01	(1,1±0,1)E-13	(3,9±0,1)E-04
	Jeff600-06	25	3,6±0,1	(2,5±0,5)E-12	(4,9±1,0)E-04
		35	9,3±0,1	(8,5±0,3)E-12	(3,7±0,1)E-04
		45	18,8±0,2	(4,0±0,4)E-11	(1,6±0,2)E-04
He	KAPTON	25	6,8±0,1	(3,6±0,4)E-11	(6,3±0,6)E-05
		35	8,5±0,1	(5,0±0,5)E-11	(5,7±0,6)E-05
		45	9,9±0,2	(7,7±0,9)E-11	(4,4±0,6)E-05
	Jeff600-06	25	21±1	(9,4±0,7)E-11	(7,6±0,7)E-05
		35	40±2	(1,4±0,1)E-10	(1,0±0,1)E-04
		45	53±1	(3,4±0,3)E-10	(1,3±0,1)E-04
O_2	KAPTON	25	0,57±0,01	(7,2±0,4)E-13	(2,7±0,2)E-04
		35	0,69±0,01	(9,3±0,3)E-13	(2,6±0,1)E-04
		45	0,84±0,01	(1,7±0,1)E-12	(1,7±0,1)E-04
H_2	KAPTON	25	7,0±0,2	(3,0±0,6)E-11	(8,0±2,0)E-05
		35	8,6±0,1	(3,6±0,3)E-11	(8,0±0,8)E-05
		45	9,7±0,1	(4,7±0,3)E-11	(6,9±0,5)E-05

Les coefficients de perméabilité, de diffusion et de sorption des différents gaz obtenus à différentes températures correspondent à la valeur moyenne d'au moins trois mesures successives. Pour chaque mesure, le calcul de l'incertitude est obtenu en considérant l'écart-type entre les différentes valeurs. Les erreurs liées au volume aval de la cellule, les pressions et celles de la surface de la membrane ne sont pas prises en compte dans le calcul des incertitudes. En effet, ces erreurs sont identiques pour toutes les expériences de perméation réalisées sur les membranes. Elles ne sont donc pas indispensables pour comparer les valeurs entre elles.

L'exploitation des résultats montre que les coefficients de perméabilité et de diffusion du Jeff600-06 sont largement supérieurs à ceux du KAPTON®. Cette différence s'explique par le caractère élastomère du Jeff600-06 et par la rigidité des chaines macromoléculaires du KAPTON®, celui-ci étant un polymère vitreux. Au contraire, les coefficients de solubilité des gaz du KAPTON® sont supérieurs à ceux du Jeff600-06. Le tableau montre aussi l'effet de la température sur les coefficients de perméation. Pour les deux matériaux, la perméabilité et la diffusion des gaz augmentent avec la température tandis que la solubilité diminue sauf pour l'hélium avec le Jeff600-06. Des explications plus détaillées pour les différences de perméation entre les deux membranes sont données dans la suite de notre étude.

Les incertitudes calculées sur les coefficients de perméabilité sont faibles et elles restent inférieures à 10%. Les incertitudes liées aux coefficients de diffusion sont généralement plus importantes que celles de la perméabilité en raison de la difficulté de déterminer avec précision le temps retard θ correspondant à la diffusion de chaque gaz dans les membranes. Bien entendu, étant donné que le coefficient de solubilité est obtenu par le rapport des valeurs entre la perméabilité et la diffusion, l'incertitude sur ce paramètre est le plus important.

Pour mieux comprendre le mécanisme de transport des gaz à travers les membranes KAPTON® et Jeff600-06, une étude de corrélation entre les coefficients de perméation et les propriétés des gaz perméants a été réalisée.

6.1.1. Evolution des perméabilités dans le KAPTON® et le Jeff600-06 en fonction de la taille des gaz perméants

La corrélation entre perméabilité d'un matériau et la taille du gaz perméant est très intéressante pour une étude de perméation. De cette façon, on peut évaluer les possibilités potentielles de séparation du matériau en se basant sur les sélectivités idéales. Cette corrélation est faite le plus souvent avec le diamètre cinétique (D_k) des gaz comme dans le cas avec des matériaux vitreux. Parfois, il est plus pertinent d'utiliser le diamètre de collision (D_c) ou le diamètre cinétique effectif (D_f) qui correspond à $\sqrt{D_k.D_c}$ comme par exemple dans le cas des matériaux élastomères. Les données des diamètres ont été déterminées par la diffusion des gaz dans des zéolithes pour le diamètre cinétique et à partir de la viscosité pour le diamètre de collision [76, 77]. Les données relatives aux gaz perméants sont présentées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Données relatives aux gaz utilisés pour les mesures de perméation gazeuse [76, 77]

Gaz	D_k (Å)	D_c (Å)	D_f (Å)	ε/k (K)	Tc (K)	T_{Eb} (K) (1 atm)
N_2	3,64	3,68	3,66	71	126	77
CH_4	3,87	3,81	3,84	149	191	112
He	2,69	2,56	2,62	10,2	5,3	4,3
CO_2	3,30	4,00	3,63	195	304	195
H_2	2,89	2,83	2,86	60	33	20
O_2	3,46	3,43	3,45	107	155	90

avec D_k : diamètre cinétique du gaz
D_c : diamètre de collision du gaz
D_f : diamètre effectif du gaz qui correspond à $\sqrt{D_k \cdot D_c}$
ε/k : constante de force de Lennard-Jones
T_c : température critique du gaz
T_{Eb} : température d'ébullition du gaz

Il est utile de faire la remarque sur la grande différence entre les valeurs des diamètres cinétique et de collision du CO_2 qui traduisent un volume moléculaire non sphérique.

Les graphiques entre la perméabilité du KAPTON® en fonction des diamètres cinétiques des gaz et entre la perméabilité du Jeff600-06 en fonction des diamètres de collision des gaz sont représentés à la Figure 41.

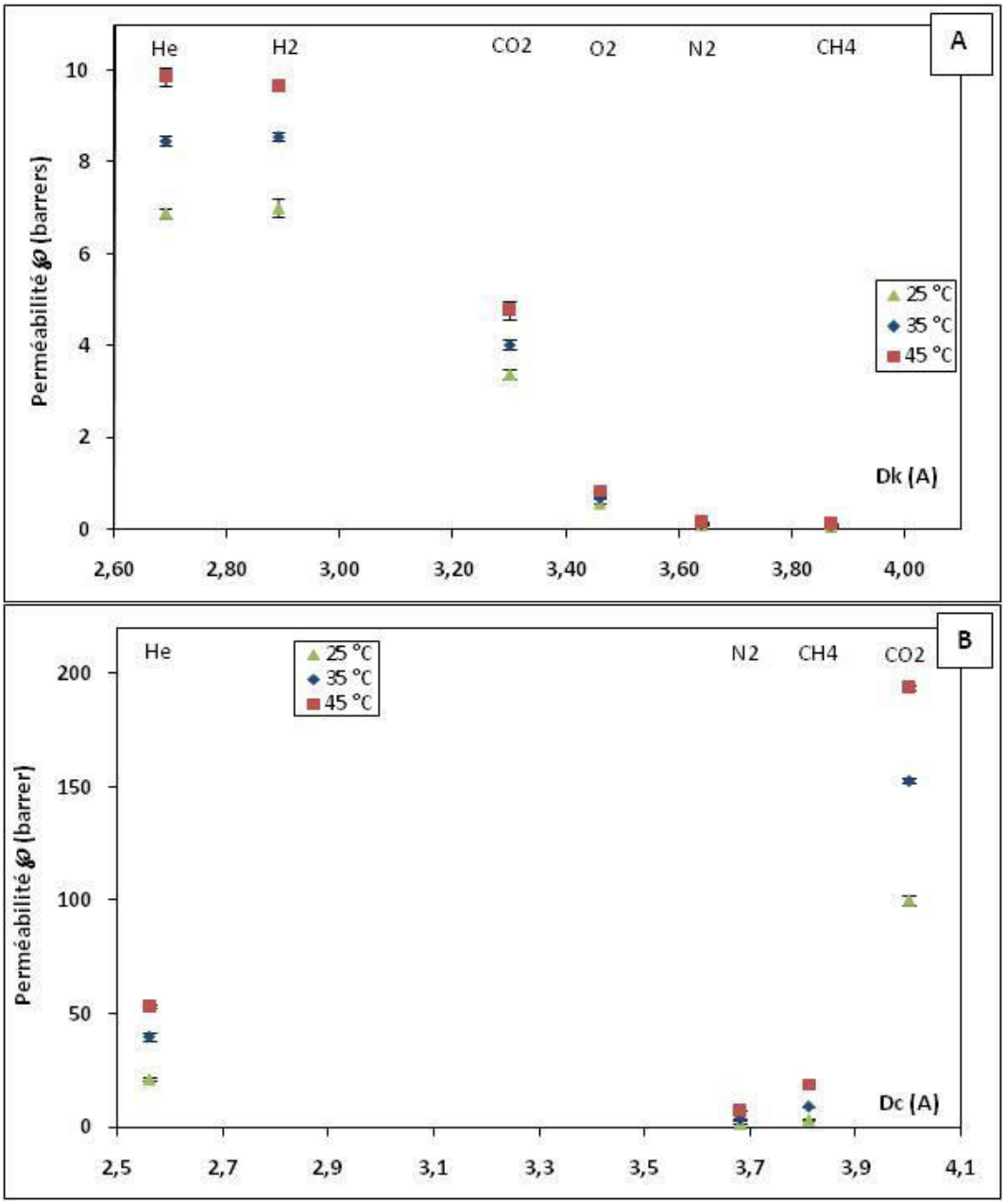


Figure 41 : Evolution du coefficient de perméabilité ℘ dans le KAPTON® (A) et le Jeff600-06 (B) en fonction du diamètre cinétique D_k et de collision D_c des gaz perméants à 25, 35 et 45°C

Pour le matériau rigide (KAPTON®), la perméabilité diminue en fonction de la taille du perméant pour les trois températures utilisées. Ce comportement est caractéristique des matériaux vitreux. Pour le Jeff600-06, la perméabilité augmente avec le diamètre de collision des gaz permanent, sauf pour l'hélium. Lorsque D_c correspond au gaz condensable CO_2, la perméabilité est plus forte que pour les gaz permanents. Il se comporte comme un matériau élastomère du point de vue de la perméation de gaz condensables. Il est possible de noter aussi que pour le CO_2, une augmentation très importante des coefficients de perméabilité a lieu. Cette forte valeur de perméabilité peut être justifiée par une grande affinité des groupements poly(éthylène oxyde) (PEO) présents dans la structure segmentée du poly(éther imide) Jeff600-06 [80-87]. L'augmentation de $\wp$ en fonction du diamètre de collision des gaz est plus marquée avec l'augmentation de la température.

Pour expliquer plus en détail le comportement du KAPTON® et du Jeff600-06 dans la perméation gazeuse, il est nécessaire d'analyser les relations existantes entre les propriétés des gaz perméants et leur diffusion ainsi que leur solubilité dans ces matériaux.

6.1.2. Evolution des diffusivités dans le KAPTON® et le Jeff600-06 en fonction de la taille des gaz perméants

Le phénomène de diffusion à travers les matériaux polymères dépend fortement de la taille et de la forme du pénétrant gazeux, du degré d'organisation et du mouvement des segments du polymère. Pour caractériser ce phénomène, des graphiques correspondants à la diffusion des gaz en fonction de leur diamètre cinétique pour le KAPTON® et le Jeff600-06 sont représentés à la Figure 42.

Dans les deux matériaux, le coefficient de diffusion a tendance à diminuer avec le diamètre cinétique des gaz. Dans le cas du KAPTON®, cette diminution est plus marquée à des plus fortes températures. On remarque que la diffusion du CO_2 est inférieure à celle de O_2 à 25°C mais à 45°C elle est inférieure à O_2 et N_2 bien que ces molécules possèdent des diamètres cinétiques supérieurs à celui de CO_2. Cette

particularité est reproductible avec le CO_2 dans les milieux liquide ou caoutchoutique lorsque la diffusivité est corrélée avec le diamètre cinétique (ou le diamètre de collision).

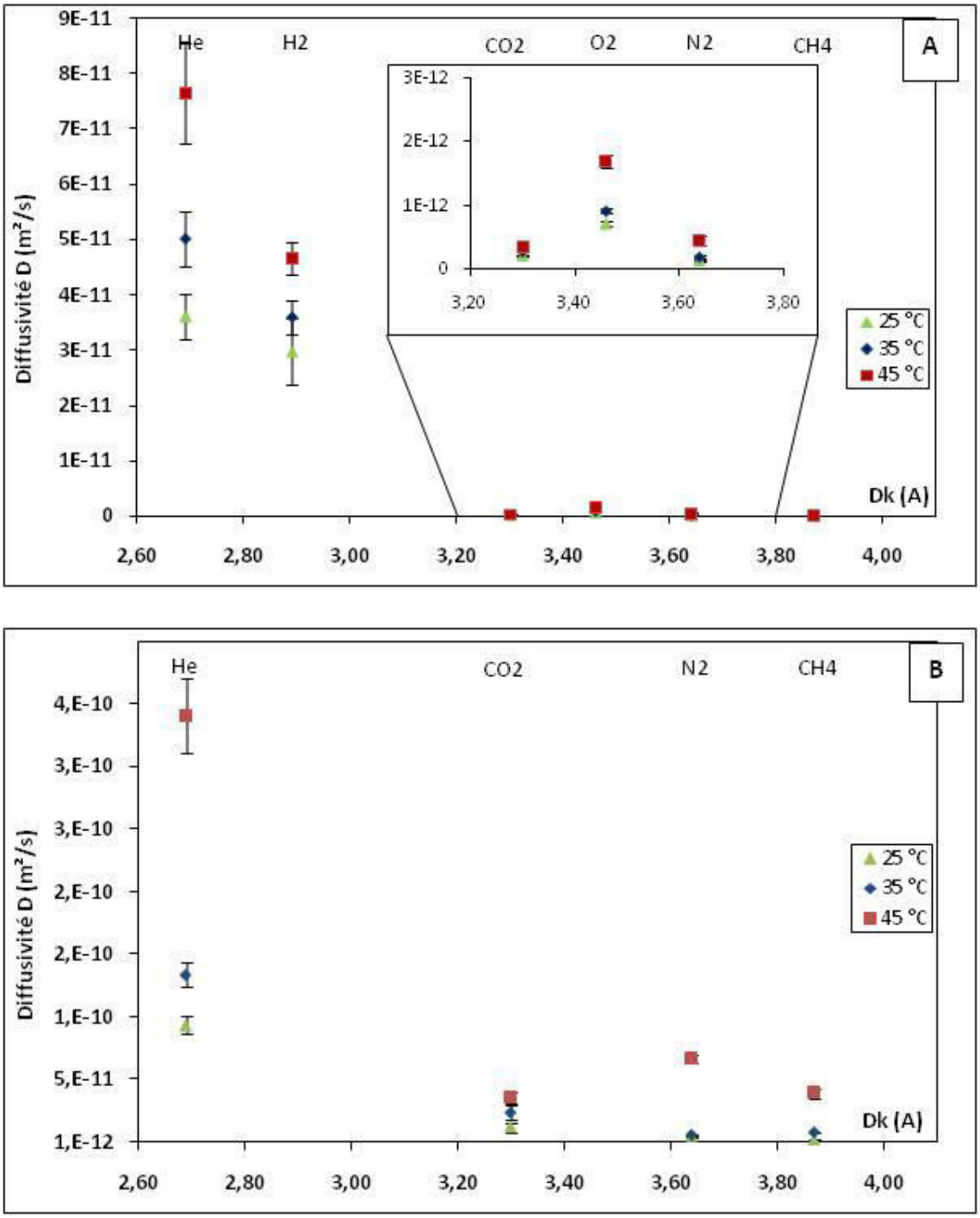


Figure 42 : Evolution du coefficient de diffusion D dans le KAPTON® (A) et le Jeff600-06 (B) en fonction du diamètre cinétique des gaz perméants à 25, 35 et 45 °C

Cela s'explique par la forme allongée de la molécule de CO_2 qui induit de plus fortes interactions avec le milieu traversé [88-90]. Lorsque la température augmente, le KAPTON® s'approche de sa température de transition vitreuse T_g donc d'un état caoutchoutique ce qui explique qu'on retrouve cette anomalie à de fortes températures.

Dans le cas du Jeff600-06, la mobilité du CO_2 est supérieure à celle de l'azote pour des températures de 25 et 35°C mais à 45°C on retrouve $D_{CO2} < D_{N2}$. Okamoto et collaborateurs [78] ont observé cette anomalie sur des copolymères élastomères avec des PEO dans leur structure moléculaire en comparant la diffusivité du CO_2 avec un polyimide rigide analogue [91]. L'explication avancée est l'affinité des groupements PEO pour le CO_2 qui favorise la pénétration du gaz dans le Jeff600-06 et sa mobilité se produit dans les microdomaines PEO des segments élastomères. Lorsque la température augmente, l'affinité diminue ce qui induit une diminution du coefficient de diffusion du CO_2. Une valeur inférieure à celle de l'azote est obtenue puisqu'on retrouve le même comportement de diffusion par rapport aux diamètres cinétiques dans un milieu caoutchoutique.

6.1.3. Evolution des solubilités dans le KAPTON® et le Jeff600-06 en fonction de la taille des gaz perméants

Le coefficient de solubilité d'un gaz dans un polymère dépend de quelques facteurs très importants :

- les interactions entre le polymère et le gaz,

- la condensabilité du gaz caractérisée le plus souvent par la température critique,

- le taux de volume libre disponible dans le polymère.

Généralement, les gaz permanents ont un coefficient de solubilité dans les polymères très faible et souvent leurs solubilité est inférieure dans les polymères élastomères comparativement aux polymères vitreux analogues [7]. Dans le cas du CO_2, son caractère condensable favorise sa solubilité par rapport aux gaz permanents dans les

polymères élastomères tout en restant inférieure à sa solubilité dans les polymères vitreux. Cette caractéristique est présentée dans le Tableau 15.

Tableau 18 : Coefficients de solubilité du CO_2 et N_2 dans les polymères à 35°C [7, 79]

	Coefficient de Solubilité S à 35°C ($x10^3$ cm^3(STP).cm^{-3}.$cmHg^{-1}$)			
	PMDA-ODA	**PEO[a]**	**KAPTON®**	**Jeff600-06**
Réf.	[18]	[5]	notre étude	notre étude
N_2	4,5	0,5±0,2	6±3	6±2
CO_2	45,0	4,9±0,3	143±50	64±2

[a] Les valeurs de solubilité sont estimées pour des conditions de dilution infinie

La membrane KAPTON® de notre étude présente des valeurs de solubilité supérieures à celles de la littérature [7]. Ces écarts de mesure peuvent s'expliquer par des conditions opératoires différentes ainsi que par de fortes valeurs d'incertitude.

Les valeurs calculées des coefficients de solubilité des membranes Jeff600-06 et KAPTON® par les tests time-lag vérifient bien cette règle. La variation de S en fonction de la température critique pour les deux membranes est illustrée à la Figure 43. La solubilité des gaz permanents est très faible, elle varie très peu avec la température critique des gaz et elle est inférieure dans le Jeff600-06 par rapport au polymère vitreux analogue, le KAPTON®. En revanche, dans le cas du CO_2 le coefficient de solubilité varie énormément mais reste plus élevé dans le KAPTON® que dans le Jeff600-06.

En effet, dans le cas des gaz condensables, la masse molaire et la forme de la molécule (allongée polarisable pour le CO_2) explique une plus grande dissolution dans le polymère. Okamoto et collaborateurs [78] ont montré que la solubilité du CO_2 dans des copolymères ayant des groupements PEO est trois fois plus grande que prévu par la corrélation log S = f(ε/k), ce qui suggère une affinité aux molécules de CO_2 par les segments polaires PEO. Même si le dioxyde de carbone est non polaire, il a une polarisabilité élevée et un fort moment quadripolaire par rapport à d'autres gaz, ce qui induit une affinité des segments PEO pour les molécules de CO_2.

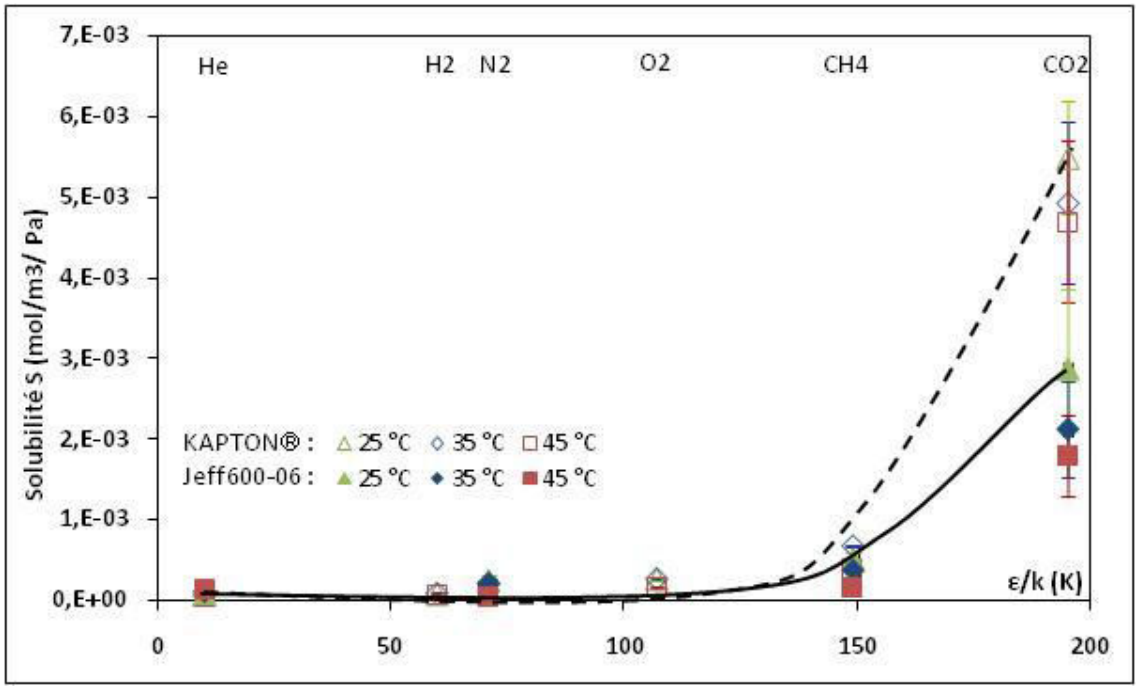


Figure 43 : Evolution du coefficient de solubilité S dans le KAPTON et le Jeff600-06 en fonction de la constante de Lennard-Jones (ε/k) des gaz perméants à 25, 35 et 45 °C

La corrélation entre la solubilité des gaz dans les polymères avec la condensabilité ou l'interaction avec le polymère est généralement donnée par l'équation :

$$\ln S = \ln S_0 + K_e \cdot (\varepsilon / k) \quad ou \quad \ln S = \ln S_0 + K_c \cdot T_c \qquad \text{Équation 27}$$

où S_0, K_c et K_e sont des constantes, T_c est la température critique du gaz qui caractérise le degré de condensabilité du gaz et ε/k est la constante de Lennard-Jones qui représente la force d'interaction polymère/gaz.

Les paramètres de l'équation reliant S à T_c ($S = S_0.e^{Kc.Tc}$) sont présentés dans le Tableau 19. Les valeurs de la constante K_c sont identiques pour les valeurs de la membrane KAPTON® et presque similaires pour la membrane Jeff600-06. Les valeurs de K_c vérifient correctement l'Equation 27.

Les solubilités des gaz dans le KAPTON® et le Jeff600-06 en fonction de la constante de Lennard-Jones ε/k sont représentées à la Figure 44.

Tableau 19 : Paramètres de l'équation $S=So*exp(K_c*T_c)$ dans le KAPTON® et le Jeff600-06

	$S = So*exp(K_c*T_c)$			
	KAPTON		Jeff600-06	
Température (K)	So ($mol.m^{-3}.Pa^{-1}$)	Kc	So ($mol.m^{-3}.Pa^{-1}$)	Kc
298	4,39E-05	0,0144	4,66E-05	0,0126
308	4,20E-05	0,0146	7,13E-05	0,0102
318	2,95E-05	0,0148	4,40E-05	0,0093

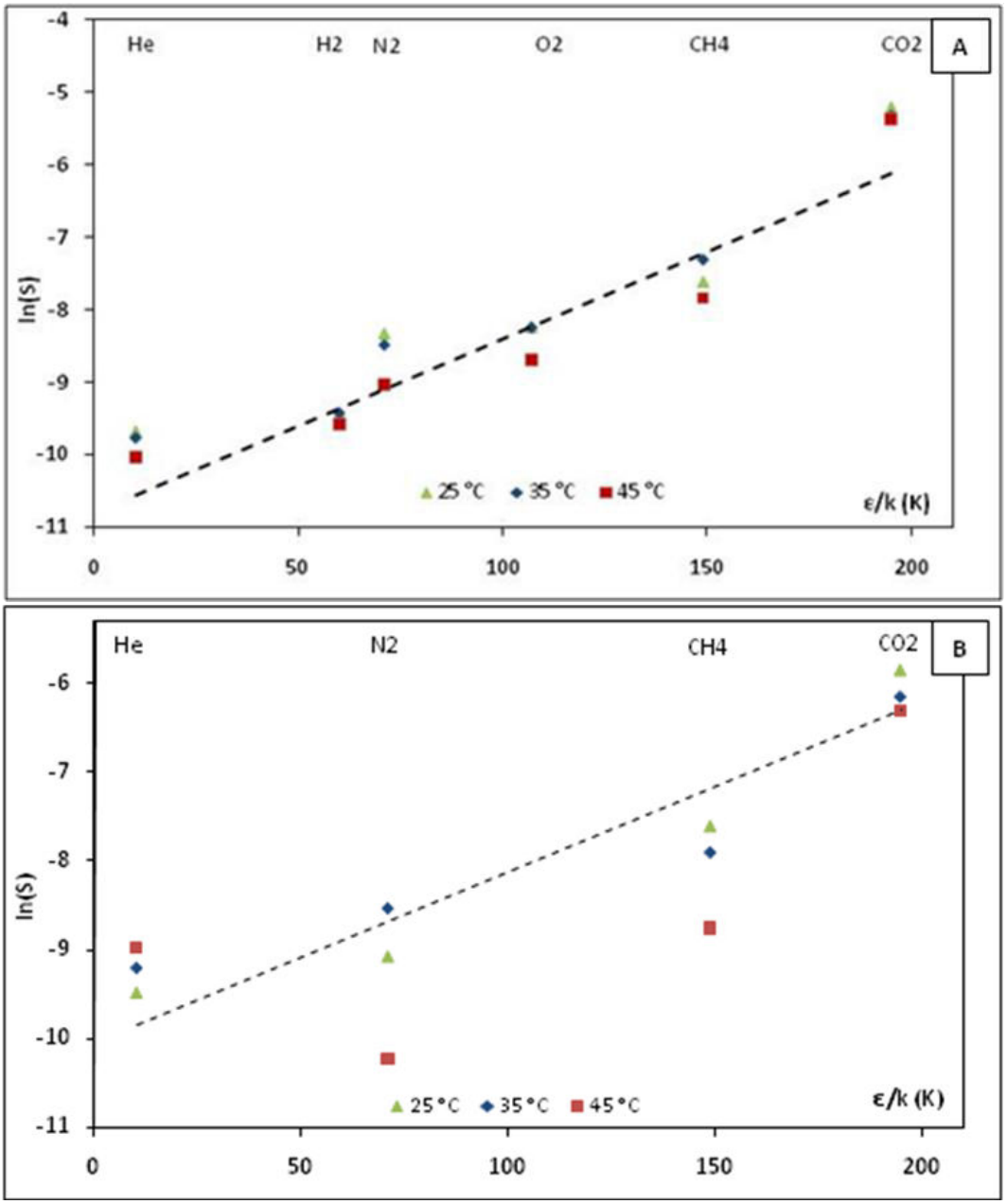


Figure 44 : ln(S) dans le KAPTON® (A) et le Jeff600-06 (B) en fonction de la constante de Lennard-Jones (ε/k) des gaz perméants à 25, 35 et 45 °C

Pour la membrane KAPTON®, la tendance des coefficients de solubilité des gaz permanents en fonction de leur constante de Lennard-Jones est en accord avec l'Equation 27. Par contre, pour la membrane Jeff600-06, la corrélation entre S et ε/k des gaz est moins évidente à établir. Okamoto et collaborateurs [78] ont fait la même observation avec des copolymères possédant des groupements poly(éthylène oxyde). Cette différence montre la spécificité du Jeff600-06 vis-à-vis de la solubilité des gaz due à la présence des segments PEO dans la structure moléculaire.

Pour le CO_2, on observe une décroissance de la solubilité avec le taux de PEO, tendance qui est en accord avec les valeurs limites pour le PEO [79] et le polyimide citées dans la littérature [7].

Il ressort des analyses précédentes sur les variations de D et de S un effet des matériaux très différent selon la nature des gaz. Les perméabilités sont gouvernées essentiellement par le phénomène de solubilité, tandis que pour les gaz permanents, c'est le phénomène de diffusion qui est déterminant.

6.2. Effet de la température sur les coefficients de perméation gazeuse

L'augmentation de la température de perméation favorise la perméation des gaz dans les polymères suite principalement à l'augmentation de leur mobilité et dans une moindre mesure pour le Jeff600-06, à la diminution de la rigidité de la structure polymère produisant un volume libre supplémentaire.

La détermination des coefficients $\wp$, D et S à plusieurs températures permet de connaître les énergies d'activation respectives de ces phénomènes. L'évolution des énergies d'activation $E_{a,p}$, $E_{a,d}$ et ΔH_s peut aider à caractériser l'influence de la température selon la structure des polyimides préparés.

La loi d'Arrhenius est utilisée pour caractériser l'influence de la température sur les coefficients de perméabilité, de diffusion et de sorption par les Equation 28, 29 et 30.

$$\wp(T) = \wp_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,p}}{RT}\right) \qquad \text{Équation 28}$$

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,d}}{RT}\right) \qquad \text{Équation 29}$$

$$S(T) = S_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \qquad \text{Équation 30}$$

$E_{a,p}$ et $E_{a,d}$ représentent les énergies d'activation de perméabilité et de diffusion, ΔH_s représente l'enthalpie de dissolution des gaz, tandis que $\wp_0$, D_0 et S_0 symbolisent la perméabilité, la diffusion et la sorption extrapolées à température infinie.

6.2.1. Effet de la température sur la perméabilité des gaz

La relation d'Arrhenius des coefficients de perméabilité des différents gaz dans le KAPTON® et le Jeff600-06 est illustrée à la Figure 45. Pour les six molécules testées, on constate des relations linéaires en adéquation avec la loi de Van't Hoff pour le domaine de température étudié.

Pour les deux membranes, pour chaque espèce gazeuse, les pentes des droites sont négatives ce qui correspond à des énergies d'activation positives. En effet, les valeurs des coefficients de perméabilité augmentent avec la température, la perméabilité des gaz est activée avec la température. On constate aisément que les $E_{a,p}$ du Jeff600-06 sont supérieures à celles du KAPTON® puisque les pentes sont plus fortes. En effet, les valeurs de $\wp_{Jeff600\text{-}06}$ sont supérieures à $\wp_{KAPTON}$ et l'augmentation de la température ne fait qu'accroître l'écart des perméabilités entre les deux matériaux, la température a une plus forte influence sur les perméabilités du Jeff600-06 que sur le polymère vitreux KAPTON®.

Graphiquement, on observe une grande différence entre les perméabilités infinies $\wp_0$ des deux matériaux. Les valeurs de $\wp_0$ du Jeff600-06 sont largement supérieures à celles

du KAPTON®. Cette forte différence est reliée à la présence du bloc aliphatique dans la structure du copolymère Jeff600-06 ce qui donne un caractère plutôt élastomère au PEI.

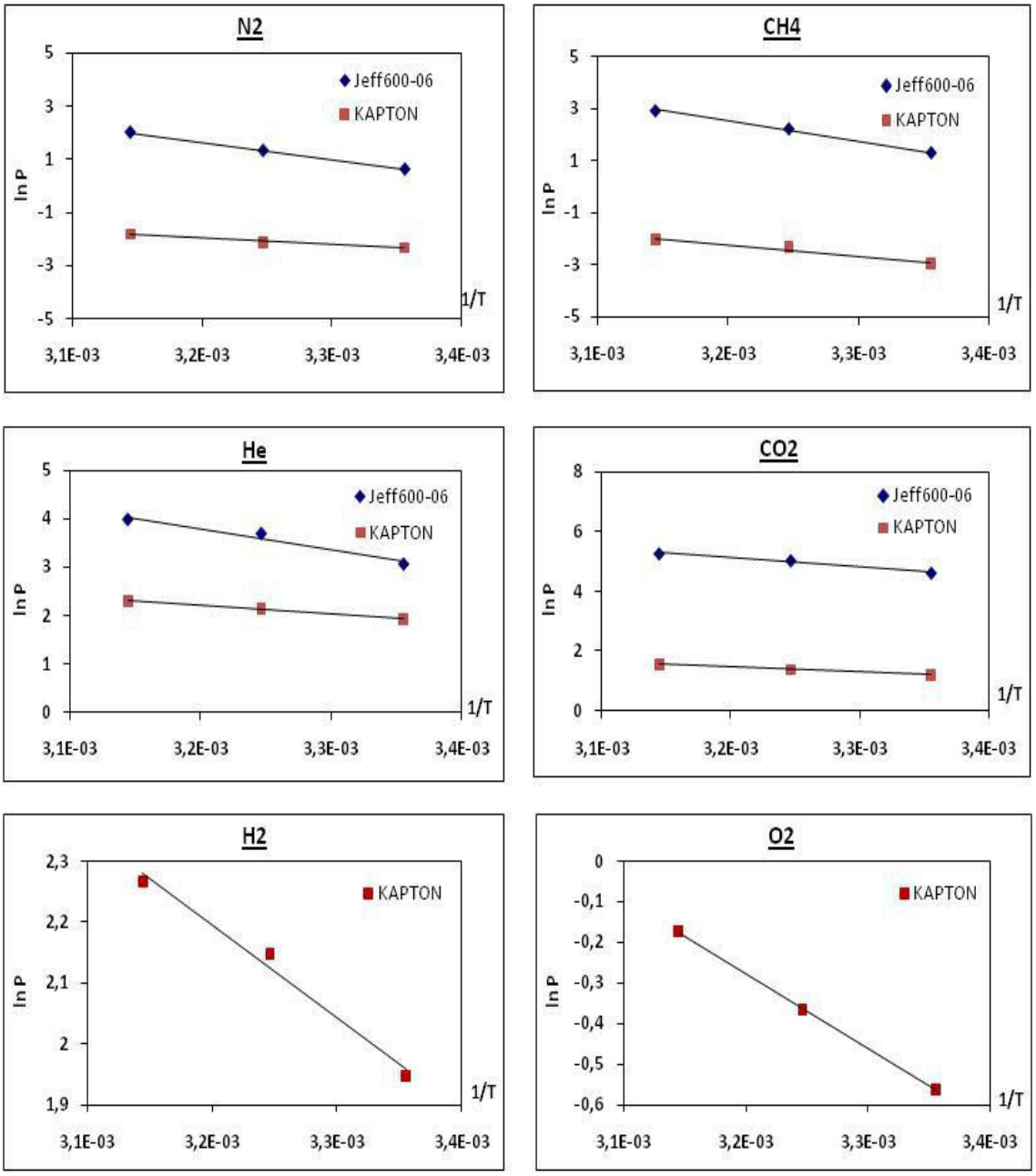


Figure 45 : Relation d'Arrhenius pour la perméabilité des différents gaz dans le KAPTON® et le Jeff600-06

6.2.2. Effet de la température sur la diffusion des gaz

La relation d'Arrhenius des coefficients de diffusion des différents gaz dans le KAPTON® et le Jeff600-06 est illustrée à la Figure 46.

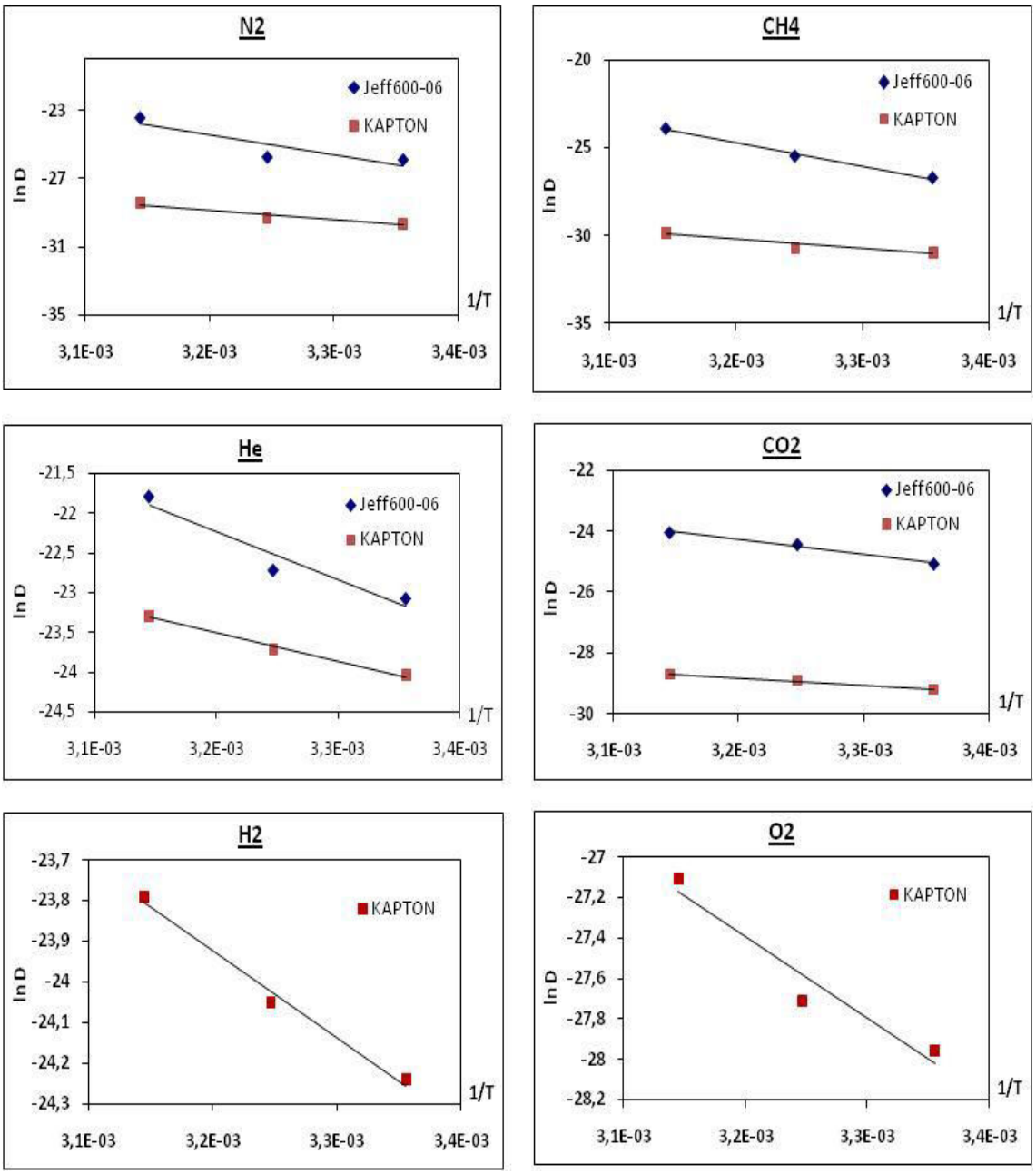


Figure 46 : Relation d'Arrhénius pour la diffusivité des différents gaz à travers le KAPTON® et le Jeff600-06

La température a un effet similaire sur la diffusion que dans le cas de la perméabilité. La relation entre 1/T et ln D est bien linéaire pour tous les gaz ce qui vérifie à nouveau la relation d'Arrhenius. Comme pour la perméabilité, les pentes des droites sont négatives et traduisent une activation plus ou moins forte par la température. De façon analogue à la tendance vue pour la perméabilité, les valeurs de diffusion et les pentes les plus fortes sont obtenues pour le Jeff600-06 qui se comporte plutôt comme un élastomère. Pour les valeurs limites D_0, les valeurs diminuent fortement quand on passe du Jeff600-06 au KAPTON®, leur écart est assez marqué.

6.2.3. Effet de la température sur la solubilité des gaz

Dans le cas de la relation entre la solubilité des gaz et la température, il est nécessaire de rappeler que ces valeurs ne sont pas obtenues par des mesures directes de sorption comme le permettrait l'utilisation d'une microbalance très sensible à la variation de la masse pour pouvoir déterminer le gain en masse du matériau en présence du gaz. Pour déterminer les valeurs de solubilité, nous avons fait le rapport des coefficients perméabilité/diffusivité, d'après le mécanisme de Solution-Diffusion du transport des gaz dans des membranes denses, coefficients obtenus par la méthode du temps retard. L'utilisation de cette méthode de calcul de la solubilité cumule les imprécisions des mesures de $\wp$ et de D ce qui explique dans une certaine mesure la dispersion de quelques points présents dans les graphiques ci-après. A cette imprécision de calcul se rajoute l'imprécision de mesure due à la faible amplitude intrinsèque de la sorption des gaz et des vapeurs dans les polymères. Malgré les imprécisions des coefficients de solubilité, la variation de S en fonction de la température reste bien visible.

