



HAL
open science

Nouvelles membranes polyuréthaneimides cationomères à hautes performances pour la séparation de mélanges organiques par pervaporation :

Michel Awkal

► To cite this version:

Michel Awkal. Nouvelles membranes polyuréthaneimides cationomères à hautes performances pour la séparation de mélanges organiques par pervaporation :. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005. Français. NNT : 2005INPL065N . tel-01752540

HAL Id: tel-01752540

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752540>

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.



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLECULAIRE

**ECOLE DOCTORALE :
Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits, Environnement**

THESE

Présentée à

L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'INPL

SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES

par

Michel AWKAL

**Nouvelles membranes polyuréthaneimides cationomères
à hautes performances pour la séparation
de mélanges organiques par pervaporation**

Directeur de thèse : Anne Jonquières

Soutenue publiquement le 27 Septembre 2005

JURY

Rapporteurs :

M. Michel Dumon
M. Dominique Langevin

Examineurs :

M. Michel Bartholin
M. Robert Clément
Mme Anne Jonquières
M. Pierre Lochon, Président

A mon père, ma mère et ma sœur

*à Anne Jonquières, Pierre Lochon et Robert Clément
qui ont orienté avec beaucoup de patience ce travail,*

*aux directrices du LCPM Edith Dellacherie et Brigitte Jamart-Grégoire
qui m'ont accueilli et assuré les moyens de mener à bien cette thèse,*

*au personnel du LCPM, je cite surtout :
Marie-Christine Grassiot, Olivier Fabre, Henri Lenda et Jean-Marie Grosse
qui m'ont donné de leur temps et de leur expérience en CES, RMN, DSC, PC,*

*et aussi
Jeanine Fourier, Dominique Storck,
Emmanuelle Marie-Begué, Marie-Christine Averlant-Petit, Nicolas Brosse,
pour leur bonne humeur et pour leurs conseils,*

*à Sabine et Laurentine
qui ont participé efficacement à la construction de cette thèse durant leur stage,*

aux rapporteurs de ce mémoire qui me font le grand honneur de le juger,

*aux anciens et actuels thésards du LCPM
Elise, David, Cécile, Elise, Aurélien, Nicolas, Isabelle, Ahmed, Frédéric,
Anne-Sophie, Man,*

*à mes amis
Charbel, Mamadou, Valérie, Fatiha, Nadia, Jean, Magali, Julien, Aurélie,
Akrama, Nadia, Redah, Georges, Adeline, Laurence, Gabriel,
Jordi, Alexandre, Valérie, Roger, Tony, Emma, David, Lucille, Rabihi, Georges,
Marianne, Pierre, Séverine, Carine, Alain, Toni, Vincent...*

*aux familles Laurent, Révial et Claudel
qui m'ont assuré un excellent accueil en France,*

*aux familles Dakhil, Dallal, Geadaa, Jreidini, Murr, Sayah, Wehbé,
à Rosette Ouaini, Aziz Geahchan, Edmond Fadel, Michel Bartholin, mes anciens
encadrants avec qui je suis fier de maintenir toujours une bonne relation,*

à Ghada, Albert, Miriam et Jérôme pour leur soutien,

et à ma famille auprès de laquelle j'ai trouvé soutien, aide et amitié,

Grand Merci.

Nouvelles membranes polyuréthaneimides cationomères à hautes performances pour la séparation de mélanges organiques par pervaporation

Résumé :

Ce travail constitue une première analyse fondamentale de l'influence de sites ammoniums quaternaires sur la perméabilité sélective de matériaux polymères à des mélanges de liquides organiques. Une nouvelle stratégie de synthèse permet d'obtenir trois familles de polyuréthaneimides cationomères avec une grande variabilité de structure contrôlée. Les membranes correspondantes sont utilisées pour la séparation par pervaporation du mélange polaire azéotropique Ethanol/Ethyl-tert-butyl éther (20/80 en masse) et du mélange non polaire Toluène/n-Heptane (20/80 en masse). Les résultats permettent de dégager une série de relations inédites entre la structure du matériau et leurs propriétés, les effets étant plus marqués avec le mélange polaire. En jouant sur la structure des sites cationiques, il est possible d'augmenter la perméabilité sans affecter la sélectivité. Ainsi, plusieurs de ces matériaux présentent l'originalité de s'affranchir de la dualité classique flux/sélectivité.

Mots clés :

Synthèse macromoléculaire, copolymères à blocs, cationomères, membranes, séparation, relations structure/propriétés, polymères filmogènes

New highly performing membranes from polyurethaneimide cationomers for the separation of organic mixtures by pervaporation

Abstract:

This work is a first fundamental analysis of the influence of quaternary ammonium sites on the selective permeability of polymeric materials toward organic liquid mixtures. A new synthesis approach allowed obtaining three families of polyurethaneimide cationomers with a great variability and control of their structure. The corresponding membranes were used for the separation by pervaporation of the polar azeotropic mixture Ethanol/Ethyl-tert-butyl ether (20/80 wt%) and the non polar mixture Toluene/n-Heptane (20/80 wt%). The results led to a set of original relationships between the polymeric material structure and their properties, with sharper effects for the polar mixture. By playing with the structure of the cationic sites, it was then possible to increase permeability without modifying selectivity. Thus, an original feature of several of these polymeric materials was that they enabled to overcome the usual flux/selectivity duality.

Key words:

Macromolecular synthesis, block copolymers, cationomers, membranes, separation, structure-property relationships, filmogen polymers

Sommaire

Introduction générale _____ 1

Chapitre I : Bibliographie sur la synthèse des polyuréthanes et polyuréthaneimides cationomères

Introduction _____	3
I- Les polyuréthanes (PU) _____	4
I-1- La synthèse des polyuréthanes linéaires _____	4
I-2- Les réactifs utilisés _____	5
I-2-1- Les précurseurs des blocs flexibles : les macrodiols _____	5
I-2-2- Les précurseurs des blocs rigides _____	5
I-2-2-1- Les diisocyanates _____	5
I-2-2-2- Les allongeurs de chaînes _____	6
I-3- Comparaison entre les polyuréthanes linéaires avec des blocs souples polyéthers ou polyesters _____	8
II- Les polyimides (PI) _____	8
II-1- La synthèse des polyimides _____	8
II-1-1- La synthèse des polyimides par réaction entre un dianhydride et une diamine _____	9
II-1-2- La synthèse des polyimides par réaction entre un dianhydride et un diisocyanate _____	9
II-1-3- Comparaison entre les deux méthodes de synthèse _____	9
II-2- Les réactifs utilisés _____	10
III- Les polyuréthaneimides (PUI) _____	10
IV- Les polymères ioniques _____	11
IV-1- La classification des ionomères _____	11
IV-2- Les méthodes de synthèse des ionomères statistiques _____	12
IV-3- Les propriétés des ionomères _____	13
V- Les polyuréthanes cationomères (PUC) _____	13
V-1- Généralités _____	13
V-2- La synthèse des polyuréthanes cationomères statistiques _____	14
V-2-1- Méthode 1 : la quaternisation a lieu avant la polymérisation _____	14
V-2-1-1- L'ammonium quaternaire est dans la chaîne polymère _____	16
A- L'allongeur de chaînes contient un seul ammonium quaternaire _____	16
B- L'allongeur de chaînes contient deux ammoniums quaternaires _____	16
V-2-1-2- L'ammonium quaternaire est un groupe pendent de la chaîne polymère _____	16
V-2-2- Méthode 2 : la quaternisation a lieu durant la polymérisation _____	17
V-2-2-1- L'allongeur de chaînes contient deux amines tertiaires _____	17
V-2-2-2- L'allongeur de chaînes contient deux groupes alkylants _____	18

V-2-3- Méthode 3 : la quaternisation a lieu après la polymérisation	19
V-2-3-1- L'allongeur de chaînes contient une ou deux amines tertiaires	19
A- Les allongeurs de chaînes	20
A-1- L'amine tertiaire est dans la chaîne polymère	20
A-2- L'amine tertiaire est latérale à la chaîne polymère	22
A-3- Deux amines tertiaires, l'une latérale à et l'autre dans la chaîne polymère	22
B- Les réactifs de postmodification	23
B-1- Le réactif de postmodification est monofonctionnel	23
B-2- Le réactif de postmodification est difonctionnel	23
B-3- Le réactif de postmodification est plurifonctionnel	24
V-2-3-2- L'allongeur de chaînes contient un ou deux groupes alkylants	24
A- Les allongeurs de chaînes	25
B- Les réactifs de postmodification	25
V-3- Synthèse de polyuréthanes cationomères téléchéliques	26
V-4- Synthèse de polyuréthanes comportant des blocs cationomères	26
V-5- Modification chimique des polyuréthanes cationomères	27
V-6- Récapitulatif des différentes méthodes de synthèse des polyuréthanes cationomères statistiques	28
V-7- Caractérisation structurale des polyuréthanes cationomères	29
V-8- Propriétés des polyuréthanes cationomères	29
V-8-1- Influence de la présence des sites cationiques	30
V-8-1-1- Propriétés à l'état solide	30
A- Propriétés mécaniques	30
B- Propriétés thermiques	30
* Stabilité thermique	30
* Température de transition vitreuse	31
V-8-1-3- Propriétés en solution ou au contact de solvants	31
A- Gonflement	31
B- Solubilité	31
C- Viscosité réduite	31
D- Masses molaires déterminées par chromatographie par exclusion stérique	32
V-8-2- Influence de la structure du diisocyanate	32
V-8-3- Influence de la structure du macrodiol	32
V-8-4- Influence de la longueur du macrodiol	33
V-8-5- Influence de la longueur et de la nature de la chaîne latérale liée au site cationique	33
V-8-5-1- Le site ionique est incorporé dans la chaîne polymère	33
V-8-5-2- Le site ionique est un groupe pendent de la chaîne polymère	34
V-8-6- Influence de la longueur de l'agent de quaternisation difonctionnel	34
V-8-7- Influence de la teneur du matériau en groupes ammoniums quaternaires	35
V-8-8- Influence du taux de quaternisation	35
V-8-9- Récapitulatif des relations structure - propriétés concernant les polyuréthanes cationomères	36
V-9- Domaines d'applications potentielles des PUC	37
VI- Les polyuréthaneimides cationomères	37
VII- Conclusion	39
VIII- Références bibliographiques	40

Introduction	45
I- La stratégie de synthèse des polyuréthaneimides cationomères	46
I-1- Choix de la méthode de synthèse	46
I-2- Choix des réactifs et des solvants pour la préparation des PUI cationomères	49
I-2-1- Le diisocyanate : MDI	49
I-2-2- Le macrodiol : PTMG1000	49
I-2-3- Le diol allongeur de chaînes : MDEA	49
I-2-4- Le dianhydride : 6FDA	49
I-2-5- Les agents précipitants	50
I-3- Paramètres explorés dans la préparation des différentes familles de PUI cationomères	50
II- Les polyuréthaneimides précurseurs (PUI/x)	51
II-1- Synthèse des polyuréthaneimides précurseurs (PUI/x)	51
II-2- Caractérisation structurale des polyuréthaneimides précurseurs (PUI/x)	52
II-2-1- Spectroscopie infrarouge	53
II-2-2- Résonance magnétique nucléaire	54
II-2-2-1- RMN ^1H	54
II-2-2-2- RMN 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (HSQC)	56
II-2-2-3- RMN ^{13}C	56
II-3- Propriétés des polyuréthaneimides précurseurs (PUI/x)	58
II-3-1- Propriétés en solution	58
II-3-1-1- Solubilité	58
II-3-1-2- Viscosité	59
II-3-1-3- Masses molaires déterminées par chromatographie par exclusion stérique (CES)	60
II-3-2- Propriétés à l'état solide	61
II-3-2-1- Caractère filmogène	61
II-3-2-2- Propriétés thermiques déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC)	61
II-3-2-3- Masse volumique déterminée par pycnométrie à gaz	63
II-3-3- Récapitulatif des relations structure / propriétés concernant les PUI/x	64
III- Les polyuréthaneimides cationomères (PUI/x/RX)	64
III-1- Les différents paramètres de la synthèse des PUI/x/RX	64
III-2- PUI cationomères avec différents teneurs en ammoniums quaternaires PUI/x/Me ₂ SO ₄	65
III-2-1- Synthèse	65
III-2-2- Caractérisation	66
III-2-2-1- RMN ^1H	67
III-2-2-2- RMN 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (HSQC)	67
III-2-2-3- RMN ^{13}C	70
III-3- PUI cationomères avec différents contre-ions (PUI/0,5/MeX)	71
III-3-1- Synthèse	71
III-3-2- Caractérisation structurale	72
III-4- PUI cationomères avec différentes longueurs de chaîne <i>n</i> -alkyle latérale	72
III-4-1- Synthèse à partir des 1-bromo- <i>n</i> -alcanes : les PUI/0,5/RBr	73
III-4-1-1- Synthèse	73

III-4-1-2- Caractérisation structurale _____	73
III-4-2- Synthèse à partir de triflates de <i>n</i> -alkyle : les PUI/0,5/ROTf _____	76
III-4-2-1- Synthèse _____	76
III-4-2-2- Caractérisation structurale _____	77
III-5- Propriétés des polyuréthaneimides cationomères PUI/x/RX _____	79
III-5-1- Propriétés en solution _____	79
III-5-1-1- Solubilité _____	79
III-5-1-2- Viscosité _____	79
III-5-1-3- Masses molaires déterminées par chromatographie par exclusion stérique _____	80
III-5-2- Propriétés à l'état solide _____	82
III-5-2-1- Caractère filmogène _____	82
III-5-2-2- Propriétés thermiques déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC) _____	82
III-5-2-3- Masse volumique déterminée par pycnométrie à gaz _____	82
III-5-3- Récapitulatif des relations structure – propriétés concernant les PUI/x/RX _____	84
IV- Conclusion _____	85
V- Références bibliographiques _____	87

Chapitre III : Etude des propriétés de perméabilité sélective des PUI cationomères

Introduction _____	91
I- Généralités sur la pervaporation _____	92
I-1- Les méthodes de séparation membranaire _____	92
I-1-1- Les mélanges séparés par les membranes _____	92
I-1-2- Les paramètres des procédés de séparation membranaire _____	92
I-1-3- Les membranes utilisées dans les méthodes de séparation membranaire _____	93
I-1-4- Les avantages et les limitations des méthodes de séparation membranaire _____	93
I-1-4-1- Les avantages _____	93
I-1-4-2- Les limitations et freins au développement _____	94
I-2- La pervaporation _____	94
I-2-1- Historique _____	95
I-2-2- Les applications de la pervaporation _____	95
I-2-2-1- Séparation des mélanges hydroorganiques _____	97
A- Les membranes hydrophiles _____	97
B- Les membranes hydrophobes _____	97
I-2-2-1- Séparation des mélanges entièrement organiques _____	97
I-2-3- Les membranes de pervaporation _____	98
I-2-3-1- Les membranes inorganiques _____	98
I-2-3-2- Les membranes organiques _____	98
I-2-3- Les grandeurs caractéristiques du procédé de pervaporation _____	99

I-2-4- Les avantages et les limitations de la pervaporation	100
I-2-4-1- Les avantages	100
I-2-4-2- Les limitations	101
I-2-4-3- Comparaison entre la pervaporation et la distillation	101
I-3- Le modèle de sorption – diffusion	101
I-3-1- Présentation du modèle	101
I-3-1-1- La sorption	102
I-3-1-2- La diffusion	102
I-3-1-3- La désorption	102
I-3-2- Les grandeurs caractéristiques du modèle	103
I-3-2-1- Les grandeurs caractéristiques de la sorption	103
I-3-2-2- Les grandeurs caractéristiques de la diffusion	104
I-4- Récapitulatif des grandeurs caractéristiques de la pervaporation et du modèle de sorption – diffusion	104
II- Séparation d'un mélange organique polaire : le mélange EtOH/ETBE	105
II-1- Généralités sur les mélanges alcool/éther	105
II-2- Les méthodes de séparation du mélange EtOH/ETBE	105
II-2-1- Les méthodes de séparation industrielle : la distillation	105
II-2-2- Les méthodes de séparation hybrides : la distillation/pervaporation	106
II-2-3- La pervaporation	107
II-2-3-1- Les homopolymères	108
II-2-3-2- Les mélanges de polymères	108
II-2-3-3- Les réseaux de polymères semi-interpénétrés (s-IPN)	109
II-2-3-4- Les copolymères à blocs	109
II-3- Les propriétés de séparation des membranes de PUI cationomères	111
II-3-1- Influence de la teneur en ammoniums quaternaires	111
II-3-1-1- Propriétés de pervaporation	111
A- Le flux de pervaporation	111
B- La sélectivité de pervaporation	113
C- Comparaison perméabilité/sélectivité de pervaporation	113
II-3-1-2- Propriétés de sorption	114
A- Méthodes de détermination de la sorption sélective	114
A-1- Détermination du gonflement total (la sorption)	114
A-2- Détermination de la composition du liquide absorbé (sélectivité de sorption)	114
B- La sorption	116
C- La sélectivité de sorption	117
D- Comparaison sorption/sélectivité de sorption	117
II-3-1-3- Rôle de la diffusion	118
II-3-2- Influence de la nature du contre-ion	118
II-3-3- Influence de la longueur de la chaîne alkyle latérale R	121
III- Séparation d'un mélange organique apolaire : le mélange Toluène/n-Heptane	123
III-1- Généralités sur les mélanges aromatique/alcane	123
III-2- Les méthodes de séparation des mélanges aromatique/alcane	124
III-2-1- Les méthodes de séparation industrielles	124
III-2-1-1- La distillation	124
A- La distillation azeotropique	124
B- La distillation extractive	124

III-2-1-2- L'extraction par solvant (Extraction liquide-liquide)	125
III-2-2- Les méthodes de séparation hybrides : la distillation/pervaporation	125
III-2-3- La pervaporation	126
III-2-3-1- Les mélanges de polymères	127
III-2-3-2- Les réseaux de polymères semi-interpénétrés (s-IPN)	127
III-2-3-3- Les copolymères greffés	127
III-2-3-4- Les polymères réticulés	127
III-3- Les propriétés de séparation des membranes de PUI cationomères	128
III-3-1- Influence de la teneur en ammoniums quaternaires	128
III-3-1-1- Propriétés de pervaporation	128
III-3-1-2- Propriétés de sorption	129
III-3-1-3- Rôle de la diffusion	130
III-3-2- Influence de la nature du contre-ion	131
III-3-3- Influence de la longueur de la chaîne <i>n</i> -alkyle latérale R	133
IV- Comparaison des résultats obtenus pour les deux mélanges	135
V- Conclusion	136
VII- Références bibliographiques	137

Chapitre IV : Partie expérimentale

I- Méthodes d'analyse, de caractérisation et d'étude de propriétés	141
I-1- Spectrométrie Infrarouge : IR	141
I-2- Résonance Magnétique Nucléaire : RMN	141
I-3- Analyse élémentaire	141
I-4- Test de solubilité	142
I-5- Viscosimétrie	142
I-6- Chromatographie par Exclusion Stérique : CES	143
I-7- Analyse calorimétrique différentielle : DSC	143
I-8- Pycnométrie	143
II- Synthèse et caractérisation des polyuréthaneimides	144
II-1- Réactifs et solvants	144
II-2- Les polyuréthaneimides précurseurs (PUI/x)	147
II-3- Les polyuréthaneimides cationomères	150
II-3-1- À partir d'agents alkylants RX autres que les triflates d'alkyle (PUI/x/RX)	150
II-3-2- À partir de triflates d'alkyle (PUI/0,5/ROTf)	151
II-3-2-1- Synthèse des triflates d'alkyle ROTf	151
II-3-2-2- Quaternisation du PUI/0,5 par les triflates d'alkyle	152
II-3-3- Polyuréthaneimides cationomères contenant uniquement des sites ammoniums ⁺ N-H	152
III- Méthodes d'étude de la perméabilité sélective	153
III-1- Mélanges étudiés	153
III-1-1- Un mélange polaire EtOH / ETBE	153
III-1-2- Un mélange non polaire Toluène/ <i>n</i> -Heptane	154
III-2- Détermination des propriétés en pervaporation	154
III-2-1- Préparation des films polymères	154
III-2-2- Appareillage, conditions opératoires et manipulation	155
III-2-3- Détermination des grandeurs caractéristiques de la pervaporation	157

III-2-3-1- Détermination du flux J _____	157
III-2-3-1- Détermination de la sélectivité des matériaux polymères _____	158
III-3- Détermination des propriétés de sorption _____	159
III-3-1- Préparation des échantillons de polymères _____	159
III-3-2- Détermination du gonflement total _____	159
III-3-2-1- Appareillage et manipulation _____	159
III-3-2-2- Calcul du gonflement total _____	160
III-3-3- Détermination de la sélectivité de sorption des matériaux polymères _____	160
III-3-3-1- Méthode 1 : par désorption sous vide _____	160
III-3-3-2- Méthode 2 : par désorption dans du tétrachlorure de carbone _____	161
IV- Références bibliographiques _____	162

Conclusion générale _____	163
----------------------------------	------------

Liste des symboles

Symboles latins

C	Fraction massique amont de l'espèce préférentiellement transférée
C'	Fraction massique aval de l'espèce préférentiellement transférée
C _S	Fraction massique de l'espèce préférentiellement transférée dans le liquide absorbé par une pastille de polymère
e (μm)	Épaisseur de la membrane de pervaporation
J (kg.μm/h.m ²)	Flux total normalisé de la pervaporation
m ₀ (kg)	Masse du polymère sec avant le test de sorption
m (g)	Masse total du perméat
m _g (g)	Masse du polymère gonflé à la fin du test de sorption
s (m ²)	Surface de la membrane de pervaporation
S	Gonflement massique (sorption totale) d'une pastille de polymère
t (h)	Temps entre deux prélèvements de perméat
W _{SB}	Fraction massique du segment souple dans le copolymère à blocs

Symboles grecs

α	Facteur de séparation ou sélectivité de pervaporation
α _D	Facteur de séparation ou sélectivité de diffusion
α _S	Facteur de séparation ou sélectivité de sorption
β	Facteur d'enrichissement de pervaporation
β _D	Facteur d'enrichissement de diffusion
β _S	Facteur d'enrichissement de sorption
η _{red} (dL/g)	Viscosité réduite

Liste des abréviations

Méthodes d'analyse et de caractérisation

CES	Chromatographie par Exclusion Stérique
COSY	RMN ¹ H/ ¹ H : COrrélation SpectroscopY
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
DR	Réfractomètre différentiel dynamique / Differential Refractometry
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage / Differential Scanning Calorimetry
FTIR	Spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier : Fourier Transform Infra Red
HSQC	RMN ¹ H/ ¹³ C : Heteronuclear Single Quantum Coherence spectroscopy
MALLS	Détecteur par diffusion de la lumière / Multi-Angle Laser Light Scattering
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire

Réactifs et solvants

6FDA	Anhydride 4,4'-(hexafluoroiso-propylidène) diphtalique
BuOTf	Triflate de <i>n</i> -butyle / Trifluorométhane sulfonate de <i>n</i> -butyle
CDCl ₃	Chloroforme deutérié
CHCl ₃	Chloroforme
DMF	N,N-diméthyl formamide
DMSO-d ₆	DiMéthyl SulfOxyde deutérié
ETBE	Ethyl- <i>tert</i> -butyl éther
EtBr	Bromoéthane
EtOTf	Triflate d'éthyle / Trifluorométhane sulfonate d'éthyle
EtOH	Ethanol
HexOTf	Triflate de <i>n</i> -hexyle / Trifluorométhane sulfonate de <i>n</i> -hexyle
MDEA	N-méthyl diéthanolamine
MDI	4,4'-méthylène-bis-(phenyl isocyanate)
Me ₂ SO ₄	Sulfate de diméthyle
MeBr	Bromométhane
MeCl	Chlorométhane
MeI	Iodométhane
MeOTf	Triflate de méthyle / Trifluorométhane sulfonate de méthyle
MeOTs	Tosylate de méthyle / <i>p</i> -toluène sulfonate de méthyle
<i>n</i> -BuBr	1-bromo- <i>n</i> -butane
<i>n</i> -HexBr	1-bromo- <i>n</i> -hexane
<i>n</i> -PentBr	1-bromo- <i>n</i> -pentane
<i>n</i> -PrBr	1-bromo- <i>n</i> -propane
PentOTf	Triflate de <i>n</i> -pentyle / Trifluorométhane sulfonate de <i>n</i> -pentyle
PrOTf	Triflate de <i>n</i> -propyle / Trifluorométhane sulfonate de <i>n</i> -propyle
PTMG1000	Polytétraméthylène glycol 1000
TFA	Acide trifluoroacétique
TMS	Tetraméthylsilane

Polymères préparés

PUI	Polyuréthaneimides
PUI/0,5/MeX	PUI cationomères avec différents contre-ions
PUI/0,5/RBr	Première famille de PUI cationomères avec différentes longueurs de la chaîne <i>n</i> -alkyle latérale (RBr : 1-bromo- <i>n</i> -alcanes)
PUI/0,5/ROTf	Deuxième famille de PUI cationomères avec différentes longueurs de la chaîne <i>n</i> -alkyle latérale (ROTf : triflates de <i>n</i> -alkyle)
PUI/x/Me ₂ SO ₄	PUI cationomères avec différentes teneurs ammoniums quaternaires
PUI/x	Polyuréthaneimides précurseurs

Introduction générale

Introduction générale

Parmi les nombreuses méthodes de séparation membranaires, la pervaporation utilise des membranes denses caractérisées par l'absence de pores dans la couche active sélective. Il y a plus de vingt ans, elle est apparue comme une alternative parfois plus simple, beaucoup moins énergivore et plus respectueuse de l'environnement (procédé propre) que les autres procédés de séparation de mélanges liquides. En effet, la pervaporation s'avère souvent très sélective dans des domaines de composition où les procédés "classiques" de séparation ne le sont plus ou relativement peu, le cas le plus fréquent étant celui des mélanges azéotropiques. Son utilisation comme procédé industriel, seule ou couplée avec une autre méthode, nécessite alors de disposer de membranes ayant la sélectivité et la perméabilité suffisante pour la séparation envisagée. Les premières installations ont été réalisées en Europe en grande partie grâce à l'impulsion scientifique du LCPM pour résoudre le problème de la déshydratation de nombreux solvants industriels comme l'éthanol et l'isopropanol.

Plus tard, c'est à dire il y a une dizaine d'années, les préoccupations grandissantes sur l'environnement, les problèmes de pollution et apparentés, ont déclenché notamment au niveau européen une intense activité de recherche pour utiliser davantage la pervaporation à des fins séparatives, de récupérations d'effluents, d'économies d'énergie, etc. Un défi majeur était en particulier d'étendre son utilisation à la séparation de mélanges de liquides organiques relevant de l'industrie pétrolière et qui sont produits avec de forts tonnages. Il faut signaler ici que les deux principaux types de mélanges ou systèmes concernés correspondaient en même temps à des cas d'école à caractère fondamental susceptibles d'exciter fortement la curiosité des chercheurs. Un de ces cas types est la séparation d'alcools légers (méthanol, éthanol...) de leurs mélanges avec les éthers (MTBE, ETBE...) impliqués dans la fabrication de promoteurs d'indice d'octane. C'est donc un système polaire mais avec une nette différenciation car un des liquides est protique et l'autre aprotique. En contre partie, l'autre type de séparation concernait les mélanges non polaires aromatiques/alcanes caractérisés par une très faible différence de volatilité de leurs constituants représentant ainsi un véritable défi pour les techniques de séparation classiques.

Partant sur l'idée, vite vérifiée, que l'existence d'interactions entre la membrane et le produit minoritaire à extraire devait fortement favoriser la séparation, cette période a donc été riche en recherches pour relier la structure chimique des membranes ou films testés à leurs propriétés de perméabilité sélective vis à vis des mélanges précédents à réelle implication industrielle. Le LCPM a été fortement impliqué par la synthèse de matériaux modèles à structure variable, la mise en évidence d'éléments structuraux actifs dans la séparation de mélanges types d'intérêt industriel et plus généralement par l'établissement de relations structure/propriétés ainsi que de modèles décrivant le transfert de matière dans les matériaux polymères.

Néanmoins, jamais l'influence de sites cationiques n'avait été systématiquement étudiée. Pourtant, on pouvait s'attendre à ce que leur présence renforce les interactions entre la membrane et certaines espèces à extraire de mélanges comme les alcools. En effet, deux brevets ainsi que des résultats plus récents du LCPM ont montré que des membranes à base de copolymères du diméthylaminoéthyl méthacrylate (DMAEMA) quaternisé étaient très performantes pour la séparation de mélanges alcool/éther. Cependant, quel est le rôle exact des sites ammoniums quaternaires dans ce type de séparation ? Modifient-ils les caractéristiques du transfert sélectif ou jouent-ils plutôt un rôle structural sur la membrane ?

Ces interrogations sont à l'origine de ce travail qui a pour objectif une analyse systématique de l'influence de sites cationiques sur la perméabilité sélective de matériaux membranaires pour les séparations décrites précédemment.

Une question préalable était de savoir quel type de polymère pouvait être choisi pour introduire les sites ioniques, réaliser des films ou membranes physiquement stables dans les mélanges à séparer et présentant la variabilité nécessaire pour étudier les différents paramètres structuraux influents.

Le LCPM et d'autres travaux publiés ont montré l'intérêt des copolymères à blocs qui autorisent un bon contrôle de la structure du matériau qui peut varier de façon progressive. Cette particularité permet d'établir des relations de type structure/propriétés et le cas échéant, d'optimiser les propriétés d'une membrane permsélective pour une application donnée. D'autre part, les deux types de blocs, rigide et souple, contribuent ensemble aux propriétés du copolymère final. C'est ainsi que le bloc rigide assure une bonne résistance mécanique au matériau alors que le bloc souple permet une bonne perméabilité. Le cas simple des polyuréthanes n'aboutit généralement pas à des films de polymères ayant une résistance mécanique suffisante au contact des mélanges à séparer par insuffisance de réticulation physique.

Nous avons donc choisi de travailler avec des polyuréthaneimides ou PUI qui ont déjà largement prouvé leur intérêt dans ce domaine. Ils combinent généralement un excellent caractère filmogène et une bonne stabilité mécanique dans de nombreux solvants purs ou en mélanges. Ce sont d'excellents matériaux modèles offrant un bon compromis perméabilité/sélectivité pour les séparations envisagées et dont la variabilité permet d'apprécier l'influence de tel ou tel paramètre structural. Dans notre cas il s'agira d'introduire dans de nouveaux PUI des sites cationiques et de pouvoir en contrôler le nombre et la structure. La perméabilité sélective des films obtenus avec ces nouveaux matériaux sera ensuite caractérisée et analysée par pervaporation et sorption de deux mélanges modèles, EtOH/ETBE et Toluène/*n*-Heptane, comparativement aux PUI précurseurs ne comportant pas de sites cationiques.

Dans ce mémoire, la conduite du travail, les résultats et leur interprétation sont présentés en quatre chapitres.

Le premier chapitre fait le point sur les différentes méthodes de synthèse, de caractérisation ainsi que sur les propriétés des polyuréthanes et polyuréthaneimides cationomères décrits dans la littérature.

Dans le second chapitre, la synthèse et la caractérisation des PUI cationomères sont décrites et certaines de leurs propriétés générales sont également étudiées.

Le troisième chapitre présente l'étude des propriétés permsélectives des PUI cationomères comparées à celles de leurs précurseurs non ioniques. Une interprétation dans le cadre du modèle de sorption-diffusion est proposée.

Enfin le dernier chapitre rassemble la description détaillée des aspects théoriques et des méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail.

Chapitre I

Bibliographie sur la synthèse des polyuréthanes et polyuréthaneimides cationomères

Introduction

Le principal objet de ce premier chapitre est de faire le point sur les différentes méthodes de synthèse des polyuréthanes et polyuréthaneimides cationomères.

Afin de rappeler au lecteur les bases nécessaires à la compréhension de l'exposé qui suit sur ces cationomères, les trois premières parties rappellent brièvement les principes généraux de la synthèse des polyuréthanes, des polyimides et des polyuréthaneimides non ioniques.

Dans le même état d'esprit, la quatrième partie définit les différents types de polymères comportant des sites ioniques et en décrit la synthèse et les propriétés de manière très générale.

La cinquième partie est de loin la plus importante de ce chapitre et détaille les différentes voies de synthèse des polyuréthanes cationomères linéaires de manière exhaustive. Les propriétés de ces matériaux sont ensuite analysées et les principales relations entre ces propriétés et leur structure sont développées. Un court exposé sur les différentes applications des polyuréthanes cationomères termine cette quatrième partie.

Si l'on exclut les publications issues de ce travail de thèse, à notre connaissance une seule publication concerne la synthèse de polyuréthaneimides cationomères. Son analyse fait l'objet de la très courte sixième partie.

I- Les polyuréthanes (PU)

Les polyuréthanes ont été décrits pour la première fois en 1937 par Otto Bayer (1902-1982) et al. [1]. Ces matériaux comportent des groupes uréthanes (synonyme : groupes carbamates, Figure I-1) qui sont en grande partie responsable de leur forte cohésion et de leurs propriétés mécaniques. Les polyuréthanes peuvent être linéaires, ramifiés ou former des réseaux tridimensionnels. Dans ce dernier cas, les matériaux sont donc réticulés.

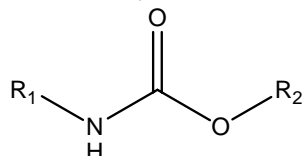


Figure I-1 : La fonction uréthane

Par l'emploi de réactifs de différentes masses molaires et natures chimiques, la chimie des polyuréthanes conduit à des matériaux aux caractéristiques et utilisations très variées : mousses flexibles pour l'isolation (50%), mousses rigides pour l'industrie automobile (25%), élastomères, élastomères thermoplastiques, revêtements de surface, adhésifs etc.

Parmi eux, les polyuréthanes linéaires [2, 3] sont des copolymères à blocs de structure générale (A-B)_n caractérisés par l'association de deux types de motifs répétitifs de propriétés très différentes, appelé bloc rigide (A) et bloc souple ou flexible (B). Contrairement aux polyuréthanes réticulés, ces matériaux restent solubles ce qui présente un intérêt particulier dans le cadre de ce travail pour la préparation de membranes polymères.

I-1- La synthèse des polyuréthanes linéaires

Les polyuréthanes linéaires sont obtenus par polyaddition de réactifs α, ω -difonctionnels. La réaction implique l'attaque nucléophile d'une fonction alcool sur le carbone sp très déficient en électrons d'un groupe isocyanate.

Deux méthodes de synthèse sont possibles : en une ou en deux étapes. Dans le premier cas, tous les réactifs sont mélangés directement ensemble. Le principe de la deuxième méthode, la plus utilisée, est représenté par la Figure I-2.

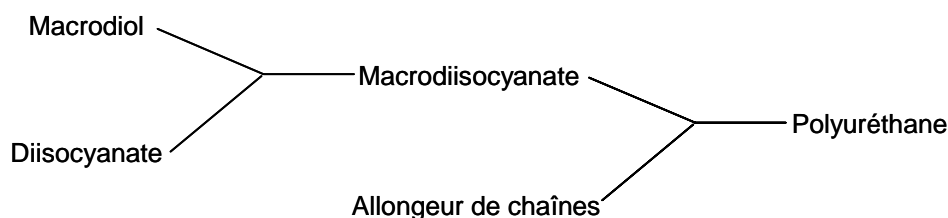


Figure I-2 : Principe de la synthèse des polyuréthanes linéaires en deux étapes

Un macrodiol réagit avec un diisocyanate pour former un prépolymère qui est un macrodiisocyanate. Ce prépolymère réagit ensuite avec un allongeur de chaînes pour donner le polyuréthane final. Cette méthode (Figure I-3) permet un meilleur contrôle des réactions et de la structure du polymère final.

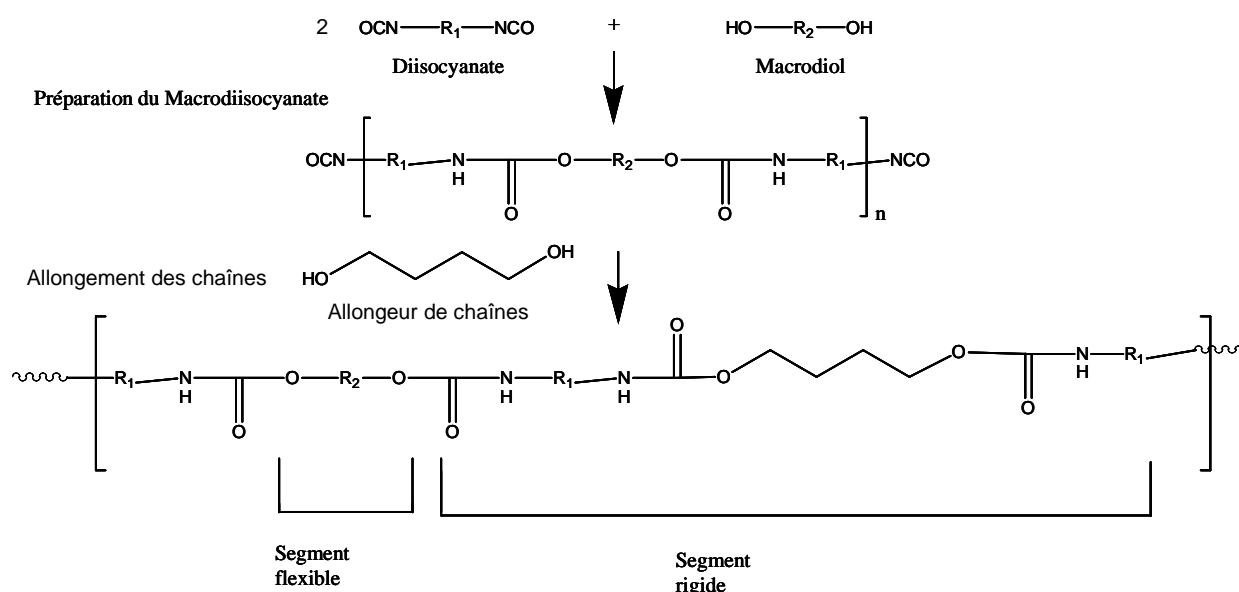


Figure I-3 : Exemple de synthèse d'un polyuréthane linéaire en deux étapes

I-2- Les réactifs utilisés

Les polyuréthanes sont constitués de blocs flexibles provenant des macrodiols et de blocs rigides formés par réaction des diisocyanates et des allongeurs de chaînes.

I-2-1- Les précurseurs des blocs flexibles : les macrodiols

Ce sont des oligomères fonctionnalisés en bouts de chaînes par des fonctions hydroxyles. Selon les références, ils peuvent être nommés oligomères glycols, macrodiols ou oligomères hydroxytéléchéliques. Les macrodiols les plus utilisés ont une masse relativement faible comprise entre 500 et 3000 g/mol. Le Tableau I-1 présente les macrodiols les plus courants dans la préparation des polyuréthanes. Ces macrodiols sont classés en polyéthers, polyesters, polycarbonates et polyalcènes. En raison de leur encombrement stérique moindre, les alcools primaires sont plus réactifs que les secondaires.

I-2-2- Les précurseurs des blocs rigides

I-2-2-1- Les diisocyanates

Le Tableau I-2 présente les diisocyanates les plus utilisés dans la préparation des polyuréthanes. Selon leur structure, les diisocyanates sont classés en séries aliphatiques, alicycliques et aromatiques. Ces derniers sont plus rigides et plus réactifs que les premiers. Les polyuréthanes obtenus à partir de diisocyanates aromatiques sont aussi relativement plus stables que ceux issus de diisocyanates aliphatiques. On distingue aussi les diisocyanates symétriques et dissymétriques. La symétrie des diisocyanates affecte la morphologie des domaines rigides des polyuréthanes qui les contiennent.

Polyéthers	Polyéthylène glycol : PEG [4, 5]	
	Polypropylène glycol : PPG [6-15]	
	Polytétraméthylène glycol : PTMG [6, 13, 15-43]	
Polyesters	Polyéthylène adipate diol : PEA [44]	
	Polytétraméthylène adipate diol : PTMA [45]	
	Polycaprolactone diol : PCL [5, 6, 15, 46, 47]	
Polycarbonate	Polycarbonate d'hexaméthylène diol : PCHMD	
Polyalcènes	α , ω -dihydroxypoly-1,2-butadiène [48-51]	

Tableau I-1 : Exemples de macrodiols utilisés dans la synthèse des polyuréthanes linéaires

I-2-2-2- Les allongeurs de chaînes

Dans le cas des polyuréthanes simples, les allongeurs de chaînes sont des diols de faibles masses molaires qui permettent de jouer sur la morphologie du matériau et certaines de ses propriétés comme le module d'élongation ou la température de transition vitreuse.

Le 1,4-butanediol, un diol linéaire, est un allongeur de chaînes très couramment utilisé pour la préparation des polyuréthanes élastomères. Pour des polyuréthanes élastomères de dureté plus élevée, on préfère utiliser des diols ramifiés comme le 2,3-butanediol en mélange stoechiométrique.

Le Tableau I-3 présente les diols les plus utilisés comme allongeur de chaînes dans la synthèse des polyuréthanes.

D'autres allongeurs de chaînes peuvent être aussi utilisés comme des diacides pour former des polyuréthaneamides et les diamines, primaires et secondaires, ou un aminoalcool, pour former des polyuréthaneurées.

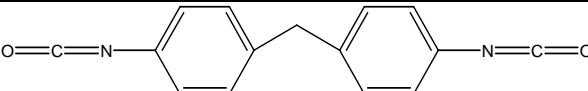
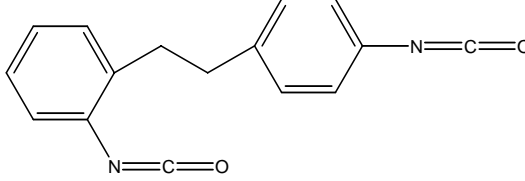
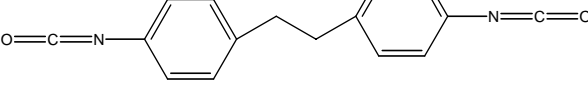
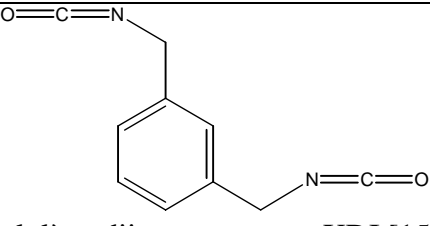
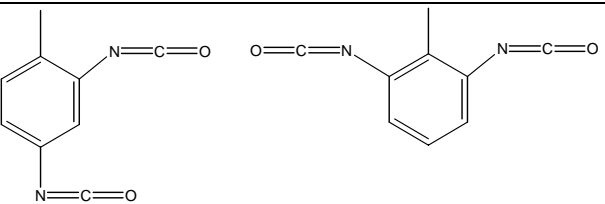
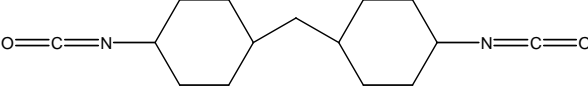
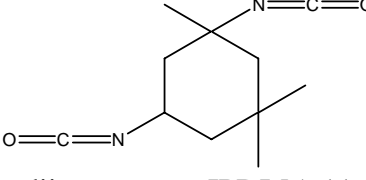
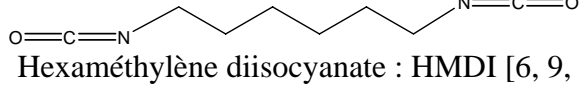
Symétriques	Dissymétriques
Aromatiques	
 <p>4,4'-méthylène bis(phényl isocyanate) : MDI [6-8, 10, 15-23, 25, 26, 28, 29, 32, 44, 46, 47]</p>	 <p>2,4'-dibenzyl diisocyanate : 2,4'-DBDI [31, 34, 35, 52]</p>
 <p>4,4'-dibenzyl diisocyanate : 4,4'-DBDI [30, 31, 36-43]</p>	
 <p>m-Xylylène diisocyanate : m-XDI [15, 47]</p>	 <p>Toluène diisocyanate, mélange des isomères 2,4 et 2,6 ou 2,4 seul : TDI [4, 6, 12, 13, 15, 17-19, 24, 27, 31, 34, 35, 47]</p>
Alicycliques	
 <p>Méthylène bis(4-cyclohexylisocyanate) : H₁₂MDI [6, 15, 47]</p>	 <p>Isophorone diisocyanate : IPDI [5, 11, 14, 15, 33, 45, 47]</p>
Aliphatiques	
 <p>Hexaméthylène diisocyanate : HMDI [6, 9, 15, 17-19]</p>	

Tableau I-2 : Exemples de diisocyanates utilisés dans la synthèse des polyuréthanes linéaires

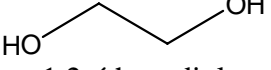
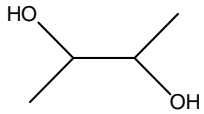
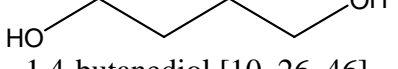
Linéaire	Ramifié
 <p>1,2-éthanediol</p>	 <p>2,3-butanediol</p>
 <p>1,4-butanediol [10, 26, 46]</p>	

Tableau I-3 : Exemples de diols utilisés comme allongeurs de chaînes dans la synthèse des polyuréthanes

I-3- Comparaison entre les polyuréthanes linéaires avec des blocs souples polyéthers ou polyesters

Une comparaison [53] entre des PU contenant un bloc flexible polyéther ou polyester est présentée dans le Tableau I-4. Nous remarquons que les polyuréthanes contenant un bloc souple polyéther ont une meilleure résistance thermique, chimique et biologique que ceux contenant un bloc souple polyester qui ont cependant une meilleure résistance au vieillissement à la lumière. Les polyesters tendant à être plus chers, sont généralement plus visqueux et difficiles à manipuler. Un autre inconvénient des polyesteruréthanes est leur résistance plus faible à l'hydrolyse. En revanche leurs propriétés mécaniques sont généralement meilleures.