Les relations d'Arrhenius des coefficients de solubilité des différents gaz dans le KAPTON® et le Jeff600-06 sont illustrées à la Figure 47. De façon générale, les valeurs de S sont inférieures dans le PEI, contrairement à $\wp$ et D, et le phénomène de dissolution décroît avec la température sauf pour l'hélium dans le Jeff600-06. Cette diminution est d'autant plus prononcée dans le Jeff600-06 qui présente les pentes les plus fortes contrairement à son polyimide vitreux analogue, le KAPTON®.

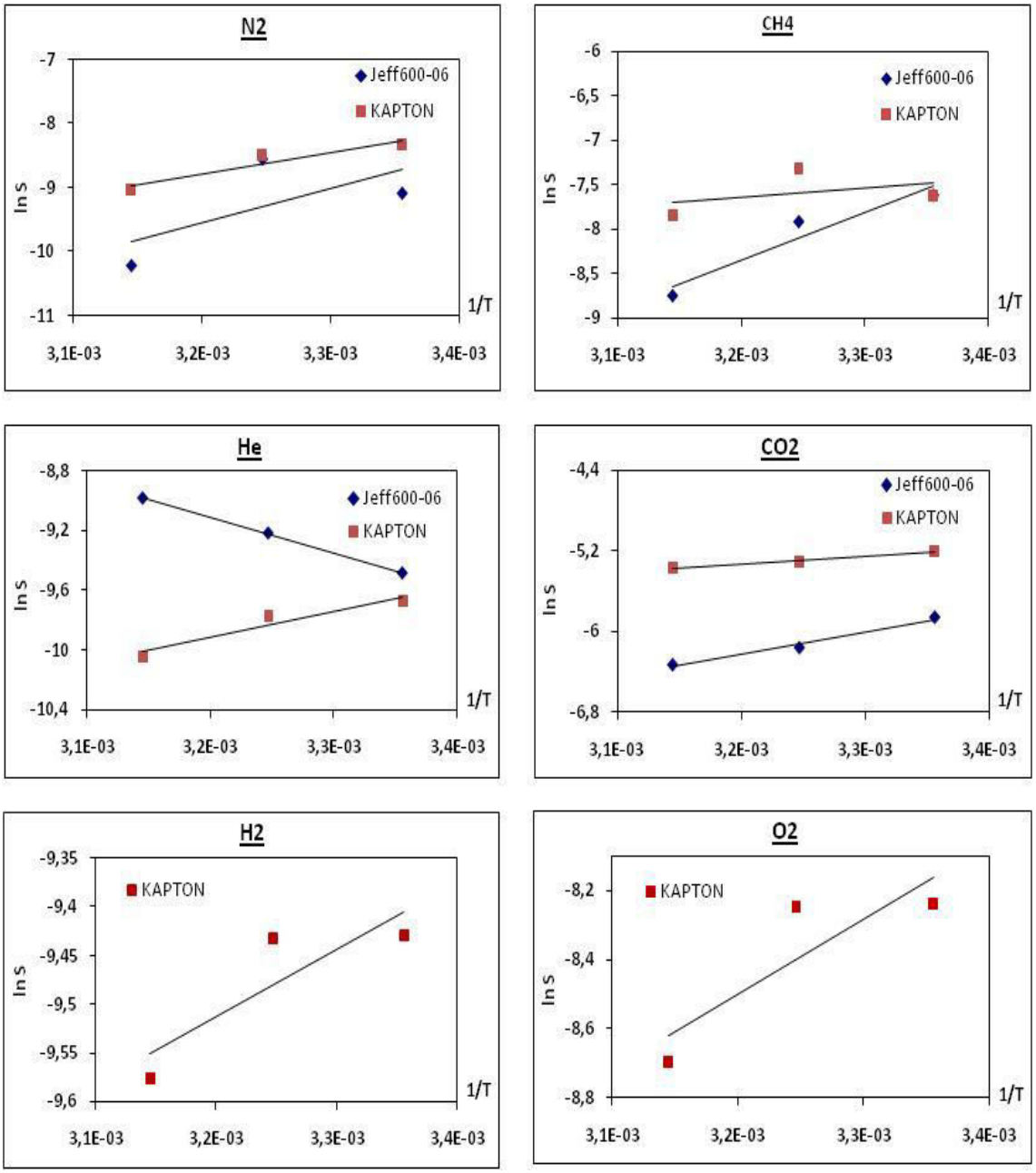


Figure 47 : Relation d'Arrhénius pour la sorption des différents gaz dans le KAPTON et dans le Jeff600-06

6.3. Détermination des énergies d'activations de $\wp$, D et S

Les valeurs des énergies d'activation de perméabilité, de diffusion et de sorption du KAPTON® et du Jeff600-06 sont rassemblées dans le Tableau 20 et le Tableau 21.

Dans ces tableaux, des valeurs de la littérature sont rajoutées pour valider les valeurs trouvées dans notre étude.

Tableau 20 : Energie d'activation de perméabilité, de diffusivité et enthalpie de dissolution des gaz dans le KAPTON®

	KAPTON®						
Energie d'activation (kJ/mol)	**N2**	**CH4**	**He**	**CO2**	**H2**	**O2**	**Réf.**
$E_{a,p}$	19,9±0,4	35±1	14,2±0,1	13,7±0,1	12,7±0,3	15,4±0,2	notre étude
$E_{a,d}$	48±3	44±4	29,6±0,3	19,5±0,2	17,8±0,4	33±2	
ΔHs	-28±3	-9±7	-15±1	-6,2±0,2	-6±1	-18±5	
$E_{a,p}$	24,0±0,2	29,0±3	14,0±0,1	13,0±0,1	-	20,0±0,2	[58]
ΔHs	-7,0±0,4	-14,0±0,7	-	-22±1	-	-	
$E_{a,p}$	-	32	-	17	-	23	[92]
$E_{a,p}$	28	32	17	18	18	23	[93]

Tableau 21 : Energie d'activation de perméabilité, de diffusivité et enthalpie de dissolution des gaz dans le Jeff600-06

	Jeff600-06				
Energie d'activation (kJ/mol)	**N2**	**CH4**	**He**	**CO2**	**Réf.**
$E_{a,p}$	53,7±0,5	64,8±0,6	36±1	26,2±0,5	notre étude
$E_{a,d}$	98±21	109±1	51±4	42±1	
ΔHs	-44±25	-44±4	19,9±0,2	-19±1	
$E_{a,p}$**(PM-ODA/PEO2(75))***	46	-	-	27	[78]
$E_{a,d}$**(PM-ODA/PEO2(75))***	43	-	-	42	
$E_{a,p}$**((PEO$_{600}$/T)$_{5000}$-T6T6T)***	44	43	33	24	[86]
$E_{a,p}$ **(PEGDA)****	-	56±1	-	33±1	[99]
$E_{a,d}$ **(PEGDA)****	-	58	-	49	
ΔHs (PEGDA)**	-	-2±2	-	-16±1	
ΔHs (XLPEGDA)**	-	-1±2	-	-17±1	[95]

* les valeurs correspondent à des PEI élastomères de structure similaire
** les valeurs correspondent au poly(éthylène glycol) diacrylate

Les énergies d'activation et l'enthalpie de dissolution sont supérieures dans le Jeff600-06 comparativement à son homologue vitreux. Habituellement, cette propriété

va dans le sens inverse entre les élastomères et leur homologue vitreux [95] ce qui montre que l'incertitude de certaines séries de mesures.

Dans le cas du KAPTON®, les valeurs de l'énergie d'activation de perméabilité concordent correctement avec ceux de la littérature. Au contraire, l'enthalpie de dissolution présente de grands écarts. Elle est 4 fois supérieure pour le N_2 et 3 fois inférieure pour le CO_2. Le ΔHs du méthane, avec sa grande incertitude, concorde mieux avec la littérature. Une explication à ces écarts est la difficulté de déterminer les enthalpies avec une grande précision par la méthode du temps retard mais aussi aux méthodes de préparation du KAPTON®. Pour notre étude, le KAPTON® est préparé à partir de la cyclisation thermique de son précurseur d'acide polyamique commercial tandis que Joly et collaborateurs [58] ont synthétisé ce précurseur d'acide polyamique. Pour tous les gaz, $E_{a,p}$ et $E_{a,d}$ sont positives ce qui montre que la température active bien le phénomène de perméabilité et de diffusion. L'augmentation de la température diminue la solubilité des gaz et se traduit par une valeur de ΔHs négative (effet exothermique). Si on compare les valeurs entre les gaz, on constate que les énergies d'activation et l'enthalpie sont plus petites pour le CO_2.

Dans le cas de la membrane Jeff600-06, les valeurs de $E_{a,p}$ concordent bien avec la littérature [78, 86] pour le CO_2 et le He tandis que pour l'azote et le méthane nos valeurs sont supérieures. Les valeurs $E_{a,p}$, $E_{a,d}$ et ΔHs sont les plus faibles pour le dioxyde de carbone. Ceci montre que l'augmentation de la température favorise le transport du CO_2 à travers la membrane Jeff600-06 par rapport aux autres gaz permanents étudiés due à la forte affinité des PEO pour le CO_2.

6.4. Evolution des énergies d'activation E_{ap}, E_{ad} et ΔHs en fonction de la nature des gaz

La Figure 48 montre l'évolution de l'énergie d'activation de la perméabilité en fonction du diamètre cinétique des gaz D_k. Sur l'ensemble des espèces testées, on observe que $E_{a,p}$ a tendance à augmenter avec D_k. Dans cette relation, les valeurs du Jeff600-06 sont supérieures à celles du KAPTON®. On remarque aisément que la

valeur du CO_2 est en-dessous de la courbe de corrélation ce qui montre encore que la perméabilité est favorisée dans le cas du CO_2 par rapport aux autres gaz grâce à l'affinité du PEI pour le CO_2.

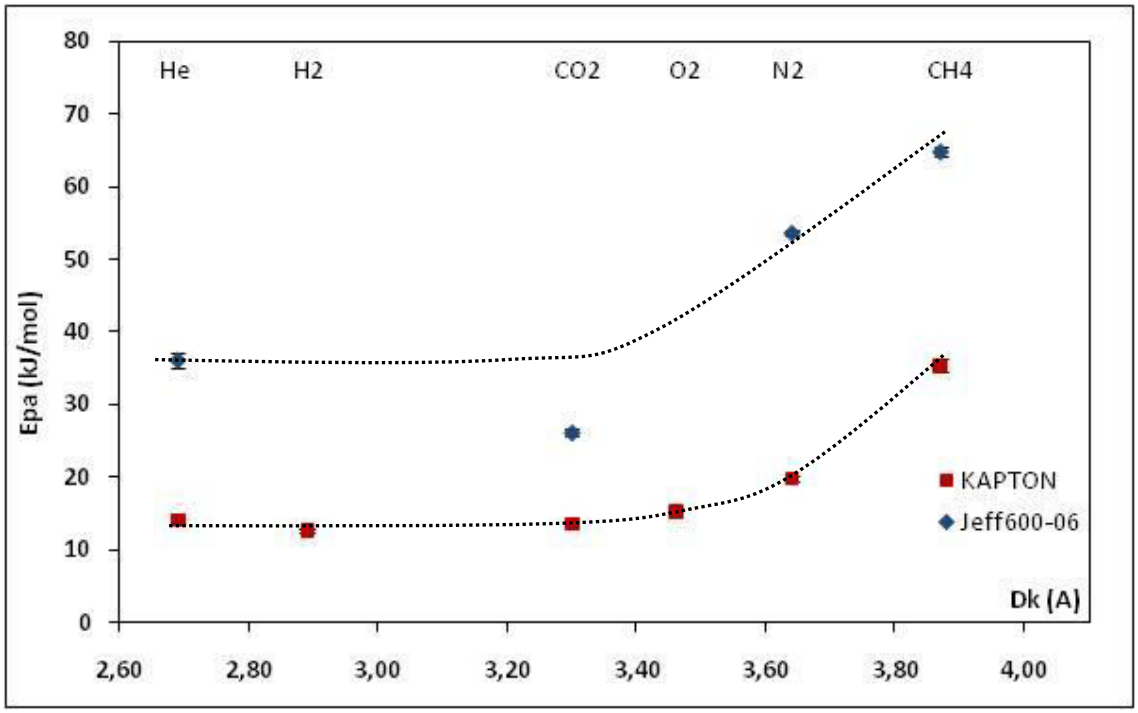


Figure 48 : Evolution de $E_{a,p}$ des gaz pour le KAPTON et le Jeff600-06 en fonction du diamètre cinétique des gaz étudiés

Pour interpréter les observation précédentes, il est pertinent de voir l'évolution des composantes de $E_{a,p}$ qui correspondent à $E_{a,d}$ et ΔHs en fonction d'un paramètre judicieux des pénétrants gazeux.

D'après le modèle de Brandt [96], le paramètre choisi pour observer l'évolution de l'énergie d'activation de diffusion en fonction de la nature des gaz est le diamètre cinétique au carré pour le KAPTON® et le diamètre de collision au carré pour le Jeff600-06. Les tracés des $E_{a,d}$ des gaz en fonction de D_k^2 pour le KAPTON® et en fonction de D_c^2 pour le Jeff600-06 sont illustrées à la Figure 49. Selon ces paramètres, on devrait s'attendre à voir augmenter $E_{a,d}$ pour les molécules les plus grosses. En fait, le degré de corrélation observé à la Figure 60 est assez faible en fonction du diamètre de collision et un peu meilleur en fonction du diamètre cinétique. Pour le KAPTON®,

l'énergie a tendance à augmenter avec D_k^2 et pour le Jeff600-06, $E_{a,d}$ augmente avec D_c^2 pour les gaz permanent puis elle diminue pour le gaz condensable CO_2.

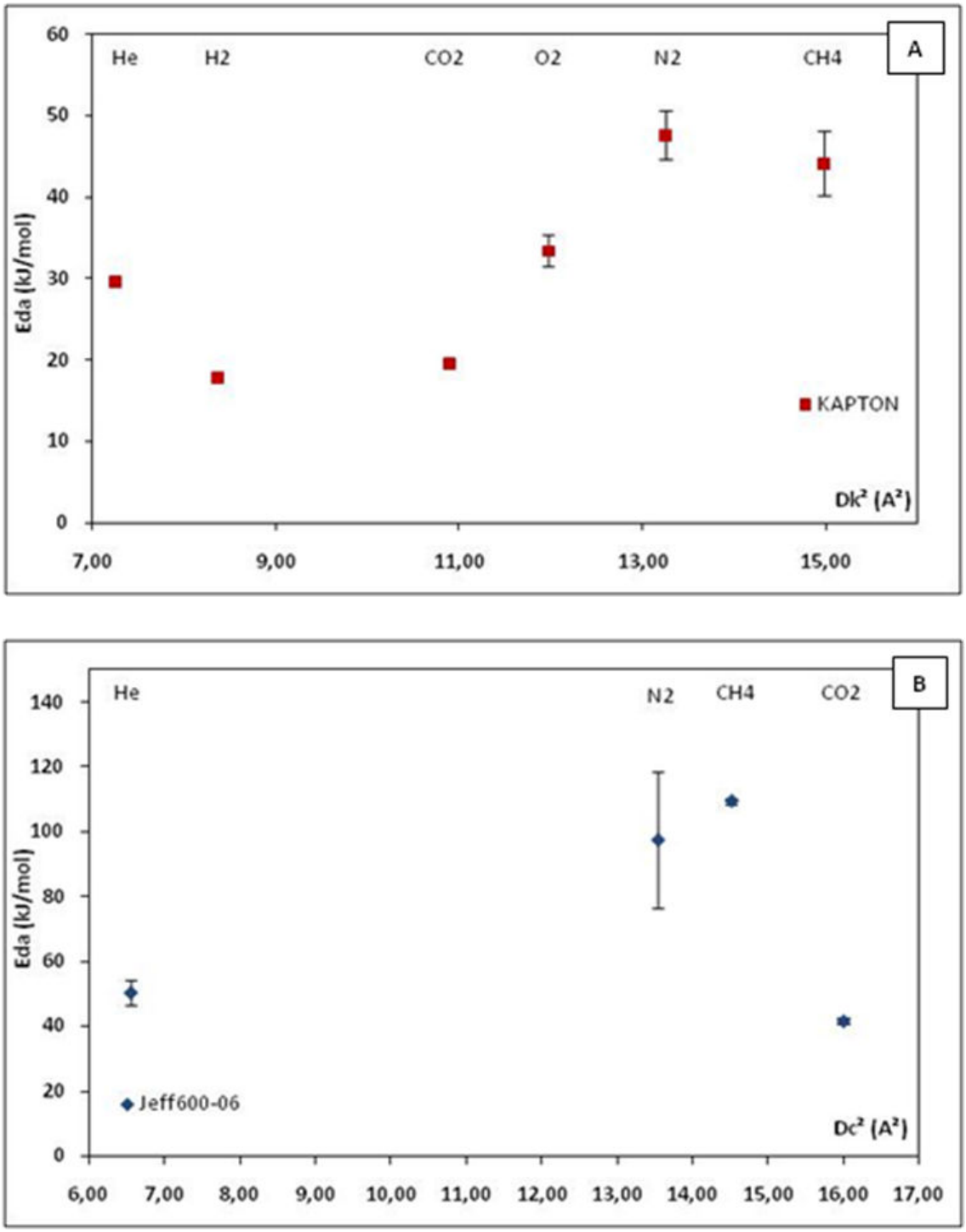


Figure 49 : Evolution de $E_{a,d}$ des gaz pour le KAPTON (A) et le Jeff600-06 (B) en fonction du carré du diamètre cinétique des gaz

Pour l'enthalpie de dissolution, le paramètre choisi est la température critique des gaz. Plus cette température est élevée plus la molécule gazeuse peut entrer en interaction avec le matériau. L'observation de la Figure 50 montre que ΔHs reste quasiment constant pour le KAPTON® quelque soit le gaz. Pour le cas du Jeff600-06, l'enthalpie de dissolution augmente à part pour He. Ceci est en relation avec les blocs éthers présent dans le PEI qui sorbent plus quand la température critique des gaz augmente. La température a plus d'effet dans les enthalpies de dissolution des gaz dans le Jeff600-06 par rapport au KAPTON®.

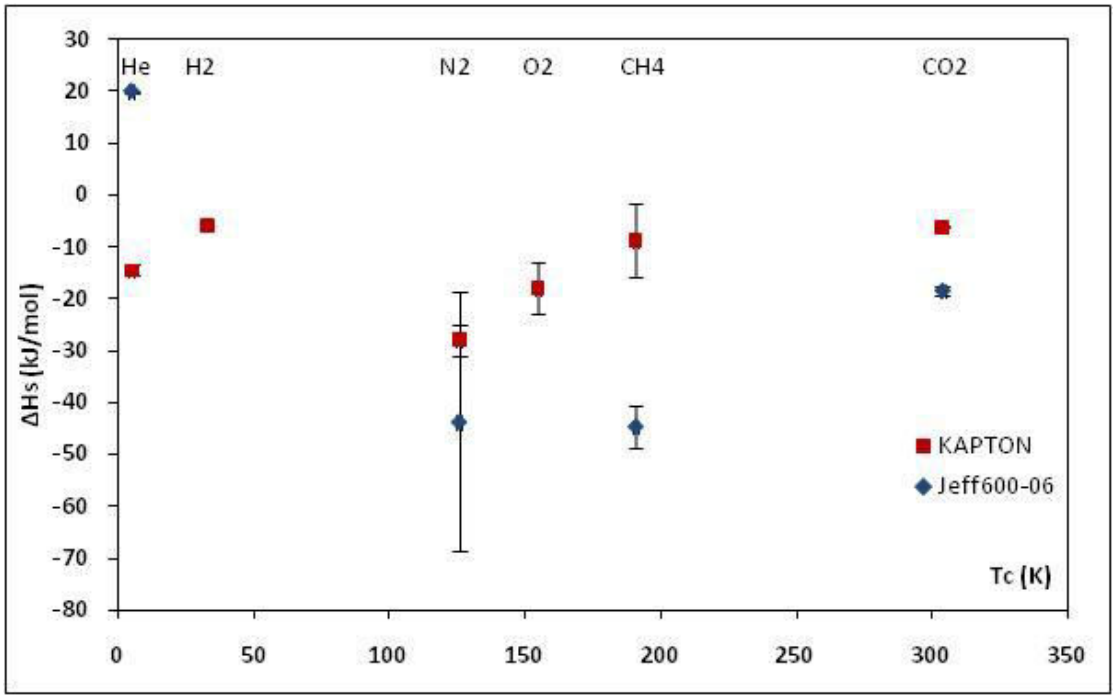


Figure 50 : Evolution de ΔHs des gaz pour le KAPTON et le Jeff600-06 en fonction de la température critique des gaz

7. Evolution des coefficients de perméation gazeuse dans les membranes composites PEI/SiO_2

En raison de problèmes expérimentaux, les résultats ne concernent qu'une partie des membranes composites. Dans cette partie rédactionnelle, les résultats des

membranes composites préparées à partir des poudres nanométriques de silice sont présentés (Tableau 22). La membrane PEI_hl_8 correspond à la membrane composite préparée à partir du Jeff600-06 + 8% en masse de SiO_2 hydrophiles de taille 12 nm, PEI_hb_8 et PEI_hb_15 correspondent à la membrane composite Jeff600-06 + 8% et 15% respectivement en masse de SiO_2 hydrophobes de taille 16 nm.

Tableau 22 : Coefficients de perméabilités, de diffusion et de solubilité des membranes Jeff600-06, PEI_hl_8, PEI_hb_8 et PEI_hb_15 à différentes températures et pour plusieurs gaz purs. P_{amont} = 2 bars.

Gaz	Membrane	T (°C)	Perméabilité $\wp$ (barrer)	Diffusivité D ($m^2.s^{-1}$)	Sorption S ($mol.m^{-3}.Pa^{-1}$)
N_2	Jeff600-06	25	1,9±0,1	(5,5±0,6)E-12	(1,1±0,1)E-04
		35	3,8±0,5	(6,5±0,2)E-12	(2,0±0,3)E-04
		45	7,4±0,1	(6,8±0,3)E-11	(3,7±0,2)E-05
	PEI_hl_8	25	1,7±0,1	(1,1±0,4)E-11	(5,5±1,0)E-05
		35	3,1±0,3	(2,4±0,1)E-11	(4,3±0,5)E-05
		45	5,8±0,3	(3,6±0,4)E-11	(3,4±0,9)E-05
	PEI_hb_8	25	2,1±0,1	(1,6±0,1)E-11	(4,5±0,6)E-05
		35	4,0±0,2	(2,8±0,1)E-11	(4,8±0,4)E-05
		45	6,2±0,4	(4,7±0,6)E-11	(3,4±0,6)E-05
	PEI_hb_15	25	1,93±0,1	(1,2±0,4)E-11	(5,5±1,0)E-05
		35	2,7±0,7	(2,0±0,1)E-11	(5,0±1,0)E-05
		45	5,8±0,5	(5,1±0,7)E-11	(3,1±1,0)E-05
CO_2	Jeff600-06	25	100±2	(1,3±0,4)E-11	(2,9±1,0)E-03
		35	153±1	(2,4±0,6)E-11	(2,1±0,6)E-03
		45	194±1	(3,6±0,5)E-11	(1,8±0,5)E-03
	PEI_hl_8	25	91±4	(8,8±0,6)E-12	(3,5±0,4)E-03
		35	133±2	(1,9±0,1)E-11	(2,4±0,1)E-03
		45	187±3	(2,8±0,1)E-11	(2,2±0,1)E-03
	PEI_hb_8	25	124±3	(1,5±0,1)E-11	(2,8±0,2)E-03
		35	183±3	(2,5±0,3)E-11	(2,4±0,3)E-03
		45	255±4	(3,9±0,5)E-11	(2,2±0,3)E-03
	PEI_hb_15	25	63±2	(8,6±0,8)E-12	(2,5±0,3)E-03
CH_4	Jeff600-06	25	3,6±0,1	(2,5±0,5)E-12	(4,9±1,0)E-04
		35	9,3±0,1	(8,5±0,3)E-12	(3,7±0,1)E-04
		45	18,8±0,2	(4,0±0,4)E-11	(1,6±0,2)E-04
	PEI_hl_8	25	3,7±0,3	(5,3±0,3)E-12	(2,3±0,2)E-04
		35	7,1±0,1	(1,1±0,1)E-11	(2,2±0,2)E-04
		45	11,4±0,5	(2,5±0,5)E-11	(1,5±0,8)E-04
	PEI_hb_8	25	5,4±0,1	(6,9±0,3)E-12	(2,6±0,1)E-04
		35	10,7±0,1	(1,9±0,1)E-11	(2,0±0,1)E-04
		45	19,0±0,1	(3,3±0,1)E-11	(1,9±0,3)E-04

(suite Tableau 22)

Gaz	Membrane	T (°C)	Perméabilité ℘ (barrer)	Diffusivité D ($m^2.s^{-1}$)	Sorption S ($mol.m^{-3}.Pa^{-1}$)
He	Jeff600-06	25	21±1	(9,4±0,7)E-11	(7,6±0,7)E-06
		35	40±2	(1,4±0,1)E-10	(1,0±0,1)E-05
		45	53±1	(3,4±0,3)E-10	(1,3±0,1)E-05
	PEI_hl_8	25	21±2	(2,4±0,4)E-10	(3,0±0,7)E-05
		35	32±1	(2,5±0,2)E-10	(4,2±0,6)E-05
		45	44±1	(2,8±0,3)E-10	(5,2±0,8)E-05
	PEI_hb_8	25	22±1	(3,9±0,7)E-10	(1,9±0,7)E-05
		35	33±2	(4,5±0,1)E-10	(2,5±0,1)E-05
		45	53±1	(5,0±0,3)E-10	(3,0±0,1)E-05
H_2	PEI_hl_8	25	25±2	(1,7±0,1)E-10	(5,1±0,8)E-05
		35	39±2	(2,3±0,1)E-10	(5,8±0,6)E-05
		45	56±3	(2,7±0,1)E-10	(7,1±0,8)E-05
	PEI_hb_8	25	26±2	(1,6±0,1)E-10	(5,3±0,7)E-05
		35	41±1	(2,1±0,1)E-10	(6,4±0,2)E-05
		45	53±1	(2,5±0,1)E-10	(7,2±0,2)E-05
O_2	PEI_hl_8	25	5,9±0,1	(1,8±0,1)E-11	(1,1±0,1)E-04
		35	10,4±0,1	(2,9±0,1)E-11	(1,2±0,1)E-04
		45	14,5±0,2	(3,0±0,2)E-11	(1,6±0,1)E-04
	PEI_hb_8	25	6,8±0,1	(2,6±0,1)E-11	(9,0±0,2)E-05
		35	12,3±0,1	(4,3±0,1)E-11	(9,5±0,3)E-05
		45	18,3±0,2	(5,9±0,1)E-11	(1,1±0,3)E-04

L'analyse des résultats présentés dans le Tableau 23 montre que le taux d'incorporation et la nature de particules de silice dans la matrice polymère a différents effets sur la perméation des gaz.

En partant des valeurs de référence du copolymère Jeff600-06, on remarque que pour les gaz permanents N_2, CH_4 et He, la perméabilité diminue et la diffusivité augmente lorsque la membrane composite renferme 8% en masse de silice hydrophile 12 nm (PEI_hl_8). Dans le cas de la sorption dans le matériau PEI_hl_8, elle diminue excepté pour l'hélium. Dans le cas de la membrane composite PEI_hb_8 (8% en masse de silice hydrophobe 16 nm), l'effet de la silice augmente la perméabilité et la diffusivité, et elle défavorise la solubilité des gaz permanents dans la matrice polymère. A nouveau, l'Hélium montre une dissolution plus importante dans le PEI_hb_8.

Contrairement aux gaz permanents, la silice hydrophile provoque une diminution de la diffusivité du CO_2 à travers la membrane mais aussi de sa perméabilité (autour de 10%). La solubilité du dioxyde de carbone quant à elle augmente. L'incorporation de 8% de silice hydrophobe dans la matrice PEI provoque une augmentation de tous les coefficients de perméation du CO_2 (de l'ordre de 25% pour la perméabilité).

Lorsque la quantité de silice incorporée est plus importante, la membrane composite PEI_hb_8 présente de plus petits coefficients de perméation gazeuse que le PEI de départ à une exception près, pour la diffusion de l'azote où elle est légèrement plus élevée que dans le Jeff600-06 mais moins importante que dans le PEI_hb_8.

A noter, que ces effets sont présents pour les températures étudiées. Toutefois, à 45°C, l'effet de la silice sur D et S du N_2 et CH_4 va dans le sens inverse.

Pour mieux comprendre l'effet des particules de silice sur le transport des gaz à travers les membranes composites PEI_hl_8 et PEI_hb_8, la corrélation entre les coefficients de perméation et les propriétés de gaz perméant est réalisée.

7.1. Evolution de la perméabilité dans les membranes composites en fonction de la taille des gaz perméants

Les tracés de $\wp$ des membranes Jeff600-06, PEI_hl_8 et PEI_hb_8 en fonction des diamètres cinétiques des gaz sont représentés à la Figure 51. On observe que les évolutions des perméabilités en fonction du diamètre cinétique des gaz des membranes composites présentent les mêmes tendances que la membrane Jeff600-06. On constate que pour les gaz permanents, $\wp$ diminue avec D_k et pour le CO_2 le coefficient de perméabilité est très élevé. Cette différence est surtout marquée pour la membrane PEI_hb_8 due à sa forte perméabilité du CO_2 par rapport aux autres gaz étudiés. Au contraire, la différence entre les types de gaz tend à diminuer pour la membrane PEI_hl_8. L'augmentation de la température a pour effet d'accentuer cette différence entre gaz permanents ($\wp$ diminue avec D_k) et le gaz condensable CO_2.

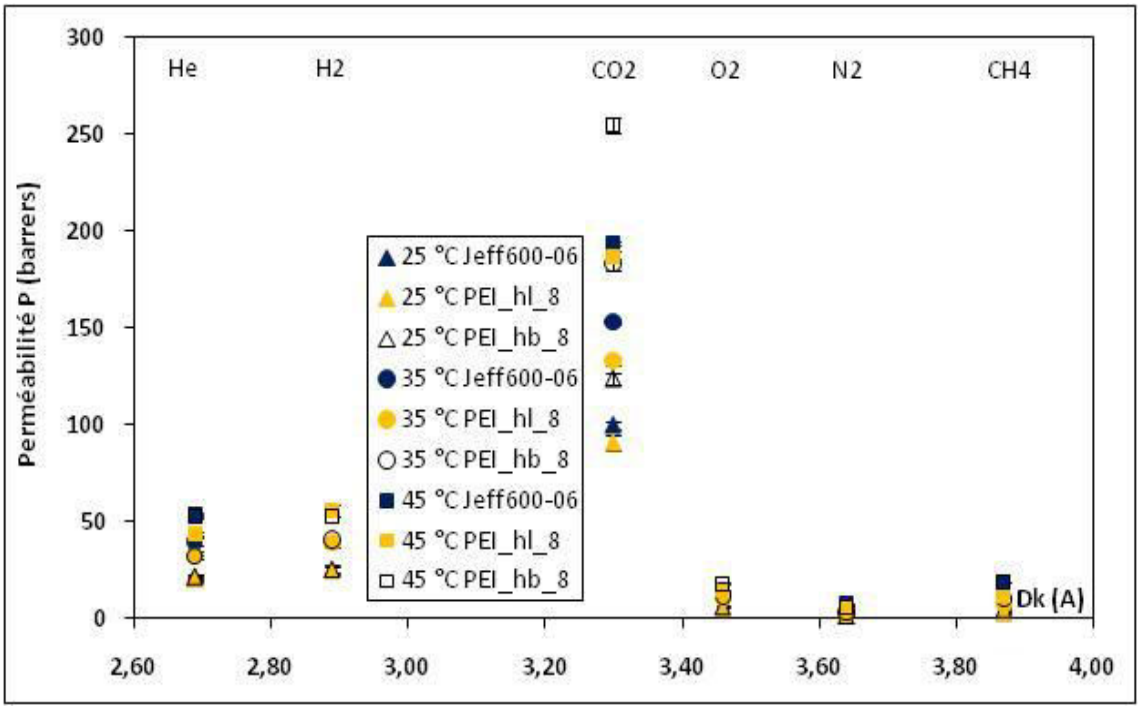


Figure 51 : Evolution du coefficient de perméabilité ℘ dans le Jeff600-06, le PEI_hl_8 et le PEI_hb_8 en fonction du diamètre cinétique des gaz perméants à 25, 35 et 45 °C

Pour mieux comprendre l'influence des propriétés des gaz sur la perméabilité des membranes composites, l'étude de l'évolution des phénomènes cinétique et thermodynamique du transport des gaz dans les membranes composites en fonction des caractéristiques des gaz étudiés est réalisée.

7.2. Evolution de la diffusivité des gaz à travers les membranes composites en fonction de la taille des gaz perméants

Les graphiques correspondants à la diffusion des gaz en fonction de leur diamètre cinétique pour le Jeff600-06, PEI_hl_8 et PEI_hb_8 sont représentés à la Figure 52. On observe que tout comme pour la perméabilité, les évolutions des diffusivités des gaz pour les membranes composites présentent des tendances similaires à celle du Jeff600-06, ces coefficients diminuent en fonction du diamètre cinétique des gaz.

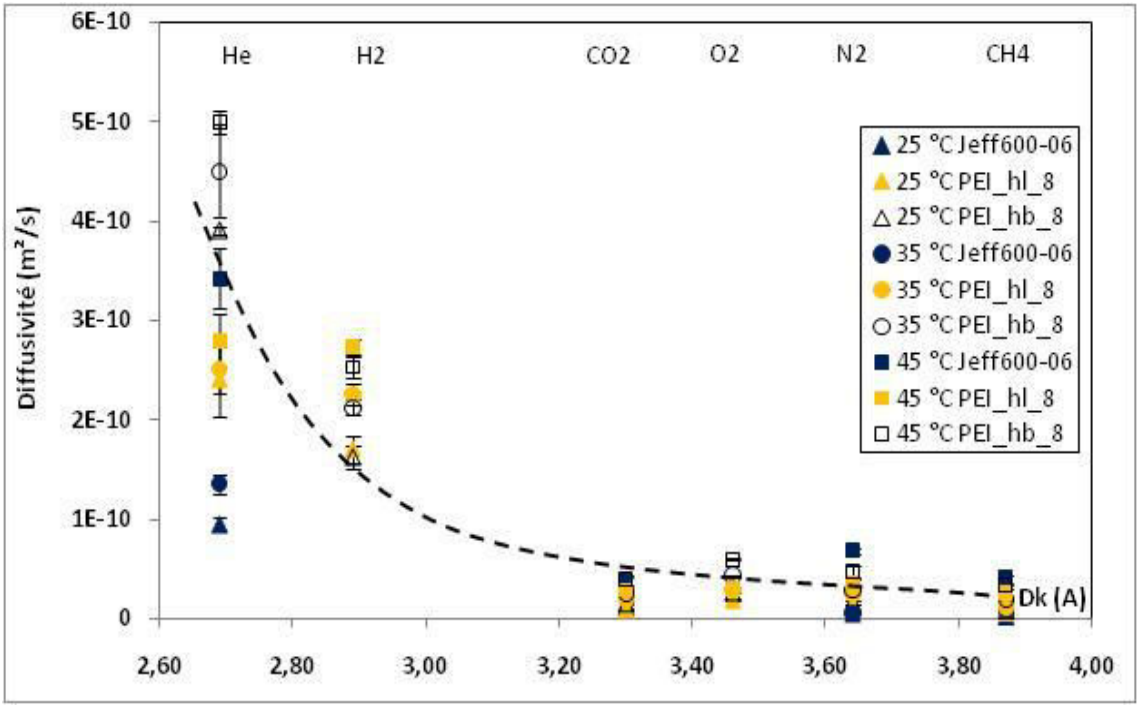


Figure 52 : Evolution du coefficient de diffusion D dans le Jeff600-06, le PEI_hl_8 et le PEI_hb_8 en fonction du diamètre cinétique des gaz perméants à 25, 35 et 45 °C

L'observation de cette figure montre que la diffusion des plus petites molécules gazeuses (He et H_2) est favorisée par l'incorporation de particules de silice dans la matrice polymère. Par contre, pour les autres gaz, l'influence de la silice est moins évidente à observer. Toutefois, le degré d'influence de la silice hydrophobe est supérieur à celui de la silice hydrophile étant donné que pour la plupart des gaz, $D_{PEI_hb_8} > D_{PEI_hl_8}$. L'augmentation de la température de perméation accroît la diffusivité des gaz.

7.3. Evolution de la sorption dans les membranes composites en fonction de la taille des gaz perméants

Les variations de S en fonction de la constante de force de Lennard-Jones ε/k pour les deux membranes composites et le Jeff600-06 sont illustrées à la Figure 53. On trouve le même comportement pour les membranes composites que pour le Jeff600-06.

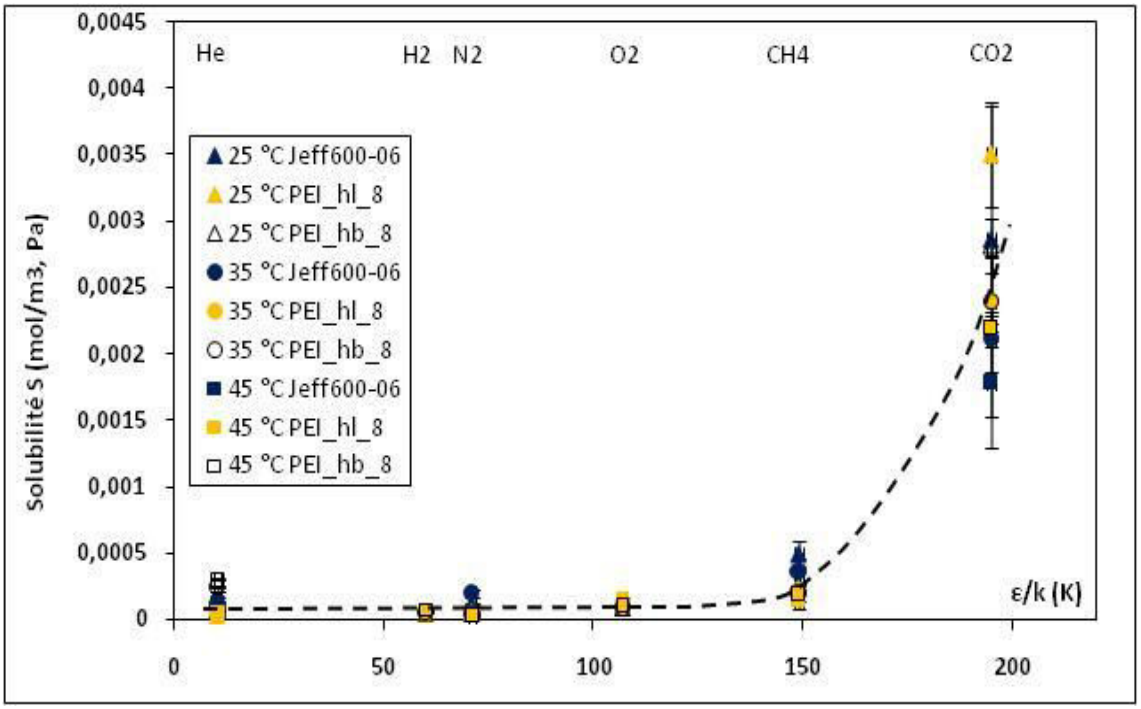


Figure 53 : Evolution du coefficient de sorption S dans le Jeff600-06, le PEI_hl_8 et le PEI_hb_8 en fonction de la constante de force de Lennard-Jones des gaz perméants à 25, 35 et 45 °C

La solubilité des gaz N_2 et CH_4 diminue en présence de silice dans le polymère. Par contre, pour He et surtout pour CO_2, les particules de silice ont une influence positive sur S en comparant avec les valeurs du Jeff600-06. Dans le cas de la sorption, la nature (hydrophile ou hydrophobe) des particules de silice ne semble pas avoir d'influence, les valeurs de S pour la membrane PEI_hl_8 et PEI_hb_8 sont équivalentes.

La corrélation entre la solubilité des gaz avec leur condensabilité ou leur interaction avec les PEI/SiO_2 et le PEI est donnée par l'Equation 27. Les solubilités des gaz dans le Jeff600-06, le PEI_hl_8 et le PEI_hb_8 en fonction de la température de condensation des gaz T_c sont représentées dans la Figure 54. La corrélation entre S et T_c de gaz permanent pour la membrane Jeff600-06 est en accord avec l'Equation 27 mais pour les matériaux composites, cette corrélation est moins évidente à établir. Dans tous les cas, l'augmentation de la température de perméation provoque une plus grande dispersion des points sur le graphique ce qui empêche de vérifier correctement l'Equation 27.

Les paramètres de l'équation reliant S à ε/k ($S = S_0.e^{Ke.(\varepsilon/k)}$) sont présentés dans le Tableau 23. Les valeurs de la constante K_e sont presque identiques pour la membrane Jeff600-06 et pour les membranes composites. Les valeurs de K_e vérifient correctement l'Equation 1.