		Polyéther	Polyester
Macrodiols	Prix	Moins élevé	Plus élevé
	Mise en œuvre	Plus facile	Moins facile
Polyuréthanes résultants	Tenue aux acides et bases dilués	Moyenne	Passable
	Tenue aux acides et bases concentrés	Passable	Mauvais
	Tenue au froid	Très bon : -55°C	Bon : -40°C
	Sensibilité à l'hydrolyse et aux microorganismes	Moyen	Passable
	Vieillessement à la lumière surtout UV	Passable	Bon
	Propriétés mécaniques	Inférieures	Supérieures

Tableau I-4 : Comparaison entre des polyuréthanes contenant un bloc flexible polyéther ou polyester d'après C. Houdret et al. [53] (Les cases grises indiquent les meilleures propriétés)

II- Les polyimides (PI)

Les polyimides sont des polymères qui comportent des groupes imides aliphatiques, alicycliques ou aromatiques (Figure I-4). Ces derniers sont les plus largement utilisés en raison de leur caractère thermostable.

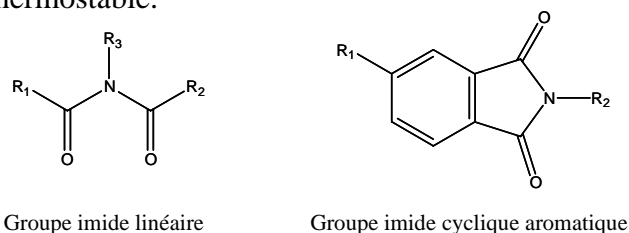


Figure I-4 : La fonction imide

II-1- La synthèse des polyimides

Plusieurs voies de synthèse sont possibles pour préparer les polyimides. Parmi ces méthodes nous allons présenter la plus courante, la réaction entre un dianhydride et une diamine et celle que nous avons utilisée durant nos études, la réaction entre un dianhydride et un diisocyanate.

II-1-1- La synthèse des polyimides par réaction entre un dianhydride et une diamine

Cette synthèse [54] implique la polycondensation d'une diamine et d'un dianhydride dans un solvant aprotique dipolaire (Figure I-5a). La réaction entre la diamine et le dianhydride donne un produit intermédiaire, l'acide polyamique, qui doit être cyclisé. La cyclisation de ce polymère précurseur par voie chimique ou thermique donne le polyimide final.

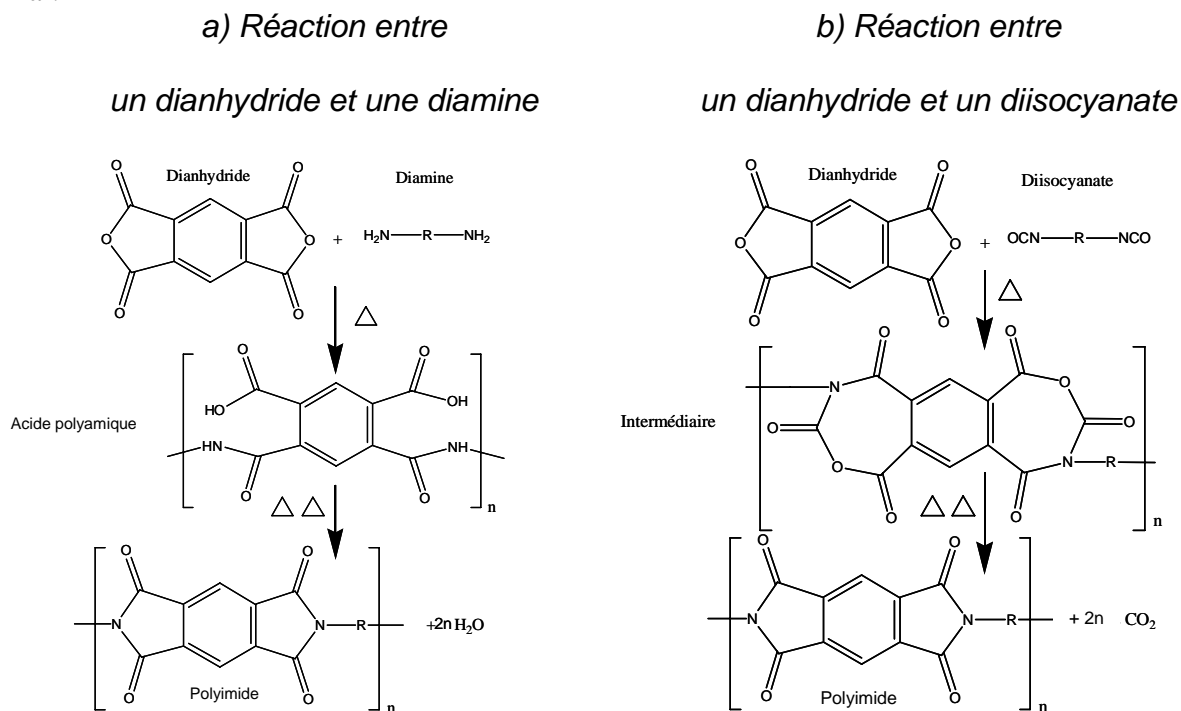


Figure I-5 : Exemples de préparation des polyimides selon deux schémas de synthèse différents

II-1-2- La synthèse des polyimides par réaction entre un dianhydride et un diisocyanate

Le premier article décrivant la synthèse d'un polyimide par cette méthode date de 1969 [55]. La réaction entre un diisocyanate et un dianhydride a lieu dans un solvant polaire ou à l'état fondu. Selon les auteurs de cette publication, la polymérisation passe par la formation d'un intermédiaire contenant un cycle de sept atomes (Figure I-5b).

II-1-3- Comparaison entre les deux méthodes de synthèse

La synthèse des polyimides en utilisant des diisocyanates à la place des diamines conventionnelles est beaucoup moins utilisée bien qu'elle présente un certain nombre d'avantages très importants dans le cadre de ce travail de thèse :

- La combinaison aisée de la chimie des polyuréthanes et de celle des polyimides pour conduire à des PUI de structures variées [56-60]
- La formation facilitée des cycles imides en une seule étape
- La synthèse à une température moins élevée
- L'élimination facile du CO₂, sous-produit de la réaction

II-2- Les réactifs utilisés

Le Tableau I-5 présente les dianhydrides les plus utilisés dans la synthèse des PI.

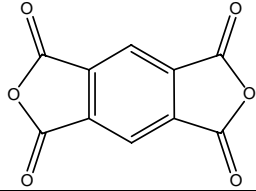
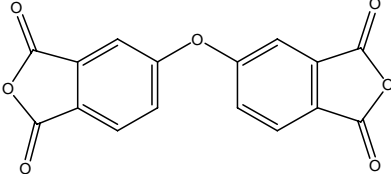
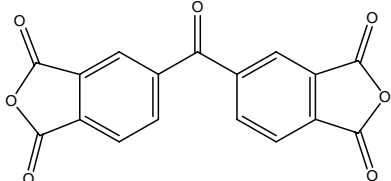
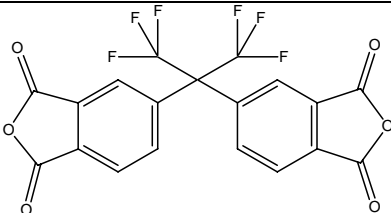
Anhydride pyromellitique	PMDA [55, 61-65]	
3,3', 4,4' - dianhydride oxydiphthalique	ODPA	
3,3', 4,4'- Benzophénone dianhydride tétracarboxylique	BTDA [62-66]	
Anhydride 4,4'-(hexafluoroisopropylidène) diphthalique	6FDA [65]	

Tableau I-5 : Exemples de dianhydrides utilisés dans la synthèse des polyimides

III- Les polyuréthaneimides (PUI)

Comme leur nom l'indique, les polyuréthaneimides sont des polymères qui contiennent à la fois des fonctions uréthanes et des fonctions imides.

Leur synthèse (Figure I-6) se fait sûrement en s'inspirant des méthodes de synthèse des PU et PI présentées précédemment.

Les deux premières méthodes (Figure I-6 a et b) s'inspirent de la synthèse des polyimides par réaction classique d'une amine primaire avec une fonction anhydride ou deux fonctions acides carboxyliques vicinales. La troisième méthode (Figure I-6 c), adoptée par notre laboratoire, met en œuvre la réaction d'une fonction isocyanate avec un groupe anhydride. Cette dernière méthode est moins utilisée malgré les avantages qu'elle présente (Partie II-1-3).

Les réactifs classiquement utilisés dans la synthèse des PUI sont les mêmes que ceux utilisés pour la synthèse des PU et PI (Tableaux I-1, 2, 3, et 5).

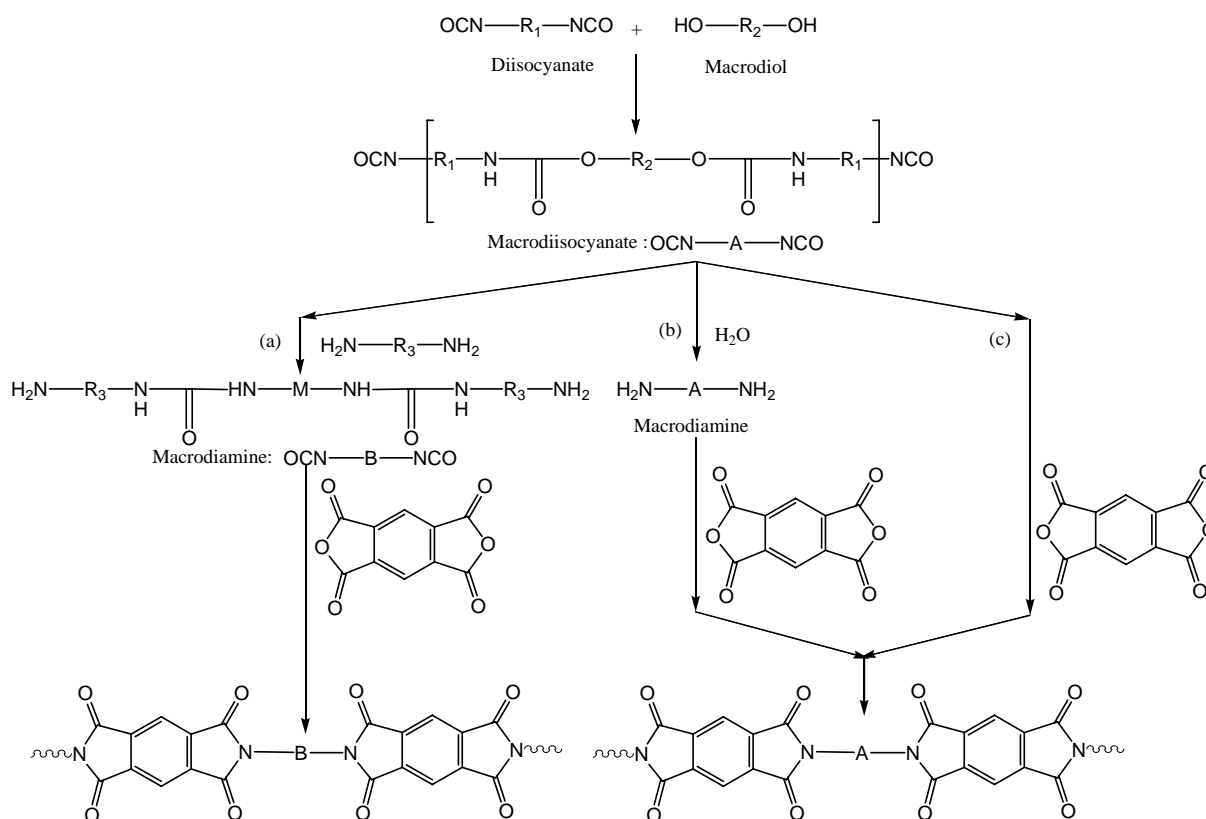


Figure I-6 : Exemples de préparation des polyuréthaneimides selon trois schémas de synthèse différents. Références : (a)[67], (b)[68, 69] et (c)[57, 58].

IV- Les polymères ioniques

Les polymères ioniques peuvent être classés en deux familles : les polyélectrolytes et les ionomères. Le Tableau I-6 représente les différences principales entre ces deux catégories.

	Polyélectrolytes	Ionomères
Nombre de sites ioniques	Elevé	Faible
Continuité des régions d'interactions ioniques	Continue	Discontinue

Tableau I-6 : Classification des polymères ioniques

Un ionomère peut être défini comme un copolymère comportant une minorité d'unités de répétition portant une ou des charges ioniques, typiquement moins de 250 méq/100 g polymère. On préfère parfois à cette première définition très quantitative une deuxième définition plus générale selon laquelle les ionomères sont des polymères dont les propriétés sont gouvernées par des interactions ioniques dans des régions discontinues (les agrégats ioniques) du matériau [70-72].

IV-1- La classification des ionomères

La classification des ionomères est établie en fonction de la nature des charges portées par le polymère :

- Charges positives : cationomères
- Charges négatives : anionomères
- Charges positives et négatives : zwitterionomères

Le Tableau I-7 donne les sites ioniques les plus courants en les représentant selon la position de leur atome dans le tableau périodique des éléments. Les anions sont obtenus par déprotonation de fonctions oxacides et les cations sont généralement des sels d'onium (ammonium, phosphonium, sulfonium) obtenus par alkylation d'hétéroatomes.

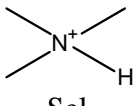
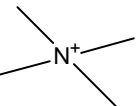
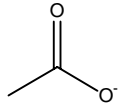
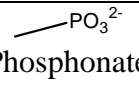
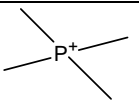
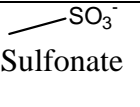
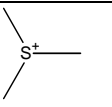
		Groupe			
		V		VI	
Période	2	Azote N		Oxygène O	
		 Sel d'ammonium	 Ammonium quaternaire	 Carboxylate	
	3	Phosphore P		Soufre S	
		 Phosphonate	 Phosphonium	 Sulfonate	 Sulfonium

Tableau I-7 : Les sites ioniques les plus courants dans les ionomères

Les sites ioniques peuvent être incorporés dans la chaîne polymère ou dans un groupe pendent de cette dernière.

La distribution des sites ioniques dans la chaîne polymère peut par ailleurs être aléatoire ou contrôlée. Dans le premier cas, on a la formation d'ionomères statistiques ; dans le second cas, les ionomères préparés peuvent être téléchéliques par exemple. La très grande majorité des ionomères décrits sont des ionomères statistiques.

La classification des contre-ions [73] est établie en fonction de la nature de leurs charges et selon s'ils sont atomiques ou moléculaires (Tableau I-8).

Ionomères	Contre-ions		
		Atomiques	Moléculaires
Anionomères	Cations	Métalliques : alcalins, alcalinoterreux, de transition.	Ammonium, pyridinium
Cationomères	Anions	Halogénures : chlorure, bromure, iodure.	Tosylates, triflates, méthylsulfate

Tableau I-8 : Classification des contre-ions les plus courants dans les ionomères

IV-2- Les méthodes de synthèse des ionomères statistiques

Trois méthodes permettent d'introduire les groupes ioniques dans les ionomères statistiques. Elles peuvent être classées selon le moment où les sites ioniques sont générés par rapport à la polymérisation:

a- Avant la polymérisation – Méthode 1 : un des réactifs de polymérisation comporte déjà le site ionique.

b- Durant la polymérisation – Méthode 2 : deux fonctions vont réagir ensemble pour donner les sites ioniques dans la chaîne polymère.

c- Après la polymérisation – Méthode 3 : le site ionique est formé par postmodification d'un site précurseur ionogène.

Le choix de la méthode de synthèse peut être basé sur quatre paramètres : le type et la position de la charge ionique, la réactivité des sites ionogènes et, dans certains cas, la stabilité des sites ioniques. De manière générale, nous pouvons remarquer que les anionomères ne comportent généralement pas de sites ioniques incorporés dans la chaîne polymère. De plus, les cationomères sont les seuls à pouvoir être préparés par les trois méthodes de synthèse.

IV-3- Les propriétés des ionomères

Les charges ioniques ont une influence sur la microstructure et les propriétés des matériaux polymères. Les propriétés observées dépendent du nombre de sites ioniques, du type de contre-ion et de la longueur et la structure du ou des groupes alkyles liés au site ionique. Typiquement, les charges ioniques contribuent à la réticulation physique du matériau et améliorent donc les propriétés mécaniques des ionomères [70-72].

V- Les polyuréthanes cationomères (PUC)

V-1- Généralités

Le début du développement des polyuréthanes ionomères n'est pas bien documenté, mais la recherche systématique sur ces polymères a commencé dans les années 1960 chez Bayer, à Leverkusen en Allemagne [74].

Comme dans le cas de tous les ionomères, les polyuréthanes ionomères peuvent être cationiques, anioniques ou zwitterioniques. Dans les années soixante à quatre-vingt, la majorité des articles sur les polyuréthanes ionomères concernaient les anionomères mais, plus récemment, les polyuréthanes cationomères ont gagné un plus grand intérêt.

De manière générale, les PU ionomères ont des propriétés mécaniques excellentes grâce à la présence simultanée des forces coulombiennes et des liaisons hydrogène entre les chaînes. Les polyuréthanes ionomères profitent ainsi d'un double effet de réticulation physique.

L'objectif de la thèse étant la synthèse et l'étude des propriétés permselectives de polyuréthaneimides cationomères, la suite de cet exposé se limite aux PU cationomères.

Dans le cas des polyuréthanes cationomères décrits dans la littérature, tous les sites ioniques sont des groupes ammoniums quaternaires [4-52, 75-80]. Ces groupes sont obtenus en faisant réagir une amine tertiaire avec un agent alkylant (Figure I-7). Dans ce cas précis l'agent alkylant est nommé agent de quaternisation car il conduit à un ammonium quaternaire.

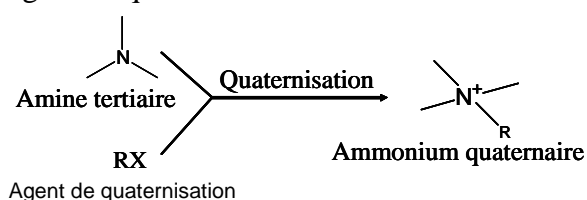


Figure I-7 : Réaction de quaternisation d'une amine tertiaire en un ammonium quaternaire

Comme dans le cas général des ionomères, le site ionique des cationomères peut occuper deux types de positions : incorporé dans la chaîne principale [5, 6, 9-12, 15, 17-19, 24-26, 29-47, 52, 76, 77, 79, 80] ou latéral à cette chaîne [4, 7, 8, 13, 14, 16, 20-23, 27, 28, 48-51, 75, 78].

Par ailleurs, le site ionique peut être porté par l'un des deux types de blocs du polyuréthane cationomère : le bloc flexible [48-51] ou le bloc rigide [4-47, 52, 75-80]. La première approche qui utilise un macrodiol cationomère ou comportant des sites ionogènes a connu jusqu'à présent un développement très limité. La très grande majorité des travaux sur les PU cationomères portent donc sur la deuxième approche qui utilise des allongeurs de chaînes ioniques ou comportant un ou plusieurs sites ionogènes avec différentes structures.

Comme pour les ionomères en général, dans les cationomères la distribution des sites ioniques dans la chaîne polymère peut être aléatoire ou contrôlée. C'est ainsi que des polyuréthanes cationomères statistiques [4-52, 75-80] et d'autres téléchéliques [24] ont été décrits.