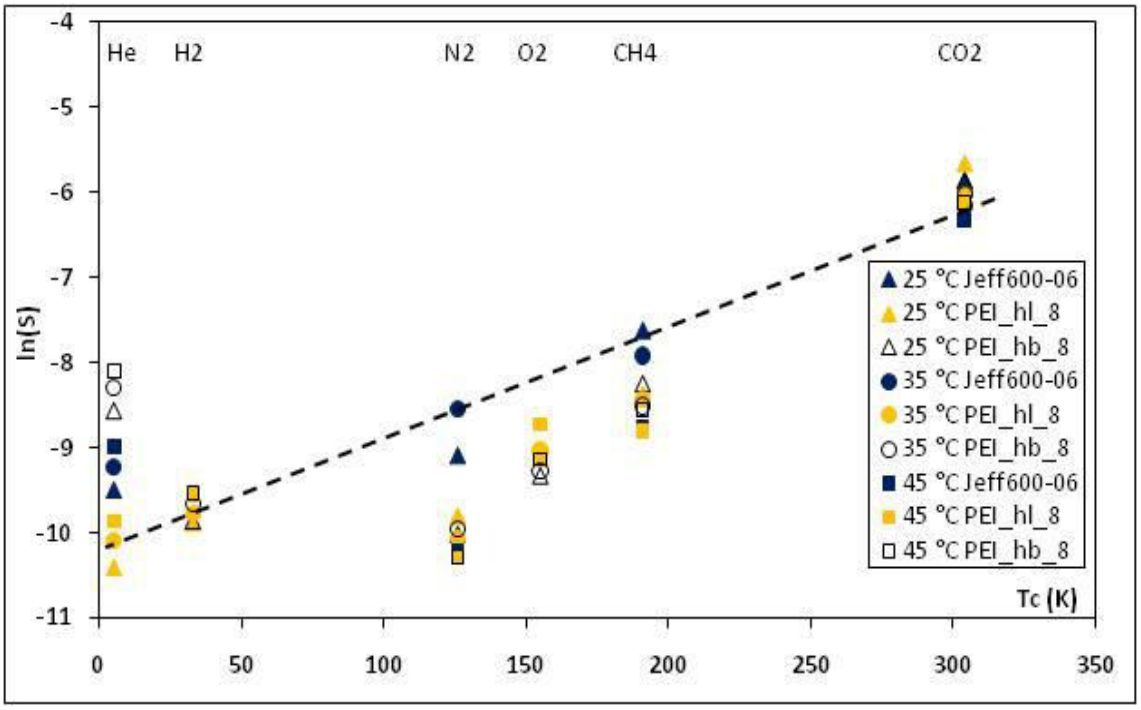


Figure 54 : ln(S) en fonction de la température critique des gaz perméants à 25, 35 et 45 °C pour les membranes Jeff600-06, PEI_hl_8 et PEI_hb_8

Tableau 23 : Paramètres de l'équation de solubilité des gaz $S=So*exp(K_e*T_c)$ dans les membranes Jeff600-06, PEI_hl_8 et PEI_hb_8

	$\ln(S) = \ln(So)+K_e*\varepsilon/k$					
	Jeff600-06		PEI_hl_8		PEI_hl_8	
Température (K)	So (mol/m^3,Pa)	Ke	So (mol/m^3,Pa)	Ke	So (mol/m^3,Pa)	Ke
298	4,32E-05	0,0192	1,26E-05	0,0243	3,53E-05	0,0163
308	7,09E-05	0,0150	1,67E-05	0,0213	4,78E-05	0,0135
318	4,15E-05	0,0143	2,05E-05	0,0193	5,21E-05	0,0125

7.4. Effet de la température sur les coefficients de perméation gazeuse des membranes composites

Comme nous l'avons vu auparavant, la détermination des coefficients $\wp$, D et S à plusieurs températures permet de déterminer les énergies d'activation respectives. L'évolution des énergies d'activation $E_{a,p}$, $E_{a,d}$ et de l'enthalpie de dissolution ΔH_s peut aider à caractériser l'influence de la température selon la structure des matériaux préparés.

Les lois d'Arrhenius et de Van't Hoff sont utilisées pour caractériser l'influence de la température sur les coefficients de perméabilité, de diffusion et de sorption. Elles permettent de déterminer les énergies d'activation par les équations 2, 3 et 4. Les relations d'Arrhenius des coefficients de perméabilité, de diffusion et de sorption des différents gaz dans le Jeff600-06 et les matériaux composites sont illustrées en annexe.

7.4.1. Effet de la température sur la perméabilité des gaz

Pour les six molécules testées dans les trois membranes, on constate des relations linéaires en accord avec la loi de Van't Hoff pour le domaine de température étudié. Pour toutes les membranes, pour chaque espèce gazeuse, les pentes des droites sont négatives ce qui correspond à des énergies d'activation positives. En effet, les valeurs des coefficients de perméabilité augmentent avec la température, la perméabilité des gaz est activée avec la température. On constate que les $E_{a,p}$ varient faiblement entre les trois membranes puisque les pentes varient très peu. Les droites du PEI_hl_8 se trouvent dans tous les cas en-dessous des droites des deux autres matériaux. Les valeurs de $\wp_{PEI_hb_8}$ sont supérieures aux autres membranes à l'exception de l'hélium.

7.4.2. Effet de la température sur la diffusion des gaz

La température a un effet similaire sur la diffusion et sur la perméabilité. La relation entre la température et la diffusion est bien linéaire pour tous les gaz ce qui vérifie à nouveau la loi de Van't Hoff. Les pentes des droites sont négatives et traduisent une activation par la température. La différence entre les pentes des matériaux composites est très faible par contre, pour le Jeff600-06, la température influence fortement la diffusion des gaz. En effet, les pentes pour le Jeff600-06 sont largement plus fortes à l'exception du CO_2 où les pentes entre les matériaux sont similaires.

7.4.3. Effet de la température sur la solubilité des gaz

Comme nous l'avons expliqué auparavant, les imprécisions de calcul de S expliquent dans une certaine mesure la dispersion de quelques points vis-à-vis de la loi de Van't Hoff. Malgré les imprécisions des coefficients de solubilité, la variation de S en fonction de la température reste visible.

On observe deux comportements distincts de la solubilité des gaz en fonction de la température dans les trois matériaux testés. Les pentes sont négatives pour les gaz rapides He, H_2 et O_2 (T° active S ↔ ΔHs positive), au contraire, elles sont positives pour N_2, CH_4 et CO_2 (T° désactive S ↔ ΔHs négative). Pour He, les trois pentes sont parallèles tandis que pour H_2 et O_2, les pentes des matériaux composites sont différentes. Pour les autres gaz, l'effet de la température sur le Jeff600-06 est plus fort que sur les membranes composites puisque les pentes sont plus fortes.

7.5. Détermination des énergies d'activation de $\wp$, D et S

En se basant sur la loi d'Arrhenius, les énergies d'activations de perméabilité, de diffusion et de sorption des membranes composites sont déterminées. $E_{a,p}$, $E_{a,d}$ et ΔHs du Jeff600-06, PEI_hl_8 et PEI_hb_8 sont rassemblées dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Energie d'activation de perméabilité $E_{a,p}$, de diffusion $E_{a,d}$ et enthalpie de dissolution ΔHs des gaz dans le Jeff600-06, PEI_hl_8 et PEI_hb_8

	Energies d'activations E_a et enthalpie de dissolution ΔHs (kJ/mol)								
	Jeff600-06			**PEI_hl_8**			**PEI_hb_8**		
Gaz	$E_{a,p}$	$E_{a,d}$	ΔHs	$E_{a,p}$	$E_{a,d}$	ΔHs	$E_{a,p}$	$E_{a,d}$	ΔHs
N_2	53,7±0,5	98±21	-44±25	48,1±0,5	46,9±2	-19±2	42,9±0,5	42,5±0,4	-11±5
CH_4	64,8±0,6	109±1	-44±4	44,4±0,8	61,1±0,6	-17±3	48,9±0,5	61,8±1	-12±2
He	36±1	51±4	19,9±0,2	29,2±0,3	7,1±0,1	21±1	34,4±0,3	9,8±0,1	18±1
CO_2	26,2±0,5	42±1	-19±1	28,3±0,3	46±1	-18±2	28,4±0,3	38,6±0,4	-9,7±0,5
H_2	-	-	-	31,8±0,3	18,7±0,2	13,2±0,5	28,1±0,6	17,7±0,4	12,2±0,9
O_2	-	-	-	35,3±0,7	20±4	16±5	38,8±0,4	33,0±0,7	7,1±0,9

L'incorporation de silice a pour effet de diminuer les énergies d'activation de la perméabilité du N_2, CH_4 et He, et d'augmenter légèrement $E_{a,p}$ du CO_2 dans le Jeff600-06. La présence de silice semble diminuer l'activation des gaz permanents et favoriser faiblement l'activation du gaz condensable par la température. La nature des particules de silice intervient peu dans $E_{a,p}$.

Dans le cas de l'activation de la diffusion par la température, les effets entre les particules de silice et la matrice polymère font décroître fortement les $E_{a,d}$ des gaz permanents. La silice hydrophobe diminue l'activation de la diffusion du CO_2 et inversement, la silice hydrophile l'accroît.

De façon analogue au cas de la diffusion, l'enthalpie de dissolution de l'azote et du méthane diminue avec l'incorporation de silice dans la matrice polymère. Dans le cas de l'hélium, la variation de ΔHs est faible pour les deux types de silice. Pour le CO_2, les particules de SiO_2 hydrophobe augmentent la solubilité du dioxyde de carbone qui se traduit par une faible valeur de ΔHs. On peut noter que le matériau composite PEI_hb_8 présente les plus petites enthalpies de dissolution ce qui signifie que les interactions entre les particules de silice hydrophobe et la matrice polymère favorisent la dissolution des gaz.

L'examen des valeurs de $\wp$ en fonction de la température dans les matériaux composites a fait ressortir le fait que l'incorporation de particules de silice hydrophile ou hydrophobe modifie différemment les propriétés de perméation. La silice hydrophobe induit une augmentation sensible de la perméabilité au CO_2 et CH_4, diminue celle pour N_2 et est sans effet notable pour He. Dans le cas de la silice hydrophile, les perméabilités des membranes correspondantes sont toutes plus petites d'environ 10%, mais la diminution la plus forte est celle de la perméabilité à l'azote. Ces différents effets conduisent à une augmentation sensible de la sélectivité CO_2/N_2 en particulier pour les composites à base de silice hydrophobes.

7.6. Evolution de Ep, Ed et ΔHs en fonction de la nature des gaz

La Figure 55 montre l'évolution de l'énergie d'activation de la perméabilité en fonction du diamètre cinétique des gaz D_k.

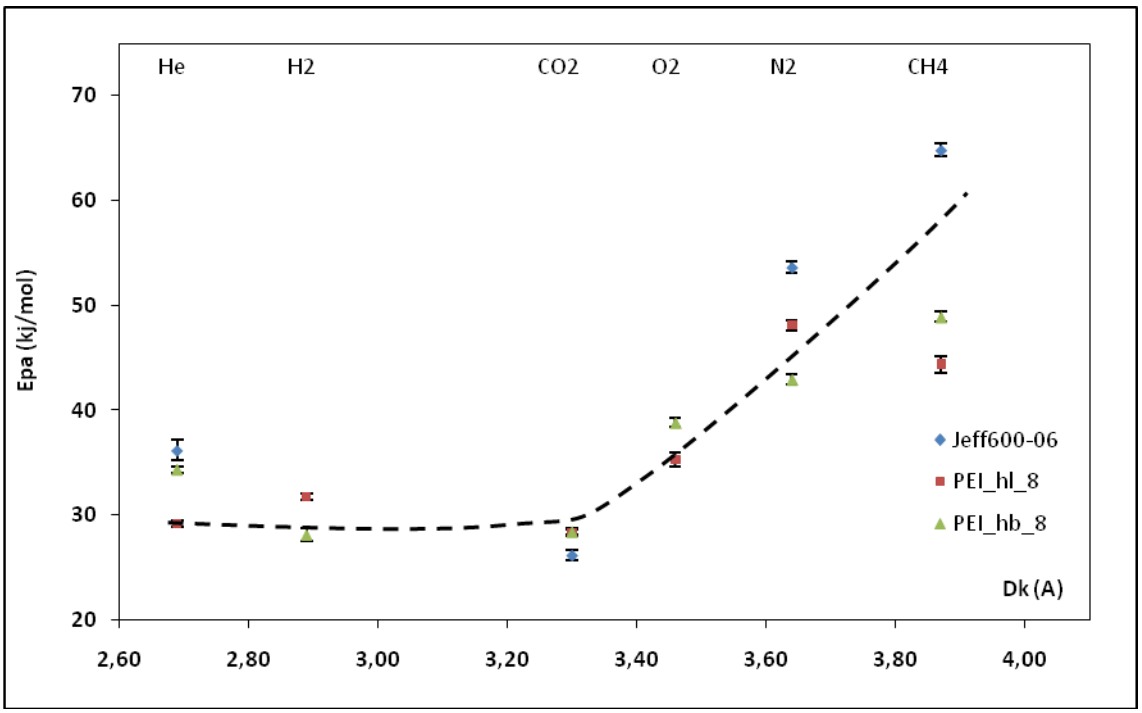


Figure 55 : Evolution des $E_{a,p}$ des gaz des membranes composites PEI_hl_8, PEI_hb_8 et la membrane polymère Jeff600-06 en fonction du diamètre cinétique des gaz

Sur l'ensemble des composés testés, on observe que $E_{a,p}$ a tendance à augmenter avec D_k. Dans cette relation, les valeurs du Jeff600-06 sont supérieures à celles des matériaux composites. On remarque que les valeurs de $E_{a,p}$ des matériaux composites s'éloignent de la courbe de corrélation ce qui montre les différentes influences des particules de silice sur $\wp$ selon le type de gaz.

Dans le cas de la diffusion, les tracés des $E_{a,d}$ des gaz en fonction de D_k^2 pour le Jeff600-06, le PEI_hl_8 et le PEI_hb_8 sont illustrées à la Figure 56.

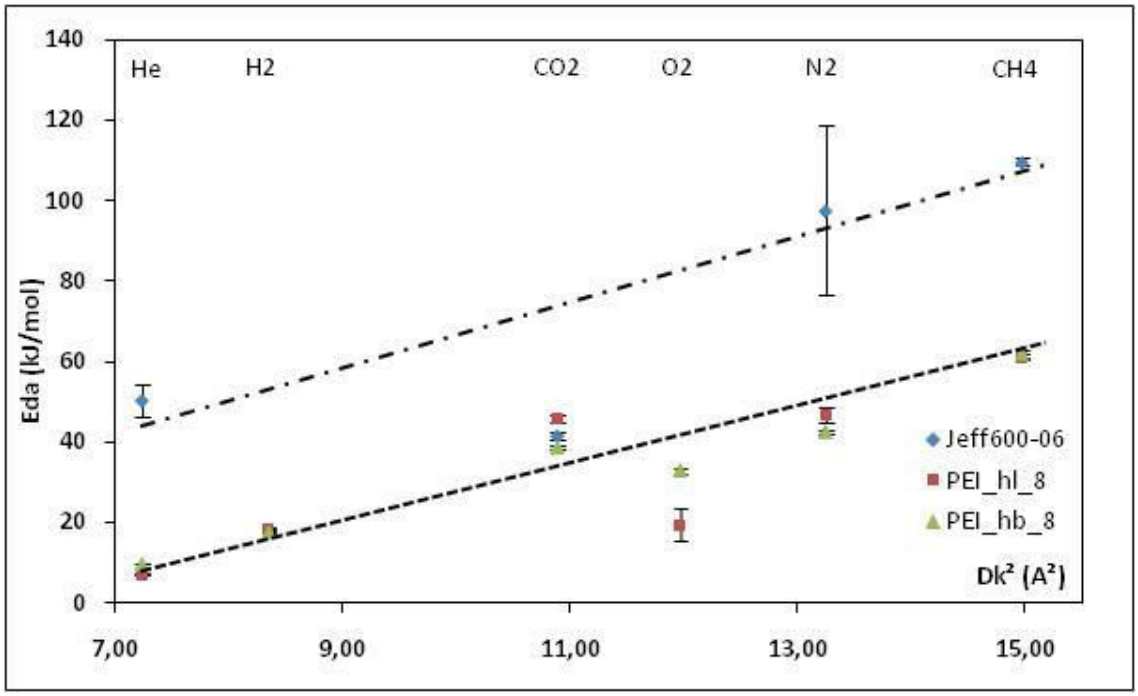


Figure 56 : Evolution de E_d des membranes composites PEI_hl_8, PEI_hb_8 et la membrane le polymère Jeff600-06 en fonction du diamètre cinétique des gaz au carré

L'observation de cette figure montre que les énergies d'activation de diffusion ont une tendance à augmenter avec D_k^2. La corrélation entre $E_{a,d}$ et D_k^2 des matériaux composites reste assez délicate à cause de la dispersion des points. Néanmoins, on constate que les $E_{a,d}$ du CO_2 pour PEI_hl_8 et PEI_hb_8 se rapprochent de la ligne de corrélation tandis que pour le Jeff600-06, ce point est assez éloigné. L'incorporation de particules de silice a pour effet de diminuer l'activation de la diffusion des gaz permanents et d'accroitre celle du CO_2. Par contre, elle n'a que peu d'effet sur la pente de la droite de corrélation.

Pour l'enthalpie de dissolution, le paramètre choisi est la constante de force de Lennard-Jones des gaz. La Figure 57 représente l'évolution de ΔHs en fonction de ε/k des gaz.

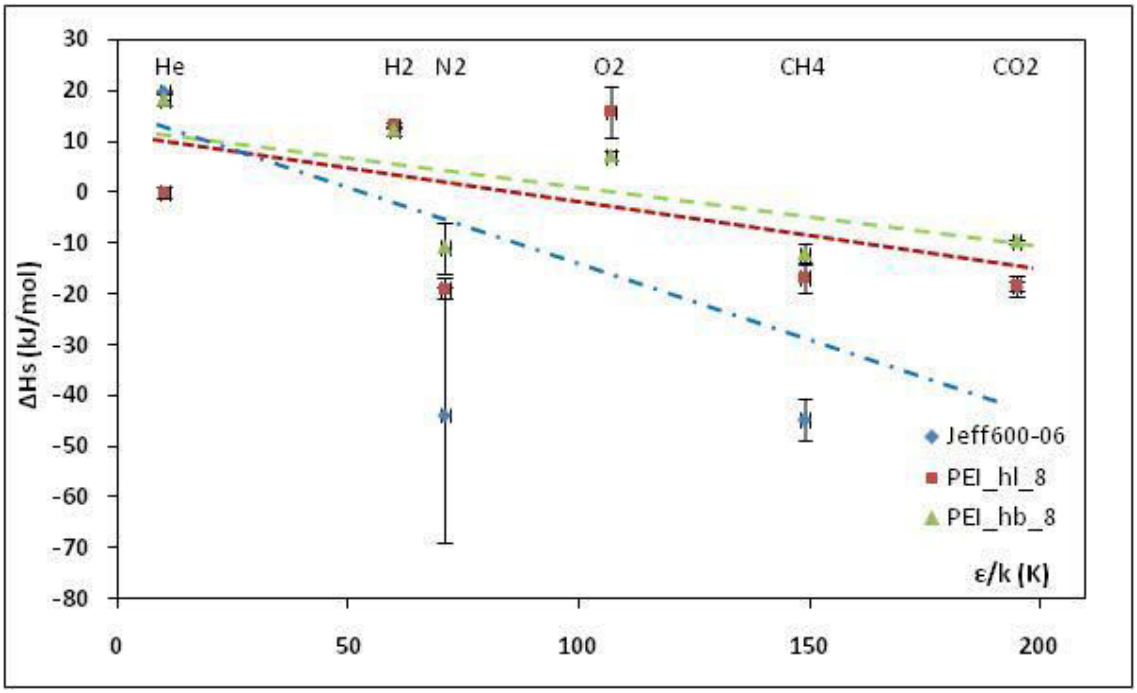


Figure 57 : Evolution de ΔH_S des membranes composites PEI_hl_8, PEI_hb_8 et la membrane polymère Jeff600-06 en fonction du paramètre de Lennard-Jones

A la Figure 57, on observe que l'enthalpie de dissolution tend à diminuer avec la constante de force de Lennard-Jones. Cette diminution est moins forte pour les matériaux composites que pour le Jeff600-06. De ce fait, les pentes des droites de corrélation des composites sont moins importantes. On constate également que les points du PEI_hl_8 et du PEI_hb_8 sont plus près de la droite de corrélation que ceux du Jeff600-06. Si les points entre les matériaux composites sont comparés, on constate que pour le PEI_hb_8 la corrélation est meilleure et que la pente de la droite est similaire à celle du PEI_hl_8.

8. Evolution de la perméation gazeuse selon le taux de SiO_2 incorporé

8.1. Evolution de la perméabilité selon le taux de SiO_2 incorporé

Pour l'étude de cette partie, il est utile de rappeler la relation de Maxwell qui prédit la perméabilité des matériaux composites par l'équation simplifiée [97, 98] :

$$\wp_{hyb} = \wp_{poly} \cdot \left(\frac{1 - \Phi_{SiO_2}}{1 + O{,}5 \cdot \Phi_{SiO_2}} \right)$$

avec $\wp_{hyb}$, $\wp_{poly}$ respectivement les perméabilités du composite et du polymère et Φ_{SiO2} le taux en volume de silice dans le matériau. La silice est supposée imperméable.

Le numérateur correspond à la perte de solubilité dans la membrane due à la diminution de volume disponible pour la sorption et le dénominateur représente une diminution de la diffusion. Ces deux facteurs agissent pour diminuer la perméabilité avec l'augmentation de la fraction volumique des particules.

L'équation simplifiée de Maxwell prend comme hypothèse le fait que la perméabilité de la silice est nulle, que le flux du gaz à travers la membrane contourne des particules sphériques de silice sans perturbation. En effet, ce modèle considère les particules de silice comme une phase imperméable qui provoque la baisse de la perméabilité tout en conservant la sélectivité des gaz. Les évolutions des $\wp$ de N_2, de CO_2 et les prévisions obtenues par la relation de Maxwell en fonction du taux volumique de silice sont illustrées à la Figure 58.

Le taux en volume de silice Φ_{SiO2} est déterminé à partir du taux en masse de silice χ_{SiO2} à l'aide des densités de la silice et du matériau composite par la relation :

$$\Phi_{SiO_2} = \frac{\chi_{SiO_2} \times \rho_{comp}}{\rho_{SiO_2}}$$

avec ρ_{SiO2} et ρ_{comp} respectivement les densités de la silice (2,01) [59] et du matériaux composite. On a $\rho_{PEI_hl_8}$ = 1,31 et $\rho_{PEI_hb_8}$ = 1,27 déterminer par picnométrie.

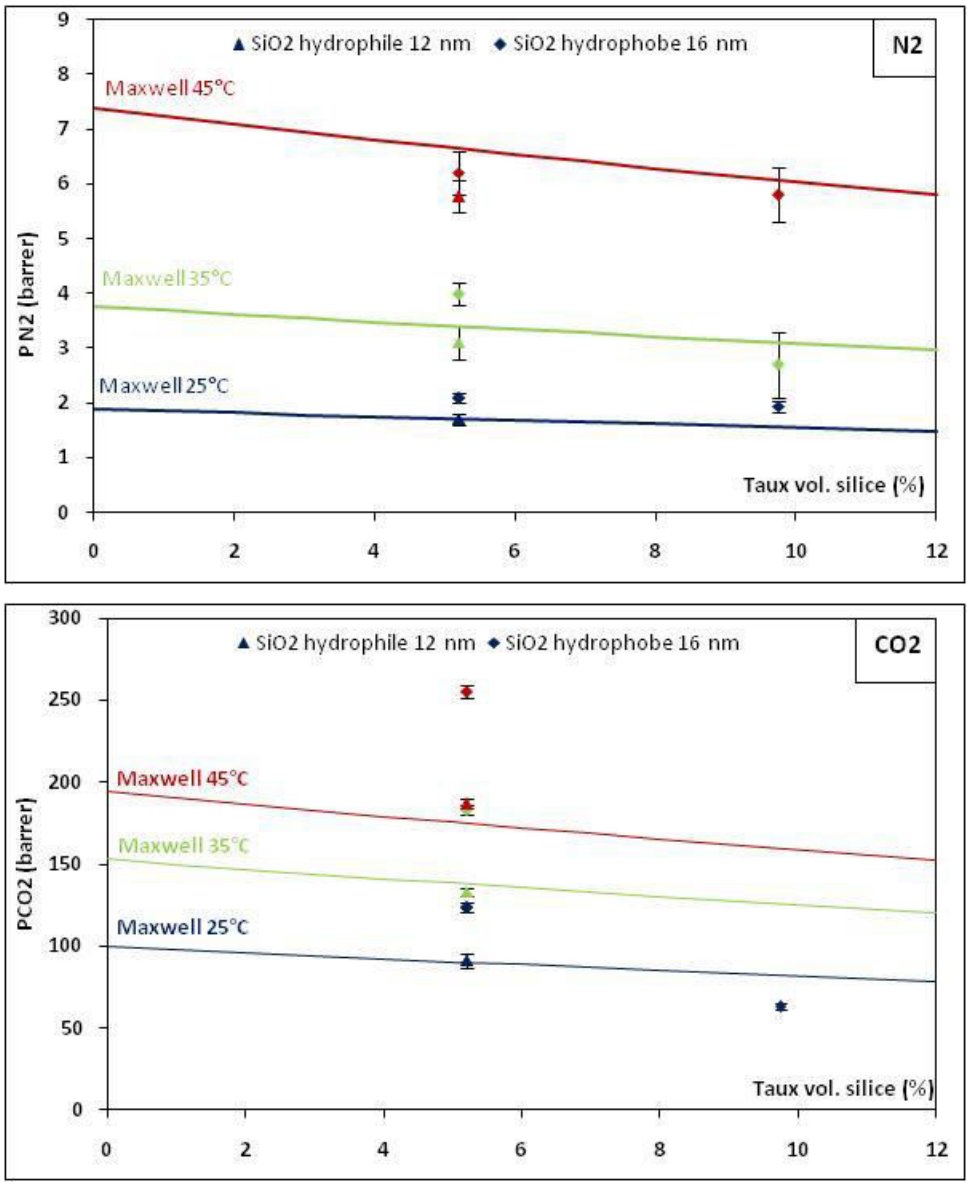


Figure 58 : Perméabilités de N_2, de CO_2 et droites du modèle de Maxwell en fonction du taux volumique de SiO_2 des membranes composites PEI_hl_8, PEI_hb_8 et PEI_hb_15 à différentes températures

Dans les graphiques, l'ordonnée à l'origine correspond à la perméabilité du Jeff600-06. L'incorporation de faibles taux de silice favorise $\wp_{N2}$ utilisant les silices hydrophobes et elle défavorise $\wp_{N2}$ utilisant les silices hydrophiles. On remarque que $\wp$ diminue avec la quantité de silice hydrophobe incorporée (du PEI_hb_8 au PEI_hb_15). Dans le cas des perméabilités de PEI_hl_8et PEI_hb_8, les valeurs expérimentales sont

proches du modèle de Maxwell et plus la température est importante, plus ces points s'éloignent.

L'évolution de la perméabilité du gaz condensable CO_2 en fonction du taux de silice montre un comportement similaire ($\wp$ augmente avec SiO_2 hydrophobes et diminue avec SiO_2 hydrophiles). L'augmentation du taux de SiO_2 hydrophobe provoque la diminution de $\wp$. Les interactions polymère/silice par rapport aux différents types de silice provoquent des comportements distincts. Tandis que les valeurs expérimentales du PEI_hl_8 sont proches du modèle pour les trois températures étudiées, pour le PEI_hb_8, on a l'effet contraire étant donné que les points sont éloignés de la droite et d'autant plus quand la température est importante.

L'influence du taux de silice sur la perméabilité théorique et expérimentale du méthane et de l'hélium est illustrée à la Figure 59. Dans le cas du méthane, les perméabilités sont supérieures pour PEI_hb_8 et elles sont inférieures pour PEI_hl_8 par rapport au Jeff600-06 dans la plage de températures utilisées. Le point avec de la silice hydrophile est en accord avec la théorie de Maxwell à 25°C mais plus la température augmente plus il s'éloigne de la valeur théorique ; il se trouve en-dessous de la droite. La perméabilité de la membrane PEI_hb_8 a le comportement inverse qui se traduit par un rapprochement de la droite avec la température.

Les perméabilités à l'He diminuent avec la membrane PEI_hl_8 et restent sensiblement les mêmes pour le PEI_hb_8 par rapport à la $\wp$ du Jeff600-06 (sauf à 35°C où elle est inférieure). Les points expérimentaux sont en bon accord avec la droite théorique à 25°C pour les deux composites et à 45°C pour le PEI_hb_8. La plus grande différence se trouve à 35°C.

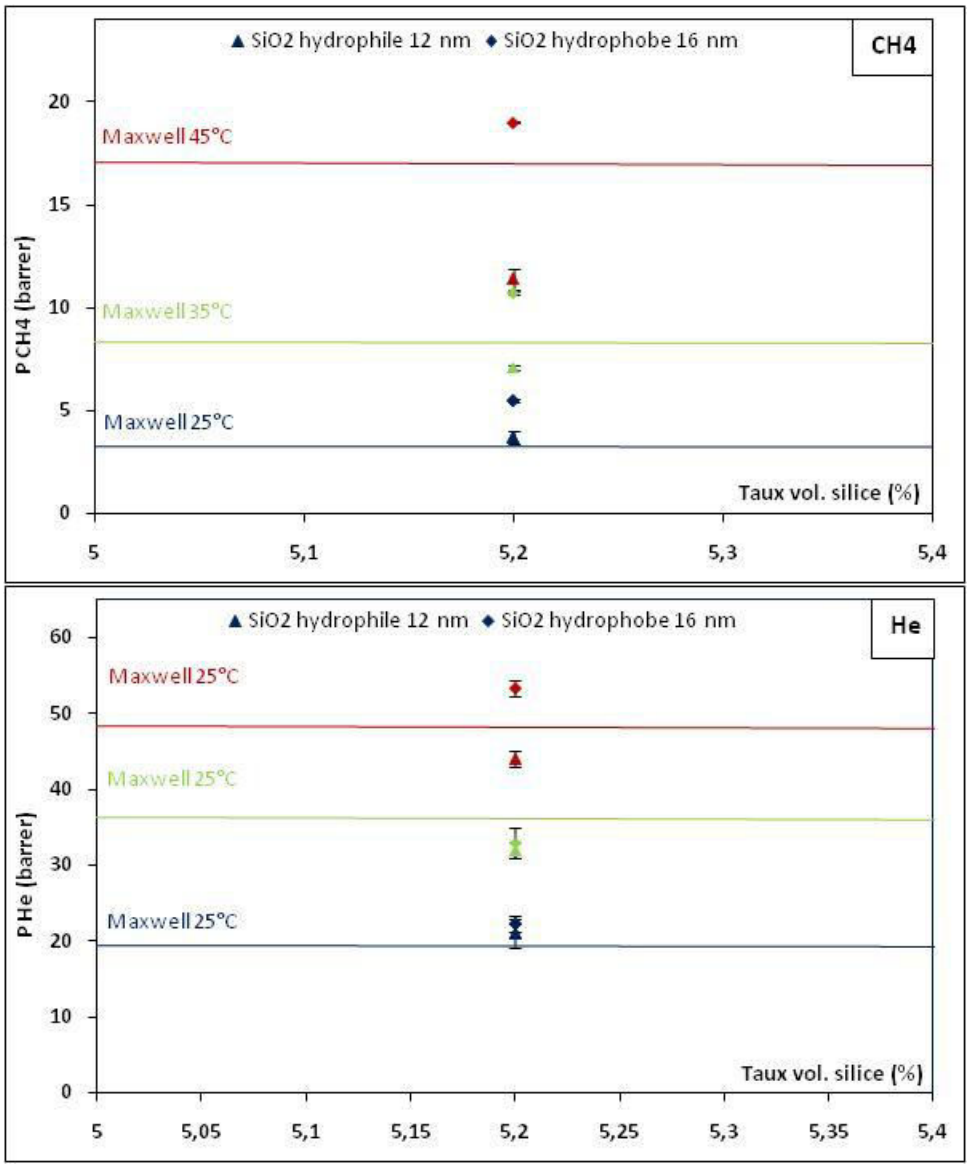


Figure 59 : Perméabilités de CH_4, de He et droites du modèle de Maxwell en fonction du taux volumique de SiO_2 des membranes composites PEI_hl_8 et PEI_hb_8 à différentes températures

L'étude faite sur l'évolution de la perméabilité des gaz en fonction du taux de silice incorporé a montré que la nature de la silice utilisée joue un rôle très important. Tandis que l'utilisation de silice hydrophile diminue les valeurs de $\wp$ de tous les gaz en ayant un effet de barrière, la silice hydrophobe a quant à elle favorise la perméation gazeuse. Les différences trouvées entre les valeurs expérimentales et théoriques montrent que le modèle de Maxwell ne peut pas être utilisé avec nos membranes composites pour prédire la perméabilité. Cette observation n'est pas incohérente dans la

mesure où le modèle considère que la perméation se fait à travers deux phases différentes sans prendre en compte l'interphase, les interactions entre le polymère et les particules de silice interviennent aussi dans le phénomène de perméation. On se trouve, en toute rigueur, dans un système triphasique.

8.2. Evolution de la diffusivité selon le taux de SiO_2 incorporé

Pour la suite de l'analyse sur l'effet de la silice sur la diffusion des gaz dans les membranes composites, l'étude va se limiter au CO_2 et au N_2 (les autres gaz permanents ayant le même comportement que N_2). La Figure 60 regroupe les graphiques sur l'évolution expérimentale et théorique de D_{CO2} et de D_{N2} en fonction du taux volumique de silice.

La Figure 60 montre deux comportements distincts entre les deux gaz. Dans le cas de l'azote, l'incorporation de silice a pour effet d'augmenter la diffusivité. En effet, toutes les valeurs sont supérieures à celle du Jeff600-06. Le caractère hydrophobe de la silice favorise la diffusion de l'azote et l'augmentation du taux de cette silice génère une diminution de D tout en gardant une valeur élevée. Les points expérimentaux de la membrane PEI_hl_8 et PEI_hb_15 sont proches des valeurs théoriques aux incertitudes près.

Pour la diffusion du CO_2, seule la membrane PEI_hb_8 montre une valeur supérieure à celle du polymère. L'augmentation de la quantité de silice dans le polymère diminue la diffusivité du gaz. Les trois valeurs se trouvent plus ou moins éloignées de leur valeur théorique déterminée par la relation de Maxwell.

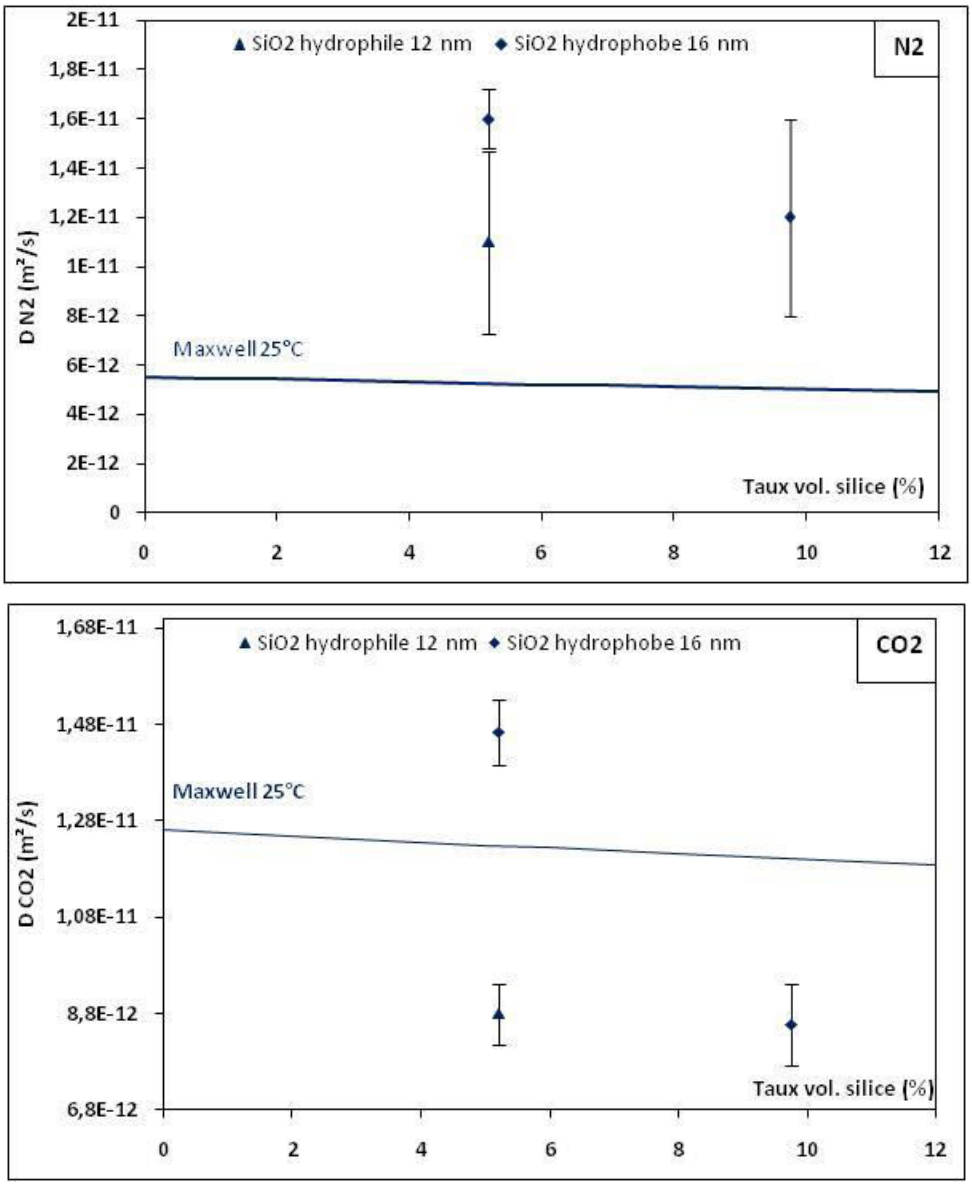


Figure 60 : Diffusivités de N_2, de CO_2 et droites du modèle de Maxwell en fonction du taux volumique de SiO_2 des membranes composites PEI_hl_8 et PEI_hb_8 à 25°C

8.3. Evolution de la sorption selon le taux de SiO_2 incorporé

La Figure 61 regroupe les graphiques sur l'évolution expérimentale et théorique de S_{CO2} et de S_{N2} en fonction du taux volumique de silice.

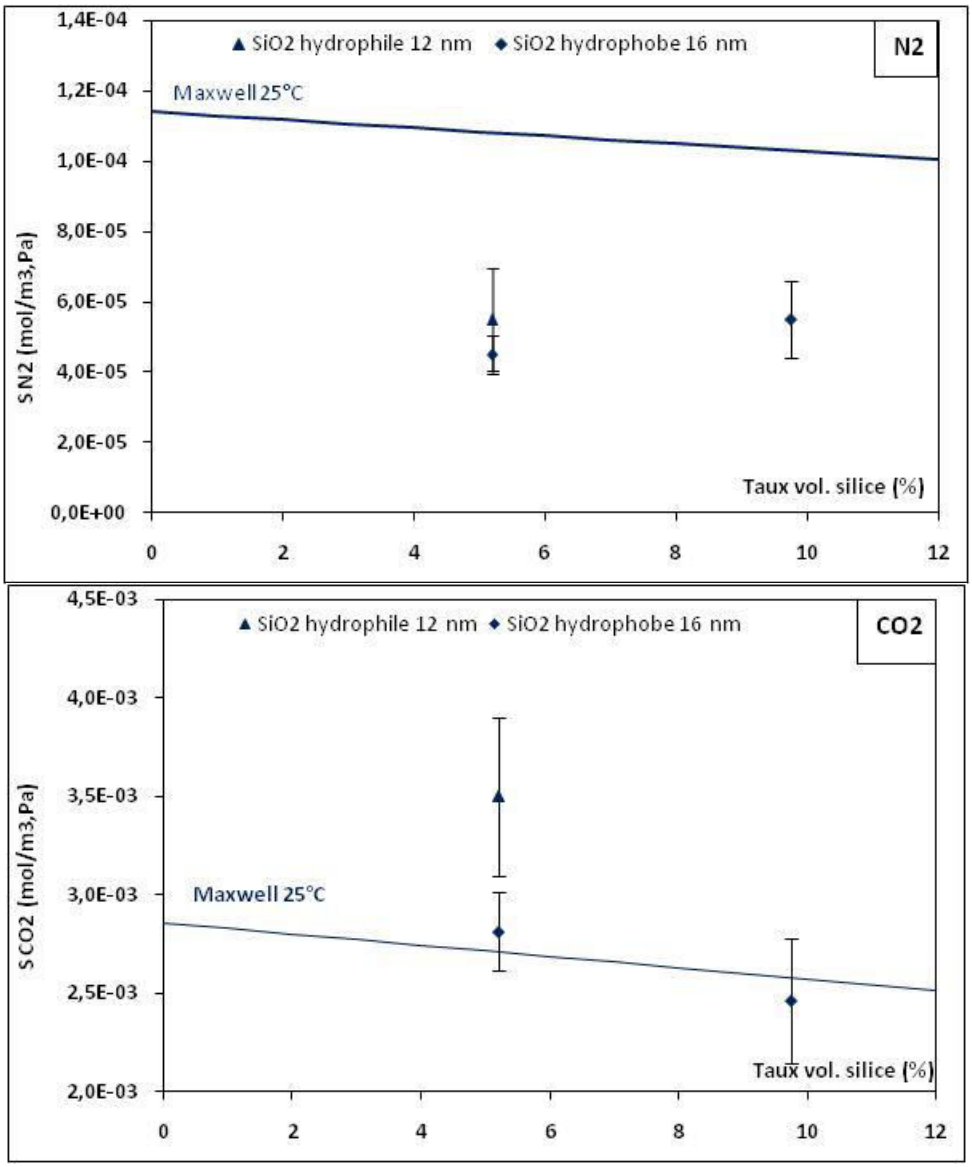


Figure 61 : Solubilités de N_2, de CO_2et droites du modèle de Maxwell en fonction du taux volumique de SiO_2 des membranes composites PEI_hl_8 et PEI_hb_8 à 25°C

Contrairement à la perméabilité et à la diffusion, la solubilité du N_2 diminue avec la membrane PEI_hb_8 et elle est favorisée avec la silice hydrophile. L'augmentation du taux de silice favorise la dissolution de l'azote. Les trois points sont très proches des valeurs théoriques.