Les méthodes de synthèse des polyuréthanes cationomères statistiques suivent le cas général des ionomères. Elles peuvent donc être classées selon le moment où les sites cationiques sont générés par rapport à la polymérisation :

- a- Méthode 1 : la quaternisation a lieu avant la polymérisation
- b- Méthode 2 : la quaternisation a lieu durant la polymérisation
- c- Méthode 3 : la quaternisation a lieu après la polymérisation

V-2- La synthèse des polyuréthanes cationomères statistiques

V-2-1- Méthode 1 : la quaternisation a lieu avant la polymérisation

Selon cette méthode, la synthèse des polyuréthanes cationomères a lieu généralement en deux étapes [7, 8, 21-23, 28, 30, 32, 37, 48-51, 77]. La première étape correspond à la préparation d'un prépolymère macrodiisocyanate par réaction d'un macrodiol avec un diisocyanate, le macrodiol pouvant contenir un ou plusieurs ammoniums quaternaires [48-51]. La deuxième étape correspond à l'allongement de la chaîne avec un allongeur de chaînes diol. Si le macrodiol ne porte pas d'ammoniums quaternaires, et c'est le plus souvent le cas, alors, c'est le diol allongeur de chaînes qui portera ces sites ioniques.

Les auteurs de la référence [7] déclarent que l'utilisation de diols quaternisés avant la synthèse donne la possibilité de mieux contrôler la quantité d'ions dans le polymère final. Cependant, la limitation majeure de cette méthode est la possibilité de détruire les sites ioniques durant la synthèse, certaines conditions opératoires exigeant par exemple une température élevée.

Dans le cas où le macrodiol porte l'ammonium quaternaire, ce dernier est un groupe pendant de la chaîne principale [48-51]. Un α, ω -dihydroxypolybutadiène-1,2 contenant des groupes ammoniums quaternaires pendants a été synthétisé en faisant réagir un polybutadiène diol, avec un N,N-dialkylaminopropylsiloxane. L'amine tertiaire de ce polymère est alors quaternisée par un bromure d'alkyle. Cet oligomère téléchélique (Figure I-8) est ensuite utilisé pour constituer le bloc flexible d'un polyuréthane cationomère.

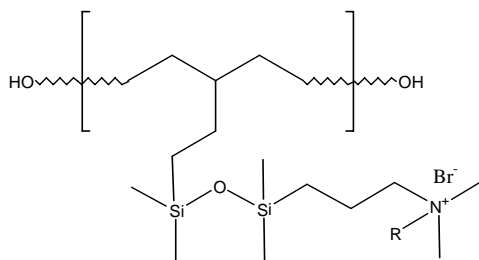


Figure I-8 : Le macrodiol polybutadiène quaternisé

Le cas où l'allongeur de chaînes porte un ou deux ammoniums quaternaires est plus fréquent. Le principe de la synthèse des polyuréthanes cationomères, en utilisant un allongeur de chaînes diol quaternisé à l'avance, est présenté par la Figure I-9 alors que la Figure I-10 détaille un exemple tiré de la littérature [21].

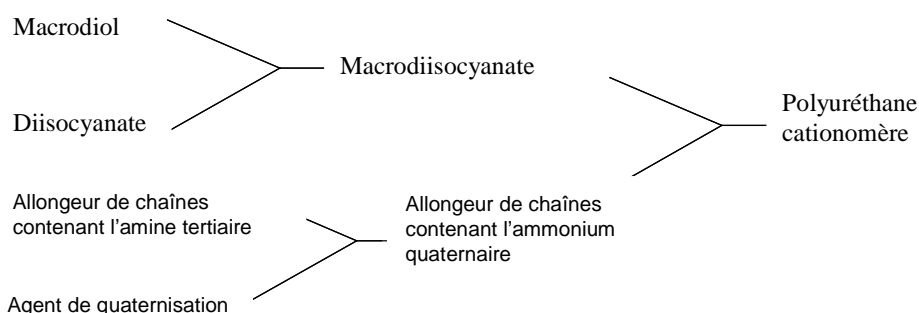


Figure I-9 : Principe de la synthèse des polyuréthanes cationomères en utilisant un allongeur de chaînes quaternisé à l'avance

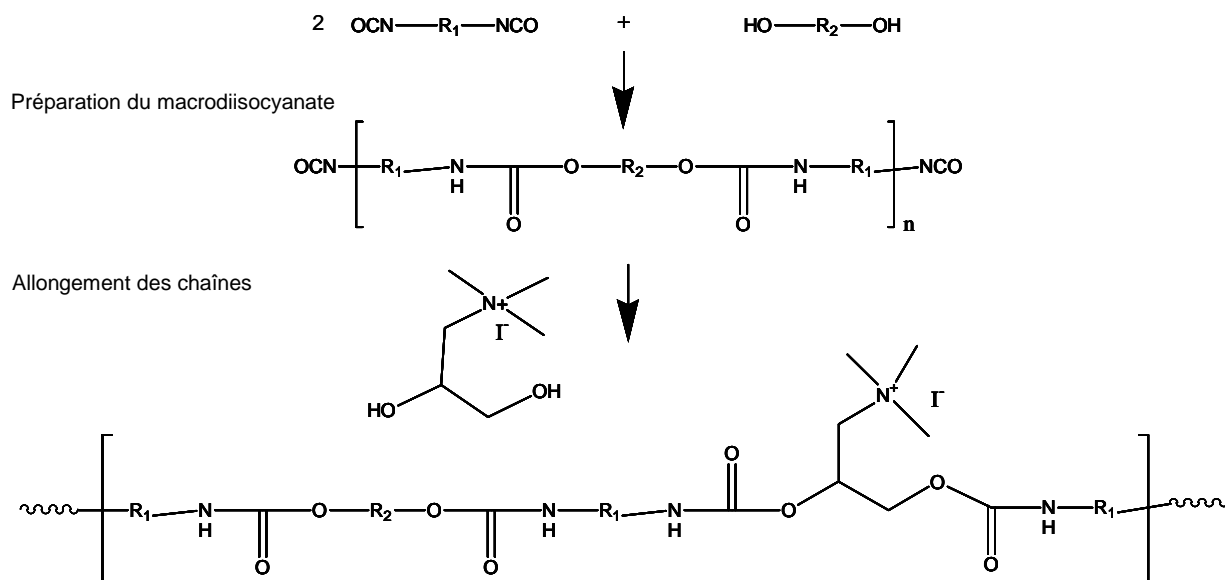


Figure I-10 : Exemple de synthèse d'un polyuréthane cationomère utilisant un allongeur de chaînes quaternisé à l'avance [21]

Dans cette première méthode de synthèse, les allongeurs de chaînes utilisés portent un ou deux ammoniums quaternaires qui se trouveront ensuite dans la chaîne du polymère ou en position latérale par rapport à cette dernière.

V-2-1-1- L'ammonium quaternaire est dans la chaîne polymère

A- L'allongeur de chaînes contient un seul ammonium quaternaire

L'allongeur de chaînes appartient à la famille des diéthanolamines (DEA). Elles sont quaternisées avec différents agents de quaternisation (Tableau I-9).

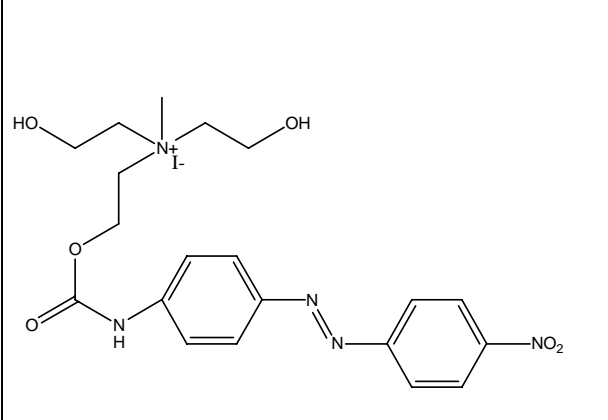
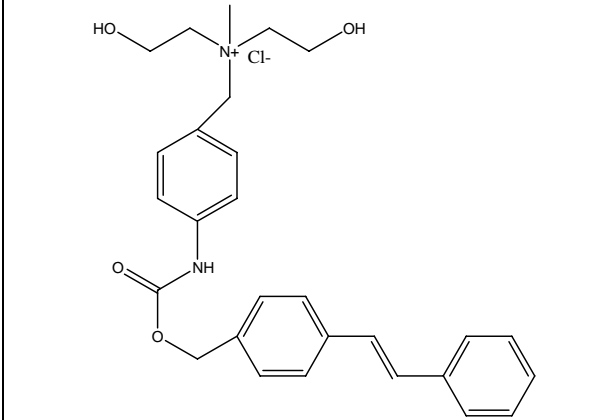
	
<p>N-méthyl diéthanolamine quaternisée par le 4-nitro-4(β-iodoéthoxyxycarbonylamino) azobenzène [37]</p>	<p>N-méthyl diéthanolamine quaternisée par le 4-chlorométhylphényl carbamoyloxyméthyl-para-stilbène [32, 81]</p>

Tableau I-9 : Exemples d'allongeurs de chaînes contenant un seul ammonium quaternaire qui sera dans la chaîne principale

B- L'allongeur de chaînes contient deux ammoniums quaternaires

L'allongeur de chaînes appartient à la famille des diols viologènes (4,4'-dipyridinium) obtenus avec différents agents de quaternisation (Tableau I-10). Il faut noter ici que dans l'article [77] les auteurs ont utilisé les polyuréthanes cationomères contenant le diol viologène 2 pour préparer des rotaxanes.

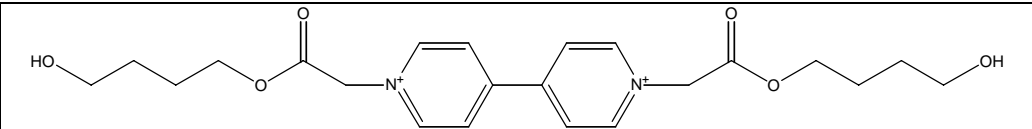
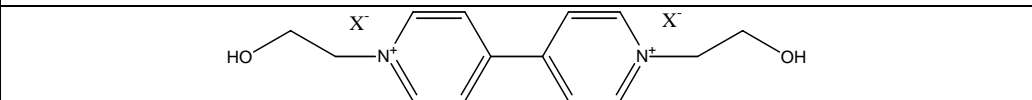
<p>Diol viologène 1</p>		<p>[30]</p>
<p>Diol viologène 2</p>		<p>[30, 77]</p>

Tableau I-10 : Exemples d'allongeurs de chaînes contenant deux ammoniums quaternaires qui seront dans la chaîne principale

V-2-1-2- L'ammonium quaternaire est un groupe pendent de la chaîne polymère

L'allongeur de chaînes appartient à la famille des dialkylamino-propanediols (DAP) quaternisés avec des halogénoalcanes pour donner des halogénures de 3-trialkylammonio-(1,2-propanediol) (TAPX) (Tableau I-11).

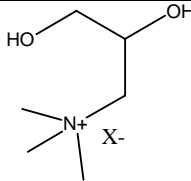
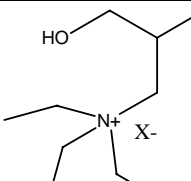
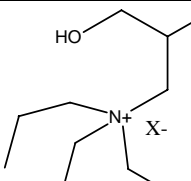
		
<p>Halogénure de 3-triméthylammonio-(1,2-propanediol) : TMPX [7, 8, 21-23, 28]</p>	<p>Halogénure de 3-triéthylammonio-(1,2-propanediol) : TEPX [21-23]</p>	<p>Halogénure de 3-tripropylammonio-(1,2-propanediol) : TPPX [21-23]</p>

Tableau I-11 : Exemples d'allongeurs de chaînes contenant un seul ammonium quaternaire qui deviendra un groupe pendant de la chaîne principale

V-2-2- Méthode 2 : la quaternisation a lieu durant la polymérisation

La synthèse [74, 82, 83] a généralement lieu en deux étapes. La première étape correspond à la synthèse d'un prépolymère ayant comme bouts de chaînes deux groupes amines tertiaires (macrodiamine tertiaire) ou deux fonctions alkylantes (macroagent de quaternisation difonctionnel comme les composés macrodimonohalogénés).

La deuxième étape est l'allongement de la chaîne qui formera au même moment l'ammonium quaternaire. L'allongeur de chaînes sera une molécule à la réactivité complémentaire de la précédente, c'est-à-dire qui portera deux fonctions alkylantes (agent de quaternisation difonctionnel comme les dimonohalogénures) dans le premier cas ou bien qui sera une diamine tertiaire dans le second cas.

La synthèse peut aussi avoir lieu en trois étapes. Dans ce cas, le prépolymère est préparé en deux étapes. Un macrodiol réagit avec un diisocyanate pour former un macrodiisocyanate. Ce dernier réagira avec un monoalcool contenant une fonction alkylante ou une amine tertiaire pour donner le prépolymère recherché. Dans cette méthode 2, le site ionique est uniquement incorporé à la chaîne polymère et non pendant.

V-2-2-1- L'allongeur de chaînes contient deux amines tertiaires

Le prépolymère préparé doit comporter deux groupes alkylants en bouts de chaînes (macroagent de quaternisation difonctionnel). Le principe de la méthode est décrit par la Figure I-11 alors que la Figure I-12 détaille un cas de synthèse à partir d'un macrodibromure [74, 82, 83]. Quelques exemples de diamines tertiaires jouant le rôle d'allongeurs de chaînes sont présentés par le Tableau I-12.

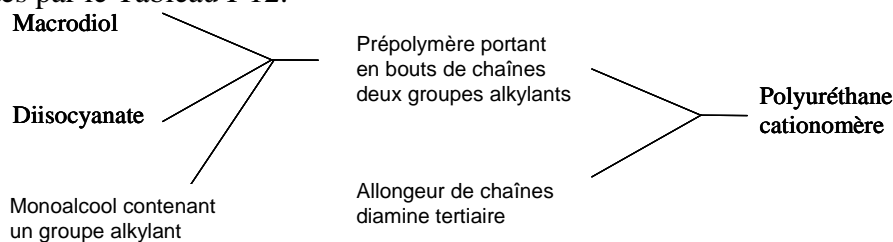


Figure I-11 : Principe de la synthèse des polyuréthanes cationomères utilisant un allongeur de chaînes diamine tertiaire

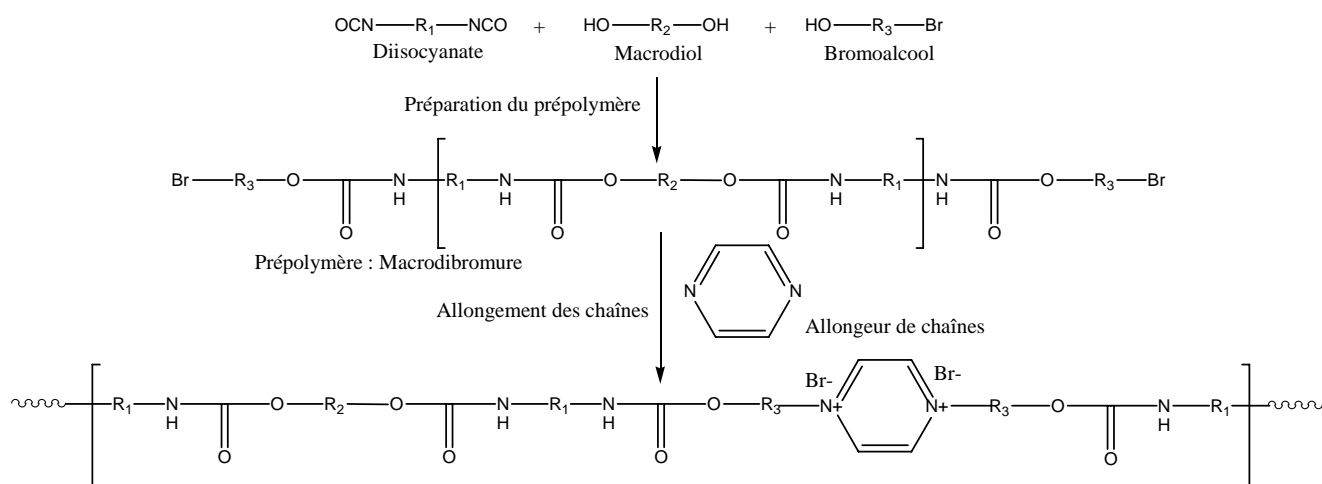


Figure I-12 : Exemple de synthèse d'un PUC utilisant un allongeur de chaînes diamine tertiaire [82]

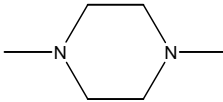
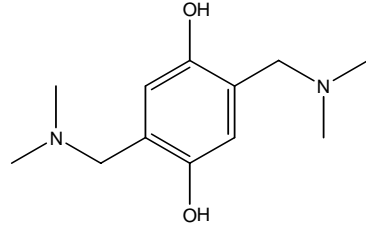
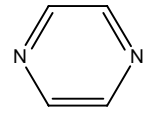
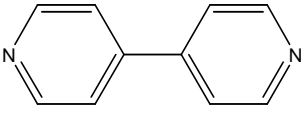
 N,N'- diméthylpipérazine [35]	 2,5-bis-(N,N- diméthylaminométhyl)- hydroquinone [34]	 Pyrazine [82]	 4,4'-Dipyridyl [52]
--	---	---	--

Tableau I-12 : Exemples de diamines tertiaires jouant le rôle d'allongeurs de chaînes

V-2-2-2- L'allongeur de chaînes contient deux groupes alkylants

Le prépolymère est une macrodiamine tertiaire. Le schéma général de synthèse est décrit par la Figure I-13. La Figure I-14 détaille le cas de la préparation d'un PUC à partir d'une macrodiamine tertiaire et d'un dibromure d'alkyle [82].

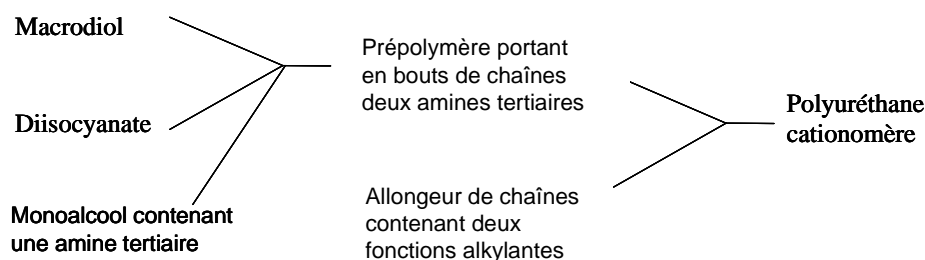


Figure I-13 : Principe de la synthèse des polyuréthanes cationomères utilisant un allongeur de chaînes agent de quaternisation difonctionnel

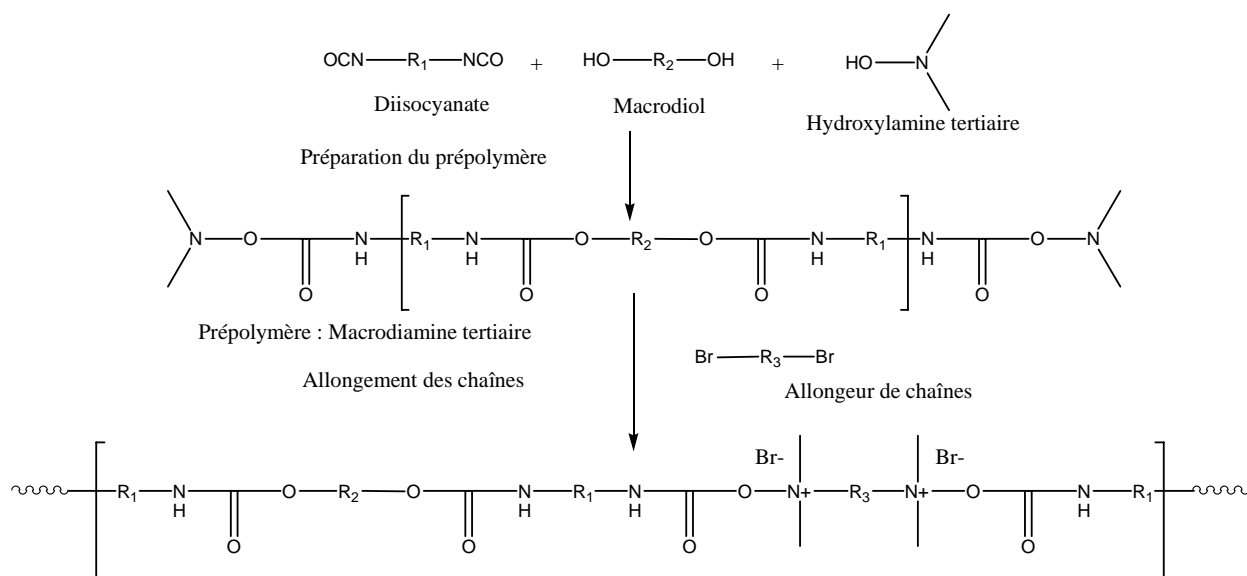


Figure I-14 : Exemple de synthèse d'un polyuréthane cationomère utilisant un allongeur de chaînes agent de quaternisation difonctionnel [82]

L'agent de quaternisation difonctionnel utilisé dans la synthèse de ces polymères peut être un composé dimonohalogéné ou bien un dihalogénure dicarbamate provenant de la réaction d'un diisocyanate avec un halogénure monoalcool.

V-2-3- Méthode 3 : la quaternisation a lieu après la polymérisation

La troisième méthode de synthèse consiste généralement à modifier un polymère qui contient des sites amines tertiaires. La synthèse a alors lieu en trois étapes. La première étape correspond à l'obtention d'un prépolymère macrodiisocyanate par réaction d'un macrodiol et d'un diisocyanate. Si le macrodiol ne contient pas de sites amines, c'est l'extenseur de chaînes utilisé dans la deuxième étape de polyaddition qui en comportera. La troisième étape consistera alors à quaterniser ces sites par un agent de quaternisation mono, di ou plurifonctionnel. Dans ces deux derniers cas, une réticulation du polymère aura lieu. La modification chimique d'un polymère contenant des groupes fonctionnels qui peuvent jouer le rôle d'agents quaternisants (par exemple des groupes halogénures d'alkyle) a été décrite beaucoup plus rarement. Dans ce dernier cas, on peut établir un parallèle direct entre les deux méthodes de synthèse, le réactif utilisé dans la troisième étape étant alors une amine tertiaire.

V-2-3-1- L'allongeur de chaînes contient une ou deux amines tertiaires

L'allongeur de chaînes porte l'amine tertiaire et la fonction alkylante appartient à un réactif de postmodification. Ce dernier va donc réagir avec l'amine tertiaire de l'allongeur de chaînes pour donner l'ammonium quaternaire [5, 6, 9-20, 25-27, 29, 31, 33-36, 38-47, 52, 76, 78-80]. Le principe de la synthèse des polyuréthanes cationomères en utilisant un allongeur de chaînes contenant une ou deux amines tertiaires est présenté Figure I-15 alors que la Figure I-16 détaille un exemple particulier très typique de cette synthèse [9]. Le principal inconvénient de ce type de synthèse est la possibilité d'apparition de réactions secondaires durant l'étape de quaternisation.

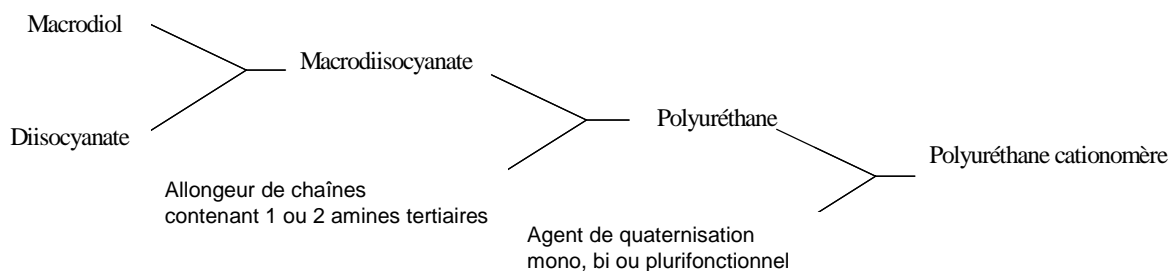


Figure I-15 : Principe de la synthèse des polyuréthanes cationomères en utilisant un allongeur de chaînes qui porte une ou deux amines tertiaires

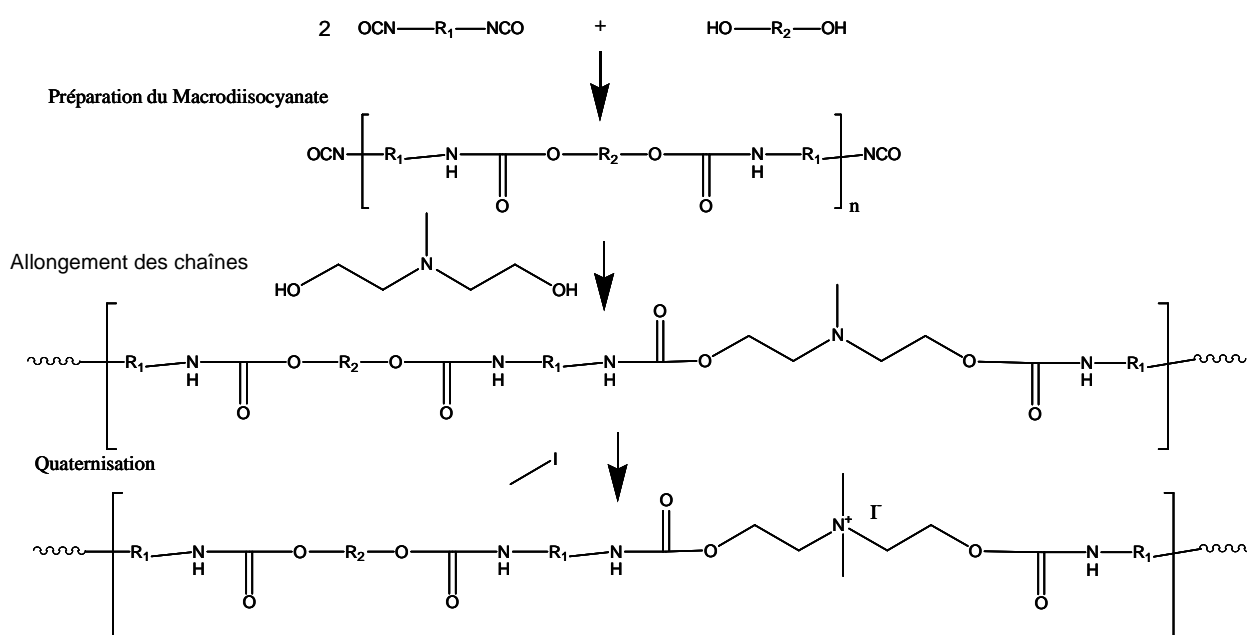


Figure I-16 : Exemple de synthèse d'un polyuréthane cationomère en utilisant un allongeur de chaînes qui porte une amine tertiaire [9]

A- Les allongeurs de chaînes

Les allongeurs de chaînes peuvent porter une ou deux amines tertiaires qui seront incorporées dans les chaînes polymères, latérales à ces dernières ou bien les deux.

A-1- L'amine tertiaire est dans la chaîne polymère

- L'allongeur de chaînes contient une seule fonction amine tertiaire :

C'est un diol appartenant généralement à la famille des diéthanolamines (DEA) (Tableau I-13).

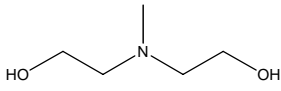
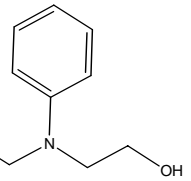
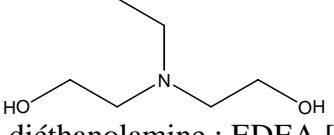
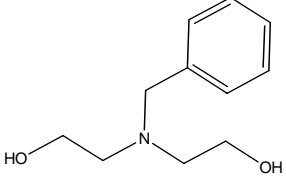
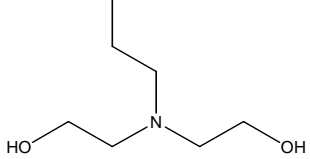
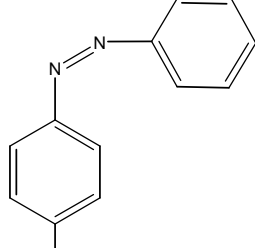
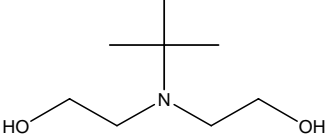
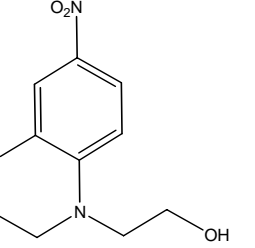
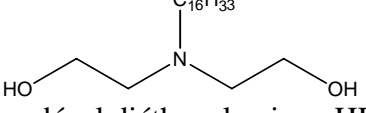
N-alkyl diéthanolamines	N-diéthanolamines contenant des groupes aromatiques
 <p>N-méthyl diéthanolamine : MDEA [6, 9, 11, 12, 15, 17-19, 29, 31, 38-45, 47, 52, 79, 80]</p>	 <p>N-phényl diéthanolamine [6, 15]</p>
 <p>N-éthyl diéthanolamine : EDEA [15, 47]</p>	 <p>N-benzyl diéthanolamine [6, 15]</p>
 <p>N-n-propyl diéthanolamine : PDEA [15, 47]</p>	 <p>N-azobenzène diéthanolamine [42]</p>
 <p>N-t-butyl diéthanolamine : tBDEA [15, 47]</p>	 <p>N-(2,4-dinitrobenzène)-diéthanolamine [41, 43]</p>
 <p>N-n-hexadécyl diéthanolamine : HDDEA [10]</p>	

Tableau I-13 : Exemple d'allongeurs de chaînes appartenant à la famille des diéthanolamines contenant une seule amine tertiaire qui sera dans la chaîne principale

L'amine tertiaire peut appartenir aussi à un cycle aromatique comme dans le cas du 2,6-pyridine diméthanol (PDM) [5, 7, 8, 33] (Figure I-17).

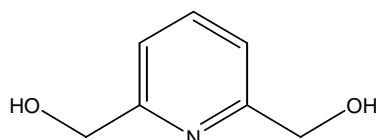


Figure I-17 : 2,6-pyridine diméthanol

- L'allongeur de chaînes contient deux amines tertiaires :

Dans la bibliographie, on ne trouve qu'un seul allongeur de chaînes diol contenant deux fonctions amines tertiaires. Cette molécule est le 1,4-pipérazine diéthanol (Figure I-18) [36].

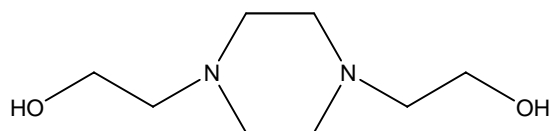


Figure I-18 : 1,4-pipérazine diéthanol

A-2- L'amine tertiaire est latérale à la chaîne polymère

L'allongeur de chaînes appartient à la famille des dialkylamino-alcanediols (DAA) qui seront quaternisés avec des halogénoalcanes pour donner des halogénures de 3-trialkylammonio-(1,2-alcanediol) (TAAX) (Tableau I-14).

<p>3-diméthylamino-1,2-propanediol : DMP [14, 21-23]</p>	<p>3-dipropylamino-1,2-propanediol : DPP [21-23]</p>
<p>3-diéthylamino-1,2-propanediol : DEP [21-23]</p>	<p>2-diméthylaminométhyl-2-éthyl-1,3-propanediol [84]</p>

Tableau I-14 : Exemples d'allongeurs de chaînes contenant une seule amine tertiaire qui sera latérale à la chaîne principale

L'amine tertiaire peut aussi faire partie d'un hétérocycle aromatique comme dans le cas de la 2,3-dihydroxypyridine [84] (Figure I-19).

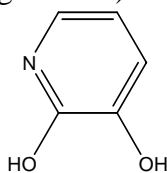


Figure I-19 : 2,3-dihydroxypyridine

A-3- Deux amines tertiaires, l'une latérale à et l'autre dans la chaîne polymère

C'est le cas de la N,N-bis(2-hydroxyéthyl)isonicotinamide [13, 16, 20] (Figure I-20).

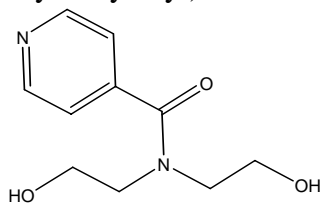


Figure I-20 : N,N-bis(2-hydroxyéthyl)isonicotinamide

B- Les réactifs de postmodification

Les réactifs de postmodification peuvent être mono, di ou plurifonctionnels.

B-1- Le réactif de postmodification est monofonctionnel

Le Tableau I-15 présente les réactifs de postmodification monofonctionnalisés. Ce sont surtout des composés monohalogénés, mais ils peuvent être aussi des sulfates d'alkyle ou des acides.

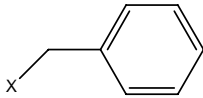
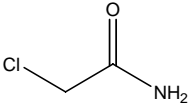
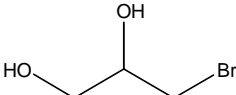
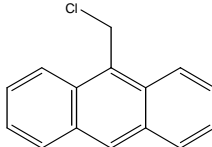
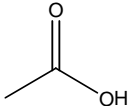
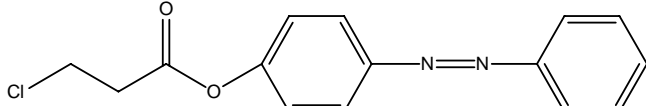
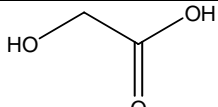
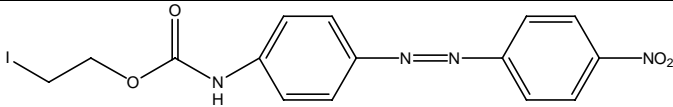
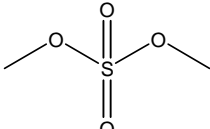
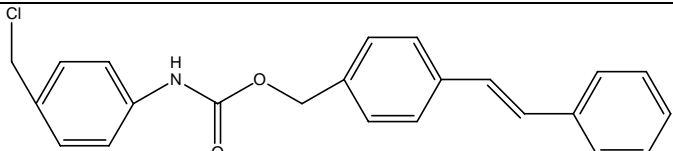
Les halogénures aliphatiques [16, 20]	Les halogénures aromatiques
CH ₃ X : Halogénométhane [10, 14, 33, 36, 41, 83]	
 Chloroacétamide [40]	Halogénures de benzyle [5, 6, 15, 81]
 3-bromo-1,2-propanediol [46]	
Les acides [79]	9-(chlorométhyl)-anthracène [43]
HCl : Acide chlorhydrique [9]	
 Acide acétique [9, 11, 45]	
 Acide glycolique [17, 18, 29]	
Les sulfates	
 Diméthyl sulfate [9]	
	4-chlorométhylphénylcarbamoylexyméthyl-parastilbène [81]

Tableau I-15 : Exemples d'agents de quaternisation monofonctionnels

B-2- Le réactif de postmodification est difonctionnel

Ce type de molécule va provoquer une réticulation en reliant les groupes ammoniums entre eux. La majorité de ces réactifs sont des composés dimonohalogénés (Tableau I-16).

Des diacides, comme l'acide oxalique [15, 47], sont aussi utilisés comme agents réticulants.

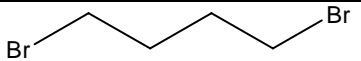
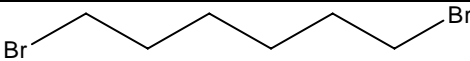
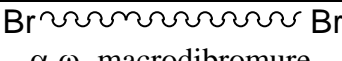
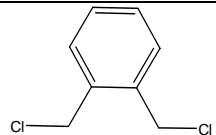
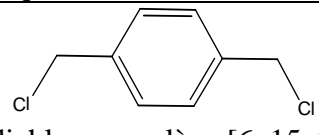
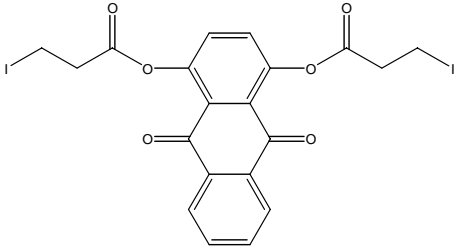
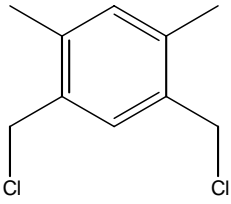
Les dimonohalogénures d'alkyle		
 1,4-dibromobutane [13, 34]	 1,6-dibromohexane [44]	 α,ω -macrodibromure [13]
Les dimonohalogénures aromatiques		
 α,α' -dichloro-o-xylène [6, 15]	 α,α' -dichloro-p-xylène [6, 15, 31, 83]	
 1,4-bis(β -iodopropionyloxy)-9,10-anthraquinone [35]	 4,6-di(chlorométhyl)-méta-xylène [52]	

Tableau I-16 : Exemples de dimonohalogénures jouant le rôle d'agents de quaternisation difonctionnels

B-3- Le réactif de postmodification est plurifonctionnel

Certains auteurs revendiquent aussi l'utilisation de copolymères de l'anhydride maléique pour obtenir des polyuréthanes cationomères réticulés. Cependant, ni la structure de ces copolymères ni leur mode d'action ne sont précisés [15, 47].

V-2-3-2- L'allongeur de chaînes contient un ou deux groupes alkylants

Dans ce cas beaucoup moins fréquent, c'est l'allongeur de chaînes qui porte le groupe alkylant et l'amine tertiaire appartient alors au réactif de postmodification. Durant la troisième étape de synthèse, leur réaction donne un groupe ammonium quaternaire [4, 24, 75]. Le schéma général de ce type de synthèse est présenté par la Figure I-21 et la Figure I-22 détaille la synthèse d'un polyuréthane cationomère selon ce principe. Le principal inconvénient de cette méthode est que le site ionique ne peut être qu'un groupe latéral de la chaîne polymère et jamais incorporé à cette dernière.

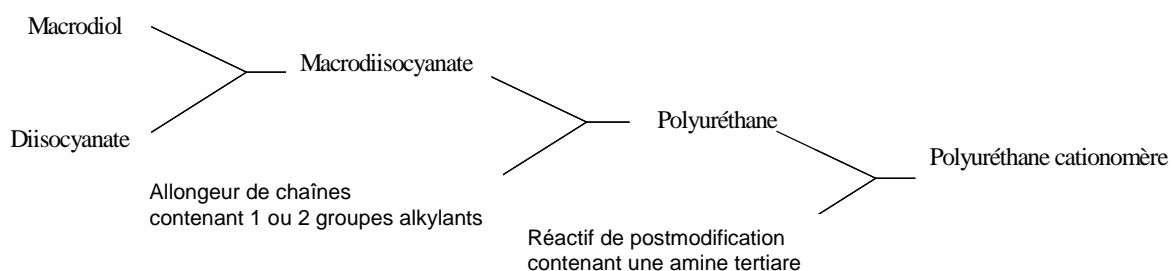


Figure I-21 : Principe de la synthèse des polyuréthanes cationomères en utilisant un allongeur de chaînes qui contient un ou deux groupes alkylants

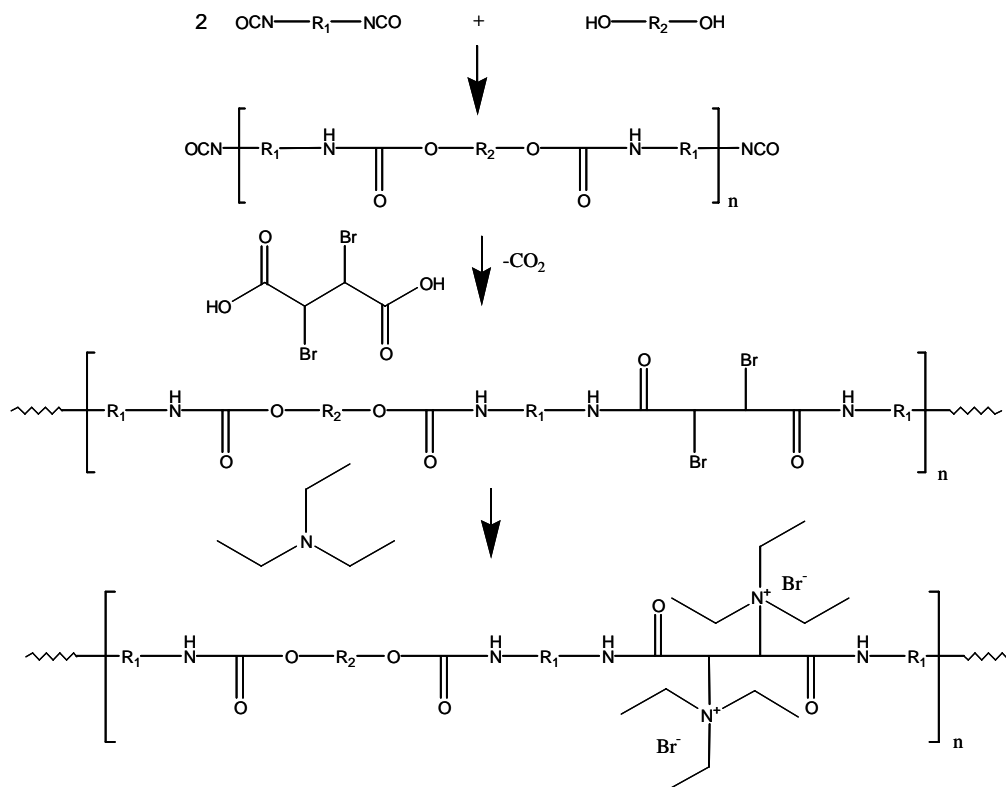


Figure I-22 : Exemple de synthèse d'un polyuréthane cationomère en utilisant un allongeur de chaînes qui contient un ou deux groupes alkylants [4]

A- Les allongeurs de chaînes

Ces allongeurs (Tableau I-17) peuvent contenir un [75] ou deux [4] sites qui peuvent quaterniser l'amine tertiaire. Les groupes ammoniums quaternaires seront alors toujours latéraux à la chaîne. Dans le cas de l'utilisation d'un diacide comme allongeur de chaînes, il y a formation d'un polyuréthaneamide cationomère.

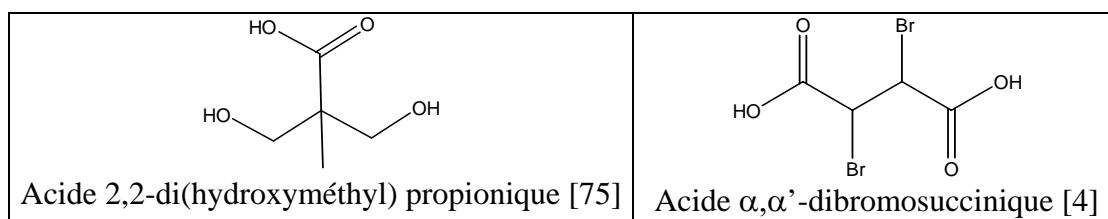


Tableau I-17 : Exemples d'allongeurs de chaînes contenant l'agent de quaternisation

B- Les réactifs de postmodification

Les réactifs de postmodification contiennent l'amine tertiaire (Tableau I-18). Cette amine peut appartenir à une chaîne aliphatique ou à un hétérocycle aromatique.

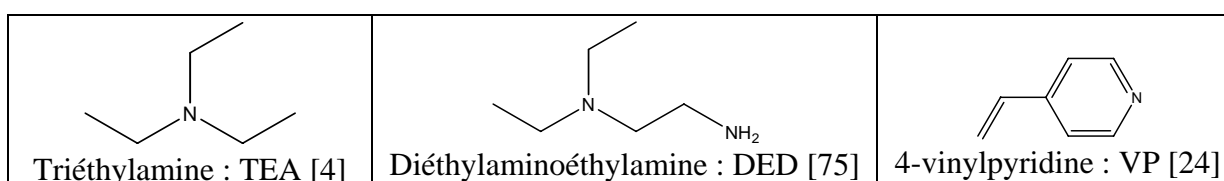


Tableau I-18 : Exemples de réactifs de postmodification contenant une amine tertiaire

V-3- Synthèse de polyuréthanes cationomères téléchéliques

La très grande majorité des synthèses de polyuréthanes cationomères décrite dans la littérature concerne la préparation d'ionomères statistiques. La préparation d'un polyuréthane avec un arrangement spécifique des groupes ioniques est présentée ici.