Dans le cas du dioxyde de carbone, le comportement est presque similaire étant donné que la sorption est plus faible pour PEI_hb_8 et plus élevée pour la membrane composite avec de la silice hydrophile. Toutefois, S_{CO2} diminue pour des taux

supérieurs en silice hydrophobe. En ce qui concerne la solubilité dans nos composites, les valeurs expérimentales sont assez proches des valeurs du modèle de Maxwell.

L'étude de D et de S en fonction du taux de silice présent dans la matrice polymère nous montre que la nature et le taux de silice influencent fortement ces deux phénomènes. Les tendances de D et de S différent selon les propriétés des gaz. D'un coté, pour le gaz permanent N_2, l'effet de la silice provoque une augmentation de D et S diminue puis pour un taux plus élevé de silice les tendances sont inversées. D'un autre coté, pour le gaz condensable CO_2, dans le PEI_hl_8 D diminue et S augmente pendant que dans le PEI_hb_8, on observe l'inverse. Pour un taux plus élevé de silice hydrophobe D et S diminuent. L'explication de ces tendances peut venir de l'interaction entre la silice et les blocs (rigide et aliphatique) du copolymère PEI.

Dans la première partie de ce chapitre, l'étude entre le Jeff600-06 et son polyimide vitreux analogue (KAPTON®) a montré la différence en perméation gazeuse entre les deux polymères. Il s'est avéré que la diffusivité des gaz permanents et condensables est supérieure dans le poly(éther imide) et au contraire, leur sorption est plus faible. Ces différences sont dues à la mobilité des chaînes polymères et à l'affinité des segments PEO pour le CO_2 de la structure moléculaire de l'élastomère PEI. Lorsque le matériau composite est préparé avec de la silice hydrophile, les particules de SiO_2 vont interagir préférentiellement avec le bloc souple (caractère hydrophile), la silice hydrophobe avec le bloc imide favorisant le transport des gaz à travers le bloc souple.

9. Sélectivités idéales des polyimides et des composites pour les différents gaz

Les résultats précédents de la perméabilité du copolyimide à blocs PEO et de leur composite avec de la silice peuvent êtres évalués pour la séparation de mélanges gazeux en relation avec l'industrie de production des gaz (He, N_2), la protection de l'environnement (capture du CO_2) et dans le domaine de l'énergie (H_2, O_2, CH_4). Les principales applications industrielles de la séparation gazeuse sont présentées en première partie de ce chapitre. Ainsi, dans ce qui suit, nous allons déterminer et discuter les sélectivités idéales calculées à partir du rapport des coefficients de perméabilité pour

les couples de gaz les plus étudiés. Pour mieux comprendre les performances de séparation de nos matériaux, une étude sur les sélectivités de diffusion et de sorption sera réalisée.

9.1. Sélectivités idéales de perméabilité

La détermination des sélectivités idéales est une approche couramment employée qui donne en général une bonne approximation de la faisabilité d'une séparation de mélange gazeux donnée, surtout pour des mélanges de gaz permanents dont l'écart à l'idéalité est faible.

Le Tableau 25 regroupe l'ensemble des valeurs des sélectivités idéales α_p des gaz étudiés en fonction de la température pour le KAPTON®, le Jeff600-06 et les composites PEI_hl_8 et PEI_hb_8.

L'influence de la température sur la sélectivité idéale de perméabilité est très nette pour tous les matériaux quelque soit le couple de gaz considéré (sauf pour le couple He/CO_2), plus la température est grande, plus la sélectivité diminue. En effet, l'augmentation de la température provoque une plus forte mobilité des chaînes macromoléculaires qui se traduit par une augmentation du volume libre. Le mouvement local des chaînes entraine une plus grande perméabilité du matériau aux gaz en diminuant l'effet de tamisage moléculaire des gaz perméants.

Tableau 25 : Sélectivités idéales de perméabilité α_P de plusieurs couples de gaz des membranes polymères et des membranes composites à différentes températures

T (K)	Matériaux	α_p (He/N_2)	α_p (H_2/N_2)	α_p (He/CH_4)	α_p (H_2/CH_4)	α_p (O_2/N_2)	α_p (He/O_2)	α_p (He/CO_2)
298	KAPTON	71±8	72±9	130±14	132±16	5,9±0,7	12,1±0,4	2,0±0,1
	Jeff600-06	11±1	-	5,9±0,7	-	-	-	0,21±0,01
	PEI_hl_8	12±2	15±2	5,7±1,0	6,8±1,0	3,5±0,3	3,5±0,4	0,23±0,03
	PEI_hb_8	11±1	12±2	4,1±0,2	4,7±0,4	3,2±0,2	3,3±0,2	0,18±0,01
308	KAPTON	72±7	73±7	88±5	89±5	5,9±0,6	12,2±0,3	2,1±0,1
	Jeff600-06	11±2	-	4,3±0,3	-	-	-	0,26±0,01
	PEI_hl_8	10±1	13±2	4,5±0,2	5,5±0,4	3,4±0,4	3,1±0,4	0,24±0,01
	PEI_hb_8	8±1	10±1	3,1±0,2	3,1±0,1	3,1±0,2	2,7±0,2	0,18±0,01
318	KAPTON	61±9	60±8	76±5	74±4	5,2±0,7	11,7±0,4	2,1±0,1
	Jeff600-06	7,3±0,2	-	2,8±0,1	-	-	-	0,28±0,01
	PEI_hl_8	7,6±0,6	10±1	3,9±0,3	4,9±0,5	2,5±0,2	3,0±0,1	0,24±0,01
	PEI_hb_8	8,6±0,7	9±1	2,8±0,1	2,8±0,1	3,0±0,2	2,9±0,1	0,21±0,01

(Suite Tableau 25)

T (K)	Matériaux	α_p (H_2/O_2)	α_p (CO_2/CH_4)	α_p (He/H_2)	α_p (CO_2/N_2)	α_p (N_2/CH_4)	α_p (H_2/CO_2)
298	KAPTON	12,3±0,6	64±8	0,98±0,04	35±5	1,8±0,4	2,1±0,1
	Jeff600-06	-	27±3	-	53±2	0,52±0,06	-
	PEI_hl_8	4,2±0,4	25±3	0,84±0,20	54±6	0,46±0,06	0,28±0,04
	PEI_hb_8	3,8±0,3	23±1	0,86±0,10	59±4	0,38±0,02	0,21±0,02
308	KAPTON	12,4±0,3	42±2	0,99±0,02	34±3	1,2±0,2	2,1±0,1
	Jeff600-06	-	17±1	-	41±6	0,41±0,06	-
	PEI_hl_8	3,8±0,2	19±1	0,82±0,07	43±5	0,44±0,05	0,29±0,02
	PEI_hb_8	3,3±0,1	17±1	0,80±0,05	46±3	0,37±0,02	0,23±0,01
318	KAPTON	11,5±0,3	37±3	1,02±0,03	30±5	1,2±0,2	2,0±0,1
	Jeff600-06	-	10±1	-	26±1	0,39±0,01	-
	PEI_hl_8	3,9±0,3	16±1	0,79±0,06	32±2	0,51±0,05	0,30±0,02
	PEI_hb_8	2,9±0,1	13±1	1,00±0,02	41±3	0,33±0,02	0,21±0,01

Cette particularité entre perméabilité et sélectivité est classique et correspond à l'un des principaux obstacles rencontrés en perméation membranaire.

La différence entre les sélectivités du Jeff600-06 et son homologue vitreux KAPTON® montre que la sélectivité est inférieure dans le Jeff600-06 pour tous les couples de gaz considérés à l'exception du couple CO_2/N_2. En effet, le KAPTON® possède de plus faibles perméabilités que le Jeff600-06 et donc un plus fort effet de tamisage. La différence entre les deux polymères pour la sélectivité du couple CO_2/N_2 réside dans la perméabilité du CO_2 qui est très élevée dans le Jeff600-06 due à l'affinité des segments PEO pour cette molécule gazeuse.

Dans le cas de l'influence de la silice sur les sélectivités, on constate que seule la sélectivité CO_2/N_2 augmente tandis que les sélectivités diminuent pour les autres couples de gaz. Cette augmentation est plus marquée avec la silice hydrophobe. L'interaction entre la silice hydrophobe et la matrice PEI favorise la perméabilité du CO_2.

9.2. Sélectivités idéales de diffusion

Le Tableau 26 regroupe l'ensemble des valeurs des sélectivités idéales de diffusion des gaz étudiés à différentes températures pour le KAPTON®, le Jeff600-06 et les composites PEI_hl_8 et PEI_hb_8. A quelques exceptions près, la sélectivité idéale par rapport à la diffusion des couples de gaz diminue avec la température. Pour le matériau vitreux KAPTON®, les sélectivités de diffusion des couples He/CO_2, He/H_2 et CO_2/CH_4 augmentent avec la température suite à la différence entre les diamètres cinétiques (He ayant le plus petit diamètre) et l'interaction entre le CO_2-PI. Si on compare les sélectivités α_D du Jeff600-06 et de son homologue vitreux, on remarque que les α_D sont plus faibles sauf pour le couple CO_2/N_2. Le KAPTON® a une structure moléculaire rigide ce qui a pour effet de tamiser les molécules de gaz donc une plus grande sélectivité. La différence pour le couple CO_2/N_2 vient de l'affinité du Jeff600-06 pour le CO_2.

Tableau 26 : Sélectivités idéales de diffusion α_D de plusieurs couples de gaz des membranes polymères et des membranes composites à différentes températures

T (K)	Matériaux	α_D (He/N_2)	α_D (H_2/N_2)	α_D (He/CH_4)	α_D (H_2/CH_4)	α_D (O_2/N_2)	α_D (He/O_2)	α_D (He/CO_2)
298	KAPTON	269±10	221±70	1011±140	833±140	5,3±1,0	50±8	173±30
	Jeff600-06	17±1	-	38±10	-	-	-	8±2
	PEI_hl_8	22±7	16±6	45±9	32±4	1,7±0,6	13±3	27±6
	PEI_hb_8	25±2	10±2	56±3	23±3	1,6±0,2	15±1	27±2
308	KAPTON	258±60	185±40	1048±150	752±140	4,8±0,9	54±7	179±50
	Jeff600-06	21±2	-	16±6	-	-	-	6±1
	PEI_hl_8	10±1	9±1	23±4	21±3	1,2±0,1	9±1	13±2
	PEI_hb_8	16±2	8±1	24±3	11±1	1,6±0,1	10±1	18±3
318	KAPTON	169±40	103±23	695±120	424±120	3,7±0,8	45±8	224±80
	Jeff600-06	5±1	-	9±2	-	-	-	9±2
	PEI_hl_8	8±2	23±1	11±3	11±3	0,8±0,1	9±1	10±1
	PEI_hb_8	11±2	5±1	15±1	8±1	1,3±0,2	8±1	13±2

(Suite Tableau 26)

T (K)	Matériaux	α_D (H_2/O_2)	α_D (CO_2/CH_4)	α_D (He/H_2)	α_D (CO_2/N_2)	α_D (N_2/CH_4)	α_D (H_2/CO_2)
298	KAPTON	41±10	5,8±0,7	1,2±0,4	1,6±0,4	3,8±0,7	143±40
	Jeff600-06	-	5,1±1,0	-	2,3±0,9	2,2±2,0	-
	PEI_hl_8	9±1	1,7±0,2	1,4±0,3	0,8±0,3	2,1±0,8	19±3
	PEI_hb_8	6±1	2,1±0,2	2,4±0,2	0,9±0,1	2,3±0,3	11±1
308	KAPTON	39±4	5,9±1,0	1,4±0,3	1,4±0,5	4,1±0,8	128±40
	Jeff600-06	-	2,9±1,0	-	3,8±1,0	0,8±0,2	-
	PEI_hl_8	8±1	1,7±0,2	1,1±0,2	0,8±0,1	2,2±0,2	12±1
	PEI_hb_8	5±1	1,3±0,2	2,1±0,3	0,9±0,1	1,5±0,1	9±1
318	KAPTON	28±3	3,1±1,0	1,6±0,3	0,8±0,2	4,1±1,0	137±40
	Jeff600-06	-	0,9±0,2	-	0,5±0,1	1,7±0,2	-
	PEI_hl_8	9±1	1,1±0,3	1,0±0,1	0,8±0,1	1,4±0,5	10±1
	PEI_hb_8	4±1	1,2±0,2	2,0±0,1	0,8±0,2	1,4±0,2	6±1

La sélectivité de diffusion des membranes composites est supérieure pour des couples de gaz dont la différence de diamètre cinétique D_k est importante et inférieure quand cet écart est faible. Ceci montre que les particules de silice provoquent une augmentation du volume libre de la membrane. La nature de la silice influence peu la sélectivité de diffusion des couples de gaz dans les membranes composites. Néanmoins, lorsque l'écart entre les D_k est grand (de l'ordre de 1 Å), comme par exemple pour les couples He/CH_4 et He/N_2, α_D (PEI_hl_8) est inférieure à α_D (PEI_hb_8) ce qui traduit vraisemblablement une plus forte augmentation du volume libre par la silice hydrophobe.

9.3. Sélectivités idéales de sorption

Le Tableau 27 regroupe l'ensemble des valeurs des sélectivités idéales de sorption des gaz étudiés à différentes températures pour le KAPTON®, le Jeff600-06 et les composites PEI_hl_8 et PEI_hb_8. La température n'influence que faiblement les sélectivités de sorption dans le KAPTON® puisqu'elles sont similaires, aux incertitudes près. Au contraire, dans le Jeff600-06 et les composites il y a une évolution positive. Les résultats de l'évolution du coefficient de solubilité en fonction de la température exposés dans les parties précédentes avaient montré que le coefficient de solubilité des gaz diminue avec la température, sauf pour He, H_2 et O_2 dans le Jeff600-06 et les composites. Lorsque le couple est composé par ces gaz, leur sélectivité varie peu avec la température.

Les incertitudes étant assez élevées, l'étude de l'évolution de la sélectivité entre le KAPTON® et le Jeff600-06 est assez délicate. Néanmoins, on peut remarquer une tendance à favoriser la sélectivité des couples par le Jeff600-06.

Les changements de sélectivité entre le Jeff600-06 et les composites PEI/SiO_2 montrent une meilleure sélectivité pour tous les couples de gaz avec la silice. Cette évolution est justifiée par l'augmentation de S_{He} et S_{CO2} dans les membranes composites.

Tableau 27 : Sélectivités idéales de sorption α_S de plusieurs couples de gaz des membranes polymères et des membranes composites à différentes températures

T (K)	Matériaux	α_S (He/N_2)	α_S (H_2/N_2)	α_S (He/CH_4)	α_S (H_2/CH_4)	α_S (O_2/N_2)	α_S (He/O_2)	α_S (He/CO_2)
298	KAPTON	0,3±0,1	0,3±0,1	0,13±0,03	0,16±0,06	1,1±0,4	0,24±0,04	$(1,1\pm0,3).10^{-2}$
	Jeff600-06	0,7±0,1	-	0,15±0,05	-	-	-	$(2,7\pm1,0).10^{-2}$
	PEI_hl_8	0,6±0,3	0,9±0,4	0,13±0,04	0,22±0,06	2,0±0,6	0,28±0,08	$(0,8\pm0,3).10^{-2}$
	PEI_hb_8	4,3±0,6	1,2±0,3	0,73±0,03	0,20±0,04	2,0±0,3	2,1±0,1	$(6,8\pm0,6).10^{-2}$
308	KAPTON	0,3±0,1	0,4±0,1	0,08±0,02	0,12±0,02	1,3±0,4	0,22±0,03	$(1,2\pm0,4).10^{-2}$
	Jeff600-06	0,5±0,2	-	0,27±0,08	-	-	-	$(4,7\pm1,0).10^{-2}$
	PEI_hl_8	1,0±0,3	1,3±0,3	0,19±0,05	0,26±0,05	2,8±0,5	0,35±0,07	$(1,7\pm0,3).10^{-2}$
	PEI_hb_8	5,2±0,6	1,3±0,2	1,2±0,1	0,32±0,02	2,0±0,2	2,7±0,2	$(1,1\pm0,2).10^{-1}$
318	KAPTON	0,4±0,2	0,6±0,2	0,11±0,03	0,18±0,04	1,4±0,5	0,26±0,06	$(1,0\pm0,4).10^{-2}$
	Jeff600-06	3,4±0,6	-	0,80±0,20	-	-	-	$(7\pm2).10^{-2}$
	PEI_hl_8	1,4±0,6	2,1±0,8	0,35±0,10	0,47±0,10	4,8±1,0	0,32±0,07	$(2,4\pm0,5).10^{-2}$
	PEI_hb_8	8,9±2,0	2,1±0,4	1,6±0,1	0,37±0,01	3,2±0,7	2,8±0,1	$(1,4\pm0,3).10^{-1}$

(Suite Tableau 27)

T (K)	Matériaux	α_S (H_2/O_2)	α_S (CO_2/CH_4)	α_S (He/H_2)	α_S (CO_2/N_2)	α_S (N_2/CH_4)	α_S (H_2/CO_2)
298	KAPTON	0,30±0,09	11±3	0,8±0,2	23±5	0,5±0,1	(1,5±0,3).10^{-2}
	Jeff600-06	-	6±2	-	25±9	0,23±0,05	-
	PEI_hl_8	0,47±0,10	15±3	0,6±0,2	64±10	0,24±0,09	(1,4±0,3).10^{-2}
	PEI_hb_8	0,59±0,10	11±1	3,6±0,6	63±12	0,17±0,03	(1,9±0,4).10^{-2}
308	KAPTON	0,31±0,04	7±2	0,7±0,2	24±8	0,31±0,08	(1,6±0,2).10^{-2}
	Jeff600-06	-	6±2	-	11±3	0,5±0,1	-
	PEI_hl_8	0,48±0,08	11±2	0,7±0,2	56±8	0,20±0,04	(2,4±0,4).10^{-2}
	PEI_hb_8	0,68±0,05	12±2	3,9±0,3	50±10	0,24±0,02	(2,7±0,5).10^{-2}
318	KAPTON	0,42±0,06	12±5	0,6±0,1	39±10	0,30±0,08	(1,5±0,3).10^{-2}
	Jeff600-06	-	11±4	-	49±16	0,23±0,03	-
	PEI_hl_8	0,44±0,08	15±8	0,7±0,2	65±11	0,23±0,07	(3,2±0,5).10^{-2}
	PEI_hb_8	0,67±0,03	11±2	4,2±0,2	65±13	0,18±0,03	(3,3±0,2).10^{-2}

9.4. Relation entre la sélectivité et la perméabilité

La grande quantité de données de perméabilité présente dans la littérature a permis d'établir des corrélations des caractéristiques de diffusion, de solubilité et de perméabilité des polymères. De nombreuses corrélations existent dans la littérature pour différentes relations structure-propriété. Une de ces corrélations bénéficie d'un grand intérêt et elle consiste à proposer une corrélation entre le facteur de séparation ($\alpha_{ij} = \wp_i/\wp_j$) et la perméabilité du gaz le plus perméable, $\wp_i$. Les corrélations initiales données par Robeson [50, 100] ont été récemment mises à jour [101] mais elles montrent de faibles variations dans la limite supérieure. La relation est déterminée par α_{ij} en fonction de $\wp_i$ où la limite supérieure (au-dessus de laquelle il semble impossible d'identifier un matériau polymère) est donnée par l'Equation 31 :

$$\wp_i = k \cdot \alpha_{ij}^n \Leftrightarrow \alpha_{ij} = \left(\frac{\wp_i}{k}\right)^{\frac{1}{n}} \qquad \text{Équation 31}$$

où n est la pente limite supérieure et k, appelé facteur de front, est égal à $\wp_i$ quand $\alpha_{ij} = 1$. La prédiction théorique de cette borne supérieure a été présentée par Freeman [102] par l'Equation 32.

$$\alpha_{ij} = \frac{\beta_{ij}}{\wp_i^{\lambda_{ij}}} \qquad \text{Équation 32}$$

où β_{ij} et λ_{ij} correspondent à des paramètres empiriques.

A l'aide de ces limites, nous allons déterminer le potentiel des membranes KAPTON®, Jeff600-06 et des composites dans la séparation de mélange gazeux. Lorsque les points expérimentaux se rapprochent (ou dépassent) cette limite pour des perméabilités élevées, les matériaux ont un grand pouvoir de séparation à perméabilité élevée et peuvent éventuellement présenter un intérêt pour des applications industrielles. Les valeurs de k et n pour les couples de gaz de notre étude sont données dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Valeurs de k et n pour différents couples de gaz [101]

Mélange gazeux	k (barrer)	n	Mélange gazeux	k (barrer)	n
He/N_2	19890	-1,017	**CO_2/CH_4**	5369140	-2,636
H_2/N_2	97650	-1,4841	**He/H_2**	59910	-4,864
He/CH_4	19800	-0,809	**CO_2/N_2**	30967000	-2,888
H_2/CH_4	27200	-1,107	**N_2/CH_4**	2570	-4,507
O_2/N_2	1396000	-5,666	**H_2/CO_2**	4515	-2,302
He/O_2	4600	-1,295	**He/CO_2**	3760	-1,192
H_2/O_2	35760	-2,277			

Les évolutions des sélectivités idéales de perméabilité (permsélectivités) des couples de gaz entre He, N_2, CH_4 et CO_2 sont illustrées dans les Figures 62 et 63. On observe que pour les couples He/gaz permanents (Figure 62), la membrane Jeff600-06 et les membranes composites PEI/SiO_2 sont moins performantes que le KAPTON® du point de vue de la sélectivité. Cet écart de sélectivité dépend de la différence entre les diamètres cinétiques du couple, plus Δd_{ij} est grand, plus la différence de sélectivité est grande. L'incorporation de silice dans la matrice PEI ne fait qu'augmenter légèrement les performances de séparation. Pour les deux couples, les points sont éloignés des limitees de Robeson et de Freeman. Dans le cas du couple He/CO_2, les sélectivités sont inférieures à celles du KAPTON® mais également inférieures à 1 ce qui traduit une plus forte perméabilité du CO_2 par rapport à He. Ce résultat signifie que les propriétés de séparation sont déterminées par le coefficient de solubilité du CO_2 qui est supérieur au He d'une part, par sa condensabilité ($T_C(CO_2) > T_C(He)$) et d'autre part, par l'affinité des microdomaines poly(éthylène oxydes) présents dans la structure des PEI. Les membranes PEI et PEI/SiO_2 pourraient présenter des performances de séparation intéressantes pour la récupération du CO_2 dans un mélange CO_2/He. L'incorporation de silice améliore ces performances.

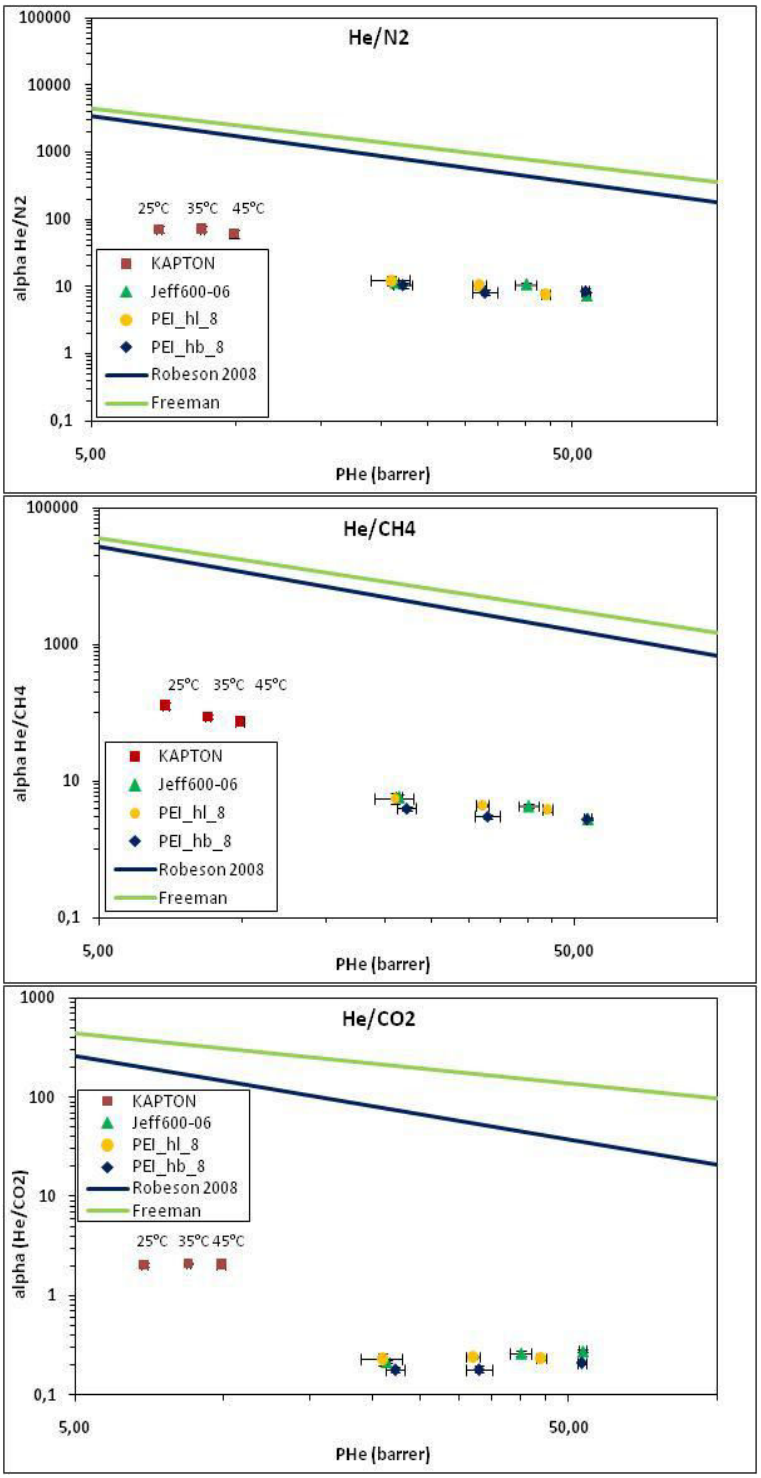


Figure 62 : Evolution entre la permsélectivité en fonction de la perméabilité à différentes températures, limite de Robeson (2008) et de Freeman pour les couples He/(CO_2, CH_4, N_2) pour les membranes KAPTON®, Jeff600-06 et les membranes composites

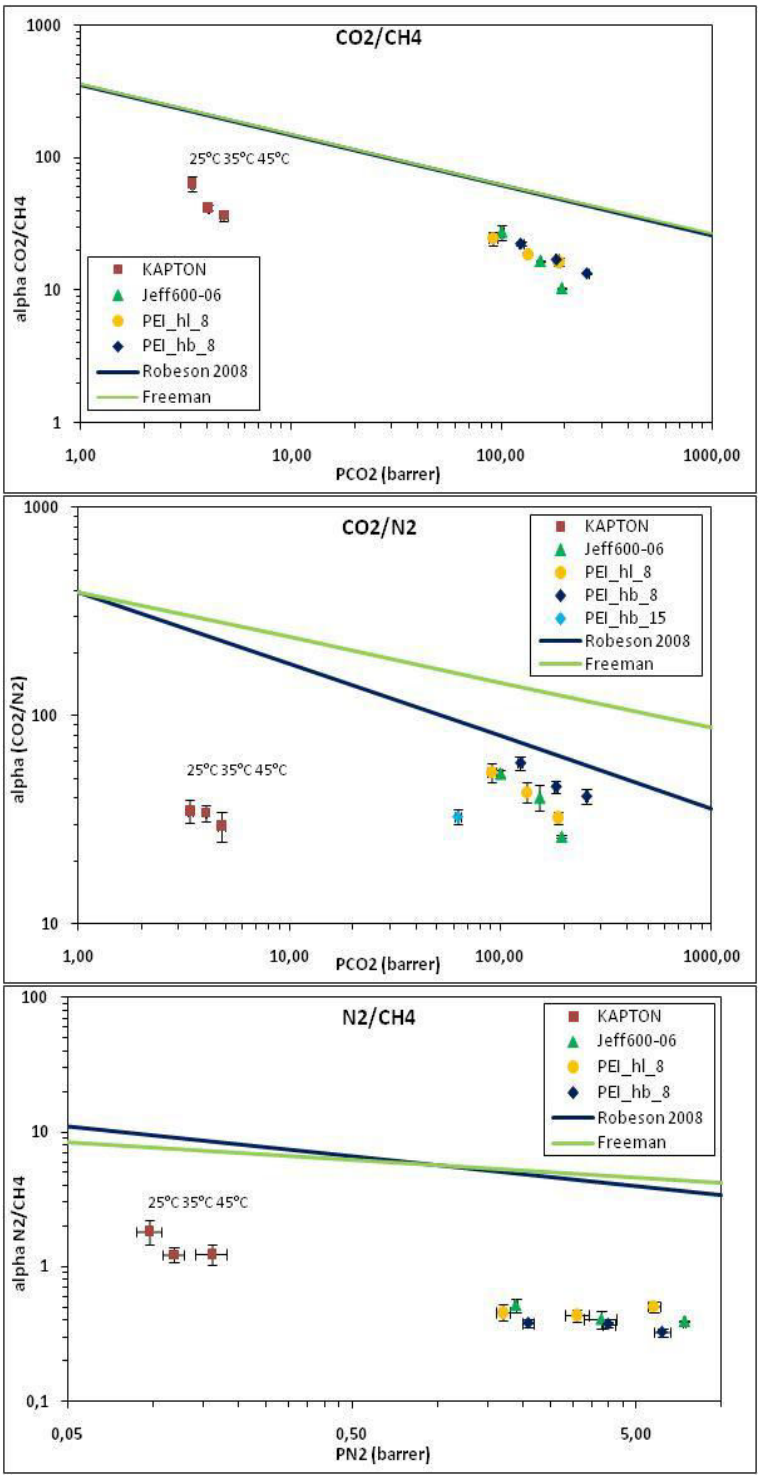


Figure 63 : Evolution entre la permsélectivité en fonction de la perméabilité à différentes températures, limite de Robeson (2008) et de Freeman pour les couples (CO_2/CH_4), (CO_2/N_2) et (N_2/CH_4) pour les membranes KAPTON®, Jeff600-06 et les membranes composites

Pour les autres couples de gaz (Figure 63), il existe une nette amélioration de la perméabilité avec le Jeff600-06 et les composites en comparant avec le KAPTON®. Les sélectivités des PEI sont proches et même supérieures aux KAPTON® pour les couples CO_2/CH_4 et CO_2/N_2 respectivement. Principalement pour ces couples, les points expérimentaux sont très près des limites fixées par Robeson ce qui montre des performances de séparation potentiellement de ces matériaux intéressantes pour les mélanges $CO_2/(N_2$ ou $CH_4)$. La solubilité et l'affinité des PEO pour le CO_2 expliquent ces performances. Par ailleurs, l'incorporation de silice favorise la sélectivité et la perméabilité donc les performances de séparation. Les silices hydrophobes présentent les meilleures performances pour des deux couples de gaz. Dans le cas du couple N_2/CH_4, même si les perméabilités des PEI et des composites sont supérieures à celles du KAPTON®, les sélectivités restent faibles.

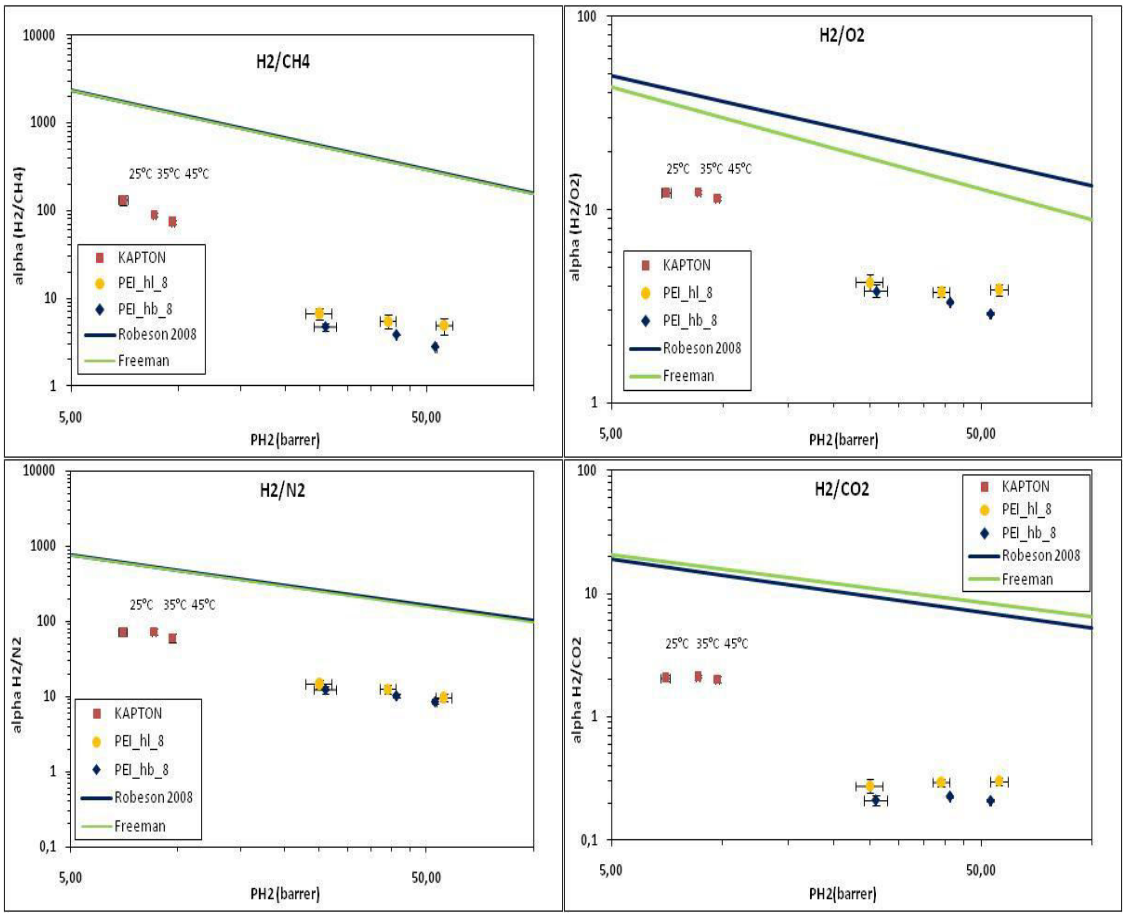


Figure 64 : Evolution entre la permsélectivité en fonction de la perméabilité à différentes températures, limite de Robeson (2008) et de Freeman pour les couples $H_2/(CH_4, O_2, N_2$ et $CO_2)$ pour les membranes KAPTON®, Jeff600-06 et les membranes composites

A la Figure 64, on observe les mêmes performances pour les membranes composites pour la séparation de H_2 dans des mélanges gazeux à savoir que les perméabilités sont supérieures à celles du KAPTON® et inversement pour la sélectivité. Pour la séparation de l'oxygène (Figure 65), les sélectivités sont proches de celles du KAPTON® mais les perméabilités sont largement supérieures pour les matériaux composites. Dans le cas du couple He/H_2, on observe les mêmes tendances.

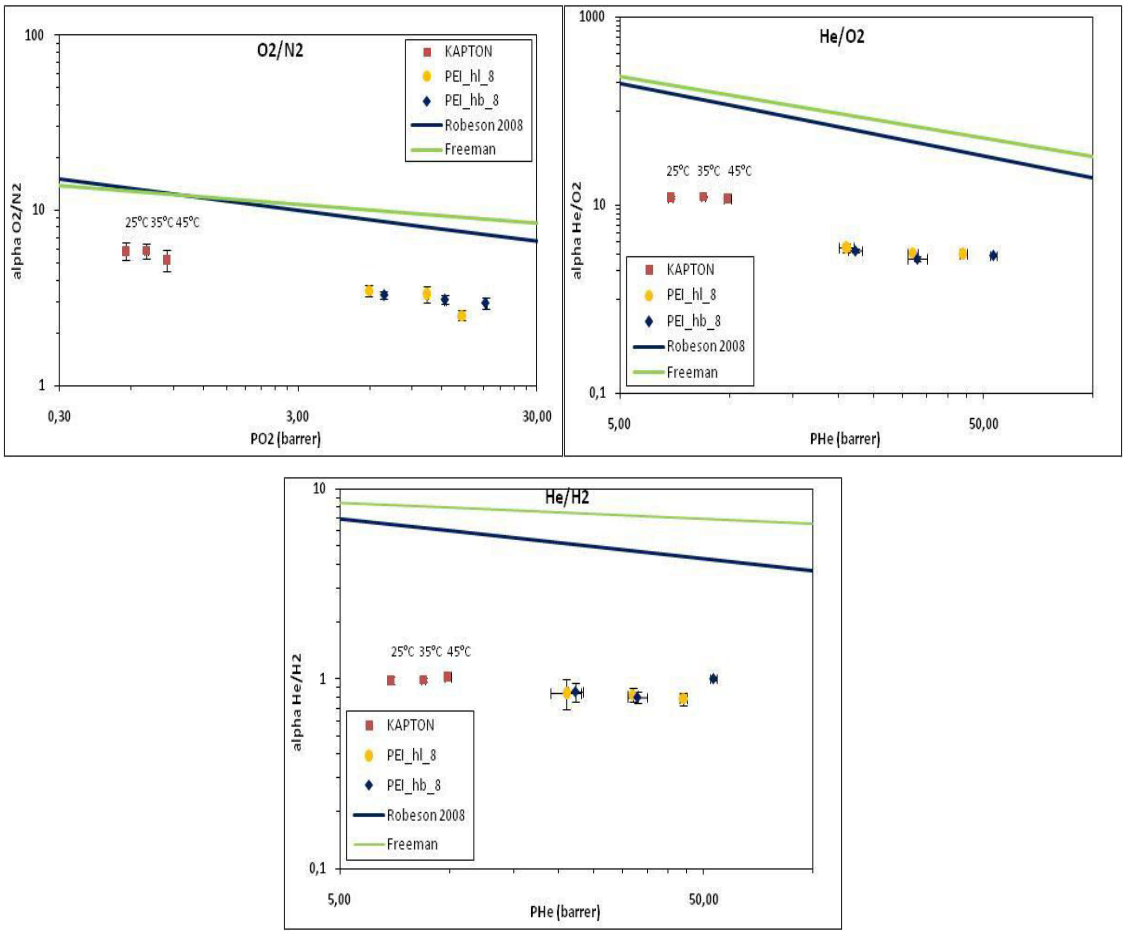


Figure 65 : Evolution entre la permsélectivité en fonction de la perméabilité à différentes températures, limite de Robeson (2008) et de Freeman pour les couples $H_e/(O_2, H_2)$ et O_2/N_2 pour les membranes KAPTON, Jeff600-06 et les membranes composites

Les tracés de la sélectivité α_{ij} en fonction de $\wp_i$ des couples de gaz étudiés ont montré que nos matériaux ont un potentiel dans des applications de séparation du CO_2 dans des mélanges gazeux notamment pour le couple CO_2/N_2. A titre d'exemple, le

Tableau 29 montre les valeurs de perméabilité du CO_2 et du N_2, et la permsélectivité des polyimides aromatiques et des poly(éther imides) avec des structures moléculaires similaires à notre copolymère.

Tableau 29 : Perméabilités du CO_2 et du N_2, et sélectivité CO_2/N_2 dans différents polyimides

Matériaux	ΔP (atm)	T (°C)	$\wp_{CO2}$ (barrer)	$\wp_{N2}$ (barrer)	α (CO_2/N_2)	Référence
Jeff600-PMDA-ODA (0,6/1/0,4)	***2***	***25***	***100***	***1,89***	***53***	***Notre étude***
Jeff600-PMDA-ODA (0,6/1/0,4)	***2***	***35***	***153***	***3,77***	***41***	***Notre étude***
PMDA-ODA	3	25	1,80	0,10	18	[57]
Kapton®	2	35	1,14	0,05	23	[103]
PMDA-ODA	-	35	2,36	0,09	26	[104]
6FDA-6FpDA-DABA (25%)	4	35	20,30	1,20	17	[62]
	4	35	34,0	2,01	17	[62]
BDCDA-MPD	3	30	4,20	0,14	30	[105]
BDCDA-6F	3	30	15,60	0,64	24	[105]
BTDA-2,4-DAT	-	25	0,9	0,02	38	[106]
HBPI-EDGE (35%)	-	35	2,93	8,50	-	[107]
HQDPA-TMPDA	-	30	-	0,85	-	[108]
MATRIMID® 5218	3,4	35	10	0,32	31	[109]
ULTEM® 1000	3,4	35	1,45	0,05	28	[109]
PMDA-ODA/DABA/PEO (n=9)	2	25	7,70	0,10	77	[78]
PMDA-ODA/PEO (n=201)	2	25	122	1,74	70	[78]
PMDA-ODA/PEO (n=23)	2	25	28	0,40	69	[78]
PMDA-mPD/PEO (n=9)	2	25	9,50	0,13	75	[78]
PMDA-pDDS (68,6% PEO)	2	35	238	4,86	49	[79]
BPDA-ODA (62,3% PEO)	2	35	117	2,29	51	[79]
BPDA-ODA/PEO (ODA-PEO 1:2 en masse)	3	30	23,87	0,39	61	[110]
PEO_{1000}-TΦT (78% wt. PEO)	-	35	105	1,9	55	[84]
PEO-ran-PPO_{1000}-T6T6T	4	35	123	2,7	46	[111]

Les valeurs de perméation obtenues sont fortement supérieures à celles rapportées dans la littérature avec des polyimides aromatiques. Toutefois par rapport à des copolyimides segmentés avec des structures proches à celle de notre produit, les perméabilités et les sélectivités sont inférieures dans le cas où on compare le nombre de motifs éthoxy (n = 9 pour le Jeff600-06). Néanmoins, les valeurs de perméation de notre PI sont très intéressantes et elles pourraient ouvrir la possibilité d'applications industrielles d'un tel matériau pour la séparation des mélanges de gaz surtout dans la séparation CO_2/N_2.

9.5. Conclusions

Nous avons étudié l'influence sur les propriétés de perméation gazeuse de l'introduction de chainons aliphatiques dans la structure rigide moléculaire polyimide. Les résultats montrent que les coefficients de perméabilité et de diffusion dans le Jeff 600-06 sont largement supérieurs à ceux de son homologue vitreux, le Kapton®. Au contraire les coefficients de solubilité sont inférieurs ainsi que la sélectivité idéale sauf pour le couple CO_2/N_2. Ceci traduit le fort caractère élastomère et l'affinité pour le CO_2, par la présence de microdomaines polyéthoxy ($-OCH_2CH_2-$) dans le bloc souple, du Jeff600-06 par rapport au Kapton®. Les propriétés des gaz qui pénètrent les membranes jouent un rôle important dans le transport des gaz à travers ces membranes, pour les membranes Kapton® et Jeff600-06, $\wp$ et D diminuent et S augmente en fonction des propriétés des gaz ce qui correspond à des comportements des matériaux vitreux (Kapton®) et élastomères (Jeff600-06). Les énergies d'activation tendent à augmenter en fonction du diamètre cinétique et de collision des gaz pénétrants.

Nous avons également étudié l'influence sur les propriétés de perméation gazeuse de l'incorporation de nanoparticules de silice. Lorsque la silice est introduite en faibles quantités par des poudres, la tendance générale des résultats de perméation est plutôt une diminution systématique de la perméabilité sauf pour CO_2 et CH_4. On observe un effet barrière classique dû à une augmentation de tortuosité quand le taux de silice augmente, à l'exception des deux gaz les plus condensables où l'effet de la sorption croit en relation avec les blocs éthers aliphatiques. Les matériaux composites ont des

comportements similaires à celui du polymère Jeff600-06 dans la corrélation entre les paramètres de perméation gazeuse et les propriétés des gaz ainsi que les énergies d'activation et les enthalpies de dissolution. L'étude n'a pas permis de définir l'influence de la morphologie des matériaux et de l'incorporation de la silice par procédé Sol-Gel sur les propriétés de perméation gazeuse par manque de mesure et de temps.

Nous avons tenté de prédire les perméabilités des membranes composites en utilisant la relation de Maxwell. Les différences trouvées entre les valeurs expérimentales et théoriques montrent que le modèle ne s'adapte pas à nos membranes étant donné qu'il considère que la perméabilité se fait à travers un milieu biphasique (polymère et silice) sans prendre en compte l'interphase entre ces deux phases.

Nous avons observé la corrélation entre la perméabilité et la sélectivité pour déterminer le potentiel industriel des membranes. Les membranes PEI et PEI/SiO_2 porte un grand intérêt pour la séparation du CO_2 dans des mélanges de gaz étant donné que les point expérimentaux sont proches de la limite fixée par Robeson et Freeman.

Références

[1] R. W. Spillman, Economic of Gas Separation by membranes, *Chem. Eng. Progress*, (1989) **85**, 41-62

[2] R. Agrawal, S. R. Choe, D. W. Woodward, Membrane/cryogenic hybrid scheme for argon production, *Gas Sep. & Puri.*, (1990) **4**, 75-80

[3] V. Stannett, The transport of Gases in Synthetic Polymeric Membranes – an Historic Perspective, *J. Memb. Sci.*, (1978) **3**, 97-115

[4] J. G. Wijmans, R. W. Baker, The solution-diffusion model: a review, *J. Memb. Sci.*, (1995) **107**, 1-21

[5] R. M. Barrer, E. K. Rideal, Permeation, Diffusion and Solution of Gases in Organic Polymers, *Trans. of Faraday Soc.*, (1939) **35**, 628-643

[6] G. L. Van Amerongen, Influence of Structure of Elastomers on Their Permeability to Gases, *J. Polym. Sci.*, (1950) **5**, 307-332

[7] S.A. Stern, Polymers for Gas Separation: The Next Decade, *J. Mem. Sci.*, (1994) **94**, 1-65

[8] S. Loeb, S. Sourirajan, US Patent n° 3 133 132, 1964

[9] S. Sourirajan, T. Matsura, Encyclopedia of Fluid Mechanics (1986) *Gulf Publishing Co.*, Houston

[10] Hydrogen Separation Systems, PRISM Separators (1981) *Monsanto*, Company Brochure

[11] R. Avrillon, A. Deschamps, A. Driancourt, J. C. Miléo, E. Robert, Les techniques de séparation de gaz par membranes, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, (1990) **45**, 507-524

[12] M. H. Klopffer, B. Flaconnèche, Transport properties of gases in polymers: Bibliographic review, *Oil and Gas Sci. and Tech.*, (2001) **56**, 223-244

[13] B. Flaconnèche, J. Martin, M. H. Klopffer, Transport properties of gases in polymers : experimental methods, *Oil and Gas Sci. and Tech.*, (2001) **56**, 245-259

[14] R. W. Baker, N. Yoshioka, J. M. Mohr, A. J. Khan, Separation of Organic Vapors from Air, *J. Memb.Sci.*, (1987) **31**, 259-271

[15] W. R. Vieth, J. M. Howell, J. H. Hsieh, Dual Sorption Theory, *J. Memb. Sci.*, (1976) **1**, 177-220

[16] H. L. Frisch, Sorption and Transport in Glassy Polymers – A Review, *Polym. Eng. Sci.*, (1980) **20**, 2-13

[17] J. Crank, The Mathematics of Diffusion (1975) *Clarendon Press*, Oxford

[18] W. J. Koros, D. R. B. Walker, Gas Separation Material Selection Criteria: Weakly and Strongly Interacting Feed Component Situation, *Polymer J.*, (1991) **23**, 481-490

[19] R. M. Barrer, J. A. Barrie, J. Slater, Sorption and Diffusion in Ethyl Cellulose. Part III. Comparison Between Ethyl Cellulose and Rubber, *J. Polym. Sci.*, (1958) **27**, 177-198

[20] Y. Natio, Pressure Dependence of Gas Permeability in a Rubbery Polymer, *J. Appli. Polym. Sci.*, (1996) **61**, 945-950

[21] Z. Bendjelloum-Dabaghi, M. H. Klopffer, B. Falconnèche, Analyse de Quelques Modèles de Diffusion 1D non Linéaire des Gaz dans les Polymères : Identification à partir de Données Expérimentales, *Oil and Gas Sci. and Tech.*, (2001) **56**, 279-293

[22] A. Benali, Z. Bendjelloum-Dabaghi, M. H. Klopffer, B. Falconnèche, J. Martin, Analyse et Simulation de l'Influence de la Pression sur les Coefficients de Transport du CO_2 dans du PVDF, *Oil and Gas Sci. and Tech.*, (2001) **56**, 305-312

[23] A. Benali, Z. Bendjelloum-Dabaghi, Mathematical Modelling of the Permeation of Gases in Polymers, *Oil and Gas Sci. and Tech.*, (2001) **56**, 295-303

[24] W. J. Koros, R. T. Chern, Separation of Gaseous Mixtures using Polymer Membranes, Handbook of Separation Process Technology (1987) *Ed. R. W. Rousseau*, Wiley India

[25] R. T. Chern, W. J. Koros, E. S. Sanders, R. Yui, "Second component" effects in sorption and permeation of gases in glassy polymers, *J. Memb. Sci.*, (1983) **15**, 157-169

[26] E. Pinel, R. Mercier, J. G. Sanchez-Marcano, S. Neyertz, N. D. Alberola, C. Bas, Influence du solvant de mise en oeuvre sur la microstructure et les propriétés perméamétriques de membranes denses copolyimides, *C. R. Chimie*, (2003) **6**, 493-499

[27] C. Joly, Films denses d'un polyimide fluoré : Relation entre la caractérisation en solution, les conditions d'élaboration et les propriétés en perméation gazeuse, *Thèse de l'Université de Rouen* (1997), Rouen

[28] C. Joly, D. Le Cerf, C. Chappey, D. Langevin, G. Muller, Residual solvent effect on the permeation properties of fluorinated polyimide films, *Sep. and Pur. Tech.*, (1999) **16**, 47-54

[29] R. M. Felder, Estimation of Gas Transport Coefficients from Differential Permeation, Integral Permeation and Sorption Rate Data, *J. Memb. Sci.*, (1978) **3**, 15-27

[30] H. A. Daynes, The Process of Diffusion Through a Rubber 604 Membrane, *Proc. Rendus Soc. London Serie A*, (1920) **97**, 286-307

[31] R. Ash, A Note on the Time-Lags for the Transport of Gas Mixtures, *J. Memb. Sci.*, (1999) **161**, 139-142

[32] R. Ash, Transient-State Transport in Some Finite Systems. Part III: Some Historical and Hitherto Largely-Unexplored Aspects of Time-Lag Theory, *J. Memb. Sci.*, (1996) **117**, 79-108

[33] J. Comyn, Introduction to Polymer Permeability and the Mathematics of Diffusion in Polymer Permeability (1985) *Ed. J. Comyn*, London

[34] W. M. Lee, Selection of Barrier Material from Molecular Structure, *Polym. Eng. Sci.*, (1980) **20**, 65-69

[35] M. Salame, Prediction of Gas Barrier Properties of High Polymers, *Polym. Eng. Sci.*, (1986) **26**, 1543-1546

[36] R. E. Kesting, A. K. Fritzsche, M. K. Murphy, A. C. Handermann, R. F. Malon, M. D. Moore, The Second-Generation Polysulfone Gas-Separation Membrane. I. The Use of Lewis Acid: Base Complexes as Transient Templates to Increase Free Volume, *Appl. Polym. Sci.*, (1990) **40**, 1557-1574

[37] V. Teplyakov, P. Meares, Correlation Aspects of the Selective Gas Permeabilities of Polymeric Materials and Membranes, *Gas Sep. Puri.*, (1990) **4**, 66-74

[38] L. M. Robeson, C. D. Smith, M. Langsam, A Group Contribution Approach to Predict Permeability and Permselectivity of Aromatic Polymers, *J. Memb. Sci.*, (1997) **132**, 33-54

[39] D. V. Laciak, L. M. Robeson, C. D. Smith, Polymeric Materials Science and Engineering, *Polym Mater Sci Eng.*, (1997) **76**, 283-290

[40] A. Y. Alentiev, K. A. Loza, Y. Yampolskii, Development of the Methods for Prediction of Gas Permeation Parameters of Glassy Polymers: Polyimides As Alternating Co-Polymers, *J. Memb. Sci.*, (2000) **167**, 91-106

[41] R. K. Bharadwaj, Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites, *Macromolecules*, (2001) **34**, 9189-9192

[42] R. H. B. Bouma, A. Checchetti, G. Chidichimo, E. Drioli, Permeation through a heterogeneous membrane: the effect of the dispersed phase, *J. Memb. Sci.*, (1997) **128**, 141-149

[43] D. Q. Vu, W. J. Koros, S. J. Miller, Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves: II. Modeling permeation behavior, *J. Memb. Sci.*, (2003) **211**, 335-348

[44] G. A. Polotskaya, D. V. Andreeva, G. K. Elyashevitch, Investigation of gas diffusion through films of fullerene-containing poly(phenylene oxide), *Tech. Phys. Lett.*, (1999) **25**, 555-557

[45] T. S. Chung, S. S. Chan, R. Wang, Z. Lu, C. He, Characterization of permeability and sorption in Matrimid/C60 mixed matrix membranes, *J. Memb. Sci.*, (2003) **211**, 91-99

[46] A. Higuchi, T. Yoshida, T. Imizu, K. Mizoguchi, Z. He, I. Pinnau, K. Nagai, B. D. Freeman, Gas permeation of fullerene-dispersed poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes, *J. Polym. Sci. B*, (2000) **38**, 1749-1755

[47] M. Moaddeb, W. J. Koros, Gas transport properties of thin polymeric membranes in the presence of silicon dioxide particles, *J. Memb. Sci.*, (1997) **125**, 143-163

[48] T. C. Merkel, B. D. Freeman, R. J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin, A. J. Hill, Ultrapermeable, reverse-selective nanocomposite membranes, *Science*, (2002) **296**, 519-522

[49] C. J. Cornelius, E. Marand; Hybrid silica-polyimide composite membranes: gas transport properties, *J. Memb. Sci.*, (2002) **202**, 97-118

[50] L. M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *J. Memb. Sci.*, (1991) **62**, 165-185

[51] W. J. Koros, R. Mahajan, Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?, *J. Memb. Sci.*, (2000) **175**, 181-196

[52] K. Tanaka, H. Kita, M. Okano, K. Okamoto, Permeability and permselectivity of gases in fluoronated polyimides, *Polymer*, (1992) **33**, 585-592

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

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

[55] W. J. Koros, G. K. Fleming, S. M. Jordan, T. H. Kim, H. H. Hoehn, Polymeric membrane materials for solution-diffusion based permeation separations, *Prog. Polym. Sci.*, (1988) **13**, 339-401

[56] M. Langsam, Polyimides for gas separation in Polyimides, Fundamentals and Applications (1996) *Ed. M. K. Ghosh and K. L. Mittal*, New York

[57] C. Joly, S. Goizet, J. C. Schrotter, J. Sanchez, M. Escoubes, Sol-gel polyimide-silica composite membrane: gas transport properties, *J. Memb. Sci.*, (1997) **130**, 63-74

[58] C. Joly, M. Smaihi, L. Porcar, R. D. Noble, Polyimide-Silica composite materials: How does silica influence their microstructure and gas permeation properties?, *Chem. Mater.*, (1999) **11**, 2331-2338

[59] C. J. Cornelius, Physical and Gas Permeation Properties of a Series of Novel Hybrid Inorganic-Organic Composites Based on a Synthesized Fluorinated Polyimide, *Thèse du Virginia Polytechnic Institute and State University* (2000), Blacksburg.

[60] C. J. Cornelius, E. Marand, Hybrid silica-polyimide composite membranes: gas transport properties, *J. Memb. Sci.*, (2002) **202**, 97-118

[61] C. L. Hibshman, Polyimide-Organosilicate Hybrid Materials; Part I: Effects of Annealing on Gas Transport Properties; Part II: Effect of CO_2 Plasticization, *Mémoire de Master of Science du Virginia Polytechnic Institute and State University* (2002), Blacksburg

[62] C. Hibshman, C. J. Cornelius, E. Marand, The gas separation effects of annealing polyimide-organosilicate hybrid membranes, *J. Memb. Sci.*, (2003) **211**, 25-40

[63] C. Hibshman, M. Mager, E. Marand, Effects of feed pressure on fluorinated polyimide-organosilicate hybrid membranes, *J. Memb. Sci.*, (2004) **229**, 73-80

[64] D. Paul, Y. Yampolskii, Polymer gas separation membranes (1994) *Ed. CRC Press*, London

[65] P. Bahukudumbi, D. M. Ford, Molecular modeling study of the permeability-selectivity trade-off in polymeric and microporous membranes, *Ind. Eng. Chem. Research*, (2006) **45**, 5640-5648

[66] N. A. Plate, A. K. Kalyuzhnyi, Gas and vapor permeation and sorption in poly(trimethylsilylpropyne), *J. Memb. Sci.*, (1991) **60**, 13-24

[67] K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B. D. Freeman, I. Pinnau, Poly(1-(trimethylsilyl)-1-propyne) and related polymers synthesis, properties and functions, *Prog. In Polym. Sci.*, (2001) **26**, 721-798

[68] Z. He, I. Pinnau, A. Morisato, Nanostructured poly(4-methyl-2-pentyne)/silica hybrid membranes for gas separation, *Desalination*, (2002) **146**, 11-15

[69] C. E. Powell, G. G. Qiao, Polymeric CO_2/N_2 gas separation membranes for the capture of carbon dioxide from power plant flue gases , *J. Memb. Sci.*, (2006) **279**, 1-49

[70] S. A. Stern, V. M. Shah, B. J. Hardy, Structure-permeability relationships in silicone polymers, *J. of Polym. Sci. Part B: Polym.Phys.*, (1987) **25**, 1263-1298

[71] E. Drioli, E. Curcio, G. Di Profio, State of art and recent progresses in membrane contactors, *Chem. Eng. Research and Design*, (2005) **83**, 223-233

[72] A. F. Ismail, L. I. B. David, A review on the latest development of carbon membranes for gas separation, *J. Memb. Sci.*, (2001) **193**, 1-18

[73] T. L. Ward, T. Dao, Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes, *J. Memb. Sci.*, (1999) **153**, 211-231

[74] P. N. Dyer, R. E. Richards, S. L. Russek, D. M. Taylor, Ion transport membranes technology for oxygen separation and syngas production, *Solid State Ionics*, (2000) **134**, 21-33

[75] A. Bos, I. G. M. Punt, M. Wessling, H. Strathmann, CO_2-Induced Plasticization Phenomena in Glassy Polymers, *J. Memb. Sci.*, (1999) **155**, 67-78

[76] J. O. Hirschfelder, R. B. Bird, E. L. Spotz, The transport properties of non-polar gases, *J. Chem. Phys.*, (1948) **16**, 968-981

[77] C. Staudt-Bickel, J. Koros, Improvement of CO_2/CH_4 Separation Characteristics of Polyimides by Chemical Crosslinking , *J. Memb. Sci.*, (1999) **155**, 145-154

[78] K.-I. Okamoto, M. Fujii, S. Okamyo, H. Suzuki, K. Tanaka, H. Kita, Gas Permeation Properties of Poly(ether imide) Segmented Copolymers, *Macromolecules*, (1995) **28**, 6950-6956

[79] H. Lin, B. D. Freeman, Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide), *J. Memb. Sci.*, (2004) **239**, 105-117

[80] H. Lin, B. D. Freeman, Materials selection guidelines for membranes that removes CO_2 from gas mixtures, *J. Molec. Struc.*, (2005) **739**, 57-74

[81] A. Car, Ch. Stropnik, W. Yave, K.-V. Peinemann, PEG modified poly(amide-b-ethylene oxide) membranes for CO_2 separation, *J. Memb. Sci.*, (2008) **307**, 88-95

[82] D. Husken, J. Feigen, R. J. Gaymans, Segmented Block Copolymers with Terephthalic-Extended Poly(ethylene oxide) Segments, *Macromol. Chem. Phys.*, (2008) **209**, 525-534

[83] V. A. Kusuma, B. D. Freeman, M. A. Borns, D. S. Kalika, Influence of chemical structure of short chain pendent groups on gas transport properties of cross-linked poly(ethylene oxide) copolymers, *J. Memb. Sci.*, (2009) **327**, 195-207

[84] S. R. Reijerkerk, A. Arun, R. J. Gaymans, K. Nijmeijer, Tuning of mass transport properties of multi-block copolymers for CO_2 capture applications, *J. Memb. Sci.*, (2009) Article in Press

[85] W. Yave, A. Car, K.-V. Peinemann, Nanostructured membrane material designed for carbon dioxide separation, *J. Memb. Sci.*, (2010) **350**, 124-129

[86] D. Husken, T. Visser, M. Wessling, R. J. Gaymans, CO_2 permeation properties of poly(ethylene oxide)-based segmented block copolymers, *J. Memb. Sci.*, (2010) **346**, 194-201

[87] S. R. Reijerkerk, M. H. Knoef, K. Nijmeijer, M. Wessling, Poly(ethylene glycol) and poly(dimethyl siloxane): Combining their advantages into efficient CO_2 gas separation, *J. Memb. Sci.*, (2010) **352**, 126-135

[88] D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves (1974) *Ed. Wiley*, New York

[89] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, Transport Phenomena (1960) *Ed. Wiley*, New York

[90] W. Stannett, Simple gases in Diffusion in Polymers (1968) *Ed. J. Crank, G. S. Park*, *Academic Press*, New York

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

[92] M. Hausladen, K. A. Lasala, C. R. F. Lund, Permeation Through KAPTON® Polyimide at Elevated Temperatures, *Chem. Eng. Comm.*, (1996) **143**, 91-97

[93] K. Haraya, K. Obata, N. Itoh, Y. Shndo, T. Hakuta, H. Yoshitome, Gas Permeation and Separation by an Asymmetric Polyimide Hollow Fiber Membrane, *J. Memb. Sci.*, (1989) **41**, 23-35

[94] M. Kréa, Synthèse de nouveaux matériaux filmogènes à base de chaînes polydiméthylsiloxanes – Caractérisations de leurs propriétés de perméation pour la séparation de composés organiques à partir de mélanges liquides ou gazeux, *Thèse de l'Université Saad Dahleb de Blida* (2005), Blida

[95] H. Lin, B. D. Freeman, Gas and Vapor Solubility in Cross-Linked Poly(Ethhylene Glycol Diacrylate), *Macromolecules*, (2005) **38**, 8394-8407

[96] W. W. Brandt, Model Calculation of the Temperature Dependence of Small Molecules Diffusion in High Polymers, *J. Phys. Chem.*, (1994) **94**, 1-65

[97] H. Cong, H. Radosz, B. F. Towler, Y. Shen, Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation, *Sep. Pur. Tech.*, (2007) **55**, 281-291

[98] R. Pal, Permeation models for mixed matrix membranes, *Coll. And Interf.*, (2008) **317**, 191-198

[99] H. Lin, E. V. Wagner, J. S. Swinnea, B. D. Freeman, S. J. Pas, A.J. Hill, S. Kalakkunnath, D. S. Kalika, Transport and structural characteristics of crosslinked poly(ethylene oxide) rubbers, *J. Memb. Sci.*, (2006) **276**, 145-161

[100] L. M. Robeson, W. F. Burgoyne, M. Langsam, A. C. Savoca, C. F. Tien, High performance polymers for membrane separation, *Polymer*, (1994) **35**, 4970-4978

[101] L. M. Robeson, The upper bound revisited, *J. Memb. Sci.*, (2008) **320**, 390-400

[102] B. D. Freeman, Basis of permeability/selectivity trade off relations in polymeric gas separation membranes, *Macromolecules*, (1999) **32**, 375-380

[103] M. Smaihi, J.-C. Schrotter, C. Lesimple, I. Prevost, C. Guizard, Gas separation properties of hybrid imide-siloxane copolymers with various silica contents, *J. Membr. Sci.*, (1999) **161**, 157-170

[104] Z. Ahmad, J. E. Mark, Polyimide-Ceramic Hybrid Composites by Sol-Gel Route, *Chem. Mater.*, (2001) **13**, 3320-3330

[105] D. Ayala, A. E. Lozano, J. de Abajo, C. García-Perez, J. G. de la Campa, K.-V. Peinemann, B. D. Freeman, R. Prabhakar, Gas separation properties of aromatic polyimides, *J. Membr. Sci.*, (2003) **215**, 61-73

[106] H. B. Park, Y. K. Kim, J. M. Lee, S. Y. Lee, Y. M. Lee, Relationship between chemical structure of aromatic polyimides and gas permeation properties of their carbon molecular sieve membranes, *J. Membr. Sci.*, (2004) **229**, 117-127

[107] V. A. Bershtein, L. M. Egorova, P. N. Yakushev, P. Sysel, R. Hobzova, J. Kotek, P. Pissis, S. Kripotou, P. Maroulas, Hyperbranched polyimides crosslinked with ethylene glycol diglycidyl ether: Glass transition dynamics and permeability, *Polymer*, (2006) **47**, 1-8

[108] Y. Li, M. Ding, J. Xu, Structure/Permeability and Permselectivity Relationship of Polyetherimide from 1,4-Bis(3,4-dicarboxyphenoxy) Benzene, *Eur. Polym. J.*, (1996) **32**, 1313-1317

[109] D. Q. Vu, W. J. Koros, S. J. Miller, Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves I. Preparation and experimental results, *J. Membr. Sci.*, (2003) **211**, 311-334

[110] E. M. Maya, D. M. Muñoz, J. G. de la Campa, J. de Abajo, A. E. Lozano, Thermal effect on polyethyleneoxide-containing copolyimide membranes for CO_2/N_2 separation, *Desalination*, (2006) **199**, 188-190

[111] S. R. Reijerkerk, A. C. IJzer, K. Nijmeijer, A. Arun, R. J. Gaymans, M. Wessling, Subambient Temperature CO_2 and Light Gas Permeation Through Segmented Block Copolymers with Tailored Soft Phase, *ACS Appl.Mater. Interfaces*, (2010) **2**, 551-560

[112] R. W. Baker, Future Directions of Membrane Gas Separation Technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2002) **41**, 1393-1411

[113] R. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme, Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art, *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2009) **48**, 4638-4663

CONCLUSION GENERALE - PERSPECTIVES

Conclusion générale - perspectives

Dans le cadre des problématiques industrielles de séparations gazeuses pour des applications industrielles et environnementales à moindre coût, nous avons étudié autant d'un point de vue fondamental qu'appliqué comment il était possible de développer de nouveaux matériaux polymères performants pour réaliser la séparation de mélanges gazeux (H_2, O_2, N_2, CH_4, He et CO_2) en utilisant des technologies à membranes denses telle que la perméation gazeuse.

A l'aide des résultats de la littérature qui montraient l'intérêt des matériaux polymères filmogènes à base de PI, nous avons réalisé la synthèse et l'étude de deux types de matériaux avec des structures différentes. Le premier type regroupait des copolymimides associant des motifs aromatiques (PMDA et ODA) et des oligomères de type JEFFAMINE®. Le deuxième type correspondait à des structures composites assemblant les copolyimides préparés précédemment avec des particules de silice.

Le travail de synthèse a tout d'abord été focalisé dans la préparation de copolymères segmentés PEI par polymérisation par étape en ayant comme objectif le contrôle de la microstructure et l'obtention de copolymères avec des bonnes propriétés filmogènes. Afin de mettre au point de tels matériaux et de moduler leur structure, trois stœchiométries ont été principalement utilisées pour connaître l'effet de la quantité du chaînon aliphatique dans le PEI sur les propriétés physico-chimiques. Il est utile de faire la remarque sur la nécessité de synthétiser des quantités de matériaux suffisantes pour satisfaire aux études des propriétés physico-chimiques.

En optimisant les conditions de polymérisation, le premier objectif correspondant à l'obtention de PEI possédant des fortes propriétés filmogènes a été atteint, ce qui nous a permis de préparer des films résistants aux conditions d'utilisation dans la perméation gazeuse. Le contrôle de la structure dans les PEI est réalisé par les proportions et l'ordre d'ajout des réactifs, favorisant la formation de microstructures séquencées. Néanmoins, nous ne sommes pas parvenus à rendre soluble les PEI, dû à la réticulation des copolymères lors de la cyclodéshydratation de l'acide polyamique en PEI. A partir des caractérisations effectuées, notamment optiques, calorimétriques, mécaniques et en

perméation gazeuse, la stœchiométrie choisie pour la préparation des matériaux composites a été celle du PEI avec JEFFAMINE®/PMDA/ODA (0,6/1/0,4).

Le second objectif du travail effectué correspondait à la caractérisation physico-chimique du transport effectué sur la base des études de perméabilité, de diffusion et de séparation des gaz à partir des flux gazeux. La membrane Jeff600-06, contenant 58 % en masse du bloc aliphatique, a été caractérisée par une perméabilité et diffusivité supérieures à celles du PI généralement citées dans la littérature. Bien que les sélectivités entre gaz permanents soient inférieures à celles des polyimides connus, les grandes perméabilités, notamment pour le CO_2, de ces matériaux offrent des possibilités d'utilisation dans des procédés de séparation des gaz. Dans le cas de la séparation CO_2/gaz permanent et en particulier pour le mélange CO_2/N_2, ces matériaux ont montré des sélectivités supérieures à des matériaux connus.

L'étape suivante consistait à l'incorporation de nanoparticules de silice dans notre PEI. La préparation des matériaux composites a été effectuée par deux méthodes, l'introduction de nanoparticules par des poudres de silice et par la méthode Sol-Gel. Pour la première méthode, on a utilisé des nanoparticules hydrophobes (16 nm) et hydrophiles (12nm) tandis que pour la deuxième, le tétraméthoxysilane et le tétraéthoxysilane ont été utilisés comme précurseurs de silice dans le procédé Sol-Gel, procédé réalisé sans hydrolyse acide des précurseurs alcoxysilanes. La morphologie des composites avait montré que les nanoparticules ont une dispersion homogène dans la matrice polymère et dans le cas de la méthode Sol-Gel seules quelques microparticules (1 à 3 µm) de silice étaient visibles. Ceci traduisait la faisabilité du procédé Sol-Gel sans hydrolyse acide des précurseurs alcoxysilanes. Néanmoins, des analyses élémentaires ont montré que le taux de silice était inférieur à celui attendu dans les matériaux, dû à l'évaporation de l'alcoxysilane pendant la préparation du matériau. Pour limiter cette perte, les conditions opératoires du mélange alcoxysilane/APA ont été mises au point. Enfin, les composites ont été caractérisés par différentes méthodes. Nous avons mis en évidence que l'introduction de silice ne modifiait que très peu les propriétés thermiques (dégradation thermique, Tg) du PEI. Au contraire, les propriétés mécaniques présentaient des améliorations avec le taux de silice introduite, sauf dans le

cas de l'élongation à la rupture avec la méthode Sol-Gel, ce qui pourrait être dû à la présence de micro défauts dans les membranes composites.

La dernière étape a été d'analyser les influences de la silice sur les propriétés de perméation gazeuse des matériaux. Nous avons montré que l'incorporation de silice a tendance à diminuer de façon générale la perméabilité des gaz sauf pour CO_2 et CH_4.
Ceci s'expliquait par un effet barrière classique des matériaux composites organiques/inorganiques dû à une augmentation de tortuosité quand le taux de silice augmente, à l'exception des deux gaz les plus condensables où le phénomène de solubilité croit en présence de blocs éthers aliphatiques.

L'étude comparative de nos résultats avec les résultats prédits par la relation de Maxwell a montré que ce modèle ne pouvait pas s'appliquer dans nos matériaux du fait que les interactions entre polymère/silice ne sont pas prises en compte. Enfin, la corrélation entre la perméabilité et la sélectivité a montré que les membranes PEI et PEI/SiO_2 ont un grand potentiel dans des applications pour la séparation du CO_2 dans des mélanges de gaz étant donné que les résultats étaient proches de la limite fixée par Robeson et Freeman.

Les perspectives de ce travail sont vastes et se situent à plusieurs niveaux. En ce qui concerne la synthèse, il faudrait d'abord envisager de mettre à profit les propriétés mécaniques et filmogènes des polymères pour préparer des membranes composites de couche active très mince et des fibres creuses pour des applications en perméation gazeuse. Dans le même esprit, l'utilisation de silice ayant des porosités élevées pourrait améliorer le mécanisme de transport des gaz à travers les membranes en facilitant notamment la diffusion.

Il serait judicieux dans un premier temps de multiplier les mesures sur les mêmes matériaux afin de confirmer les grandes tendances sur des exemples plus nombreux. Enfin, des amines aliphatiques avec des plus grandes masses moléculaire pourraient être utilisées pour augmenter l'affinité du polymère pour des gaz comme le CO_2. Il serait intéressant de faire l'étude de l'influence sur les propriétés des PEI des particules de silice obtenues par procédé Sol-Gel avec des liaisons covalentes entre le polymère et la silice et ainsi améliorer l'influence entre ces deux phases.

CHAPITRE III :

PARTIE EXPERIMENTALE : METHODES ET APPAREILLAGES

Sommaire

Chapitre III : Partie expérimentale : méthodes et appareillages

Synthèse et caractérisation des PEI et PEI/SiO_2 205

1. Solvants et réactifs 205

1.1. Solvants 205

1.2. Réactifs et monomères 206

1.2.1. Diamines 206

1.2.2. Dianhydride 207

1.3. Poudres et précurseurs de silice 208

1.3.1. Poudres de silice 208

1.3.2. Précurseurs de silice 209

2. Synthèse des matériaux PEI et des matériaux composites PEI/SiO_2 210

2.1. Protocole de synthèse du précurseur APA des matériaux PEI 211

2.2. Cyclisation de l'APA en PEI par traitement thermique 212

2.3. Méthodes de préparation des matériaux composites PEI/SiO_2 213

2.3.1. Matériaux composites à partir de poudres de silice 213

2.3.2. Matériaux composites par procédé Sol-Gel 214

3. Appareillages et caractérisation des matériaux obtenus 215

3.1. Mesures de viscosité 215

3.2. Mise en forme des membranes 215

3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 216

3.4. Tests de solubilité 216

3.5. Mesure des températures de transition vitreuse 217

3.6. Tests mécaniques 217

3.7. Analyse thermogravimétrique (ATG) 218

3.8. Microscope électronique à balayage (MEB) 218

3.9. Microscope électronique à Transmission (MET) 219

Caractérisation des propriétés de perméation gazeuse 219

4. Mesure de perméation des gaz purs 219

4.1. Méthode expérimentale de mesure des paramètres de perméation gazeuse 219

4.2. Montage expérimental 220

4.3. Protocole des tests de perméation des gaz purs 221

ANNEXES 237

Synthèse et caractérisation des PEI et PEI/SiO_2

1. Solvants et réactifs

La réaction de cyclodéshydratation nécessite une grande pureté des produits de départ. Une des plus grandes exigences pour contrôler la synthèse des poly(éther imide) est l'utilisation de solvants anhydres et des équipements bien séchés. Pour satisfaire cette condition, les solvants sont fraichement utilisés ou conservés hermétiquement sous argon dans des récipients pour de courtes périodes après avoir effectué leur déshydratation et leur distillation.

Tout le matériel utilisé pour la synthèse est séché à haute température sous vide dans des étuves. Une purge d'argon est nécessaire pour la verrerie avant toute introduction de solvants ou de réactifs.

1.1. Solvants

Pour la préparation des poly(éther imide), le DMF est utilisé comme solvant pour la synthèse et dans la solubilisation de l'acide polyamique qui est le précurseur des PEI. Le DMF est de grande pureté (99,95% anhydre) et il est utilisé après contact avec du tamis moléculaire 5 Å pendant deux jours au minimum pour enlever les traces d'eau présentes dans le solvant.

Des solvants techniques, acétone, chloroforme et éthanol, sont utilisés essentiellement pour le nettoyage du matériel et aucun traitement supplémentaire n'est nécessaire. Tous les solvants utilisés proviennent de chez Aldrich. Le Tableau 30 présente les caractéristiques des ces solvants.

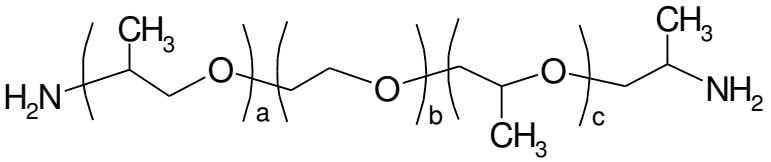
Tableau 30 : Caractéristiques des solvants utilisés pour la préparation des poly(éther imides)

Solvants	Abréviations	Formule brute	Caractéristiques		
			M (g/mol)	Densité (g/cm^3)	Température d'ébullition à pression atmosphérique (°C)
Diméthylformamide	DMF	C_3H_7NO	73,10	0,944	153
Acétone	Ac	C_3H_6O	58,08	0,791	56
Chloroforme	Chf	$CHCl_3$	119,4	1,485	61,5
Ethanol	EtOH	C_2H_6O	46,07	0,789	78,4

1.2. Réactifs et monomères

1.2.1. Diamines

Pour la synthèse de l'APA, des polyoxyalkyleneamines utilisées sont de formule :



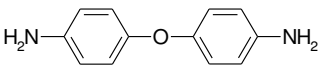
Ces diamines aliphatiques, dont le nom commercial est JEFFAMINE® ED-600 ou ED-2003, diffèrent dans le nombre de groupements de polyéthylène glycol (PEO) et de polypropylène glycol (PPO) par les indices a, b et c. Elles sont fournies par Hunstman et commercialisées par Aldrich. Les JEFFAMINES sont stockées sous atmosphère inerte (argon) et des tamis moléculaire 5 Å sont introduits pour éliminer les traces d'eau. Le Tableau 31 montre les caractéristiques de ces réactifs.

Tableau 31 : Caractéristiques des polyétheramines utilisées dans la préparation des PEI

Réactif	Abréviation	M (g/mol)	% massique d'amines	% massique PEO (indice b)	% massique PPO (indice a+c)	Densité (g/ml)	T_{Fusion} (°C)	Viscosité (cSt)
JEFFAMINE ® ED-600	Jeff600	600	5,0-5,5	65,5 (9)	34,5 (3,6)	1,04 (25°C)	-10	72 (20°C)
JEFFAMINE ® ED-2003	Jeff2000	2000	1,3-1,6	83 (39)	17 (6)	1,07 (50°C)	43	134 (50°C)

La synthèse de l'acide polyamique (APA) se décompose en deux étapes. La première étape fait intervenir des diamines aliphatiques et dans la deuxième étape, une diamine aromatique est utilisée comme extendeur de chaîne. Il s'agit du 4, 4' - Oxydianiline (ODA) fournie par Aldrich. L'ODA a une pureté supérieure de 98% et, avant chaque utilisation, elle est séchée sous vide à 120°C pendant deux heures. Les caractéristiques de l'ODA sont données dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Caractéristiques de la diamine aromatique ODA utilisée dans la synthèse des PEI

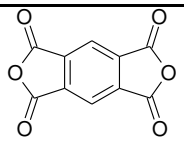
Nom	Abréviation	M (g/mol)	T_{Fusion} (°C)	Densité (g/ml)	Formule brute	Formule développée
4, 4' - Oxydianiline	ODA	200,24	190	0,46-0,54	$C_{12}H_{12}ON_2$	

1.2.2. Dianhydride

Le dianhydride 1, 2, 4, 5 – Benzenetétracarboxylique, plus connu sous le nom de Pyromellitic Dianhydride (PMDA), est utilisée en raison de sa forte réactivité. Le PMDA est fourni par Acros et présente une pureté supérieure à 97%. Avant toute

utilisation, le PMDA est séché sous vide à 120°C et conservé sous atmosphère inerte. Les caractéristiques données par le fournisseur sont rassemblées dans le Tableau 33.

Tableau 33 : Caractéristiques du dianhydride PMDA utilisé dans la synthèse des PEI

Nom	Abréviation	M (g/mol)	T_{fusion} (°C)	Densité (g/ml)	Formule brute	Formule développée
Anhydride 1, 2, 4, 5 - Benzenetétracarboxylique	PMDA	218,12	283	1,68	$C_{10}H_2O_6$	

1.3. Poudres et précurseurs de silice

Selon la méthode de préparation des matériaux composites PEI/SiO_2, des poudres de silice et des précurseurs de silice sont utilisés pour l'incorporation de nanoparticules dans la matrice polymère.