Le prépolymère macrodiisocyanate synthétisé en première étape réagit avec un halogénoalcool, le 2-bromoéthanol, pour donner un macrodibromure. Ce polymère va ensuite réagir avec une amine tertiaire qui donnera alors le site ammonium quaternaire. Le polyuréthane cationomère ainsi synthétisé a la particularité de porter les sites ioniques en bouts de chaînes. C'est donc un cationomère téléchélique. La synthèse de ce type de polymère est présentée Figure I-23 [24].

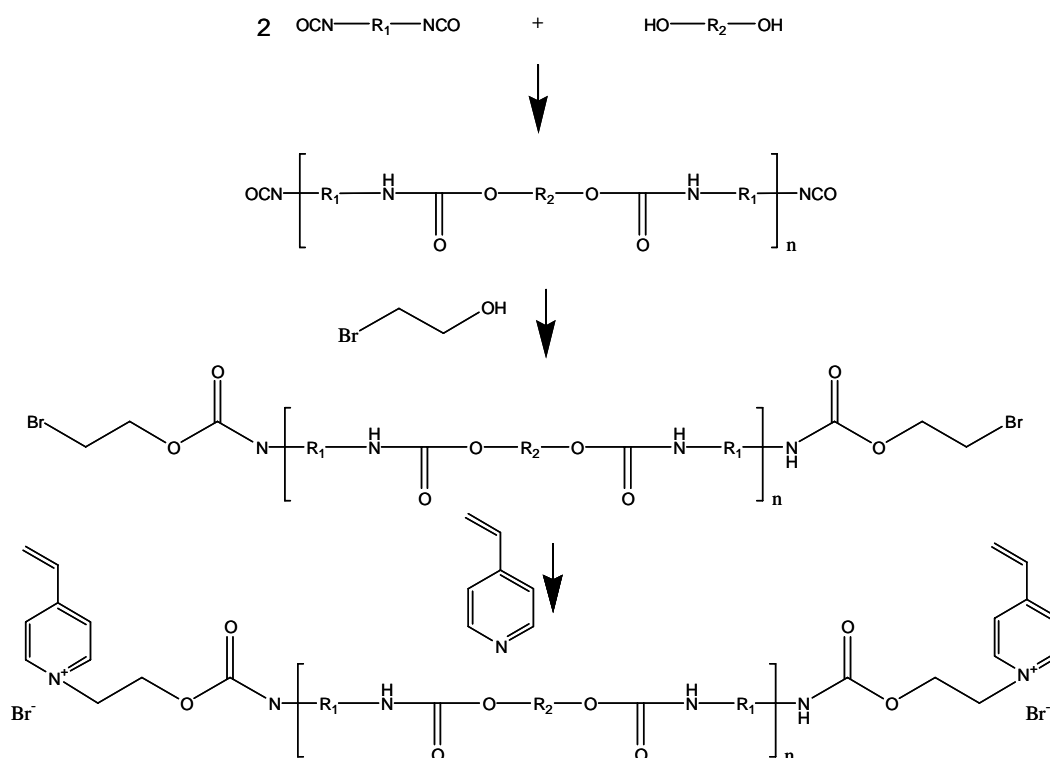


Figure I-23 : Exemple de synthèse d'un polyuréthane cationomère téléchélique [24]

V-4- Synthèse de polyuréthanes comportant des blocs cationomères

Radhakrishnan et son équipe ont aussi décrit la synthèse de copolymères qui associent des blocs polyuréthanes et des blocs polyvinyliques cationomères [27, 78].

Ces copolymères d'architectures complexes sont obtenus à partir d'un macroamorceur polyuréthane iniferter (INItiators, transFER and/or TERminators), qui est un composé servant à la fois d'amorceur, d'agent de transfert et de terminaison pour la polymérisation radicalaire des blocs polyvinyliques (Figure I-24). Des polyuréthanes comportant des blocs poly(vinylpyridine) [27] ou poly(α -chlorométhylstyrène) [78] ont ainsi été obtenus puis quaternisés pour conduire à des polyuréthanes cationomères multiblocs.

La grande originalité de ce type de copolymères réside dans le fait que les sites cationiques ne sont plus répartis statistiquement mais sont limités à des blocs cationomères spécifiques.

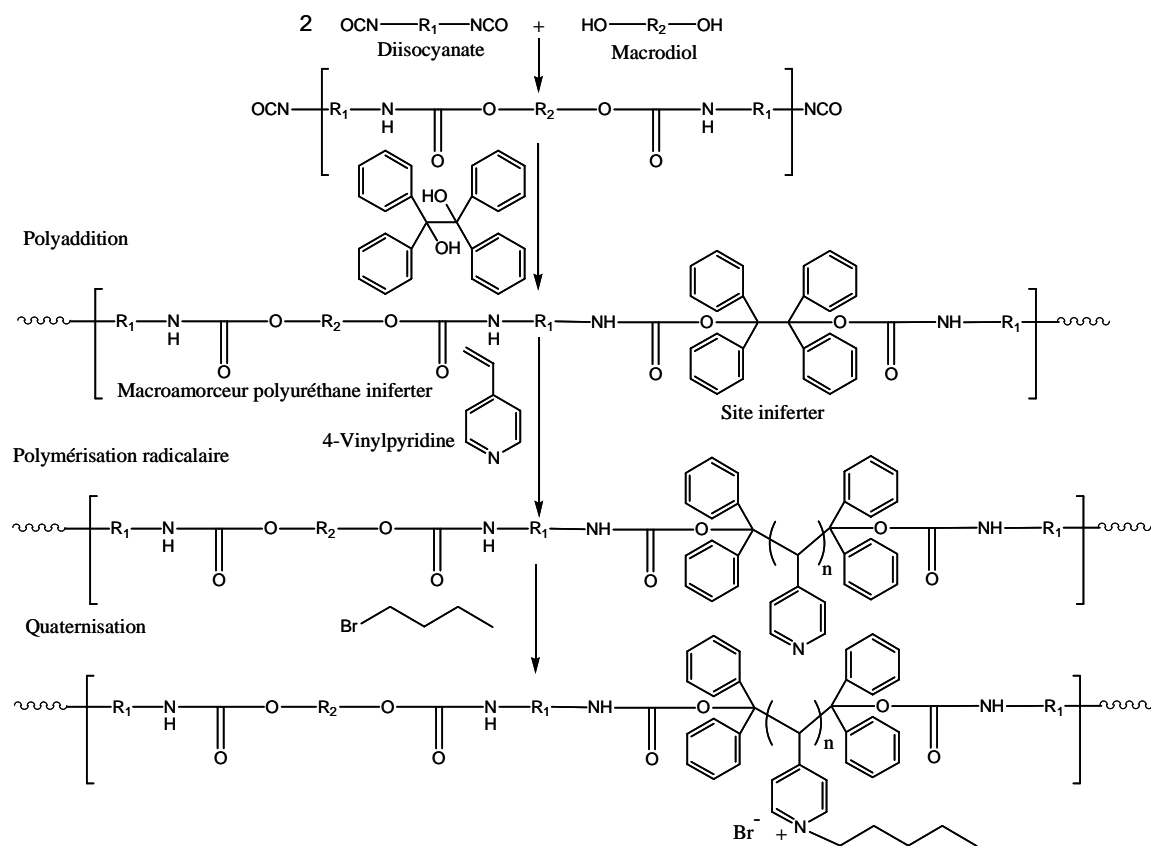


Figure I-24 : Exemple de synthèse d'un polyuréthane comportant des blocs vinyliques cationomères [27]

V-5- Modification chimique des polyuréthanes cationomères

Les contre-ions iodures de plusieurs polyuréthanes cationomères comportant des TAPX comme allongeurs de chaînes ont été remplacés par d'autres contre-ions par une méthode d'échange d'ions [21]. Selon cette méthode, les PUC avec des contre-ions iodures ont été dissous dans de la N,N-diméthylacétamide (DMAc) puis précipités dans des solutions quasi-saturées de bromure de sodium ou de chlorure de sodium. Des polyuréthanes cationomères avec des bromures ou des chlorures comme contre-ions ont ainsi été préparés avec un rendement d'échange de 99%. Dans le cas des solutions de fluorure d'ammonium ou de sulfate de magnésium, le rendement d'échange est limité à 20 %.

V-6- Récapitulatif des différentes méthodes de synthèse des polyuréthanes cationomères statistiques

Le Tableau I-19 récapitule toutes les méthodes décrites dans la littérature pour la synthèse des polyuréthanes cationomères statistiques. Il présente aussi les différents réactifs utilisés dans leur préparation. La position du site cationique par rapport à la chaîne polymère ainsi que la principale limitation des différentes méthodes de synthèse sont aussi présentées.

Quaternisation	Principe et schéma de synthèse	Les réactifs			Nombre d'étapes	Nombre d'ammoniums quaternaires par bloc rigide	Position des groupes ioniques par rapport à la chaîne polymère		Limitations
		Prépolymère	Allongeur de chaînes	De postmodification*			Incorporés	Latéraux	
Durant la polymérisation (Méthode 2)	Figures I-11 et I-12 [74, 82, 83]	Macroagent de quaternisation difonctionnel	Diamine tertiaire Tableau I-12	Aucun	2 *** ou 3	2	Oui	Non	Sites ioniques uniquement incorporés à la chaîne polymère
	Figures I-13 et I-14 [74, 82, 83]	Macrodiamine tertiaire	Agent de quaternisation difonctionnel	Aucun	2 *** ou 3	2	Oui	Non	Sites ioniques uniquement incorporés à la chaîne polymère
Après la polymérisation (Méthode 3)	Figures I-15 et I-16 [5, 6, 9-20, 25-27, 29, 31, 33-36, 38-47, 52, 76, 78-80]	Macrodiisocyanate	Diol avec une ou deux amines tertiaires Tableaux I-13 – I-14 Figures I-17 – I-20	Agent de quaternisation mono, di ou plurifonctionnel Tableaux I-15 – I-16	2 ** ou 3	1 ou plus	Oui	Oui	Possibilité de réactions secondaires durant la quaternisation
	Figures I-21 et I-22 [4, 24, 75]	Macrodiisocyanate	Diol avec un ou deux groupes alkylants Tableau I-17	Amine tertiaire Tableau I-18	2 ** ou 3	1 ou plus	Non	Oui	Sites ioniques uniquement latéraux à la chaîne polymère

Tableau I-19 : Les différentes méthodes de synthèse des polyuréthanes cationomères linéaires statistiques

* : Si ces molécules comportent plusieurs agents de quaternisation ou amines tertiaires, les polyuréthanes cationomères formés seront réticulés

** : L'allongeur de chaînes est ajouté dès la première étape

*** : Le prépolymère est préparé en une seule étape

V-7- Caractérisation structurale des polyuréthanes cationomères

Dans la littérature, la caractérisation chimique des polyuréthanes cationomères est, dans la très grande majorité des cas, basée sur l'analyse élémentaire des copolymères obtenus. La détermination de la teneur massique en un élément caractéristique comme le chlore ou le brome permet simplement le calcul du taux de quaternisation obtenu.

La spectroscopie infrarouge ne permet pas l'analyse quantitative des polyuréthanes cationomères, principalement car il n'existe pas de bande caractéristique des groupes ammoniums quaternaires qui se distingue clairement des autres bandes du spectre infrarouge des polyuréthanes précurseurs [85]. Cette technique spectroscopique a cependant été largement utilisée pour caractériser les interactions par liaisons hydrogène qui sont fortement augmentées en présence des groupes ioniques dans les polyuréthanes cationomères. On montre ainsi facilement que les contre-ions sont généralement fortement associés par liaisons hydrogène aux groupes NH des fonctions uréthanes et que ce sont ces très fortes interactions, plus qu'un simple phénomène d'agrégation ionique, qui sont responsables d'une meilleure séparation de phases dans les polyuréthanes cationomères comparée à celle des polyuréthanes non ioniques correspondants [22].

Enfin, si les polyuréthanes précurseurs qui comportent des sites ionogènes sont très souvent caractérisés par des techniques spectroscopiques par résonance magnétique nucléaire, il n'existe curieusement que très peu de références qui décrivent la caractérisation des polyuréthanes cationomères par RMN ^1H et RMN ^{13}C [7, 31]. Nous verrons cependant dans la suite de ce travail que la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire est un outil très performant pour la caractérisation de ce type de matériaux et qu'elle peut même parfois permettre de détecter des anomalies de structure qui n'auraient pas été bien mises en évidence par simple analyse élémentaire.

V-8- Propriétés des polyuréthanes cationomères

Bien que ces polymères ne contiennent qu'une très faible quantité de groupes ioniques, leurs propriétés sont fortement influencées par la présence de ces charges qui tendent d'une part à s'associer par des interactions coulombiennes pour former des « agrégats ioniques » et surtout à renforcer les liaisons hydrogène, et donc à promouvoir des séparations de phases et la cohésion des blocs rigides au sein du matériau.

Les études des propriétés des polyuréthanes cationomères se sont surtout concentrées sur des analyses mécaniques et thermiques du matériau à l'état solide. Quelques chercheurs se sont aussi intéressés à l'étude de leur comportement en solution ou au contact de solvants (viscosité, solubilité, gonflement). La chromatographie par exclusion stérique a été rarement utilisée.

Pour caractériser les propriétés mécaniques des polyuréthanes cationomères, plusieurs paramètres ont été mesurés : par exemple, la force de traction maximale, la dureté, le module d'élongation et l'élongation à la rupture.

En ce qui concerne les propriétés thermiques des polyuréthanes cationomères, deux principales méthodes ont été utilisées : l'analyse thermogravimétrique (TGA) qui donne des informations sur la stabilité thermique des polymères et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui permet de caractériser la transition vitreuse du polymère et sa cristallinité.

V-8-1- Influence de la présence des sites cationiques

La quaternisation d'un polyuréthane donne un élastomère qui, pour des compositions en ammoniums quaternaires supérieures à 0,4% (molaire ou massique ? non précisé par les auteurs), diffère beaucoup du polymère d'origine [82, 83]. Le Tableau I-20 présente les grands changements de propriétés entre un polyuréthane cationomère et le polyuréthane précurseur. L'ammonium quaternaire du cationomère étudié ici est incorporé à la chaîne polymère.

			1% N	1% N ⁺
Propriétés mécaniques	Description		Plastique, souple	Hautement élastique
	Force de traction maximale	kg/cm ²	<10	200-300
	Elongation à la rupture	%	-	600-800
	Module pour 100% d'élongation	kg/cm ²	< 1	40
	Propagation de la déchirure	kg/cm ²	<5	30-40
	Intervalle d'élasticité	°C	Inexistant	-40 à 120
	Thermoplasticité	°C	A partir de -40	A partir de 120
Gonflement	Eau (23°C/24h)	%	< 10	50-100
Solubilité	Benzène		Oui	Non
	Acétone		Oui	Non
	Eau		Non	Non
	70% Acétone/Eau		Non	Oui

Tableau I-20 : Comparaison des propriétés des films de polyuréthanes cationomères avec celles de leurs polyuréthanes précurseurs [82, 83]

V-8-1-1- Propriétés à l'état solide

A- Propriétés mécaniques

Comme nous l'avons déjà mentionné, les sites ioniques permettent une meilleure réticulation physique du polymère. Cette meilleure réticulation va affecter les propriétés mécaniques des polyuréthanes, et nous observons clairement, dans le Tableau I-20, une augmentation très significative des valeurs de la force de traction maximale, du module pour 100% d'élongation et de l'élongation à la rupture.

B- Propriétés thermiques

* Stabilité thermique

Les polyuréthanes non-ioniques ont une stabilité thermique pouvant aller jusqu'à 230°C, température à laquelle les fonctions uréthanes sont dégradées [84]. Les cationomères résultant de ces polymères présentent une stabilité thermique beaucoup plus faible. Ils peuvent commencer à se dégrader à partir de 80°C [84]. La faible thermostabilité pourrait être en partie due à l'humidité absorbée par les ionomères puisque ces polymères sont hygroscopiques mais elle doit aussi être attribuée à la dégradation des groupes ammoniums quaternaires pour des températures relativement modérées. Cependant, Buruiana et al. ont montré que certains PUC dérivés de quinones peuvent résister jusqu'à 215°C présentant ainsi des températures de décomposition similaire à la majorité des polyuréthanes conventionnels [34, 35].

**Température de transition vitreuse*

L'influence de la quaternisation sur la température de transition vitreuse dépend de la structure des groupes ammoniums quaternaires et en particulier de la longueur de la chaîne hydrocarbonée latérale.

Dans la grande majorité des cas qui correspondent à une chaîne latérale hydrocarbonée courte, on observe une augmentation de la T_g après quaternisation, ce qui traduit une réticulation physique renforcée du matériau cationomère.

Cependant, dans le cas de longues chaînes hydrocarbonées latérales, la quaternisation conduit à une diminution de la T_g qui peut être importante (-40°C). Cette diminution résulte alors d'une compétition entre un renforcement des interactions entre blocs rigides et une plastification de ces blocs par les longues chaînes latérales, compétition qui est alors en faveur de l'effet de plastification [33, 40].

Généralement, les T_g des polyuréthanes cationomères sont donc fonction de la structure des copolymères et varient typiquement entre -60°C et -10°C [32, 34, 35, 40, 81].

V-8-1-2- Propriétés en solution ou au contact de solvants

Comparées aux études de propriétés des polyuréthanes cationomères à l'état solide, les études de ces polymères en solution sont très peu nombreuses.

A- Gonflement

Les sites ioniques du cationomère augmentent l'affinité du polymère pour l'eau. Le polymère devient donc plus hydrophile, comme on peut l'observer dans le Tableau I-20 où le gonflement dans l'eau est multiplié par un facteur de 5 à plus de 10.

B- Solubilité

Les sites ioniques affectent aussi la solubilité des polyuréthanes. En général les polyuréthanes cationomères sont bien solubles dans des solvants polaires comme la DMF et le DMSO [5]. Nous observons dans le Tableau I-20, que le polyuréthane quaternisé n'est plus soluble dans l'acétone, contrairement à son précurseur, mais que l'ajout de 30% d'eau dans l'acétone le rend à nouveau soluble.

C- Viscosité réduite

Alors que les polyuréthanes précurseurs présentent généralement une variation linéaire de la viscosité réduite en fonction de la concentration, les polyuréthanes cationomères en solution dans des solvants organiques polaires (DMF par exemple) ont un comportement typique des polymères chargés avec une très forte augmentation de la viscosité réduite lorsque la concentration en polymère diminue dans le domaine des très faibles concentrations. Cette remontée brutale de la viscosité traduit la répulsion des charges sur des macromolécules isolées et caractérise un effet de polyélectrolyte [84, 86, 87]. Cet effet peut être très fortement réduit voire supprimé en présence d'un électrolyte comme LiBr qui permet d'écranter les charges et de retrouver un comportement viscosimétrique normal si sa concentration est suffisamment élevée dans le milieu [32, 84].

D- Masses molaires déterminées par chromatographie par exclusion stérique

Comme pouvaient déjà le laisser supposer les études viscosimétriques, ce type de polymères en solution dans un solvant organique de forte polarité présente un comportement complexe en chromatographie par exclusion stérique.

On observe ainsi généralement des distributions bimodales qui résultent des actions combinées d'interactions ioniques et de phénomènes d'agrégation [84, 88]. Les temps d'élution sont généralement courts et correspondent à des masses molaires très élevées et irréalistes pour des polycondensats.

Faisant suite à d'autres observations voisines mais beaucoup plus qualitatives sur la chromatographie par exclusion stérique de polyuréthanes cationomères [7, 84], une étude très détaillée par Zagar et Zigon sur des polyuréthanes anionomères mérite d'être citée ici car elle montre très clairement que l'ajout d'un électrolyte (LiBr) permet de retrouver une distribution unimodale et des valeurs de masses molaires cohérentes par SEC-MALLS (MALLS : détecteur par diffusion de la lumière) [89].

On notera cependant aussi que Cooper et al. mentionnent la difficulté supplémentaire posée par les très faibles valeurs d'intensité obtenues en diffusion de la lumière avec ce type de copolymères qui rendent ardues les études MALLS et la détermination exacte des masses molaires des polyuréthanes cationomères [88].

V-8-2- Influence de la structure du diisocyanate

Une comparaison a été effectuée entre plusieurs polyuréthanes cationomères obtenus à partir de PCL 830, MDEA, un même agent de quaternisation et de l'un des diisocyanates suivants : MDI, H₁₂MDI, TDI, m-XDI, IPDI [15, 47]. Les auteurs ont remarqué une augmentation de la force de traction, du module pour 300% d'élongation, de la dureté et de la T_g et une diminution de l'élongation à la rupture, lorsque la rigidité et la symétrie de la structure des diisocyanates augmentent.

En allant des meilleurs résultats vers les moins bons, les diisocyanates peuvent donc être classés comme suit : MDI > H₁₂MDI > TDI > m-XDI > IPDI [15, 47].

La formation de films de polyuréthanes cationomères avec des diisocyanates complexes très rigides peut s'avérer impossible même avec l'utilisation de macrodiols de masse élevée 2000 g/mol [76]. Ces diisocyanates particuliers permettent cependant un important gain de stabilité thermique des polyuréthanes cationomères. La température de début de décomposition est de 275°C pour ces polymères alors que pour des polyuréthanes cationomères composés de diisocyanates plus classiques comme le TDI, cette stabilité est limitée à 225°C maximum [76].

V-8-3- Influence de la structure du macrodiol

La comparaison entre des polyuréthanes cationomères obtenus à partir de MDI, MDEA, un même agent de quaternisation et de l'un des trois types de macrodiols PCL, PPG, PTMG de masse comprise entre 1000 et 1250 g/mol, a été effectuée [6, 15]. Le PCL a donné les meilleures propriétés mécaniques à cause d'une réticulation physique renforcée par les liaisons hydrogène impliquant les groupes esters. Le PPG et le PTMG ont donné des résultats très proches l'un de l'autre. Les auteurs ont choisi d'utiliser le PTMG comme bloc flexible en raison de son excellente résistance à l'hydrolyse.

V-8-4- Influence de la longueur du macrodiol

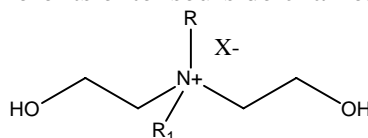
Les mêmes polymères que ceux utilisés dans les travaux précédents mais avec des macrodiols de masses molaires entre 530 et 2025 ont aussi été étudiés. La diminution de la masse du macrodiol PTMG (2025, 1000, 660) [6, 15] ou du PCL (2000, 1250, 830, 530) [15, 47], donc de leur longueur, conduit à une augmentation de la concentration des groupes ammoniums quaternaires dans le polymère. La densité des agrégats ioniques, les forces coulombiennes résultantes des centres ioniques et les liaisons hydrogène augmentent avec la diminution de la masse du macrodiol, conduisant à une amélioration des propriétés mécaniques.

Des études similaires effectuées sur des polyuréthanes cationomères obtenus à partir de l'IPDI, du MDEA, d'acide acétique et de PTMA de masses 600, 1000, 1500 et 2000 ont confirmé ces résultats en ce qui concerne la force de traction maximale et l'élongation à la rupture [45].

V-8-5- Influence de la longueur et de la nature de la chaîne latérale liée au site cationique

V-8-5-1- Le site ionique est incorporé dans la chaîne polymère

L'influence de la longueur et de la nature de la chaîne latérale R sur les propriétés des PUC a été étudiée dans le cas de différents extenseurs de chaînes de type diéthanamine :



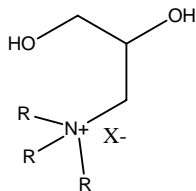
Une première comparaison a ainsi été effectuée par Al Salah et al. entre des PU cationomères obtenus à partir de PCL830, MDI, un même agent de quaternisation complexe et l'une des N-alkyl diéthanamines suivantes : N-méthyl diéthanamine, N-éthyl diéthanamine, N-n-propyl diéthanamine et N-t-butyl diéthanamine. Le taux de quaternisation obtenu (~95%) ne varie pas de manière significative pour cette série de copolymères. Cependant, l'effet d'encombrement stérique des substituants alkyle est responsable d'une diminution des forces d'interaction ioniques au sein du matériau. Elle se traduit par une diminution du module pour 300% d'élongation, de la force de traction maximale, de la température de transition vitreuse et par une augmentation simultanée de l'élongation à la rupture [15, 47].

Dans le même ordre d'idées, une deuxième comparaison a été faite par Hsu et al. entre des PU cationomères obtenus à partir de PTMG1000, MDI, un même agent de quaternisation (le α,α' -dichloro-p-xylène, composé difonctionnel qui conduit à la réticulation du matériau) et l'une des diéthanamines suivantes : N-méthyl diéthanamine, N-benzyl diéthanamine et N-phényl diéthanamine [6, 15]. L'amine tertiaire de ce dernier extenseur de chaînes subit l'effet attracteur du cycle aromatique, elle est donc moins basique et moins nucléophile que celles des autres extenseurs de chaînes étudiés. Ceci conduit à une quaternisation incomplète (taux de quaternisation non spécifié) et une densité de réticulation très faible pour cet extenseur de chaînes. On observe alors pour ce dernier matériau des propriétés mécaniques nettement moins bonnes que celles des autres copolymères apparentés.

De manière globale, la N-méthyl diéthanamine est donc l'allongeur de chaînes qui conduit aux meilleures propriétés mécaniques en raison de la meilleure nucléophilie de son site amine tertiaire et de l'encombrement stérique réduit de la chaîne méthyle latérale [6, 15, 47].

V-8-5-2- Le site ionique est un groupe pendent de la chaîne polymère

L'influence de la longueur et de la nature de la chaîne alkyle R de l'ammonium quaternaire sur les propriétés des PUC à base de PTMG1000 et de MDI a été étudiée par Goddard et Cooper dans le cas de différents extenseurs de chaînes de type halogénure de 3-trialkylammonio-(1,2-propanediol) [21] :



Dans ces copolymères, les sites ammoniums sont donc des groupes pendants de la chaîne polymère.

Goddard et Cooper montrent clairement par DMTA que la force des interactions ioniques augmente lorsque la longueur de la chaîne alkyle diminue de C₃ à C₁ [21] comme ce qui avait été observé par Al Salah et al. pour des PU cationomères avec des groupes ammoniums quaternaires incorporés à la chaîne polymère [15, 47].

Cependant, dans le cas des cationomères avec des groupes ammoniums quaternaires pendants, le module d'Young augmente très faiblement lorsque la longueur de la chaîne alkyle latérale augmente [21]. Cela ne correspond pas à ce que laissait prévoir l'évolution de la force des interactions ioniques dans ces matériaux ni aux résultats antérieurs décrits par Al Salah et al. pour des PUC apparentés avec des groupes ammoniums quaternaires incorporés à la chaîne polymère pour lesquels le module d'Young variait fortement en sens inverse [15, 47]. La raison de cette différence de comportement mentionnée par Goddard et Cooper n'a pas pu être clairement explicitée [21].

V-8-6- Influence de la longueur de l'agent de quaternisation difonctionnel

L'utilisation d'agents de quaternisation difonctionnels conduit à une réticulation des polyuréthanes cationomères. La variation de la longueur de ces agents difonctionnels conduit à une variation de la longueur des ponts inter-chaînes qui est un paramètre important du réseau réticulé.

Sriram et al. ont ainsi étudié l'influence de la longueur d'agents de quaternisation difonctionnels dibromés sur les propriétés de PUC réticulés. Le 1,4-dibromobutane conduit à un réseau avec des ponts inter-chaînes très courts ($M = 56$ g/mol) alors que des α,ω -dibromo macrouéthanes (obtenus par fonctionnalisation d'un macrodiisocyanate avec le 2-bromoéthanol) conduisent à des ponts inter-chaînes beaucoup plus longs (typiquement $M_n \cong 1200$ g/mol) [13].

Lorsque la longueur des agents de quaternisation difonctionnels augmente, Sriram et al. observent une diminution de la température de transition vitreuse qui traduit comme attendu une rigidité moindre des réseaux avec des ponts inter-chaînes plus longs. Par ailleurs, les propriétés mécaniques sont aussi affectées avec une baisse de la force de traction maximale et une augmentation de l'élongation à la rupture [13].

V-8-7- Influence de la teneur du matériau en groupes ammoniums quaternaires

Pour faire varier la teneur en groupes ammoniums quaternaires, différents auteurs ont préparé des polyuréthanes précurseurs avec une teneur croissante en sites ionogènes, en faisant varier la proportion entre le macrodiol et le diol extenseur de chaînes qui comporte ce site ionogène. La quaternisation de ces copolymères est ensuite réalisée de manière quantitative, conduisant à des familles de matériaux dont la teneur en groupes ammoniums quaternaires varie, sans présence de sites amines tertiaires résiduels [6, 11, 15, 45, 47].

Dans tous les cas décrits, ce qui correspond à une grande variété de formulations de polyuréthanes cationomères, on observe qu'une augmentation de la teneur du matériau en groupes ammoniums quaternaires s'accompagne d'une amélioration des propriétés mécaniques en raison d'une meilleure réticulation physique des PUC [6, 11, 15, 45, 47].

Par ailleurs, la température de transition vitreuse des PUC augmente généralement linéairement avec la teneur massique du matériau en groupes ammoniums quaternaires [15, 47] bien qu'une exception ait été rapportée pour un système particulier réticulé à la fois physiquement et chimiquement [15]. Ce type de relation linéaire entre la T_g et teneur massique en sites ioniques avait déjà été mise en évidence par Eisenberg et al. et Weiss et al. pour d'autres ionomères [90-93]. Eisenberg a proposé une explication théorique pour ce type de relation en établissant un lien entre le travail électrostatique nécessaire pour retirer un anion de sa sphère de coordination et la température de transition vitreuse d'un matériau ionomère [94].

V-8-8- Influence du taux de quaternisation

Une autre manière de faire varier la teneur en groupes ammoniums quaternaires d'un PUC consiste à faire varier le taux de quaternisation d'un même précurseur par le contrôle de la quantité d'agent quaternisant ou, plus rarement, de la durée de réaction de quaternisation [15, 45, 47]. Dans ce cas, le matériau polymère contient à la fois des groupes ammoniums quaternaires et des groupes amines tertiaires résiduels et la structure est donc globalement moins bien définie que dans le cas de la méthode décrite dans la partie précédente V-8-7.

Al Salah et al. décrivent l'influence du taux de quaternisation sur les propriétés mécaniques et thermiques de PUC obtenus à partir de PTMG1000, MDI, MDEA, et un même agent de quaternisation complexe [15, 47]. Une augmentation du taux de quaternisation de 5% à 100% conduit à une meilleure réticulation physique du copolymère et à une amélioration des propriétés mécaniques et de la température de transition vitreuse.

Une étude apparentée de Lee et Kim sur des PUC obtenus à partir de PTMA, IPDI, MDEA et d'acide acétique confirme ces résultats en ce qui concerne l'influence du taux de quaternisation sur la force de traction à la rupture, l'élongation à la rupture, et la température de transition vitreuse [45].

V-8-9- Récapitulatif des relations structure / propriétés concernant les polyuréthanes cationomères

Le Tableau I-21 récapitule de manière synthétique les principales relations entre la structure des polyuréthanes cationomères et leurs propriétés mécaniques et thermiques.

Effet de	Augmentation	Tg, F, D et M	E	Du meilleur au moins bon	Réf
Rigidification	De la rigidité et symétrie de la structure du diisocyanate	↗	↘	MDI > H ₁₂ MDI > TDI > m-XDI > IPDI	[15, 47]
	Des liaisons hydrogène impliquant le macrodiol			PCL > PPG, PTMG	[6, 15]
	De la teneur en ammoniums quaternaires			Typiquement de 0 à quelques % en masse	[11, 15, 45, 47]
	Du taux de quaternisation			Typiquement de 0 à 100 % molaire	[15, 45, 47]
Plastification	De la longueur du macrodiol	↘	↗	530 > 830 > 1000 > 1250 > 2000 g/mol	[6, 15, 45, 47]
	De la longueur du groupe alkyle lié à l'ammonium quaternaire *			Méthyle > Ethyle > Propyle > Butyle	[6, 15, 47]
	De la longueur des agents de quaternisation difonctionnels			De 56 à ~1200 g/mol	[13]

Tableau I-21 : Récapitulatif des relations structure / propriétés des PUC

Tg : Température de transition vitreuse, F : Force de traction maximale, D : Dureté, M : Module pour 100% ou 300% d'élongation, E : Élongation à la rupture. * Voir texte

Dans ce tableau, nous avons distingué les effets de structure conduisant à une rigidification du matériau de ceux qui conduisent à sa plastification. Ainsi, ces deux types d'effets conduisent naturellement à des variations opposées des propriétés mécaniques et thermiques.

Une augmentation de la rigidité et de la symétrie de structure du diisocyanate, de la teneur en ammoniums quaternaires ou du taux de quaternisation s'accompagne d'une rigidification du matériau et de propriétés thermiques et mécaniques améliorées à l'exception de l'élongation à la rupture. La présence de liaisons hydrogène impliquant le bloc souple joue dans le même sens et les blocs souples de type polyester, comparés à ceux de type polyéther, conduisent donc à une amélioration globale de ces propriétés.

En revanche, une augmentation de la longueur du bloc souple ou de celle des agents de quaternisation difonctionnels conduit à une plastification du matériau, avec une élongation à la rupture améliorée au détriment des autres propriétés mécaniques et thermiques. Une augmentation de la longueur de la chaîne alkyle latérale sur les groupes ammoniums quaternaires s'accompagne généralement des mêmes effets, bien qu'une exception ait été rapportée dans le cas de copolymères complexes réticulés à la fois physiquement et chimiquement (voir Partie V-8-5 pour plus de détails).

V-9- Domaines d'applications potentielles des PUC

La plupart du temps, les polyuréthanes cationomères sont des polymères filmogènes qui ont été utilisés sous forme de films [11, 17-19, 25, 27, 29, 32-40, 42, 45, 49, 51, 75, 79]. Un autre intérêt des PUC est la possibilité de les formuler sous forme de dispersions aqueuses [4, 9, 11, 12, 18, 19, 27, 29, 45].

Les domaines d'applications potentielles étudiés sont :

-Séparation de mélanges alcool-eau [8] :

Les polymères utilisés sont obtenus à partir de PPG, MDI et TMPI et ont été réticulés en utilisant un excès de 10% de MDI. Les auteurs ont montré que les membranes correspondantes pouvaient être utilisées pour la séparation de mélange éthanol-eau par la méthode de pervaporation. La présence des groupes cationiques dans la matrice de la membrane améliore sa sélectivité pour l'eau.

-Diffusion de l'oxygène [19, 29]

-Activité biologique : bactéricide [5, 16, 25, 28, 48-51]

-Adhésif [9]

-Finissage du cuir [4]

-Matériaux colorés : [5, 30, 32-43, 52, 81, 95]

en utilisant comme groupes chromophores :

Quinone et dérivés : [34, 35, 40]

Composés azo-aromatiques : [5, 33, 36-43, 95]

Stilbène : [32, 81]

VI- Les polyuréthaneimides cationomères

A notre connaissance, une seule publication [79], si on exclut celles issues de ce travail de thèse, concerne la synthèse de polyuréthaneimides (PUI) cationomères. Ainsi, Al Salah décrit l'obtention de PUI comportant des groupes ammoniums quaternaires en 4 étapes (Figure I-25).

La première étape consiste, selon l'auteur, à obtenir un macrodiisocyanate en faisant réagir un mélange d'un macrodiol PTMG2000 et d'un diol court comportant un site amine tertiaire (le MDEA) avec du TDI.

La deuxième étape est une fonctionnalisation en bouts de chaîne de ce macrodiisocyanate par la 4,4'-oxydianiline pour conduire à une macrodiamine.

La troisième étape est la polycondensation classique de cette diamine avec un dianhydride aromatique (le BTDA) pour conduire, après cyclisation par voie thermique à 165°C, à un polyuréthaneimide comportant des sites amines tertiaires.

La quatrième étape conduit à un polyuréthaneimide cationomère par quaternisation de ces sites amines tertiaires avec différents agents de quaternisation (diacides, halogénures d'alkyles mono ou di-fonctionnels).

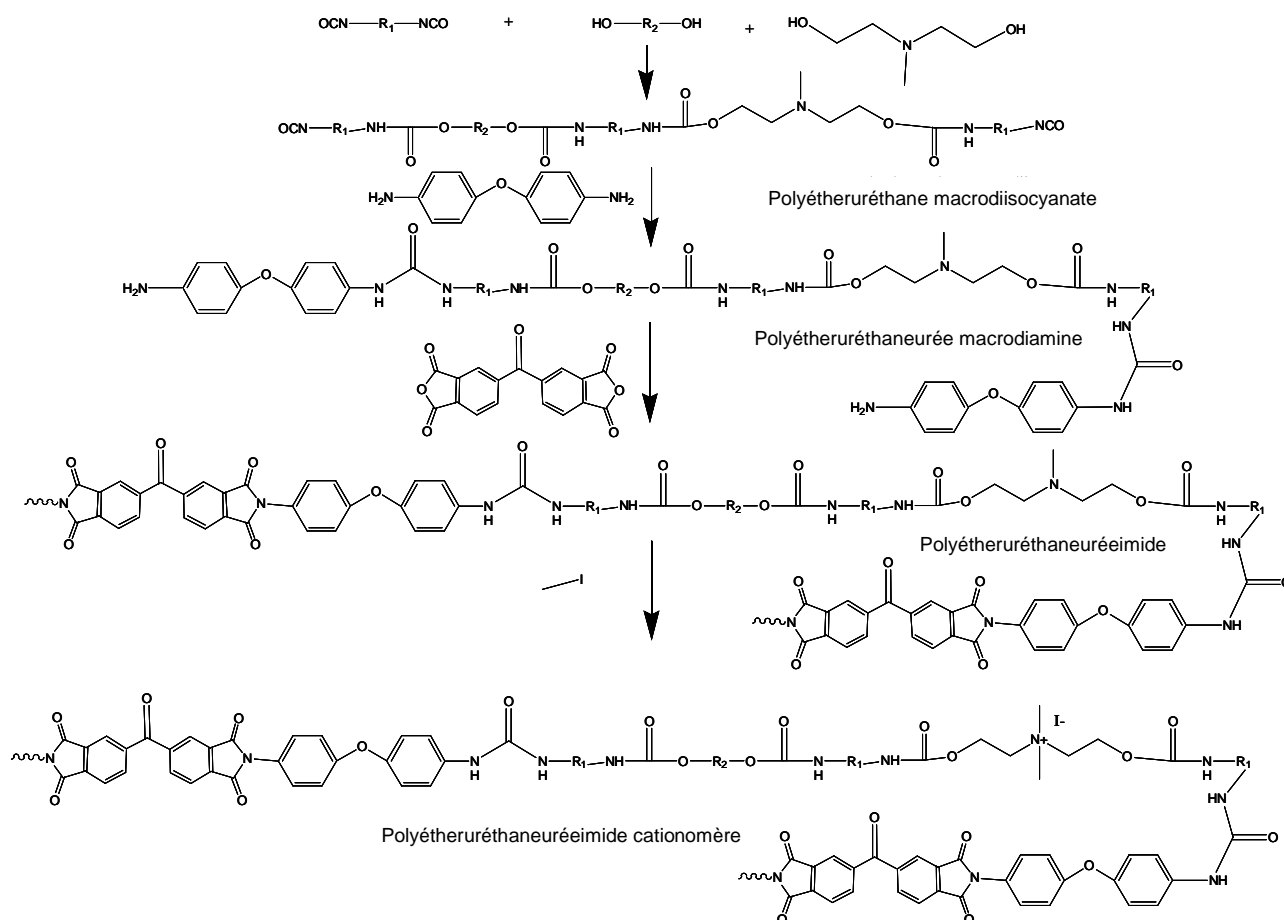


Figure I-25 : Exemple de synthèse d'un PUI cationomère[79]

Quelque soit l'agent de quaternisation utilisé, la température de transition du bloc souple PTMG2000 est abaissée d'environ 15°C après quaternisation, ce qui correspond à une meilleure séparation de phases dans les PUI cationomères comparée à celle des PUI précurseurs. Cette observation diffère de celles généralement rapportées pour les PU cationomères pour lesquels la température de transition vitreuse augmente généralement après quaternisation (Tableau I-21). Cette différence pourrait provenir des plus grandes polarité et rigidité des blocs durs uréthaneimides et/ou d'une différence de longueur du bloc souple qui est deux fois plus importante pour les PUI cationomères. Ces deux facteurs peuvent en effet contribuer à améliorer la séparation de phases dans ces matériaux.

Par ailleurs, la quaternisation des PUI conduit à de meilleures propriétés mécaniques qui sont conservées sur un plus large domaine de températures que celles des PUI précurseurs. Ces propriétés mécaniques et les transitions thermiques correspondantes dépendent de la nature de l'agent de quaternisation utilisé.

VII- Conclusion

Bien que beaucoup moins étudiée que la synthèse des polyuréthanes anionomères, la synthèse des polyuréthanes cationomères fait appel à des méthodes variées qui permettent de contrôler le nombre, la structure chimique et la position des sites cationiques introduits. Trois grandes méthodes se dégagent suivant le moment où les sites cationiques sont générés : avant, pendant ou après la polymérisation.

Ces méthodes associées à la très grande variété des réactifs disponibles conduisent à une très grande richesse de structures pour les polyuréthanes cationomères. En plus du contrôle relatif aux sites cationiques, la chimie des polyuréthanes permet de faire aussi varier la nature et la longueur des blocs souples ainsi que la structure des blocs rigides.

Les propriétés mécaniques des polyuréthanes cationomères sont en général fortement améliorées par rapport à celles des polyuréthanes non ioniques précurseurs, ce qui fait une grande part de leur intérêt. Cette amélioration résulte non seulement des interactions ioniques comme pour les ionomères classiques, mais aussi d'un renforcement des liaisons hydrogène au sein du matériau ce qui est spécifique aux polyuréthanes ionomères.

De nombreuses relations ont pu être mises en évidence entre les propriétés des polyuréthanes cationomères et leur structure chimique, ce qui rend cette famille de polymères particulièrement intéressante pour le développement de matériaux à propriétés contrôlées.

Enfin, cette analyse bibliographique montre que la synthèse de polyuréthaneimides cationomères reste un champ très ouvert pour la conception de matériaux polymères à hautes performances.