1.3.1. Poudres de silice

Des particules de silice sont incorporées dans la matrice polymère à l'aide de poudres de silice préformées. Pour cela, on a utilisé trois types de poudres : l'une correspond à des particules hydrophobes de silice avec des tailles de particules de 16 nm et les deux autres sont des particules hydrophiles de silice avec des tailles de 16 µm et 12 nm. La substitution des groupements –OH en surface par des groupements –CH_3 permet d'obtenir des particules hydrophobes (Figure 66). Les poudres avec des nanoparticules sont fournies par Evonik-Degussa avec une pureté de 99,8% et la silice avec des tailles de particules de 16 µm est fournie par Aldrich avec une pureté de 99%. Avant toute utilisation, les poudres sont placées dans des étuves sous vide à 120°C puis elles sont conservées à 80°C. Les caractéristiques des ces poudres sont présentées dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Caractéristiques des poudres de silice utilisées pour la préparation des matériaux composites

Nom commercial	Taille moyenne des particules	Surface spécifique BET (m^2/g)	Densité (g/ml)
AEROSIL®200	12 nm	200±25	0,05
AEROSIL®R972	16 nm	110±20	0,05
Dioxyde de silicium	16 µm	-	2,6

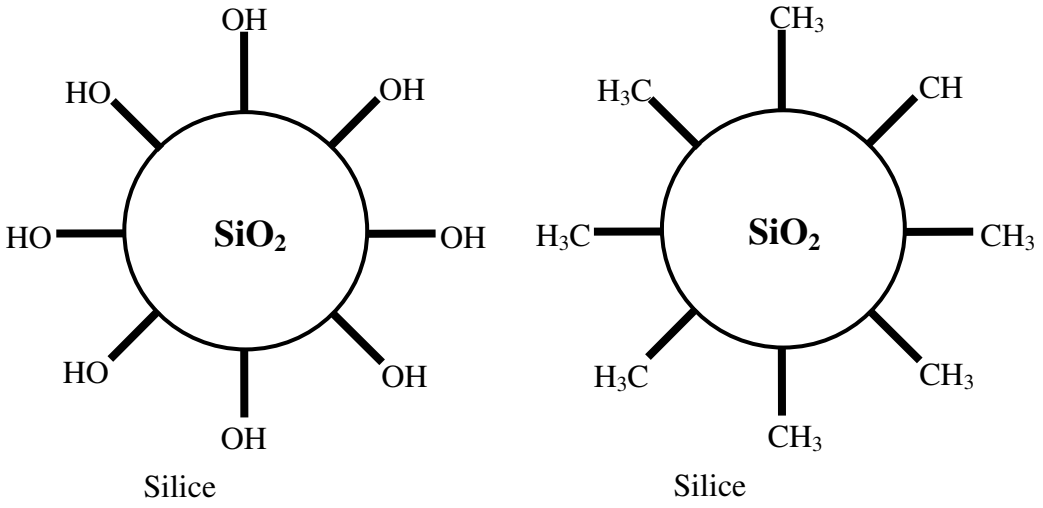
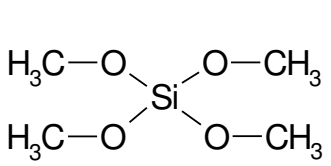


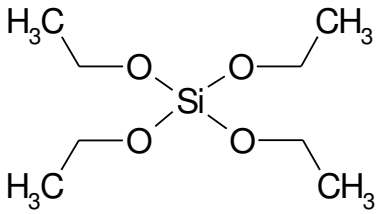
Figure 66 : Groupements présents à la surface des différentes particules de silice

1.3.2. Précurseurs de silice

Des matériaux composites PEI/SiO_2 par procédé Sol-Gel sont préparés à partir du tétraméthoxysilane (TMOS) et du tétraéthoxysilane (TEOS). Leurs formules semi-développées sont représentées dans la Figure 67. Ces alcoxysilanes sont fournis par Aldrich et sont utilisés sans purification supplémentaire ; ils ont une pureté supérieure à 99%. Leur stockage se fait dans un dessiccateur car ils sont très sensibles à l'humidité. D'autres caractéristiques données par le fournisseur sont rassemblées dans le Tableau 35.



TMOS



TEOS

Figure 67 : Formules semi-développées du TMOS et du TEOS

Tableau 35 : Caractéristiques des alkoxysilanes utilisés dans la préparation des matériaux composites PEI/SiO_2 par procédé Sol-Gel

Produit	Abréviation	Formule brute	M (g/mol)	$T_{Ebullition}$ (°C)	Densité (g/ml)
Tétraméthoxysilane	TMOS	$Si(OCH_3)_4$	152,22	122	1,023 (25°C)
Tétraéthoxysilane	TEOS	$Si(OCH_2CH_3)_4$	208,33	168	0,933 (20°C)

2. Synthèse des matériaux PEI et des matériaux composites PEI/SiO_2

Utilisant la méthode classique en deux étapes de synthèse des polyimides, plusieurs poly(éther imide) ont été préparés avec comme groupe terminal l'anhydride. La première étape consiste à synthétiser le précurseur des polyimides qui est l'acide polyamique (APA) par des réactions de polyaddition entre les amines et l'anhydride dans une solution de diméthylformamide (DMF). L'APA ainsi obtenu est transformé en PEI dans la deuxième étape par cyclodéshydratation. Pour cette étape, il existe deux méthodes différentes : la première se fait en solution dans un mélange de solvants à haute température et la deuxième méthode consiste à chauffer l'APA sous forme solide à une température supérieure à la température de transition vitreuse du PEI correspondant. Pour nos études, cette deuxième méthode dite thermique a été utilisée par simplicité de mise en œuvre. Le protocole de synthèse est plus détaillé dans la suite de ce paragraphe.

Pour la préparation des matériaux composites PEI/SiO_2, deux méthodes expérimentales sont suivies : soit des nanoparticules de silice préformées sont utilisées, soit les particules de silice sont générées *in situ* par le procédé Sol-Gel.

2.1. Protocole de synthèse du précurseur APA des matériaux PEI

La formation de l'acide polyamique se fait à l'aide d'un ballon tricol de 250 ml muni d'une entrée pour introduire un gaz inerte (argon) et d'un barreau magnétique pour assurer une agitation vigoureuse du milieu réactionnel. Avant d'introduire les réactifs dans le ballon, tout le matériel est mis dans une étuve à 80°C pour sécher pendant une heure puis on procède à une purge d'argon pendant une demi-heure.

Un rapport stœchiométrique de 1/1 entre les amines et l'anhydride est nécessaire pour réaliser la polycondensation. Le JEFFAMINE® est solubilisé dans du DMF (15% de solide dans la solution) puis l'anhydride PMDA, en large excès, est introduit peu à peu sous forme solide sous forte agitation à l'aide d'une ampoule à solide purgée à l'argon. Au fur et à mesure de l'addition de l'anhydride, du DMF est rajouté pour maintenir une concentration de 30% en solide dans la solution. La viscosité du mélange à cette concentration reste acceptable pour permettre la rotation du barreau magnétique et maintenir une agitation correcte du milieu réactionnel. A la fin, l'ampoule est rincée par 2 ml de DMF et la réaction est maintenue pendant cinq heures à température ambiante sous flux d'argon.

Suite à la réaction entre le JEFFAMINE® et le PMDA, la deuxième diamine, le 4, 4' - Oxydianiline (ODA), est introduite par petites doses en tapotant l'ampoule à solide. En fin d'addition, l'ampoule est lavée avec 2 ml de DMF. Le mélange réactionnel, à 25% en solide dans la solution, est maintenu sous agitation et en atmosphère d'argon pendant plus de 25h. A la fin de la synthèse de l'APA, la solution est diluée avec du DMF pour obtenir une concentration de 15% en APA et ainsi faciliter sa manipulation pour obtenir des membranes. Le schéma réactionnel est donné à la Figure 68.

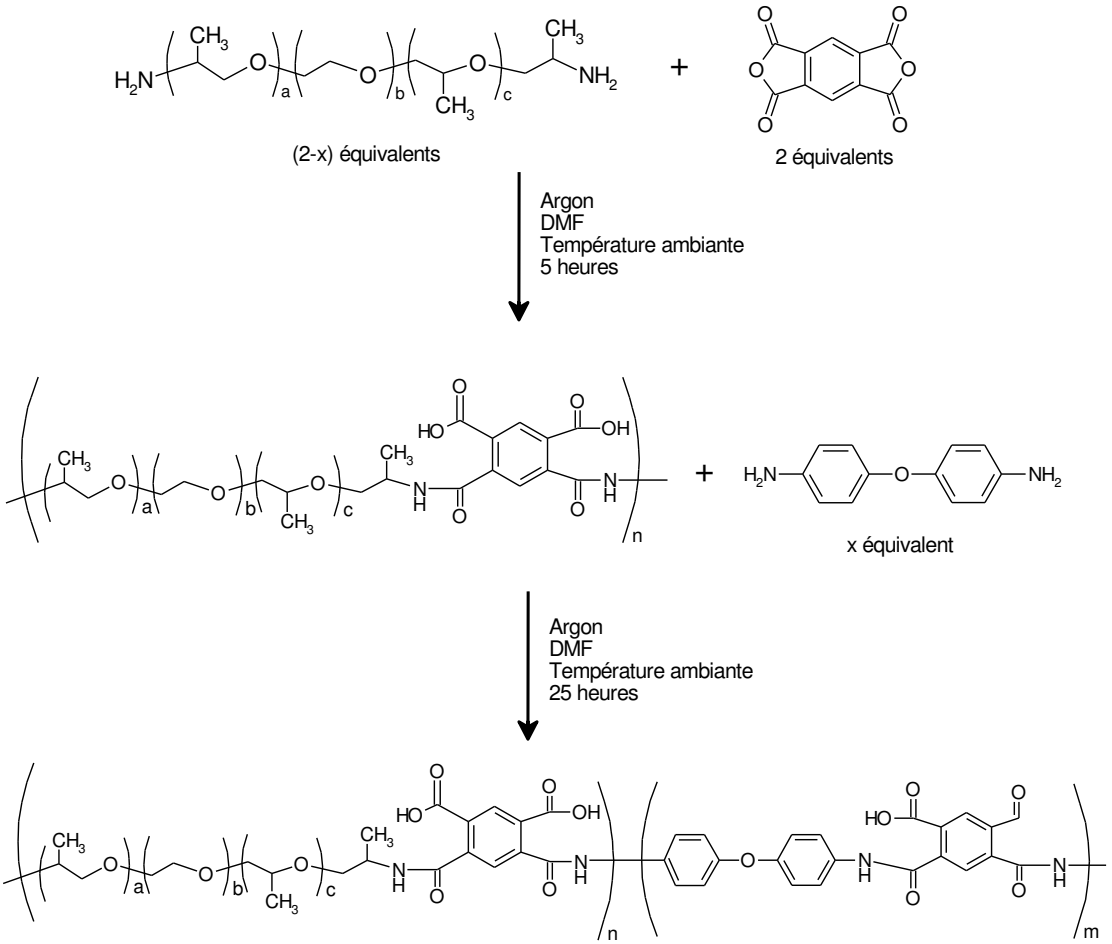


Figure 68 : Schéma de synthèse de l'acide polyamique en deux étapes

2.2. Cyclisation de l'APA en PEI par traitement thermique

La deuxième étape, passage de l'APA au PEI, consiste à réaliser un traitement thermique classique de cyclodéshydratation. La solution obtenue est placée dans des moules en téflon ou en inox pour le traitement thermique. Avant de procéder à l'étape de cyclodéshydratation, on évapore le solvant pendant 12 heures à 80-90 °C puis le film est chauffé, sous vide, pendant une heure à 100, 150 et 200 °C consécutivement. Les matériaux mis sous forme de films denses ont une épaisseur allant de 50 µm à quelques millimètres. Ces films sont transparents, élastiques, résistants et de couleur jaune. La Figure 69 illustre la cyclisation de l'APA qui se transforme en PEI.

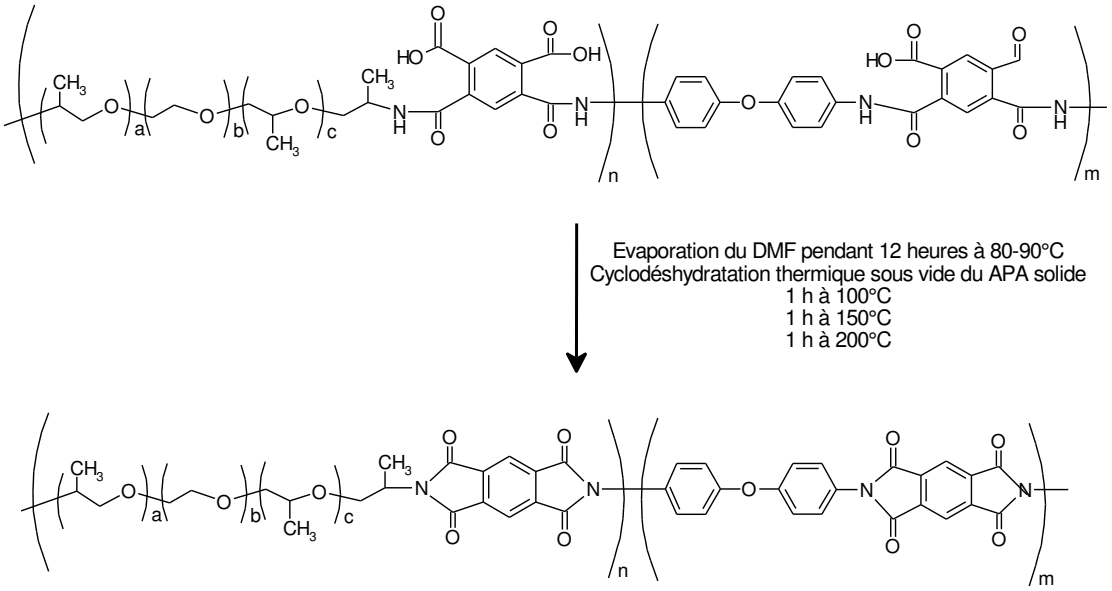


Figure 69 : Cyclodéshydratation de l'acide polyamique (APA) en poly(éther imide) (PEI)

2.3. Méthodes de préparation des matériaux composites PEI/SiO_2

Des matériaux composites PEI/SiO_2 ont été préparés par incorporation de particules de silice dans la matrice polymère avec des pourcentages en silice allant jusqu'à 15% en masse (% effectif pour les poudres et % désiré par le procédé Sol-Gel). Pour cela on dispose de deux méthodes : incorporation de nanoparticules de silice dans la matrice polymère ou la génération *in situ* de SiO_2 par le procédé Sol-Gel.

2.3.1. Matériaux composites à partir de poudres de silice

Cette méthode consiste à mélanger le polymère avec des poudres de silice en utilisant soit des microparticules hydrophiles (16 µm) ou des nanoparticules hydrophiles (12 nm) et hydrophobes (16 nm). Les poudres sont introduites en quantités nécessaires

pour obtenir le pourcentage désiré dans une solution à 25% en APA puis ce mélange est maintenu sous forte agitation pendant six heures à température ambiante. Les membranes composites sont obtenues après évaporation du solvant et du traitement thermique réalisé pour la cyclisation de l'APA en PEI.

2.3.2. Matériaux composites par procédé Sol-Gel

Une méthode très utilisée pour la préparation des matériaux composites avec de la silice est le procédé Sol-Gel. Il permet de générer les particules de silice *in situ* dans la matrice polymère. Dans une solution d'APA à 25% en masse dans du DMF, des précurseurs de silice (alcoxysilanes : TMOS ou TEOS) sont ajoutés dans des quantités nécessaires (Tableau 36) pour obtenir le pourcentage de silice désiré. Ces quantités sont calculées à partir des analyses élémentaires effectuées (8,5 et 3,7% en masse de silice à partir de 20% de TMOS et de 20% de TEOS respectivement). Ce mélange est agité pendant six heures à 80°C pour démarrer le processus Sol-Gel. Après évaporation du DMF et du traitement thermique de cyclodéshydratation de l'APA, des membranes composites sont obtenues.

Tableau 36 : Taux de silice désiré obtenu à partir des alcoxysilanes TMOS et TEOS par procédé Sol-Gel

% prévu en masse de SiO_2	**1**	**2**	**5**	**8**	**10**	**15**
% en masse de TMOS (± 0,1)	2,4	4,7	11,8	18,8	23,5	35,3
% en masse de TEOS (± 0,2)	5,4	10,8	26,9	43,0	53,8	80,6

3. Appareillages et caractérisation des matériaux obtenus

La caractérisation de la synthèse ainsi que celle des propriétés des matériaux finaux PEI et PEI/SiO_2 est réalisée par plusieurs techniques expérimentales. Les différents équipements utilisés et les conditions expérimentales employées seront décrits dans cette partie.

3.1. Mesures de viscosité

Les viscosités des solutions DMF sont obtenues à partir des mesures du temps d'écoulement déterminées à l'aide d'un viscosimètre Ubbelhode de type Oa avec un diamètre de capillaire de 0,53 mm, placé dans un bain thermostaté à 30°C. Les temps d'écoulement sont déterminés avec un chronomètre numérique et leur valeur est la moyenne de cinq mesures consécutives. L'incertitude des mesures est obtenue en considérant l'écart-type entre les différentes valeurs de temps d'écoulement et elle est de 5% en moyenne. Toutes les solutions introduites dans le viscosimètre ont été filtrées sur des filtres en téflon (Millipore, diamètre des pores 5 µm).

3.2. Mise en forme des membranes

Des solutions de 15% en masse en APA ou APA/alcoxysilane dans du DMF sont mises dans des moules en téflon ou en inox. Après évaporation du solvant, les membranes dans leur moule subissent un traitement thermique (1h à 100, 1h à 150 et 1h à 200°C) sous vide pour la cyclisation de l'APA pour obtenir le PEI correspondant et pour compléter le processus Sol-Gel.

3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est utilisée pour la caractérisation des produits de base utilisés, dans le suivi d'avancement des synthèses, le suivi du degré de cyclisation de l'acide polyamique et pour caractériser la structure finale des produits obtenus (APA, PEI et SiO_2). Les bandes d'absorption caractéristiques qui nous intéressent sont : APA (O-H et NH_2 à 2400-3200 cm^{-1} ; C=O à 1340, 1370, 1380, 1700, 1710, 1735, 1775 et 1780 cm^{-1} ; CONH à 1600 cm^{-1}), PEI (C-N à 1230 cm^{-1} ; C-O-C à 1230, 1240 et 1260 cm^{-1} ; CO imide à 720 et 811 cm^{-1}) et SiO_2 (Si-O-Si à 452 et 1000-1100 cm^{-1}).

Cette technique est réalisée à l'aide de deux spectromètres infrarouges, un Thermo Nicolet 370 et un Brucker IF5 25. Les mesures par absorption sont faites sur des pastilles en KBr pour les polymères (APA et APA/alcoxysilane) et les réactifs solubles. Lorsque les polymères sont insolubles (PEI et PEI/SiO_2), l'analyse infrarouge est réalisée par réflexion totale atténuée (ATR).

3.4. Tests de solubilité

Les tests de solubilité des PEI sont réalisés par immersion des matériaux polymères sous forme de films dans différents solvants. Si aucune dissolution du PEI n'est observée au bout de huit heures d'immersion à température ambiante, la température du solvant est augmentée jusqu'à une température proche des températures d'ébullition des solvants.

3.5. Mesure des températures de transition vitreuse

Afin de caractériser les changements d'état physique affectant l'échantillon, en particulier la transition vitreuse de la phase amorphe du polymère, des mesures de capacité calorifique massique à pression constante (Cp) en fonction de la température sont réalisées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). L'appareil utilisé pour ces mesures est un Seteram DSC92 pouvant travailler sur une large plage de température (-140 à 300°C). Les échantillons (10 à 20 mg) sont conditionnés dans des creusets en aluminium et les thermogrammes sont obtenus en chauffant les échantillons à 10°C/min sous balayage continu d'hélium. Les mesures sont considérées comme parfaitement reproductibles à partir du deuxième cycle de chauffe ; c'est donc à partir de ce cycle que les données comme la Tg et les enthalpies sont déterminées.

3.6. Tests mécaniques

Le module de Young, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture sont mesurés à partir des courbes contraintes-déformations afin de caractériser les propriétés mécaniques des matériaux obtenus. Les tests de traction ont été faits avec une machine pilotée par ordinateur de type Instron 5569 en utilisant des éprouvettes plates de polymère de dimension et de forme illustrées à la Figure 70. Les tests de traction sont effectués à une vitesse constante de 5 mm/min.

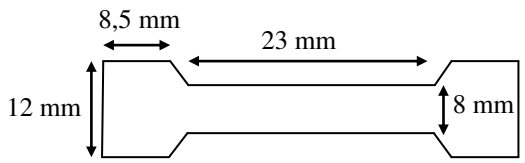


Figure 70 : Dimensions et forme des éprouvettes plates des PEI et des PEI/SiO_2 utilisées dans les tests mécaniques

Les éprouvettes sont obtenues à partir des films PI, PEI et PEI/SiO_2 ayant des épaisseurs autour de 200 µm à l'aide d'un porte-pièce. Les modules de Young, les contraintes et les allongements à la rupture dans cette étude sont la valeur moyenne d'au moins cinq mesures successives.

3.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique, la perte de 5 et 10% en masse des matériaux obtenus en fonction de la température ont été caractérisées à l'aide d'un appareil Seteram Setsys TG-12 qui utilise une microbalance magnétique de grande précision (2.10^{-6}g). Les échantillons de masse autour de 50 mg sont coupés à partir des membranes préparées et séchées sous vide. Les mesures de masse des échantillons ont été réalisées sous balayage d'azote pour des températures allant de 30 à 1000°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

3.8. Microscope électronique à balayage (MEB)

La caractérisation de la morphologie des membranes composites PEI/SiO_2 a été réalisée par microscopie électronique à balayage. Les membranes sont fracturées en utilisant de l'azote liquide puis la tranche de la membrane est métallisée par un dispositif de pulvérisation cathodique d'or (Jeol JFC-11-E) avant d'être examiné au MEB (Jeol JSM-T330A). Les observations ont été réalisées sur des sections des membranes avec une tension d'accélération de 10 kV.

3.9. Microscope électronique à Transmission (MET)

La caractérisation de la morphologie des membranes composites à l'échelle nanométrique est réalisée par microscopie électronique à transmission. Les images MET ont été enregistrées par un microscope analytique Philips CM 20 à une tension de travail de 200 kV. Les échantillons ont été enveloppés avec une résine pour être coupés sous forme de lames minces en utilisant un ultramicrotome Reichert Sung Ultracut E.

Caractérisation des propriétés de perméation gazeuse

4. Mesure de perméation des gaz purs

4.1. Méthode expérimentale de mesure des paramètres de perméation gazeuse

A partir d'un régime permanent, les paramètres de perméation d'un gaz à travers une membrane dense peuvent être déterminés. Pour cela, il suffit de mesurer la variation de la pression en aval dans un volume assez grand pour que la pression en aval reste toujours négligeable devant la pression en amont. Dans l'étude du transport des gaz dans les polymères, la méthode du temps de retard est la plus utilisée en raison de la simplicité de sa mise en œuvre. Cette méthode permet de calculer expérimentalement les paramètres de perméation à partir d'une seule expérience.

La procédure de mise en route de cette méthode est très simple. La membrane est dégazée en appliquant le vide des deux cotés de la membrane pendant plusieurs heures. Au moment initial de l'expérience, le gaz est introduit dans le compartiment amont de la membrane puis l'évolution de la pression en aval est suivie en fonction du temps. Cette

évolution représente l'accumulation du flux gazeux traversant la membrane polymère dans le volume aval.

La montée de la pression en aval n'est pas instantanée, elle n'est observée qu'après un certain temps de perçage nommé temps retard (time-lag). Suite à ce temps, le flux de gaz traversant la membrane devient constant et le système se trouve en régime permanent.

Le coefficient de diffusion est calculé à partir de l'épaisseur de la membrane et de la valeur du temps retard. Le coefficient de solubilité est obtenu par le rapport entre le coefficient de perméabilité et le coefficient de diffusion. Le dernier paramètre essentiel à la caractérisation du transport des gaz à travers une membrane polymère est la sélectivité du matériau par rapport à un couple de gaz. Elle est déterminée par le rapport entre les coefficients de perméabilité, de diffusion ou de solubilité des gaz.

4.2. Montage expérimental

L'installation utilisée dans l'étude de perméation des gaz purs est en inox. Toute l'installation se trouve dans une enceinte thermostatée assurée par une étuve thermo régulée. Elle se compose d'une cellule de perméation où la membrane est placée, de deux capteurs de pression (amont P1 et aval P2), d'une électrovanne (EV1), d'un réservoir de gaz, d'un boitier de connexion, de cinq vannes (A, B, C, D et E) et d'une pompe à vide. Cette installation est illustrée à la Figure 71. La pression amont est mesurée par un capteur de pression absolue (Edwards) pour une plage de pression allant de 0 à 10 bars. La variation de la pression absolue en aval de la cellule de perméation est suivie par un capteur Barathron fourni par MKS pour des pressions allant de 0 à 26 mbar (20 Torr). L'électrovanne (Burkert 136048V) permet l'introduction du gaz dans le compartiment amont de la chambre de perméation. Celle-ci et les deux capteurs de pression sont reliés à un boitier de connexion comportant des convertisseurs analogiques-numériques et numériques-analogiques de 24 bit pilotés par un ordinateur à l'aide d'un logiciel TestPoint. La surface utile de la cellule de perméation est modulable

et elle peut varier entre 0,785 et 19,635 cm². Le volume aval quant à lui reste toujours constant et sa valeur est de 71,76 cm^3.

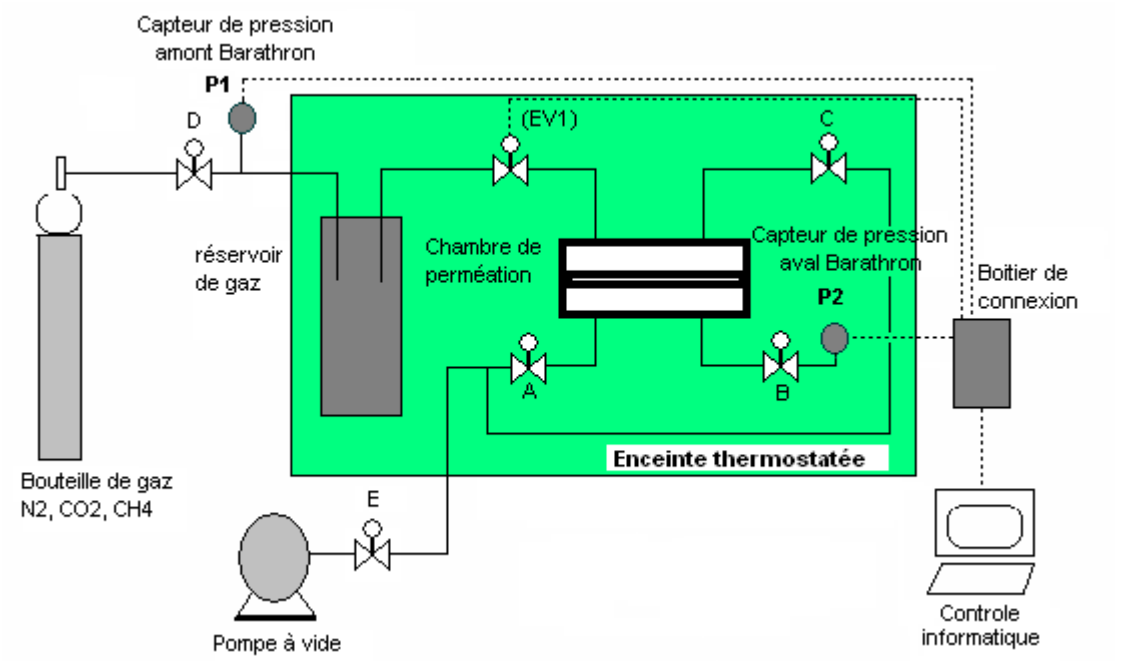


Figure 71 : Schéma de l'installation de la perméation des gaz purs

4.3. Protocole des tests de perméation des gaz purs

Afin d'éliminer toute trace de gaz dans l'installation et dans la membrane, le vide est appliqué par pompage continu dans les compartiments amont et aval de la cellule ainsi que le réservoir de gaz, le temps de purge est de 2 heures. Puis le gaz est introduit dans le réservoir de gaz à une pression de 2 bars. Après une heure de chauffage de l'enceinte thermostatée à la température désirée, l'électrovanne est déclenchée à partir du logiciel TestPoint installé dans l'ordinateur. L'acquisition des valeurs de pression transmises par les deux capteurs en fonction du temps est aussi gérée par ce logiciel. Le suivi de la courbe de la pression aval en fonction du temps affichée sur l'écran de l'ordinateur permet l'arrêt de l'acquisition des données lorsque, après l'estimation du temps retard Θ, le temps de l'expérience atteint cinq fois la valeur de Θ.

Le dégazage de la membrane entre deux tests consécutifs est suivi par les indications fournies par le capteur Barathron. Pour des gaz tels que N_2, He, H_2, O_2, le temps de dégazage est aux alentours d'une heure tandis que pour des gaz comme le CO_2 et CH_4 ce temps de désorption est plutôt de l'ordre de 2 heures. La courbe type qu'on obtient est représentée à la Figure 72.

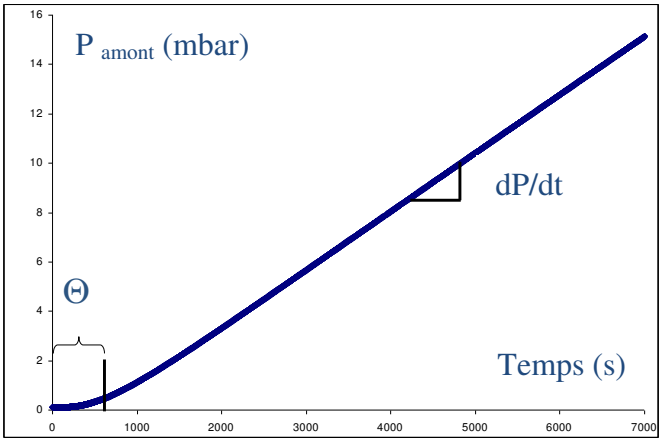


Figure 72 : Courbe type avec la méthode du temps retard

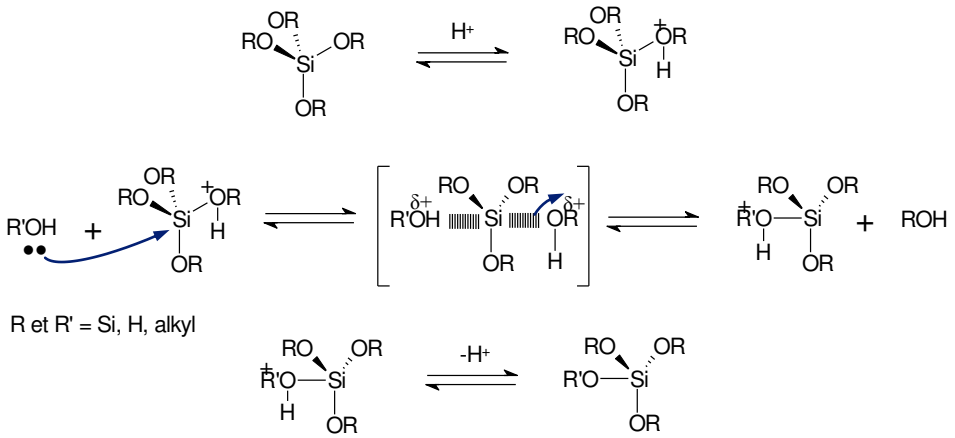
ANNEXES

Annexe 1 : Le procédé Sol-Gel.

Mécanismes réactionnels

Les mécanismes mis en jeu peuvent nous aider à mieux comprendre l'influence des paramètres sur l'évolution de la polycondensation ainsi que sur la structure finale du composé obtenu. Les études effectuées sur ces mécanismes [32] ont démontré que les réactions mises en jeu étaient des substitutions nucléophiles dont la cinétique est déterminée par le type de catalyse. Usuellement, la catalyse est de nature acide ou basique mais elle peut aussi être ionique par l'utilisation d'ions fluorures.

En catalyse acide, la première étape est une protonation rapide d'un atome d'oxygène d'un motif alcoxy représentée dans la figure suivante :

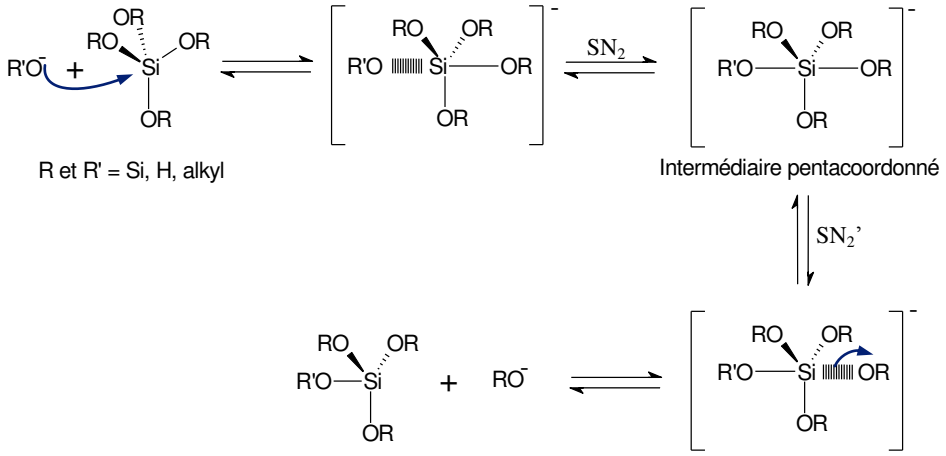


Mécanisme d'hydrolyse sous catalyse acide

Ce mécanisme consiste à rendre le motif alcoxy plus instable et l'atome de silicium plus électrophile. Dans une seconde étape, le groupement nucléophile attaque le silicium par le mécanisme de substitution de type SN_2. L'élimination du proton s'effectue dans une troisième étape et donc à la régénération du catalyseur acide.

La catalyse basique présente un mécanisme différent à celui dû à la catalyse acide. La première phase consiste à l'attaque nucléophile (OH^- ou R_3SiO^-). Il existe encore des incertitudes dans le mécanisme par rapport à l'élimination du groupe partant. Le mécanisme le plus plausible comprend la formation d'un intermédiaire pentacoordonné

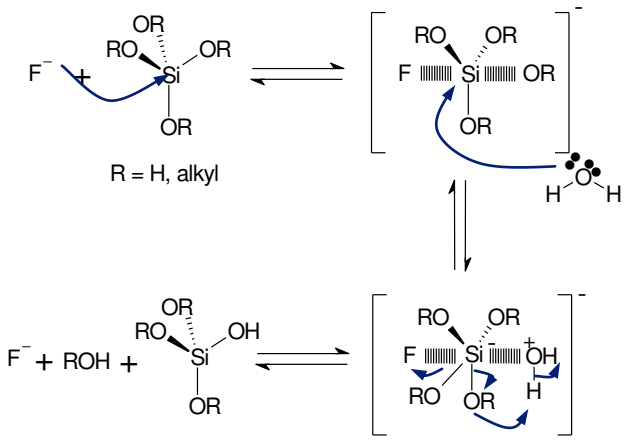
où l'atome de silicium change son environnement électronique, il passe d'une hybridation sp^3 à une hybridation sp^3d avec une forme trigonale bipyramidale [32].



Mécanisme d'hydrolyse sous catalyse basique

A partir de l'intermédiaire pentacoordonné, la réaction soit retourne vers le réactif de départ (SN_2) soit elle élimine le groupe partant (SN_2') et aboutit au produit désiré.

L'utilisation de la catalyse ionique à partir des ions fluorures donne des structures et des propriétés très proches de celles obtenues avec la catalyse basique [33]. Ceci est dû à la ressemblance de deux types de mécanisme. La première phase est l'attaque nucléophile de l'ion fluorure sur l'atome de silicium qui ensuite substitue un groupe alcoxy. Ensuite, une molécule d'eau ou de ''silanolate'' (R_3SiO^-) s'introduit dans la structure pour former un intermédiaire pentavalent qui perd son ion fluorure pour reformer le catalyseur et qui forme soit le silanol soit un pont siloxane. Le mécanisme est représenté dans la figure suivante :



Mécanisme d'hydrolyse sous catalyse au fluorure

Ces mécanismes montrent qu'il existe principalement trois facteurs qui jouent un rôle très important dans la réaction d'hydrolyse :

→ La nature du nucléophile

→ Le caractère électrophile de l'atome silicium

→ L'encombrement stérique de l'alcoxysilane

Ces trois facteurs sont influencés par plusieurs paramètres de synthèse et structuraux. L'influence de ces paramètres en relation avec le type de catalyse utilisé est abordée dans les paragraphes suivants.

Influence du catalyseur

Les catalyseurs des réactions d'hydrolyse et de condensation sont de trois sortes :

→ Acide (HCl, H_2SO_4, HNO_3,…)

→ Basique (NH_4OH, NaOH,…)

→ Des ions fluorures (HF, NH_4F,…)

Nous avons vu que les structures du réseau créé vont dépendre du type de catalyseur utilisé. Ceci se traduit par des vitesses de réaction et de gélification du milieu différentes. De fait, la morphologie et les propriétés des matériaux seront dépendantes dans une certaine mesure du type de catalyse.

De même la morphologie du matériau final sera spécifique à la voie de synthèse utilisée. Le tableau ci-joint présente les temps de gel en fonction du catalyseur employé, la concentration de celui-ci étant la même dans tous les cas [33].

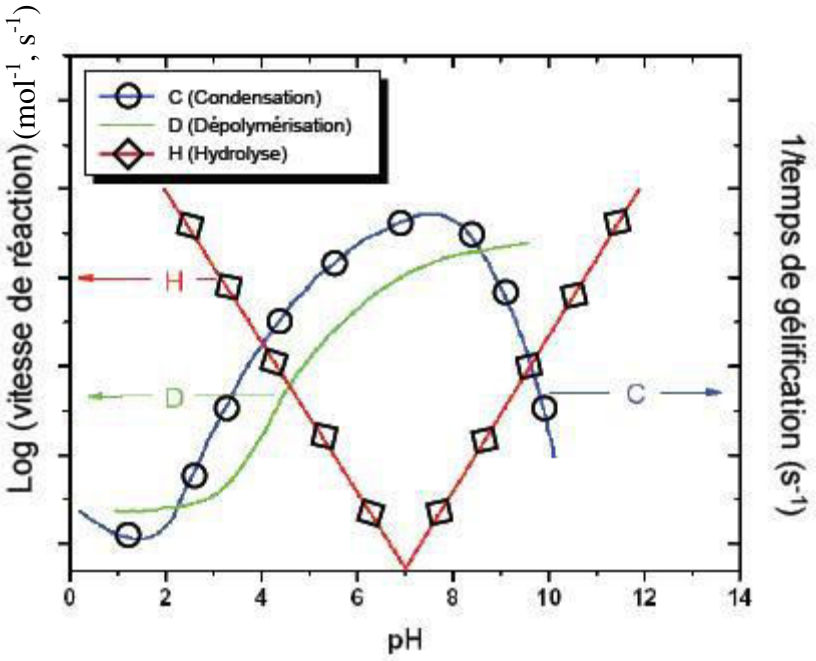
Temps de gel d'une solution de TEOS en fonction du catalyseur

Catalyseur	Nombre de moles d'acide ou de base par mole de TEOS	pH initial	Temps de gel (h)
Fluorure d'hydrogène (HF)	0,05	1,90	12
Acide chlorhydrique (HCl)	0,05	< 0,05	92
Acide nitrique (HNO_3)	0,05	< 0 05	100
Acide sulfurique (H_2SO_4)	0,05	< 0,05	106
Acide acétique (CH_3COOH)	0,05	3,70	72
Hydroxyde d'ammonium (NH_4OH)	0,05	9,95	107
Sans catalyseur	-	5,00	1000

On constate aisément que la présence de catalyseur acide, basique ou fluoré diminue fortement les temps pour atteindre la gélification de la solution.

La concentration en catalyseur, donc le pH, influence fortement les vitesses de réaction d'hydrolyse et de condensation [31-34]. La réaction de condensation est plus rapide à pH neutre tandis que la réaction d'hydrolyse est rapide à forte concentration en catalyseur acide ou basique.

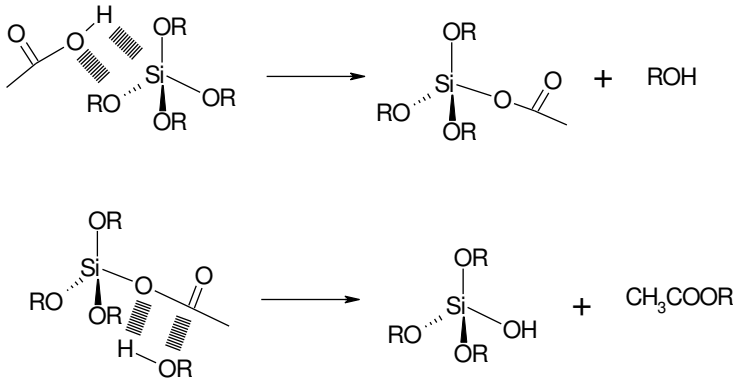
Dans un milieu basique, la réaction inverse de dépolymérisation (hydrolyse ou alcoolyse des ponts siloxanes) est beaucoup plus rapide qu'en milieu acide. Cet effet s'explique par les fortes propriétés nucléophiles des espèces déprotonées OH^- et RO^- qui peuvent attaquer les ponts siloxanes (Si-O-Si) et provoquer des coupures de liaisons du réseau silicaté en formation. Néanmoins, la réaction de condensation est considérée comme prépondérante étant donné que les temps de gel en milieu basique et en milieu acide sont similaires.



Influence du pH sur les vitesses et le temps de gel des réactions d'hydrolyse et de condensation [31]

Nous venons de montrer que la concentration en proton (pH) du milieu a un effet sur la vitesse de réaction dans les réactions d'hydrolyse et de condensation du procédé Sol-Gel. Pourtant, dans le cas de l'acide acétique, la vitesse de gélification est rapide.

Usuellement, le milieu devrait gélifier plus lentement car la concentration en protons est plus faible. Cette exception peut s'expliquer par un mécanisme différent mis en jeu comme le montre la figure suivante :



Mécanisme d'hydrolyse par catalyse avec l'acide acétique [33]

D'après ce mécanisme, les protons n'interviennent pas dans la réaction d'hydrolyse, en outre, la vitesse de réaction est indépendante du pH du milieu [33]. Le silanol est facilement formé par la réaction entre l'intermédiaire silyl ester obtenu à partir de l'acide acétique et une fonction alcool.

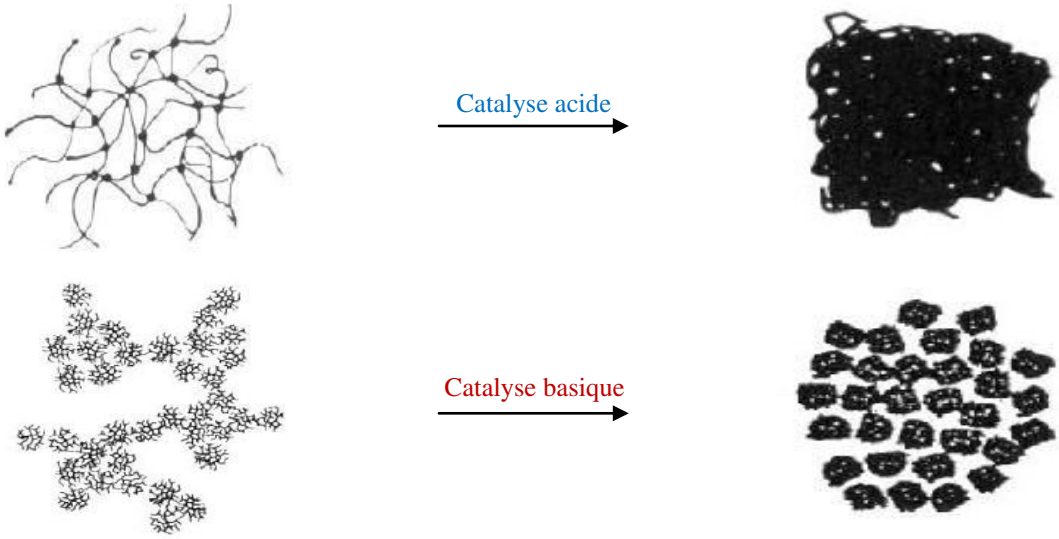
Dans le cas de la catalyse avec les ions fluorures, la vitesse de réaction est très rapide par rapport aux autres types de catalyse. Ceci s'explique par la grande réactivité des ions fluorures (très nucléophiles) vis-à-vis de l'atome silicium.

Les réactions de formation du réseau silicaté dépendent fortement du type de catalyse et dans une certaine mesure la morphologie et les propriétés de ces matériaux vont dépendre également de ce paramètre. Différents modèles ont été proposés pour décrire la formation et la croissance des réseaux silicatés [31]. Pour une catalyse acide, le modèle préconisé est celui du Cluster-Cluster qui consiste à décrire une structure analogue à celle d'un polymère ramifié tandis que pour une catalyse basique, le modèle Monomer-Cluster est le plus adapté et il caractérise une structure fortement réticulée. Ces deux modèles peuvent caractériser plusieurs structures selon que la réaction de condensation est limitée par la réactivité des espèces ou par la diffusion des espèces De réelles différences de structure du squelette silicé macromoléculaire selon le mode de catalyse et les limites fixées sont observées.

Structures obtenues par simulation à partir des modèles cinétiques de croissance [31]

	Limitée par la réactivité	Limitée par la diffusion	Statistique	Modèle
Catalyse basique				**Monomer-Cluster**
Catalyse acide				**Cluster-Cluster**

Avec une catalyse acide, la densité de la silice est très élevée car le réseau est constitué par un enchevêtrement de chaînes. Au contraire sous catalyse basique, la silice est formée par une agrégation de plusieurs petites particules laissant des espaces libres entre elles. La silice obtenue en milieu basique est plus poreuse conduisant à une densité plus faible [35].



Représentation schématique de la densification d'un gel de silice obtenu sous catalyse acide et basique par simulation [35]

L'étude faite par Nogami et collaborateurs [36] a confirmé ces résultats portant l'étude sur la densité d'un gel de TEOS en fonction de la température sous catalyse acide avec de l'acide chlorhydrique (HCl) ou sous catalyse basique avec de l'ammoniaque (NH_3), avec un rapport H_2O/TEOS identique dans les deux cas. La silice obtenue en milieu acide est plus dense que celle synthétisée sous catalyse basique.

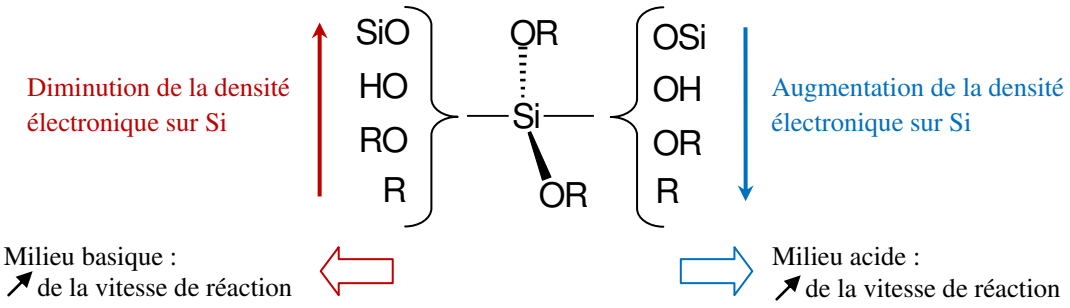
Influence des substituants du silicium

Nous avons vu que le mécanisme de la condensation était de type SN_2. Cela signifie que les substituants du silicium vont avoir une influence sur la réactivité selon deux effets, électronique et stérique.

Leurs effets inductifs donneurs ou attracteurs vont respectivement enrichir ou appauvrir la densité électronique du silicium. L'influence de ces effets va dépendre du mode de catalyse. Dans le cas de la catalyse basique, le caractère électrophile du silicium est prépondérant pour que la réaction avec le nucléophile soit effective. De fait l'effet inductif attracteur des substituants du silicium favorise la réaction.

Dans le cas de la catalyse acide, l'activation a lieu sur le groupe partant. Si la densité électronique du silicium est augmentée par des effets donneurs des substituants, cela aura pour conséquence d'augmenter la densité électronique sur l'oxygène du groupement alcoxy et donc sa basicité. Ainsi l'oxygène voit sa réactivité s'accroître vis-à-vis des protons.

Brinker et collaborateurs [34] ont rapporté des études cinétiques qui montrent que nous avons bien une diminution de la vitesse d'hydrolyse en milieu basique en présence de substituants alkyles sur le silicium, qui sont donneurs par effet inductif. Inversement, cette vitesse augmente dans les conditions acides.



Effet inductif des substituants sur la vitesse de réaction d'hydrolyse [34]

Ce schéma montre qu'au cours des réactions d'hydrolyse et de condensation, la réactivité du silicium évolue en fonction du nombre de motifs alcoxys qui lui sont associés. En effet, la densité électronique du silicium diminue avec l'avancement de la réaction de polycondensation. Donc la réactivité du silicium diminue en milieu acide, et inversement en milieu basique [37].

Pohl et collaborateurs [32] ont montré, par une étude visant à modéliser le comportement cinétique de la réaction, l'influence des effets stériques et inductifs selon le catalyseur utilisé. Ils ont ainsi confirmé l'importance en milieu basique des effets attracteurs des substituants. Sous catalyse acide, le paramètre important est l'effet stérique. Ces études théoriques ont été corrélées par une étude expérimentale avec différents alcoxysilanes présentant des substituants plus ou moins encombrants et des effets inductifs différents.

L'étude expérimentale sur la vitesse d'hydrolyse de $RSi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ en milieu acide et basique montre que sous catalyse basique, les effets inductifs sont plus importants qu'en catalyse acide où les effets stériques jouent un rôle prédominant.

Constante de vitesse K d'hydrolyse de $RSi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ sous catalyse acide et basique [32]

Groupement R	Vitesse d'hydrolyse basique K_{base} (mol^{-1}, s^{-1})	Vitesse d'hydrolyse acide K_{acide} (mol^{-1}, s^{-1})
$ClCH_2-$	32000	78
$CH_2=CH-$	650	88
CH_3-	170	37
C_6H_5-	80	35
CH_3CH_2-	46	37
$CH_3CH_2CH_2-$	20	21
Cycle-$C_6H_{11}-$	3,4	7

Les atomes de silicium du milieu de chaîne sont plus encombrés que les bouts de chaîne ce qui provoque essentiellement une croissance de façon linéaire du squelette silicaté et donc un matériau faiblement réticulé.

Influence du solvant

Des études sur l'influence des solvants dans le procédé Sol-Gel sans catalyseur effectuée par Artaki et collaborateurs [38] ont montré que les solvants agissent sur les vitesses de réaction et la nature des particules synthétisées. Ces effets vont varier selon trois catégories de solvant :

- Les solvants polaires et aprotiques (diméthylformamide, acétonitrile)
- Les solvants polaires et protiques (méthanol, formamide)
- Les solvants apolaires et aprotiques (dioxane, benzène)

Selon cette étude, la formation de la phase silice est favorisée par l'utilisation de solvants polaires et protiques. En effet dans un milieu acide, ces solvants forment des liaisons hydrogènes avec les intermédiaires des réactions en favorisant d'autant mieux leur stabilité. Par contre en milieu basique, ces solvants ont une influence négative puisqu'ils inhibent la réactivité des nucléophiles en les protonant. Dans ce cas, les solvants les plus appropriés sont polaires-aprotiques qui solvatent les réactifs et qui stabilisent l'état de transition chargé en particulier les ions servant de catalyseur sans interagir avec eux. Les solvants apolaires et aprotiques sont les plus mauvais car ils solvatent très mal les catalyseurs et ils ne stabilisent pas les intermédiaires réactionnels.

Densité après la phase de séchage à 210 °C et temps de gel à température ambiante dans différents solvants à pH neutre

Solvants	Densité (g/cm^3)	Temps de gel (h)	Catégorie du solvant
Méthanol	1,3	8	Polaire-Protique
Formamide	0,8	6	Polaire-Protique
Diméthylformamide	1,5	28	Polaire-Aprotique
Acétronitrile	1,7	23	Polaire-Aprotique
Dioxane	1,6	41	Apolaire-Aprotique

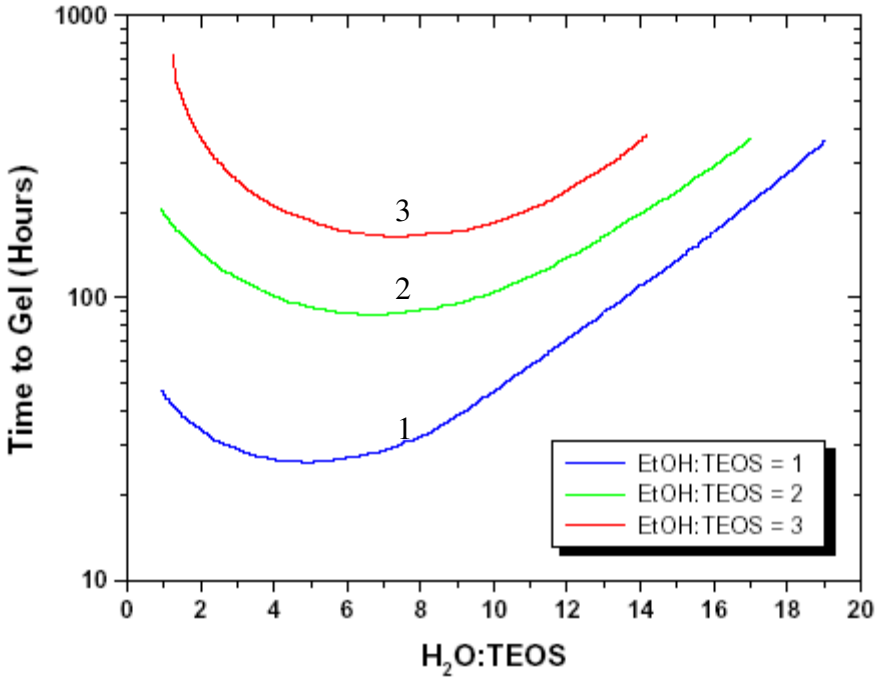
L'étude portait aussi sur la morphologie du réseau silicaté formé en utilisant plusieurs solvants. Les solvants polaires donnent des structures de silice plus linéaires et les solvants apolaires des structures plus denses et sphériques. Ces différences de morphologies s'expliquent par une réactivité plus grande au cœur du réseau qu'en

périphérie où le solvant diminue la réactivité. Ces différences sont expliquées par des porosités résiduelles plus importantes observées après la phase de séchage.

Influence de l'eau

L'eau joue un rôle très important dans le procédé Sol-Gel étant donné qu'il intervient dans la cinétique de réaction et dans la morphologie finale du matériau. D'un point de vue cinétique, Aelion et collaborateurs [39] ont étudié l'hydrolyse de tétraéthoxysilane en présence de différents catalyseurs. Ils ont montré que cette réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en eau sous catalyse acide, et indépendante de celle-ci sous catalyse basique.

D'autres études [37] ont confirmé que la concentration en eau a bien un effet sur la cinétique du procédé Sol-Gel sous catalyse acide. Nous pouvons constater que le temps de gel diminue jusqu'à un minimum avant d'augmenter ensuite en fonction de la quantité d'eau introduite.

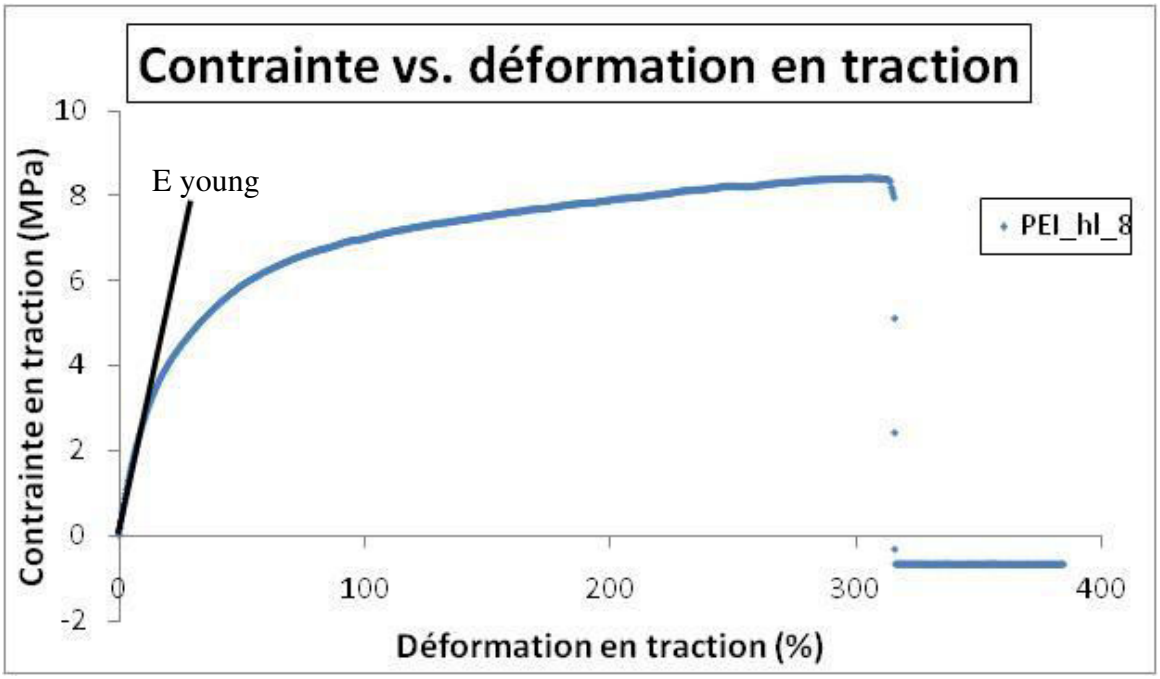


Influence de l'eau et de l'éthanol dans la vitesse de gélification d'une solution de tétraéthoxysilane (TEOS) sous catalyse acide [37]

Cette valeur de minimum varie en fonction de la dilution du milieu, mais il est toujours observé pour un rapport molaire H_2O/TEOS>4, donc pour une quantité d'eau permettant l'hydrolyse complète de l'alcoxysilane. Dans cette étude, il a aussi été montré que les structures changeaient en fonction de la concentration en eau. Ainsi de faibles concentrations en eau (H_2O/TEOS<2) favorisent une structure de réseau linéaire, et les fortes concentrations (H_2O/TEOS>2) conduisent plutôt à une structure ramifiée et réticulée [40].

Brunet et collaborateurs [41] ont étudié par RMN haute résolution du ^{29}Si la formation des différentes espèces au cours de l'hydrolyse et de la condensation, notamment en faisant varier le rapport molaire H_2O/Si à pH constant. Ainsi à pH = 3, il a montré que pour un rapport de 0,5, l'hydrolyse était très difficile et que des espèces entièrement hydrolysées étaient absentes. Ces dernières n'apparaissent que pour H_2O/Si > 1. Ils ont aussi montré qu'en présence d'un excès d'eau (H_2O/Si = 8), l'hydrolyse est rapide et complète tandis que la condensation est plus lente et difficile. Les structures obtenues sont fortement branchées, ou cycliques (ou cage).

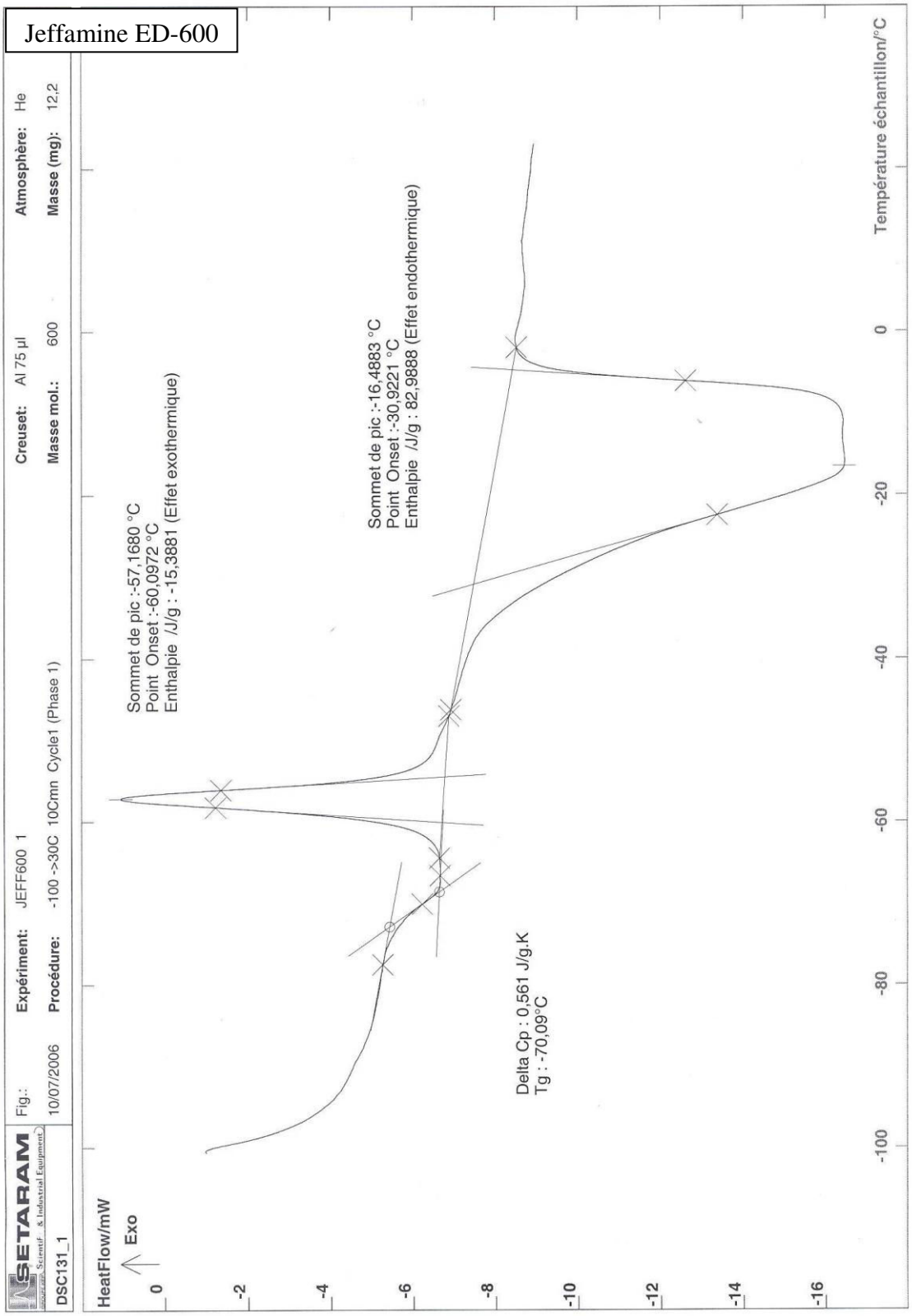
Annexe 2 : Exemple de courbe de traction



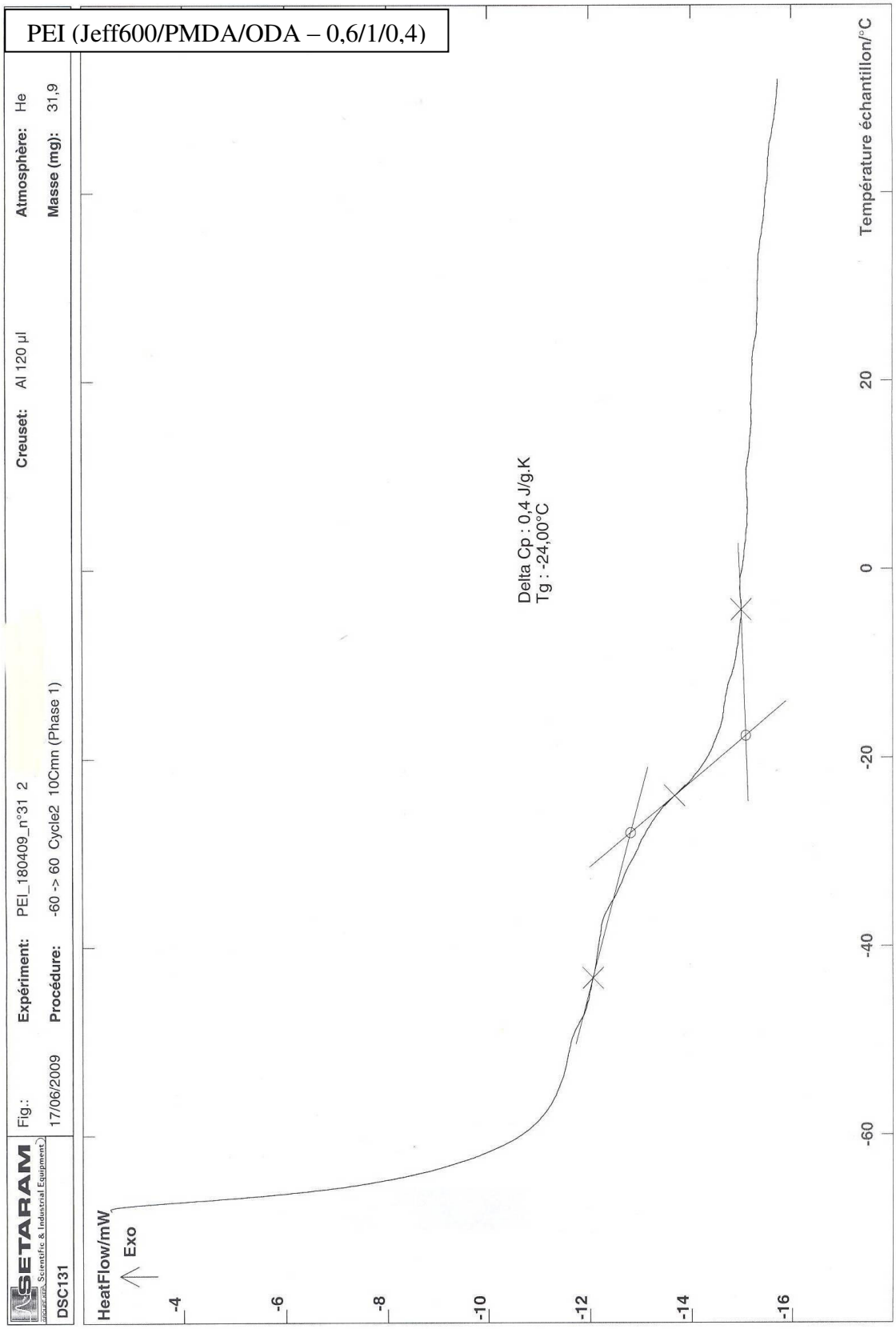
Largeur :	8	mm
Epaisseur :	0,237	mm
Longueur :	23	mm
Diamètre :	1	mm
Diamètre intérieur :	0,5	mm
Diamètre extérieur :	1	mm
Epaisseur paroi :	0,5	mm
Section :	1,896	mm²
Densité linéaire :	1	den
Poids traîneau :	9,80665	N
Ecart de chargement:	0	mm
Ecart de support :	1	mm

E young traction (MPa)	E young reel (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
36,93	**38,62**	**8,41**	**309**

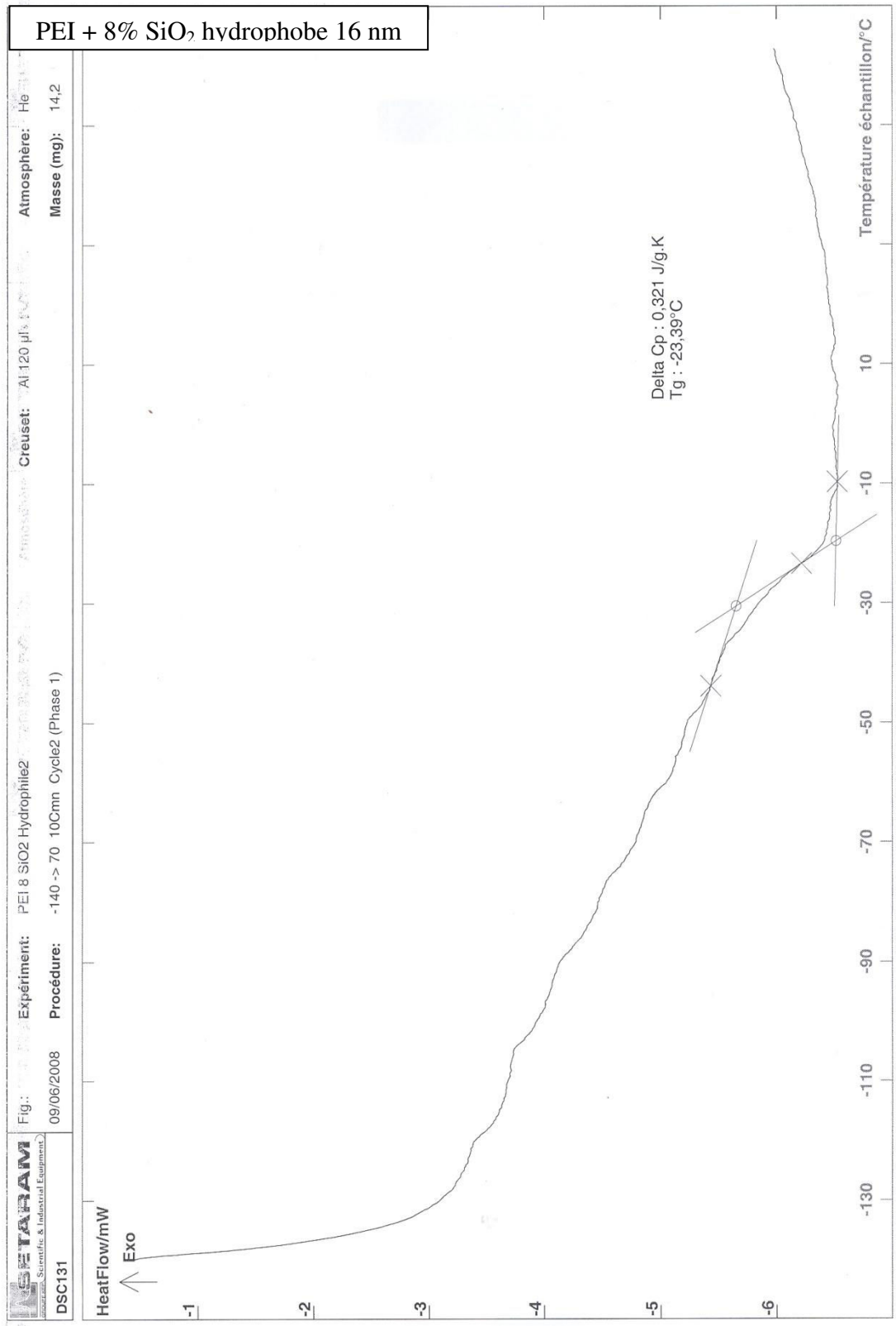
Annexe 3 : Exemple de thermogramme DSC



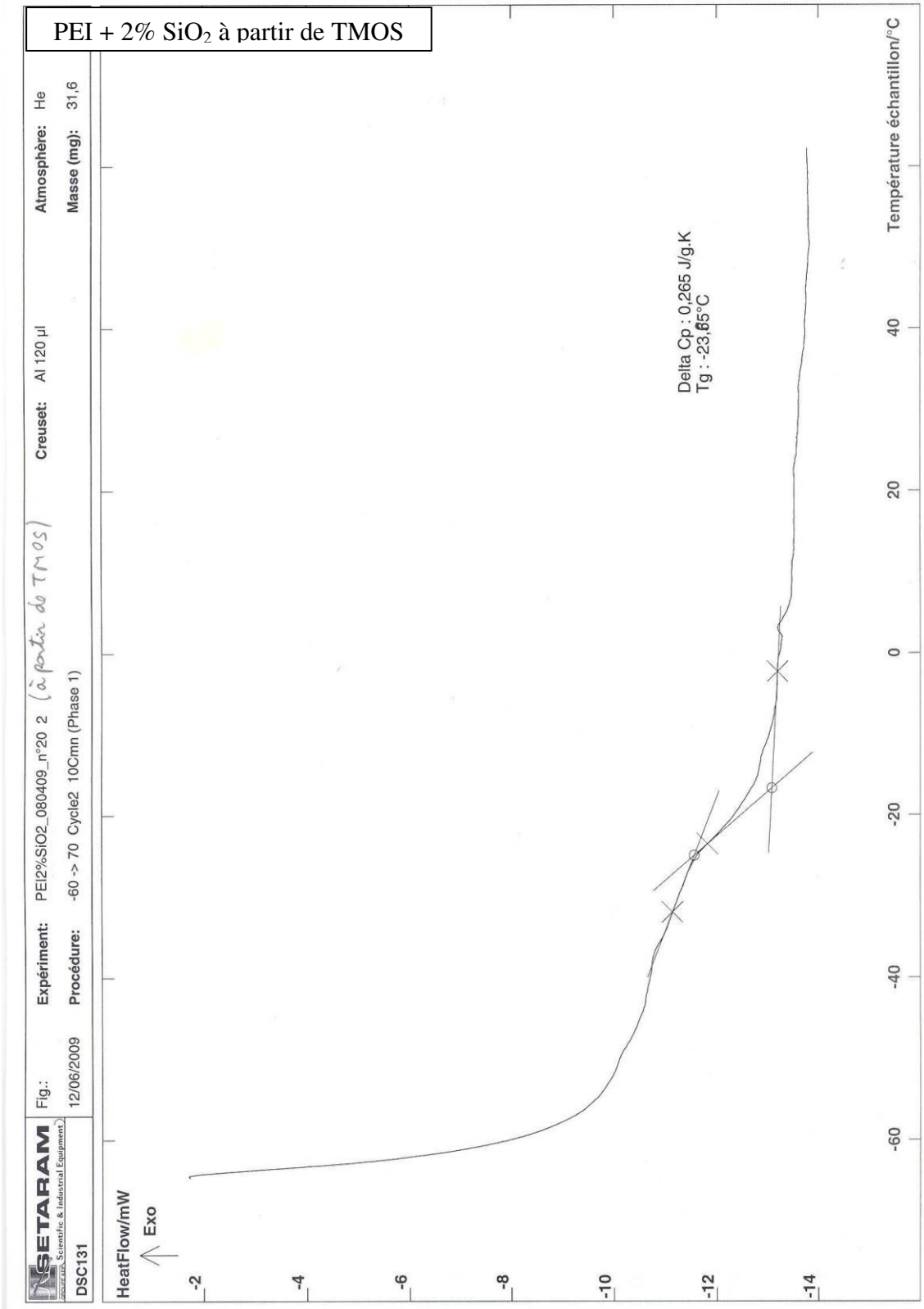
PEI (Jeff600/PMDA/ODA – 0,6/1/0,4)



PEI + 8% SiO_2 hydrophobe 16 nm



PEI + 2% SiO_2 à partir de TMOS



Annexe 4 : Publication

Desalination and Water Treatment
www.deswater.com

14 (2010) 67–77
February

1944-3994/ 1944-3986 # 2010 Desalination Publications. All rights reserved
doi: 10.5004/ dwt.2010.1012

Investigations of rubbery copolyimides for the preparation of asymmetric pervaporation membranes

Ayman El-Gendi[Ã], Denis Roizard, Jacques Grignard, Eric Favre

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UPR 3349- Nancy Université, ENSIC-BP 451 1, rue Grandville, F-54001 Nancy Cedex, France
Tel.: þ 33 383 175 190; Fax: þ 33 383 322 975; email: aymantaha2010@yahoo.com

Received 29 June 2009; accepted 5 November 2009

ABSTRACT

It is known that membrane technologies may have a major role to play in the development of environmental-friendly processes, either in gas or liquid separations. In liquid separations, one of the challenging issues is to get membranes with suitable separation properties able also to survive to the exposure of liquid solvents at various temperatures. Aromatic polyimides are known to exhibit a very good stability to a great number of solvents, but their permeability are low because of their rigid carbon skeleton and of their low available free volume; so their uses are mainly limited to gas separations or to filtration processes (MF, UF). To broaden the application area of polyimides in liquid separations, we have prepared and studied the properties of a block ether aromatic copolyimide series where the ether soft block acts both as a selective and a permeable block; we describe attempts to get asymmetric polyetherimide (PEI) membranes having molecular separation properties using various experimental conditions of dry/ wet phase inversion. The PEI physical properties and morphologies (SEM) are reported together with their pervaporation properties for water–ethanol separation. The PV results showed that rubbery copolyimides can lead to promising asymmetric membranes for liquid–liquid separations.

Keywords: Rubbery copolyetherimides; Phase inversion; Asymmetric PEI membranes; Pervaporation

1. Introduction

Polyimides are well known as polymer materials and they have been used since the last three decades as specialty polymer in numerous applications [1]. One of the reasons is the outstanding physical properties of aromatic polyimides (PI): the polymer backbone induces high thermal stability, high electrical insulating properties and good chemical resistance in addition to mechanical toughness [2]; therefore PI have been widely employed in various technical fields such as coatings, composite matrices, adhesives, fibers, foams moldings, and also in the field of membranes [3,4].

From 1950 to 1970, the interest for the polymeric membranes mainly remained in laboratories and almost no application emerged. It is the preparation of asymmetric membranes demonstrated by Loeb and Sourirajan in the sixties [5] that definitively pushed the polymeric membranes towards the application field and helped them to be ranked as industrial processes. Indeed the sudden progress caused by the phase inversion technology gave rise to the production of new membranes combining better thermal and mechanical

[Ã]Corresponding author

Presented at the Fourth Membrane Science and Technology Conference of Visegrad Countries (PERMEA 2009), Prague, 7-11 June, 2009.

properties than natural polymers with attractive transport properties, i.e. high permeability and selectivity. However it turns out from practice that the more selective membranes usually have a low permeability and vice versa.

This was clearly established by Robeson [6] who first correlated the gas permselectivity data of numerous polymers, and then theoretically justified by Freeman [7]. This trend, existing both for glassy and rubbery polymers, is also true for the separation of liquid mixtures like in pervaporation (PV). Hence, once a selective polymer material has been identified for a given separation, it is always a challenge to find an adequate route to get high flux membranes preserving the initial selectivity.

This challenge is even more complicated for liquid separations like PV than for gas separations, because usually some significant swelling of the membrane occurs during the permeation [8,9]. PV process is recognized to be an alternative technology for liquid separations when more classical technologies are either not efficient (too close boiling points, thermal sensitive compounds) or too expensive; for instance, breaking azeotropes can be an easy task by PV [10] and also an energy-saving process [4,11]. PV can be used either for organic liquid separations [12–15] or for dehydration of organic liquids [16]. According to the separation type, the permeate or the retentate can be valorized [8]; in addition, an interesting feature of PV is that it is a clean technology which does not emit pollutant [17].

To tackle the permeability-selectivity problem, we decided to use aromatic polymers like polyimides, which are well-known to be solvent resistant; this approach has been previously reported with oligooxyethylene [18,19] or oligosiloxane blocks [20]. The objectives was to prepare asymmetric membranes thanks to the glassy properties of the rigid block, and to modify the aromatic PI structure by the incorporation of a water-selective block, in order to get asymmetric PV membranes able to combine selectivity and high permeability. However, it was not possible to predict the exact influence of this second type of block on the preparation of asymmetric membranes or to know if a molecular separation could be achieved in PV with such asymmetric membranes.

This work explores this synthesis approach, using a,! -alkoxyether diamines, i.e. Jeffamine1 ED-series, as precursor blocks for selective water permeation. Both dense and asymmetric copolyether-imide membranes (PEI) were prepared with different ether-aromatic block contents; the inversion phase procedure was tuned to favor the formation highly porous sub-structure retaining on its top side a tight film as thin as possible under the conditions used. The PV properties of these membranes were compared for the separation of ethanol-water mixture chosen as a feed model.

2. Materials and method

2.1. Materials

Jeffamine1 ED-600 (Jeff), an a,! -alkoxyether diamine of average Mw ¼ 600 g, was purchased from Aldrich; others monomers 4,4^0-oxydianiline (ODA), 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic anhydride (PMDA) were purchased from Acros Organics Inc. and Fluka Chemical Corp. N,N-dimethylformamide (DMF) was obtained from Aldrich, purified and stored over molecular sieves (4 Å). Commercial poly(amic acid; PAA) 11 wt% solution in NMP/ aromatic hydrocarbon was purchased from Aldrich.

2.2. Membrane preparation

2.2.1. Preparation of dense polyetherimide (PEI) and KaptonÔ polyimide (PI) membranes

PAA and PEI membranes were prepared from Jeff, PMDA and ODA with three different Jeffamine1 — ODA ratios (i.e. 0.4, 0.5 and 0.6 Jeff) at concentration of 25 to 30 wt% in DMF, following the two step procedure; KaptonÔ (PI) was prepared from the commercial PAA in NMP/ aromatic hydrocarbon solution. The PAA precursors were casted onto glass plates or Teflon using a film applicator. Then, the films were dried at 80 °C for 12 h and subsequently the final dense PEI membranes cured under vacuum at 100 °C, 150 °C and 200 °C for 1 h at each temperature while KaptonÔ dense membranes were obtained with a thermal treatment up to 300 °C.

2.2.2. Preparation of asymmetric PEI and PI membranes

The so called wet phase inversion method was used to induce the formation of homogenous asymmetric membranes with water as a non-solvent. The PAA solution was casted onto a glass substrate using a film applicator before immersion in a water bath to produce phase inversion. The studied parameters were the polymer dope concentration and the temperature of non-solvent bath used to induce the phase inversion.

2.3. Membrane characterizations

2.3.1. Scanning electron microscopy (SEM)

SEM was used to characterize the morphology of the asymmetric membranes. The samples were prepared by freeze cut in liquid nitrogen and metalized

properties than natural polymers with attractive transport properties, i.e. high permeability and selectivity. However it turns out from practice that the more selective membranes usually have a low permeability and vice versa.

This was clearly established by Robeson [6] who first correlated the gas permselectivity data of numerous polymers, and then theoretically justified by Freeman [7]. This trend, existing both for glassy and rubbery polymers, is also true for the separation of liquid mixtures like in pervaporation (PV). Hence, once a selective polymer material has been identified for a given separation, it is always a challenge to find an adequate route to get high flux membranes preserving the initial selectivity.

This challenge is even more complicated for liquid separations like PV than for gas separations, because usually some significant swelling of the membrane occurs during the permeation [8,9]. PV process is recognized to be an alternative technology for liquid separations when more classical technologies are either not efficient (too close boiling points, thermal sensitive compounds) or too expensive; for instance, breaking azeotropes can be an easy task by PV [10] and also an energy-saving process [4,11]. PV can be used either for organic liquid separations [12–15] or for dehydration of organic liquids [16]. According to the separation type, the permeate or the retentate can be valorized [8]; in addition, an interesting feature of PV is that it is a clean technology which does not emit pollutant [17].

To tackle the permeability-selectivity problem, we decided to use aromatic polymers like polyimides, which are well-known to be solvent resistant; this approach has been previously reported with oligooxyethylene [18,19] or oligosiloxane blocks [20]. The objectives was to prepare asymmetric membranes thanks to the glassy properties of the rigid block, and to modify the aromatic PI structure by the incorporation of a water-selective block, in order to get asymmetric PV membranes able to combine selectivity and high permeability. However, it was not possible to predict the exact influence of this second type of block on the preparation of asymmetric membranes or to know if a molecular separation could be achieved in PV with such asymmetric membranes.

This work explores this synthesis approach, using a,! -alkoxyether diamines, i.e. Jeffamine1 ED-series, as precursor blocks for selective water permeation. Both dense and asymmetric copolyether-imide membranes (PEI) were prepared with different ether-aromatic block contents; the inversion phase procedure was tuned to favor the formation highly porous sub-structure retaining on its top side a tight film as thin as possible under the conditions used. The PV properties of these membranes were compared for the separation of ethanol-water mixture chosen as a feed model.

2. Materials and method

2.1. Materials

Jeffamine1 ED-600 (Jeff), an a,! -alkoxyether diamine of average Mw ¼ 600 g, was purchased from Aldrich; others monomers 4,4^0-oxydianiline (ODA), 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic anhydride (PMDA) were purchased from Acros Organics Inc. and Fluka Chemical Corp. N,N-dimethylformamide (DMF) was obtained from Aldrich, purified and stored over molecular sieves (4 Å). Commercial poly(amic acid; PAA) 11 wt% solution in NMP/ aromatic hydrocarbon was purchased from Aldrich.

2.2. Membrane preparation

2.2.1. Preparation of dense polyetherimide (PEI) and KaptonÔ polyimide (PI) membranes

PAA and PEI membranes were prepared from Jeff, PMDA and ODA with three different Jeffamine1 — ODA ratios (i.e. 0.4, 0.5 and 0.6 Jeff) at concentration of 25 to 30 wt% in DMF, following the two step procedure; KaptonÔ (PI) was prepared from the commercial PAA in NMP/ aromatic hydrocarbon solution. The PAA precursors were casted onto glass plates or Teflon using a film applicator. Then, the films were dried at 80 °C for 12 h and subsequently the final dense PEI membranes cured under vacuum at 100 °C, 150 °C and 200 °C for 1 h at each temperature while KaptonÔ dense membranes were obtained with a thermal treatment up to 300 °C.

2.2.2. Preparation of asymmetric PEI and PI membranes

The so called wet phase inversion method was used to induce the formation of homogenous asymmetric membranes with water as a non-solvent. The PAA solution was casted onto a glass substrate using a film applicator before immersion in a water bath to produce phase inversion. The studied parameters were the polymer dope concentration and the temperature of non-solvent bath used to induce the phase inversion.

2.3. Membrane characterizations

2.3.1. Scanning electron microscopy (SEM)

SEM was used to characterize the morphology of the asymmetric membranes. The samples were prepared by freeze cut in liquid nitrogen and metalized

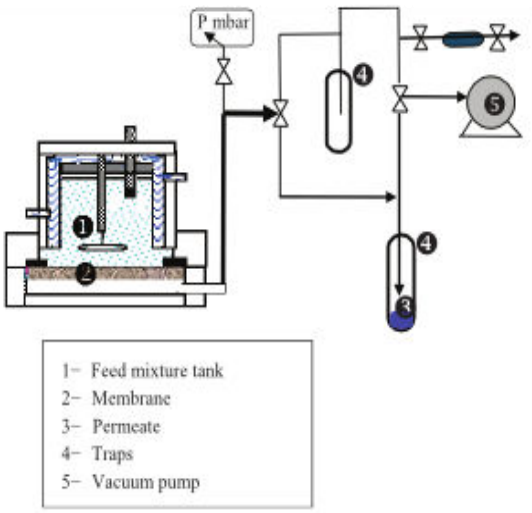


Fig. 1. Schematic diagram of the pervaporation experimental set-up.

corresponding PAA; then KaptonÔ films can be subsequently obtained by thermal treatment. In this work we introduce alkoxy soft blocks in the basic PI structure to modify both the physico chemical properties of the polyimide structure and the permeation properties, the later one being known to be very small with fully aromatic polyimide. The prepared dense and asymmetric PEI membranes had stoechiometric amounts of Jeffamine1 (Jeff) ranging from 0.4 to 0.6, the other amine used being the aromatic ODA. The physical features of this set of PEIs were studied comparatively to KaptonÔ characteristics, and the ability of these polymers to give asymmetric structure determined. The purpose was to prepare rubbery asymmetric copolyimides with a self supported thin dense layer on the topside, thanks to the rigid properties of the aromatic part of the PEI structure.

However, if asymmetric morphologies can be easily formed by phase inversion methods with glassy polymer such as KaptonÔ, the effect of the soft blocks in polyimide structure on the ability of preparing such membranes was unknown, not predictable and not yet reported to our knowledge.

3.1. Membrane characterizations

3.1.1. Infrared spectra (FT-IR)

To follow the proper course of the PEI and PI synthetic steps, FTIR was used. The IR spectra obtained for dense PAA (Jeff-PMDA-ODA), dense and asymmetric PEI and dense PI membranes are presented on Fig. 2. These spectra exhibit the characteristic peaks expected for the PAA (Fig. 2a) and for the polyimide formations (Fig. 2b, c). These features indicate that the phase inversion procedure does not inhibit the polymer formation nor the subsequent imide cyclization carried out by thermal treatment, i.e. up to 200°C for PEI membrane and to 300°C for KaptonÔ membrane.

3.1.2. Mechanical properties

Previous studies have shown that polyimides prepared with PMDA and ODA monomers (i.e. KaptonÔ type) are endowed with a high Young modulus and a high tensile strength; conversely such polyimide have low elongations at break values [21–23] (Table 1).

To improve the permeability and the water affinity properties of these rigid aromatic polyimides, various contents of Jeff were incorporated in the first synthetic step to give rise to PEI structures. Mechanical behavior of PEI was recorded at ambient temperature leading to the characteristic parameters gathered in the Table 1: Young modulus determined from the initial slope, the tensile stress and the elongation at break. To evaluate the impact of the soft block on the mechanical properties of PEI, data related to KaptonÔ are also given.

Furthermore, it was found that the Young modulus and the tensile strength of the PEI membranes decreased with increasing Jeff content in PEI membranes, while the elongation was increased. Comparison of the mechanical behavior of KaptonÔ shows an increase of Young modulus and a decrease in the elasticity. The evolution of the mechanical properties are really impressive: compared to KaptonÔ the elongation at break one is about one order of magnitude higher whereas the Young modulus is one or two order of magnitude lower.

3.1.3. TGA

The thermal stability of PEI membranes and PI was determined by TGA and the results are given in the Table 2. Compared to KaptonÔ, PEI exhibit two degradation steps starting at about 250–280°C and 510°C (Fig. 3); clearly the first step can be related to the presence of the alkoxyimide block: going from PEI 0.4 Jeff to PEI 0.6 Jeff, the peak intensity increases as shown on the Fig. 4; among PEI, the PEI 0.4 Jeff has the higher degradation temperature. However, the degradation of the aromatic block of the PEI has the same starting temperature than the aromatic block of KaptonÔ, i.e. 510°C. At last the TGA results showed that the total weight loss at 800°C is also related to the Jeff content showing that the decomposition of the PEI gives more volatile species than the fully aromatic structure (Table 2).

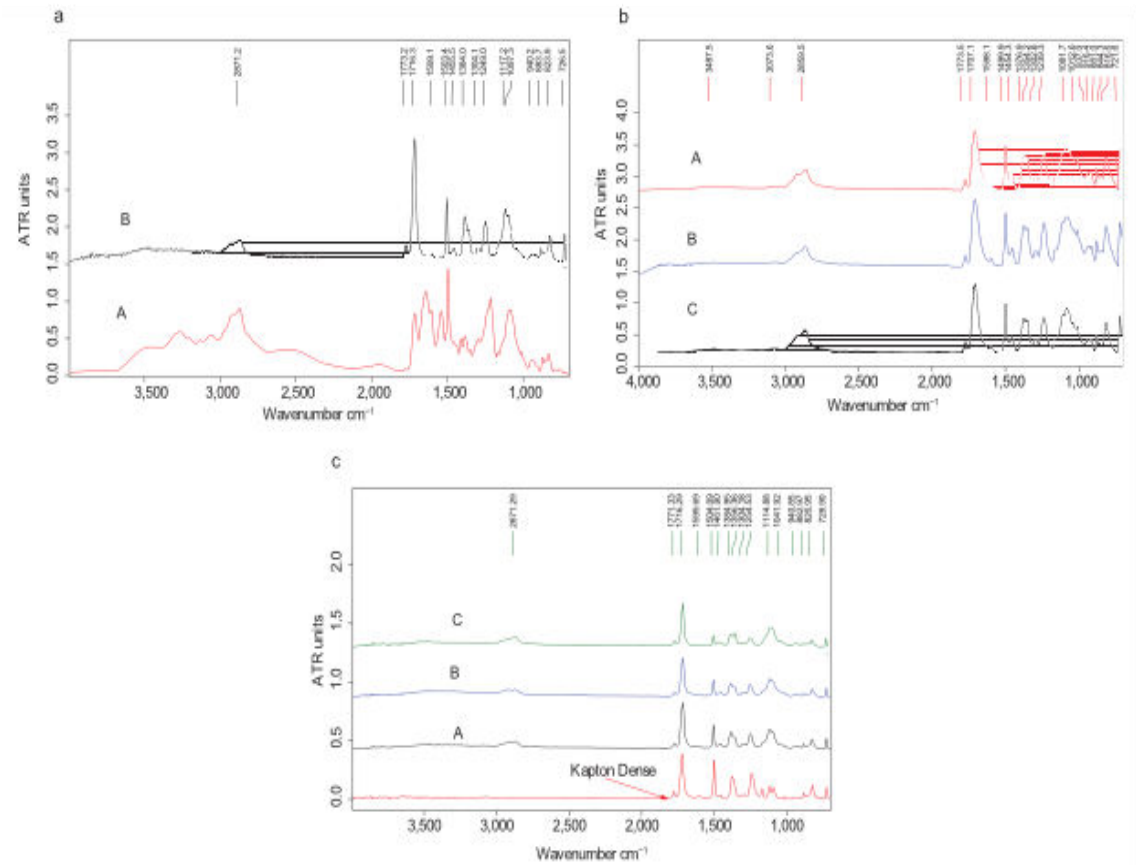


Fig. 2. a, b, c: Infra-red spectra for PAA, PEI and KaptonÔ membranes. a. Infra-red spectrum for dense PAA (A) and PEI (B) dense membranes with 0.4 Jeff. b. Infra-red spectrum for dense PEI (A), asymmetric PEI 25PAA (B) and asymmetric PEI 30 PAA(C). c. Infra-red spectrum for dense KaptonÔ and PEI dense membranes (A Jeff 0.4, B Jeff 0.5, C 0.6 Jeff).

3.1.4. Asymmetric membranes preparation

To get asymmetric membranes, PAA solutions were casted on glass substrate at room temperature. After casting (thickness 300 mm), the liquid film was allowed to concentrate for 1 min under room conditions; then the glass plate was immersed in the coagulation bath for one hour at least. This procedure led to the easy generation of asymmetric membranes when the PAA 0.4 Jeff was used. After drying of the asymmetric PAA film under room conditions, the final asymmetric PEI membrane was obtained by the thermal treatment, as already reported for the dense membranes preparation.

Effects of immersion bath temperature on preparation of asymmetric PEI membrane morphology are shown in Figs. 5 and 6 (membranes Mb-1 (30 wt% PAA) and Mb-2 (25 wt% PAA) in DMF). It was found that with asymmetric PEI membranes, the porosity increases with the increase of the immersion bath temperature. Raising the temperature increases mutual diffusivities between the non-solvent (water) and the solvent (DMF) in the casting solution during demixing process. At higher temperature, nucleuses of polymer-poor phase grow rapidly which consequently increases the formation of porous structure in the membrane leading to macrovoids. Conversely, the reduction of the temperature limits the speed of nucleus growth, giving rise to the formation of a large

Table 1
Mechanical properties of PEI and KaptonÔ (present work and literature data)

Membrane	Young modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
PI Ref. [21]	3.2	265	60.1
PI Ref. [22]	2.1	104.7	16
PI Ref. [23]	2.3	60.2	35
PI [this work]	1.4	66.8	16
PEI 0.4 Jeff	0.25	35.9	285
PEI 0.5 Jeff	0.1	15.7	287
PEI 0.6 Jeff	0.025	6.9	303

Table 2
TGA features of PEI membranes

Membrane type	T (°C) at 5% weight loss	T (°C) at 10% weight loss	Final degradation at 800°C (wt%)
PI (PMDA-ODA)	569	584	42
PEI Jeff/ PMDA/ ODA (0.4/ 1/ 0.6) dense	386	399	68
PEI Jeff/ PMDA/ ODA (0.5/ 1/ 0.5) dense	351	379	73
PEI Jeff/ PMDA/ ODA (0.6/ 1/ 0.4) dense	393	405	77

number of small nucleuses in every part of the cast film; hence a great number of little pores/ voids are formed in the sublayer of the PAA membranes. Therefore, formation of macrovoids is prevented and denser PEI structures are obtained after cyclization as shown on Figs. 5 and 6. These results are in agreement with the literature [8,24].

For the others PAA having higher Jeffamine1 contents, despite the variations of the phase inversion conditions, i.e. polymer dope concentration, concentration time, coagulation bath temperature, liquid film thickness, it was not possible up to now to prepare reproducible asymmetric films usable in PV experiments.

3.2. Separation properties

3.2.1. Swelling properties

Han et al. [25] reported that KaptonÔ has a low water uptake; about 2–3 wt% at 20°C, and it was expected that the incorporation of alkoxyether groups (Jeff) would enhance the water uptake ability and consequently improved the water permeation properties.

The swelling degrees of PEI membranes having different contents of etherblock were compared to KaptonÔ swelling in different solvents at ambient temperature; the swelling was calculated as the ratio of the liquid weight uptake per gram of dry polymer (Table 3). Whatever the liquid used, it was found that the swelling degree is strongly influenced by the content of Jeff incorporated in the PEI membranes; the more important effect is due to toluene, with a 10-fold increase for PEI 0.4Jeff for instance, whereas heptane has the lowest effect. In the case of water, the effect on PEI swelling degrees is also rather high and the values are 5–10 higher compared to KaptonÔ.

The increase of the hydrophilic degree of the PEI can be deduced from these measurements as well as a lower packing density compared to KaptonÔ, where the aromatic blocks act as physical crosslinker between

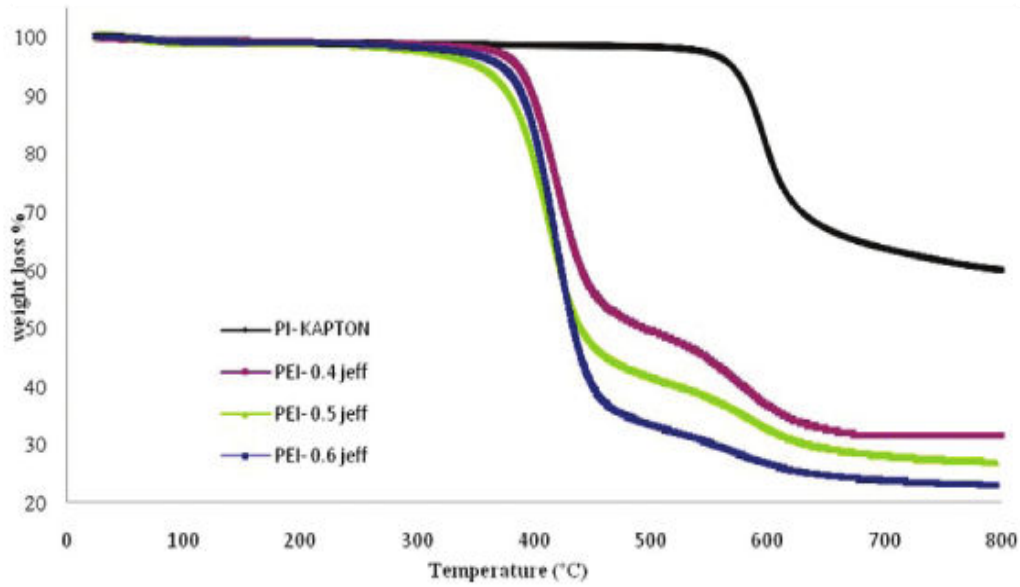


Fig. 3. TGA showing the membranes weight loss of PEI and KaptonÔ (N2, heating rate: 10°C/ min).

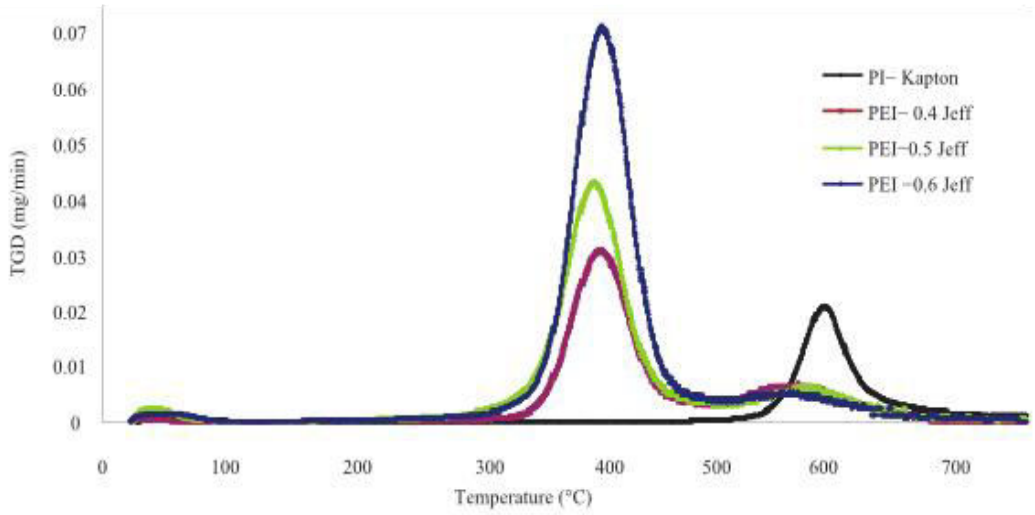


Fig. 4. Differential curves of the TGA signals of PEI and KaptonÔ. The influence of the Jeff content is very clear: the more Jeff, the higher rate of polymer degradation.

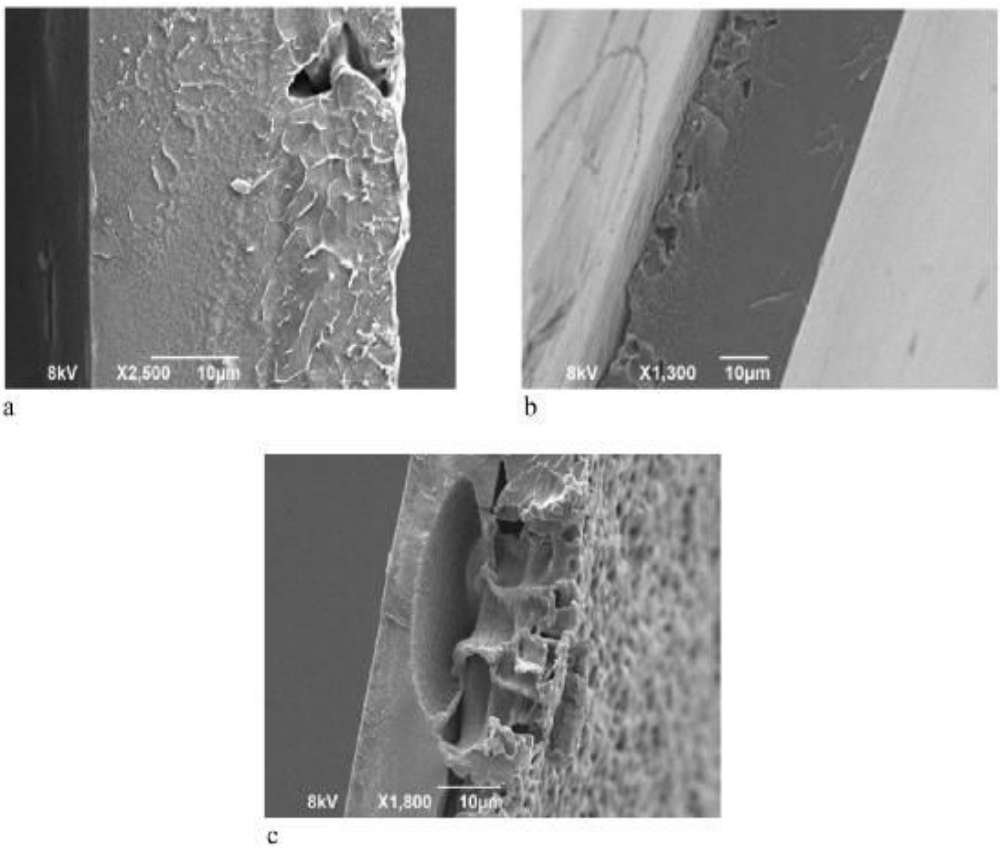


Fig. 5. Cross-section view of Mb-1 PEI asymmetric membrane 30 wt% PAA in DMF at immersion bath temperature 5 C, 7 C and 10 C. a. PEI membrane at immersion bath 5 C. b. PEI membrane at immersion bath 7 C. c. PEI membrane at immersion bath 10 C.

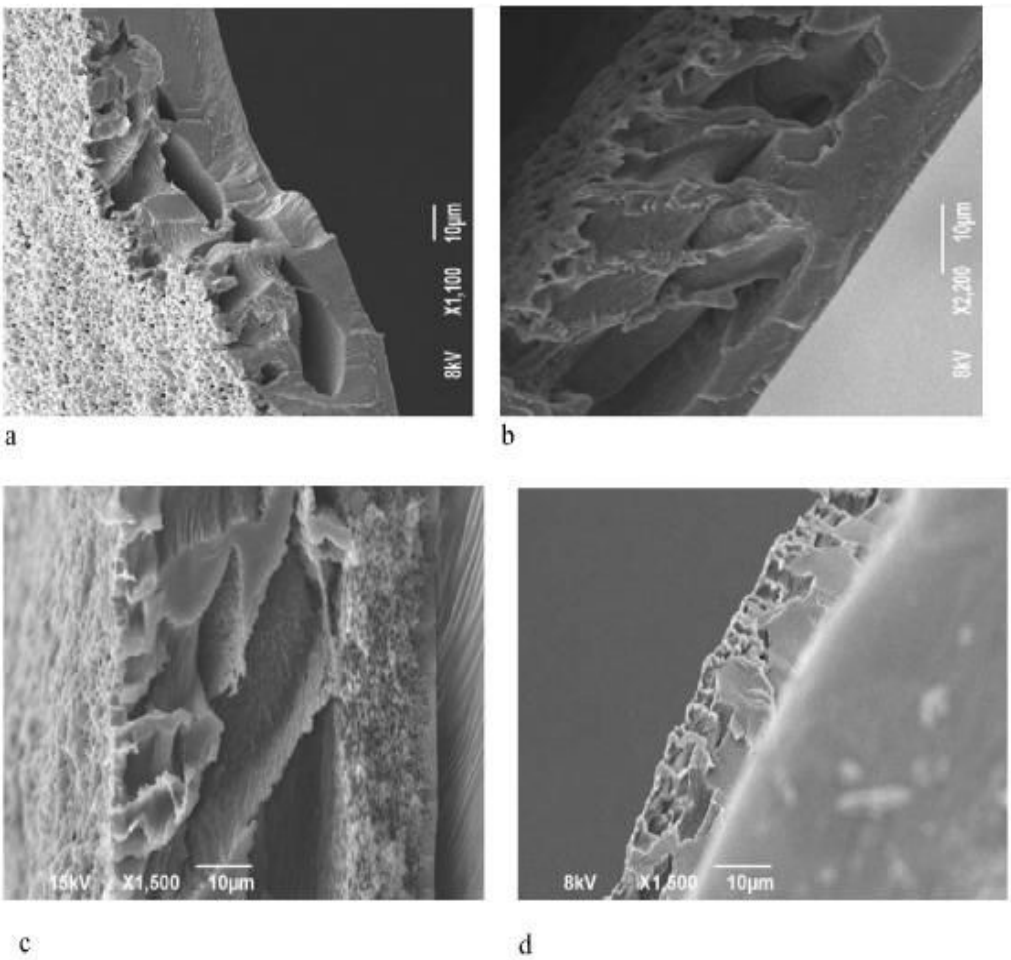


Fig. 6. Cross-section view of Mb-2 PEI membrane 25% PAA in DMF at immersion bath temperature 5 °C, 7 °C, 10 °C and 20 °C. a. PEI membrane at immersion bath 7 °C. b. PEI membrane at immersion bath 10 °C. c. PEI membrane at immersion bath 12 °C. d. PEI membrane at immersion bath 20 °C.

the polymer chains. As a consequence, it was clear that PEI membranes could be good candidates for applications requiring hydrophilic properties.

3.2.2. PV properties

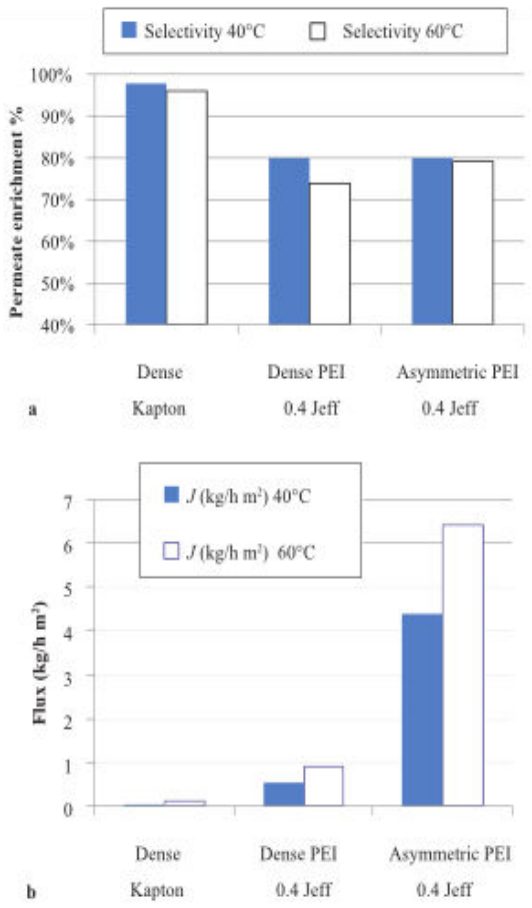
The PV experiments intended to know if it was possible to achieve molecular separation with the asymmetric PEI 0.4Jeff membrane (cf. Fig. 6c) keeping the selectivity close to that obtained with a dense PEI membrane, together with much higher flux. Water-Ethanol (50–50 wt%) mixtures were used to investigate the dense and asymmetric PEI and PI membranes performances and their PV temperature dependence in the range 30–60 °C.

The PV results are presented the Fig. 7. First it should be underlined that all the PEI 0.4Jeff samples used were well stable during the PV experiments even at 60 °C and long term PV experiments could be carried out to check the temperature dependence (up to 5 days).

The effect of membrane type and of membrane morphology on the selectivity, i.e. permeate enrichment is shown on the Fig. 7a. It should be noted that the fully

Table 3
Swelling measurements of Kapton and PEI for various solvents

		PEI: Jeff 600 content		
Solvents	Kapton	0.4 Jeff	0.5 Jeff	0.6 Jeff
Water	5%	16%	24%	31%
Methanol	6%	12%	14%	14%
Ethanol	3%	13%	13.5%	14%
Toluene	3%	20%	39%	55%
Heptane	0.5%	0.3%	0.9%	1.6%



Effect of membrane type on the permeate enrichments (a) and PV flux (b)

Fig. 7. a, b. PV results obtained with PI or PEI membranes either as dense or asymmetric membranes—feed mixture: 50 wt% water/ ethanol (at 40°C and 60°C).

aromatic PI is much more selective for H_2O than the PEI membranes despite the fact that the water affinity of PEI is about three times higher than for the PI KaptonÔ (Table 3). Two factors explain this result: first, the EtOH affinity is also higher for the PEI membranes than for the PI, resulting in lower intrinsic sorption selectivity; second, as far as PV deals with a binary mixture, it is known that a coupling effect can occur giving rise to a higher permeation rate than expected of the compound having the lowest membrane affinity; hence it is the combination of these two phenomena which led to the lower selectivity of PEI compared to PI. But one should note also that the PI flux is extremely low, about 15 times lower than PEI flux, meaning that dense PI membranes could not have any practical use (J % 0.05–0.1 kg/ h m^2).

On the other hand, the H_2O permeate enrichment of the dense and of the asymmetric PEI 0.4Jeff membranes were almost the same, i.e. 80 wt% at 40°C. First these results mean the asymmetric membrane is really able to achieve molecular separation as well as the dense membrane does, showing that the phase inversion procedure used gave rise to the formation of a tight layer on the top of the asymmetric membrane.

The effect of the operating temperature on PV selectivity was at first glance rather conventional: the permeate enrichments recorded with PEI and PI membranes were smaller when the temperature was increased. This trend is well-known and has been reported many times in the literature [26]. The higher selectivity at lower temperature is explained by the lower coupling phenomena between H_2O and EtOH, that can be related to the lower plasticizing effects of the permeants; thus as the polymer free volumes are lower, the water permselectivity is favored.

But interestingly, it can be also noticed that the temperature increase led to a lower decrease of the selectivity recorded with the asymmetric membrane than with the dense one, respectively 79% and 74% at 60°C. Considering the classical solution–diffusion model this finding could not be predicted. So we can only postulate that phase inversion conditions do not lead to the formation of a thin dense layer having exactly the same PEI microphase separation structure than the dense layer prepared by a slow solvent evaporation procedure; but up to now, no analytical proofs of this hypothesis could be obtained.

Considering now the PEI flux obtained at 40 or 60°C (Fig. 7b), the results obtained were rather expected, showing a much higher flux of the asymmetric membrane up to %700% more (i.e. 4.4–6.4 kg/ h m^2). But again, one can notice that the range of the temperature effect is different for the dense membranes (PEI or PI, 80% increase or more) and for the asymmetric one, for which the flux increase was relatively lower (only 40%). Hence these experimental results might also indicate that the structure of the dense top layer is not strictly the same for the two types of membranes. This phenomena could be related to the very different conditions prevailing to the formation of the two types of dense layers; for the homogeneous dense membrane, the structure is formed by slow solvent evaporation (DMF) where thermodynamic polymer chain rearrangements are possible to a large extent, i.e. until the Tg is reached, whereas in the other case, the structure of the dense layer is formed on the top of an asymmetric membrane obtained from a very fast polymer gelification due to the phase inversion conditions.

4. Conclusion

Phase inversion was found to be a suitable method to prepare asymmetric membranes from rubbery PEIs

combining soft alkoxyether blocks (from Jeffamine1) and aromatic blocks (from ODA) after condensation with PMDA. Dense PEI membranes were easily obtained with various aliphatic/ aromatic diamine ratios; with respect to the ODA-PMDA blocks, these membranes have a structural analogy with the KaptonÔ structure.

Despite the various phase inversion conditions used, only the amine ratio 0.4/ 0.6 allowed the preparation of asymmetric membranes of good mechanical properties to be used further in PV. It was shown that the porosity of the membrane sublayers could be tuned according the initial polymer dope concentration and the temperature of the inversion bath. The FT-IR characterizations indicate that the PAA structures seem to be fully imidized to polyimide following the curing treatment which was limited to 200°C for PEI membranes; compared to the imidization temperature of KaptonÔ i.e. 300°C, this lower value can be related to the presence of the Jeffamine1 soft block of much smaller glass transition temperature. Nevertheless, the TGA analysis revealed that the PEI series had still a fairly good thermal stability, with degradation temperatures at 5 wt% loss in the range of 350–390°C.

The separation properties of the dense and asymmetric PEI 0.4Jeff were studied by PV with the water/ ethanol mixtures, and the recorded permselectivity could be rationalized with the membrane swelling properties which were much higher than for KaptonÔ for all the considered solvents. As for the dense membranes, it was first shown that the asymmetric membranes exhibited also molecular separation properties, leading to the selective water permeation from ethanol mixtures. It means that these asymmetric membranes combining rubbery alkoxy and rigid aromatic blocks in the polymer structure had a tight top layer. Compared to the dense membranes, the PEIs have obviously much higher flux, but also fairly good selectivity. Interestingly, the influence of the temperature on the PV performances seems to show that microstructure of the top layer of the asymmetric membrane is different from the dense one: when the temperature is increased, the flux increase is smaller and the selectivity almost unchanged; this finding must be related to the very different conditions prevailing to the formation of the two types of dense layer, i.e. slow solvent evaporation or very fast polymer gelification induced by phase inversion conditions.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support from the Egyptian ministry of higher education and from CNRS.

Symbols

C_p	weight fraction in the permeate (%)
C_f	weight fraction in the feed (%)
Wd	initial dry sample weight recorded before immersion (g)
Ws	final sample weight noted after immersion (g)
Q	total mass of permeate (kg)
A	effective area of membrane (m^2)
T_t	PV experiment duration (h)
J	total flux (kg/ h m^2)

Abbreviations

SEM	scanning electron microscopy
PAA	poly(amic acid)
PI	aromatic polyimides such as KaptonÔ
PEI	polyetherimide
PV	pervaporation
ODA	4,4⁰oxydianiline
Jeff	Jeffamine1 ED-600
PMDA	pyromellic dianhydride (1,2,4,5-benzenetetracarboxylic anhydride)
DMF	N,N-dimethylformamide

References

[1] T. Takekoshi, Polyimides—Fundamentals and Applications (Chapter 2), in: M.K. Ghosh, K.L. Mittal (Eds.), Marcel Dekker, New York, 1996.
[2] P.M. Hergenrother, K.A. Watsona, J.G. Smith Jra, J.W. Connella and R. Yokota, Polyimides from 2,3,3⁰,4⁰-biphenyltetracarboxylic dianhydride and aromatic diamines, Polymer, 43 (2002) 5077–5093.
[3] J.C. Jansen, M. Macchione and E. Drioli, High flux asymmetric gas separation membranes of modified poly(ether ether ketone) prepared by the dry phase inversion technique, J. Membr. Sci. 255 (2005) 167–180.
[4] F.Y. Tsai, D.R. Harding, S.H. Chen and T.N. Blantan, High-permeability fluorinated polyimide microcapsules by vapor deposition polymerization, Polymer, 44 (2003) 995–1001.
[5] S. Loeb and S. Sourirajan, Advances Chemical Series (1963) 117–132.
[6] L.M. Robeson, Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, J. Membr. Sci., 62 (1991) 165–185.
[7] B.D. Freeman, Basis of permeability/ selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes, Macromolecules, 32 (1999) 375–380.
[8] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, ISBN 0-7923-4247-X, 1996.
[9] L. Aouinti, D. Roizard, G.H. Hu, F. Thomas and M. Belbachir, Investigation of pervaporation hybrid polyvinylchloride membranes for the separation of toluene-n-heptane mixtures—case of clays as filler, Desalination, 241(1-3) (2009) 174–181.
[10] L. William Luyben, Control of a column/ pervaporation process for separating the ethanol/ water azeotrope, Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 3484–3495.
[11] M. Peng, L.M. Vane and S.X. Liu, Recent advances in VOC's removal from water by pervaporation, J. Hazard. Mater. B 98 (2003) 69–90.

[12] B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar and M. Ramakrishna, Separation of organic–organic mixtures by pervaporation—a review, J. Membr. Sci. 241 (2004) 1–21.
[13] F. Lipnizki, S. Hausmanns, P.-K. Ten, R.W. Field and G. Laufenberg, Organophilic pervaporation: prospects and performance, Chem. Eng. J. 73 (1999) 113–129.
[14] M. Krea, D. Roizard, N. Moulai-Mustefa and D. Sacco, Synthesis of polysiloxane-imide membranes—application to the extraction of organics from water mixtures, Desalination, 163 (1-3) (2004) 203–206.
[15] N.D. Hilmioglu and S. Tulbentci, Pervaporation of MTBE/ methanol mixtures through PVA membranes, Desalination, 160(3) (2004) 263–270.
[16] X.H. Zhang, Q.L. Liu, Y. Xiong, A.M. Zhu, Y. Chen and Q.G. Zhang, Pervaporation dehydration of ethyl acetate/ ethanol/ water azeotrope using chitosan/ poly (vinyl pyrrolidone) blend membranes, J. Membr. Sci., 327 (2009) 274–280.
[17] S. Sridhar, B. Smitha and A. Shaik, Pervaporation-based separation of methanol/ MTBE mixtures—a review, Sep. Purif. Rev., 34 (2005) 1–33.
[18] N. Tanihara, N. Umeo, T. Kawabata, K. Tanaka, H. Kita and K.-I. Okamoto, Pervaporation of organic liquid mixtures through poly(ether imide) segmented copolymer membranes, J. Membr. Sci., 104 (1995) 181–192.
[19] X. Yu, C. Song, C. Li and S.L. Cooper, Polyether-polyimide thermoplastic elastomers. I. Synthesis and properties, J. Appl. Polym. Sci., 44 (1992) 409–417.
[20] M. Kréa, D.Roizard, N. Moulai-Mostefa and D. Sacco, New copolyimide membranes with high siloxane content designed to remove polar organics from water by pervaporation, J. Membr. Sci., 241 (2004) 55–64.
[21] P.C. Ma, W. Nie, Z. Yang, P. Zhang, G. Li, Q. Lei, L. Gao, X. J and M. Ding, Preparation and characterization of polyimide/ Al_2O_3 hybrid films by sol-gel process, J. Appl. Polym. Sci., 108 (2008) 705–712.
[22] Y. Zhai, Q. Yang, R. Zhu and Y. Gu, The study on imidization degree of Poly(amic acid) in solution and ordering degree of its polyimide film, J. Materi. Sci., 43 (2008) 338–344.
[23] S. Md. Mominul Alam, T. Agag, T. Kawauchi and T. Takeichi, Organic–inorganic hybrids containing polyimide, organically modified clay and in situ formed polydimethylsiloxane, Reactive Funct. Polym. 67 (2007) 1218–1224.
[24] C.A. Smolders, A.J. Reuvers, R.M. Boom and I.M. Wienk, Microstructures in phase inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids, J. Membr. Sci., 73 (1992) 259–275.
[25] H. Han, C.C. Gryte and M. Ree, Water diffusion and sorption in films of high-performance poly(4,4^0-oxydiphenylene pyromellitimide): effects of humidity, imidization history and film thickness, Polymer, 36 (1995) 1663–1672.
[26] Y. Xu, C. Chen and J. Li, Sorption and diffusion characteristics of water vapor in dense polyimide membranes, J. Chem. Eng. Data, 52 (2007) 2146–2152.

Nancy-Université
INPL

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur André DERATANI, Directeur de Recherche, IEMM, Université de Montpellier, Montpellier

Monsieur Dominique LANGEVIN, Chargé de Recherche, Université de Rouen, Mont-St-Aignan

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur GRIGNARD Jacques

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Synthèse et étude de matériaux polyalkylétherimides multiphasés pour la perméation gazeuse. "

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Génie des Procédés et des Produits »**

Fait à Vandoeuvre, le 01 octobre 2010
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

Institut National Polytechnique de Lorraine
inpl@inpl-nancy.fr : www.inpl-nancy.fr

2 av. de la Forêt de Haye : BP 3
54501 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex
FRANCE
Tél. : +33(0)3 83 59 59 59
Fax : +33(0)3 83 59 59 55

Synthèse et étude de matériaux polyalkylétherimides multiphasés pour la perméation gazeuse

Résumé

La synthèse d'acide polyamique (APA) comportant des blocs élastomères de type oligo-oxyéthylène et -oxypropylène et des polyimides correspondants (PEI) a été étudiée et leurs propriétés de perméation gazeuse déterminées pour He, N_2, O_2, H_2, CH_4 et CO_2. Il a été montré que la présence de la phase élastomère augmentait de façon très importante les coefficients de perméabilité au gaz comparativement aux polyimides aromatiques conventionnels. La perméabilité du CO_2, augmentée de façon préférentielle par rapport celles de tous les autres gaz, conduit à des sélectivités idéales tout à fait remarquables, en particulier vis-à-vis de N_2 ($\alpha \approx 40$). L'incorporation de nanoparticules de silice dans les PEI (de 1 à 15% en masse) a été effectuée lors de l'étape de cyclo-déshydratation de l'APA, soit par ajout de silice hydrophobes (16 nm) ou hydrophiles (12 nm), soit par méthode Sol-Gel à partir de précurseurs alcoxysilanes (TMOS et TEOS). L'influence des charges SiO_2 sur les propriétés de perméation gazeuse a été étudiée par la méthode du temps de retard (time-lag) essentiellement sur la série préparée avec des particules préformées. On a observé que les nano-charges de silice ne semblent pas interférer dans le processus de cyclisation et que les propriétés mécaniques sont renforcées ; la perméabilité aux gaz varie surtout selon la quantité de charges incorporées mais aucune augmentation spectaculaire de perméabilité n'a pu être observée. On peut en déduire que, vraisemblablement, c'est la phase élastomère qui est le lieu d'incorporation des particules de SiO_2. Ces résultats montrent l'intérêt des membranes PEI et PEI/SiO_2 dans des applications industrielles de séparation de gaz, notamment pour la séparation de mélanges CO_2/N_2.

Mots-clés : Membranes composites, nanoparticules de silice, procédé Sol-Gel, nanostructuration, perméation CO_2/N_2.

Synthesis and study of multiphase materials polyalkyletherimides for gas permeation

Abstract

The synthesis of polyamic acids (PAA) with oligo-oxyethylene and -oxypropylene rubbery blocks and the related polyimides (PEI) has been studied and their gas permeation properties determined for He, N_2, O_2, H_2, CH_4 and CO_2. It was shown that the rubbery phase dramatically increased the gas permeability coefficients compared to conventional aromatic polyimides. The permeability of CO_2 is preferentially increased in comparison to all other gases, leading to remarkable ideal selectivities, especially for the N_2 mixture ($\alpha \approx 40$). The incorporation of silica nanoparticles in PEI (from 1 to 15 wt%) was carried out during the cyclo-dehydration of the PAA by adding fumed hydrophobic (16 nm) or hydrophilic (12 nm) silica, or by Sol-Gel approach using alkoxysilane precursors (TMOS and TEOS). The effect of SiO_2-fillers on the properties of gas permeation has been studied by the time-lag method mainly on the series prepared with fumed silica. It was observed that nano-particles of silica do not seem to disturb the PAA cyclization process and that the mechanical properties are improved; the gas permeability varies essentially depending on the amount of fillers incorporated but no spectacular increase in permeability could be shown due to the nano-particles amounts. Apparently, it can be deduced that it is the rubbery phase which accommodates the SiO_2 particles. These results showed the value of PEI and PEI/SiO_2 membranes in industrial applications of gas separation, especially for the separation of CO_2/N_2 mixtures.

Keywords: Composite membranes**,** nano-sized silica fillers, Sol-Gel process, nanostructuration, CO_2/N_2 gas permeation.