VIII- Références bibliographiques

1. Bayer, O., The diisocyanate polyaddition process (polyurethanes). Description of a new principle for building up high-molecular compounds (1937-1945), *Angew. Chem.*, 1947, A59, 257-272.
2. Hepburn, C., *Polyurethane elastomers*, 1992, Elsevier Applied Science, London, second edn, 460 pages.
3. Saunders, J. H. and Frisch, K. C., *Polyurethanes chemistry and technology*, 1962, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, London, 1st edn, 368 pages.
4. Chattopadhyay, B., Srinivasan, K. S. V., Balasubramanian, K. and Ramaswamy, D., Synthesis of novel polyurethane cationomers and their application in leather finishing, *Journal of the American Leather Chemists Association*, 1989, 84, 48-56.
5. Buruiana, T. and Buruiana, E. C., Synthesis and characterization of polyurethane cationomers with pyridinium groups, *Journal of Polymer Materials*, 2002, 19, 29-36.
6. Hsu, S. L., Xiao, H. X., Szmant, H. H. and Frisch, K. C., Polyurethane ionomers. I. Structure-properties relationships of polyurethane ionomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 1984, 29, 2467-2479.
7. Varma, S. C., Ahsan, M. A., George, M. H. and Barrie, J. A., Synthesis of 3-(trimethylammonium)-1,2-propanediol iodide and its incorporation in polyurethane cationomers, *Polymer Communications*, 1990, 31, 11-15.
8. Ahsan, M. A., Varma, S. C., George, M. H. and Barrie, J. A., Separation of ethanol-water mixtures by pervaporation using polyurethane cationomers, *Polymer Communications*, 1991, 32, 509-512.
9. Mohanty, S. and Krishnamurti, N., Synthesis and characterization of aqueous cationomeric polyurethanes and their use as adhesives, *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 62, 1993-2003.
10. Marconi, W., Martinelli, A. and Piozzi, A., Synthesis and characterisation of new amphiphilic polyurethane compositions, *European Polymer Journal*, 1995, 31, 131-134.
11. Lee, J. S. and Kim, B. K., Polyurethane cationomers from polypropylene glycol and isophorone diisocyanate: Emulsion characteristics and tensile properties of cast films, *Progress in Organic Coatings*, 1995, 25, 311-318.
12. Reddy, V. S., Rajadurai, S., Joseph, K. T. and Aminabhavi, T. M., Preparation of polyurethane cationomer based aqueous dispersions, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1993, 14, 417-425.
13. Sriram, I., Mahesh, G., Jeevan, R. and Radhakrishnan, G., Comparative studies on short-chain and long-chain crosslinking in polyurethane networks, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2000, 201, 2799-2804.
14. Velankar, S. and Cooper, S., Microphase separation and rheological properties of polyurethane melts. 2. Effect of block incompatibility on the microstructure, *Macromolecules*, 2000, 33, 382-394.
15. Xiao, H. X., Frisch, K. C., Hsu, G. S. L. and Al-Salah, H. A., Polyurethane ionomers, *Progress in rubber and plastics technology*, 1991, 7, 211-242.
16. Grapski, J. A. and Cooper, S. L., Synthesis and characterization of non-leaching biocidal polyurethanes, *Biomaterials*, 2001, 22, 2239-2246.
17. Chen, S. A. and Chan, W. C., Polyurethane cationomers. I. Structure-property relationships, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1990, 28, 1499-1514.
18. Chen, S. A. and Chan, W. C., Polyurethane cationomers. II. Phase inversion and its effect on physical properties, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1990, 28, 1515-1532.

19. Chan, W.-C. and Chen, S.-A., Polyurethane cationomers. III. Oxygen permeation, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1995, 33, 341-352.
20. Velankar, S., Yang, C. Z. and Cooper, S. L., Polyurethanes with pendant pyridine groups: Interactions with alkyl halides, *Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, American Chemical Society*, 1996, 37, 400-401.
21. Goddard, R. J. and Cooper, S. L., Polyurethane cationomers with pendant trialkylammonium groups: effects of ion content, alkyl group, and neutralizing anion, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1994, 32, 1557-1571.
22. Goddard, R. J. and Cooper, S. L., Polyurethane cationomers with pendant trimethylammonium groups. 1. Fourier transform infrared temperature studies, *Macromolecules*, 1995, 28, 1390-1400.
23. Goddard, R. J. and Cooper, S. L., Polyurethane cationomers with pendant trimethylammonium groups. 2. Investigation of the microphase separation transition, *Macromolecules*, 1995, 28, 1401-1406.
24. Mahesh, G. N., Philip, T. G. and Radhakrishnan, G., Polyurethane telechelic cationomers containing end functional 4-vinylpyridinium moieties, *Polymer Bulletin (Berlin)*, 1996, 37, 737-742.
25. Wang, H.-H. and Lin, M.-S., Poly(urea-urethane) polymers with multi-functional properties, *Journal of Polymer Research*, 2000, 7, 81-90.
26. Guan, J., Gao, C., Feng, L. and Shen, J., Preparation of functional poly(ether-urethane) for immobilization of human living cells. 1. Surface graft polymerization of poly(ether-urethane) with 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate and quaternization of grafted membrane, *European Polymer Journal*, 2000, 36, 2707-2713.
27. Sundar, S., Tharanikkarasu, K., Dhathathreyan, A. and Radhakrishnan, G., Aqueous dispersions of poly(urethane-co-vinylpyridine) synthesised from polyurethane macroiniferter, *Colloid and Polymer Science*, 2002, 280, 915-921.
28. Flemming, R. G., Capelli, C. C., Cooper, S. L. and Proctor, R. A., Bacterial colonization of functionalized polyurethanes, *Biomaterials*, 2000, 21, 273-281.
29. Chen, S. A. and Chan, W. C., Oxygen diffusion behavior in poly(ether urethane) cationomers based on 4,4'-methylenediphenyl isocyanate, *Polymer*, 1991, 32, 656-660.
30. Buruiana, E. C., Buruiana, T., Robila, G. and Airinei, A., Synthesis and characterization of cationic polyurethanes using a new viologen diol, *Journal of Polymer Materials*, 1999, 16, 7-12.
31. Buruiana, T., Buruiana, E. C. and Bestiuc, I., Synthesis and characterization of some 2,4'-dibenzylidiiisocyanate ionic polymers. VIII. Effect of bifunctional quaternization on the physical properties of polyurethane cationomers, *Revue Roumaine de Chimie*, 1994, 39, 213-218.
32. Buruiana, E. C., Buruiana, T., Strat, G. and Strat, M., Synthesis and optical properties of new polyurethane cationomers with anchored stilbene chromophores, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2002, 40, 1918-1928.
33. Buruiana, T. and Buruiana, E. C., Ionomeric polyurethanes of pyridinium type with side azobenzene groups, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86, 1240-1247.
34. Buruiana, E. C. and Buruiana, T., New quinone polyetherurethane cationomers. Synthesis of some ionenes based on hydroquinone diamine, *Polymer Journal*, 2001, 33, 42-48.
35. Buruiana, E. C. and Buruiana, T., Synthesis of polyetherurethane cationomers with anthraquinone structure, *European Polymer Journal*, 2001, 37, 2505-2511.
36. Buruiana, T., Buruiana, E. C., Airinei, A. and Grecu, I., Synthesis and characterization of some polyurethane cationomers with photochromic azoaromatic groups, *European Polymer Journal*, 2001, 37, 343-348.

37. Buruiana, T., Airinei, A., Buruiana, E. C. and Bestiuc, I., Polyurethane cationomers with nitroazoaromatic groups, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1998, 258, 39-44.
38. Buruiana, T. and Buruiana, E. C., Synthesis and characterization of some azobenzene polyurethane cationomers, *Journal of Polymer Materials*, 2001, 18, 97-102.
39. Buruiana, E. C., Buruiana, T., Airinei, A. and Robila, G., Photochromism of polyurethane cationomers with pendent azo groups, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1993, 206, 87-96.
40. Buruiana, E. C. and Buruiana, T., Polyurethane cationomers with azobenzene side groups in the flexible component. Synthesis, characterization, and properties, *Polymer Journal*, 2001, 33, 723-731.
41. Buruiana, T., Airinei, A., Buruiana, E. C. and Robila, G., Polyurethanes and polyurethane cationomers bearing nitroaromatic groups and their photobehavior, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1995, 226, 205-212.
42. Buruiana, E. C., Buruiana, T., Airinei, A., Robila, G. and Grecu, I., Synthesis and some properties of polyurethane cationomers with side chain azoaromatic chromophores, *Polymer Journal*, 1999, 31, 510-515.
43. Buruiana, T. A., Airinei, A., Buruiana, E. C. and Robila, G., Polyurethane cationomers containing anthryl and nitroaromatic chromophores, *European Polymer Journal*, 1997, 33, 877-880.
44. Rutkowska, M., Polyester polyurethane ionomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, 31, 1469-1482.
45. Lee, J. C. and Kim, B. K., Basic structure-property behavior of polyurethane cationomers, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1994, 32, 1983-1989.
46. Zielinski, R. and Rutkowska, M., A dielectric study of the glass transition region in urethane elastomers modified by ionic bonds, *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, 31, 1111-1118.
47. Al-Salah, H. A., Xiao, H. X., McLean, J. A. J. and Frisch, K. C., Polyurethane cationomers. I. Structure-properties relationships, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1988, 26, 1609-1620.
48. Hazziza-Laskar, J., Nurdin, N., Helary, G. and Sauvet, G., Biocidal polymers active by contact. I. Synthesis of polybutadiene with pendant quaternary ammonium groups, *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 50, 651-662.
49. Nurdin, N., Helary, G. and Sauvet, G., Biocidal polymers active by contact. II. Biological evaluation of polyurethane coatings with pendant quaternary ammonium salts, *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 50, 663-670.
50. Nurdin, N., Helary, G. and Sauvet, G., Biocidal polymers active by contact. III. Ageing of biocidal polyurethane coatings in water, *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 50, 671-678.
51. Hazziza-Laskar, J., Helary, G. and Sauvet, G., Biocidal polymers active by contact. IV. Polyurethanes based on polysiloxanes with pendant primary alcohols and quaternary ammonium groups, *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 58, 77-84.
52. Buruiana, E. C., Diaconu, I., Burujana, T., Grigoriu, G. and Caraculacu, A., Synthesis and characterization of some 2,4'-dibenzylideneisocyanate ionic polymers. 7. Photochromic behaviour of ionenes with viologen units, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1991, 187, 51-59.
53. Houdret, C. and Queslel, J.-P., Caoutchouc naturel et élastomères, *Matériaux industriels matériaux polymères*, 2000, Dunod, Paris, 1st edn, pp 511-585.
54. Sroog, C. E., Polyimides, *Progress in Polymer Science*, 1991, 16, 561-694.
55. Meyers, R. A., The polymerization of pyromellitic dianhydride with diphenylmethane diisocyanate, *Journal of Polymer Science, Part A-1*, 1969, 7, 2757-2762.

56. Jeon, J.-Y. and Tak, T. M., Synthesis and characterization of block copoly(urethane-imide), *Journal Of Applied Polymer Science*, 1996, 62, 763-769.
57. De Visser, A. C., Driessen, A. A. and Wolke, J. G. C., Segmented copolyether-imides, 2, *Makromolekulare Chemie, Rapid communication*, 1980, 1, 177-181.
58. Masiulonis, B. and Zielinski, R., Mechanical, thermal, and electric properties of polyurethaneimide elastomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 1985, 30, 2731-2741.
59. Jonquières, A., Roizard, D., Cuny, J., Vicherat, A. and Lochon, P., Polarity measurements in block copolymers (polyurethaneimides) and correlation with their pervaporation features, *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 56, 1567-1579.
60. Jonquières, A., Roizard, D. and Lochon, P., Polymer design for pervaporation membranes: Influence of the soft segment size of block copolymers (polyurethaneimides or polyurea-imides) on their pervaporation features, *Journal of Membrane Science*, 1996, 118, 73-84.
61. Carleton, P. S., W.J. Farrissey, J. and Rose, J. S., The formation of polyimides from anhydrides and isocyanate, *Journal of Applied Polymer Science*, 1972, 16, 2983-2989.
62. Alvino, W. M. and Edelman, L. E., Polyimides from diisocyanates, dianhydrides, and tetracarboxylic acids, *Journal of Applied Polymer Science*, 1975, 19, 2961-2980.
63. Alvino, W. M. and Edelman, L. E., Polyimides from diisocyanates, dianhydrides, and their dialkyl esters, *Journal of Applied Polymer Science*, 1978, 22, 1983-1990.
64. Shinde, B. M., Ghatge, N. D. and Patil, N. J., Studies in the synthesis of diisocyanates and polyimides therefrom, *Journal of Applied Polymer Science*, 1985, 30, 3505-3514.
65. Yeganeh, H., Tamami, B. and Ghazi, I., Synthesis and properties of novel diisocyanate based optically active polyimides, *European Polymer Journal*, 2002, 38, 2179-2185.
66. Ghatge, N. D. and Mulik, U. P., Polyimides from diisocyanate and dianhydride, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1980, 18, 1905-1909.
67. Eduard, R. and Armin, K., Polyurethane elastomers and a process for the production thereof, 1971, *DE Patent 1946792*.
68. Miller, G. W., Process of preparing polyimides from isocyanates and polycarboxylic acids, 1970, *US Patent 3489696*.
69. Miller, G. W., Polyimides and polyimide precursors, 1971, *US Patent 3622525*.
70. Tant, M. R. and Mauritz, K. A., *Ionomers synthesis, structure, properties and applications*, 1997, Blackie academic & professional, Chapman & Hall, London, Weinheim, New York, 1st edn, 514 pages.
71. Utracki, L. A. and Weiss, R. A., *Multiphase polymers: Blends and ionomers (ACS Symposium Series, 395)*, 1989, American Chemical Society, 1st edn, 528 pages.
72. Eisenberg, A. and Kim, J.-S., *Introduction to ionomers*, 1998, Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim, 1st edn, 325 pages.
73. Eisenberg, A. and Kim, J.-S., Chapter 2: Structural variability in ionomers, *Introduction to ionomers*, 1998, Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim, 1st edn, pp 17-35.
74. Dieterich, D., Mueller, E., Bayer, O. and Peter, J., Procédé de préparation de matières artificielles à poids moléculaire élevé par polyaddition-quaternisation, 1964, *French patent 636799*.
75. Marconi, W., Martinelli, A., Piozzi, A. and Zane, D., Synthesis and physicochemical characterization of a hydrophilic polyurethane able to bind heparin, *Biomaterials*, 1992, 13, 432-438.
76. Reddy, V. S., Joseph, K. T. and Aminabhavi, T. M., Synthesis and characterization of new diisocyanate-based polyurethane cationomers, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 1993, 32, 501-510.

77. Loveday, D., Wilkes, G. L., Bheda, M. C., Shen, Y. X. and Gibson, H. W., Structure-property relationships in segmented polyviologen ionene rotaxanes, *Journal of Macromolecular Science : Pure and Applied Chemistry*, 1995, A32, 1-27.
78. Mahesh, G. N., Sivaraman, A., Tharanikkarasu, K. and Radhakrishnan, G., Synthesis and characterization of polyurethane-polyvinylbenzyl chloride multiblock copolymers and their cationomers using a polyurethane macroiniferter, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1997, 35, 1237-1244.
79. Al-Salah, H. A., Synthesis and characterization of ion-containing poly(urethane-urea-imide) block copolymers, *Journal of Macromolecular Science : Pure and Applied Chemistry*, 1998, A35, 763-780.
80. Al-Salah, H. A., Synthesis and properties of liquid-crystalline poly(ether urethane) cationomers, *Acta Polymerica*, 1998, 49, 465-470.
81. Buruiana, E. C., Buruiana, T., Strat, G. and Strat, M., Synthesis and fluorescence of polyurethane cationomers N-modified with a stilbene chromophore, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 162, 23-31.
82. Reiff, H. and Dieterich, D., Chapter 11: Urethane-based dispersions, *Ionomers: Synthesis, structure, properties and applications*, 1997, Blackie academic & professional, Chapman & Hall, London, New York, Tokyo, Melbourne, pp 444-476.
83. Dieterich, D., Keberle, W. and Witt, H., Polyurethane ionomers, a new class of block polymers, *Angewandte Chemie, International Edition*, 1970, 9, 40-50.
84. Ramesh, S. and Radhakrishnan, G., Polyurethane ionomers - an overview, *Journal of Polymer Materials*, 1999, 16, 135-153.
85. Socrates, G., *Infrared characteristic group frequencies*, 1980, Wiley, Chichester, 1st edn, 153 pages.
86. Chan, W.-C., Solution properties of hexamethylene diisocyanate based polyurethane cationomers, *Polymer Bulletin*, 1993, 30, 705-712.
87. Chan, W.-C. and Chen, S.-A., Conformations of polyurethane cationomers in organic solvents and in organic solvent/water mixtures, *Polymer*, 1993, 34, 1265-1270.
88. Nomula, S. and Cooper, S. L., Structural studies of polyurethane ionomer solutions. 1. Dynamic light scattering, *Macromolecules*, 1997, 30, 1355-1362.
89. Zagar, E. and Zigon, M., Solution properties of carboxylated polyurethanes and related ionomers in polar solvents (DMF and LiBr/DMF), *Polymer*, 2000, 41, 3513-3521.
90. Matsuura, H. and Eisenberg, A., Glass transitions of ethyl acrylate-based ionomers, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 1976, 14, 1201-1209.
91. Eisenberg, A., Matura, H. and Yokoyama, T., Glass transition in ionic polymers. Acrylates, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, 1971, 9, 2131-2135.
92. Weiss, R. A., Agarwal, P. K. and Lundberg, R. D., Control of ionic interactions in sulfonated polystyrene ionomers by the use of alkyl-substituted ammonium counterions, *Journal of Applied Polymer Science*, 1984, 29, 2719-2734.
93. Weiss, R. A., Lundberg, R. D. and Turner, S. R., Comparisons of styrene ionomers prepared by sulfonating polystyrene and copolymerizing styrene with styrene sulfonate, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 1985, 23, 549-568.
94. Eisenberg, A., Glass transitions in ionic polymers, *Macromolecules*, 1971, 4, 125-128.
95. Buruiana, E. C. and Buruiana, T., Recent developments in polyurethane cationomers. Photoisomerisation reactions in azoaromatic polycations, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 2002, 151, 237-252.

Chapitre II

Synthèse, caractérisation et propriétés des polyuréthaneimides cationomères

Introduction

Ce deuxième chapitre présente la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés des polyuréthaneimides précurseurs et cationomères que nous avons préparés.

La première partie de ce chapitre présente la stratégie de synthèse des polyuréthaneimides cationomères. La méthode de synthèse choisie est comparée avec les autres méthodes de préparation de cationomères présentées dans le premier chapitre. Elle est aussi comparée à la seule méthode de synthèse de polyuréthaneimides cationomères présente dans bibliographie. Le choix des différents réactifs est également discuté.

La deuxième partie présente la synthèse des polyuréthaneimides précurseurs contenant différentes teneurs en sites amines tertiaires qui seront quaternisés ultérieurement pour donner les cationomères. Afin de déterminer leur structure, tous les polyuréthaneimides précurseurs obtenus, sont caractérisés par analyse élémentaire et par spectroscopie IR et RMN. Les études RMN effectuées sont à une (^1H ou ^{13}C) ou deux dimensions ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC). Les propriétés de ces matériaux sont ensuite étudiées et les principales relations structure / propriétés sont développées. On s'intéresse ici à l'étude des propriétés des polyuréthaneimides en solution (solubilité, comportement viscosimétrique et chromatographie par exclusion stérique) et à l'état solide (caractère filmogène, comportement thermique et masse volumique).

La troisième partie présente la transformation des polyuréthaneimides précurseurs en cationomères par quaternisation. La quaternisation des sites amines tertiaires de ces précurseurs en utilisant différents agents alkylants a donné une large gamme de nouveaux polyuréthaneimides cationomères. Ces cationomères diffèrent par le nombre de leurs groupes cationiques, la nature de leurs contre-ions ou la taille de leur chaîne *n*-alkyle latérale. Dans chaque famille de cationomères préparée, un seul paramètre varie tandis que les deux autres sont maintenus inchangés. La caractérisation est effectuée par différentes techniques de RMN (^1H , ^{13}C , $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC et $^1\text{H}/^1\text{H}$ COSY). Les propriétés de ces matériaux sont ensuite analysées comme dans le cas des précurseurs. Ces propriétés sont alors comparées à celles des précurseurs et de la bibliographie.

I- La stratégie de synthèse des polyuréthaneimides cationomères

I-1- Choix de la méthode de synthèse

La synthèse des polyuréthaneimides (PUI) cationomères ainsi que chacune de ses trois étapes ont été optimisées dans le but d'avoir le nombre minimum d'étapes tout en contrôlant au maximum la structure chimique, la stœchiométrie et le degré de quaternisation des polymères préparés.

D'après la bibliographie (Chapitre I – 5^{ème} Partie), un seul article porte sur des PUI contenant des groupes ammoniums quaternaires [1]. Dans cette référence, ils sont obtenus par une synthèse en 4 étapes. Le mode opératoire suivi dans la référence [1] est le suivant :

* Etape 1 :

Des macrodiisocyanates sont obtenus en faisant réagir deux équivalents de toluène diisocyanate (TDI) avec un équivalent d'un mélange de deux diols : un macrodiol, le polytétraméthylène glycol (PTMG2000) et un diol court contenant une amine tertiaire, la *N*-méthyl diéthanolamine (MDEA, le précurseur des sites cationiques).

* Etape 2 :

Les macrodiisocyanates formés réagissent alors avec deux équivalents de 4,4'-oxydianiline (ODA) pour former un mélange de macrodiamines uréthanes urées.

* Etape 3 :

Le mélange ainsi préparé réagit avec un dianhydride aromatique, le dianhydride benzophénone tétracarboxylique (BTDA), selon la méthode de synthèse la plus connue pour la préparation des polyimides. Pour achever cette étape, le poly(acide amique) résultant est cyclisé thermiquement pour donner les PUI précurseurs contenant des amines tertiaires.

* Etape 4 :

Les groupes amines tertiaires sont quaternisés en utilisant différents agents alkylants.

Dans cette publication [1], le nombre d'équivalent de MDEA est gardé constant et correspond à une masse molaire moyenne en nombre M_n d'environ 1000 g/mol pour le mélange des deux diols précurseurs PTMG2000 et MDEA.

Nous avons mis au point une nouvelle voie, en trois étapes seulement (Figure II-1) qui nous a permis d'obtenir trois familles originales de PUI cationomères. Dans les deux premières étapes, on réalise la synthèse de PUI neutres précurseurs en adaptant une méthode déjà utilisée au laboratoire [2, 3]. La grande différence avec la voie précédente [1] est l'utilisation de fonctions isocyanates pour obtenir les cycles imides.

* Etape 1 :

Cette étape est semblable à la première étape de la méthode précédente. Deux équivalents d'un diisocyanate aromatique, le 4,4'-méthylène-bis-(phénylisocyanate) (MDI), réagissent avec un équivalent d'un mélange d'un polyéther macrodiol (PTMG1000, 1 – x équiv.) et d'un diol plus court contenant une amine tertiaire (MDEA, le précurseur des sites cationiques, x équiv.). Nous avons ainsi la formation d'un mélange de macrodiisocyanates uréthanes et en faisant varier le nombre d'équivalent de MDEA, on couvre toute la gamme de composition ($0 < x < 1$).

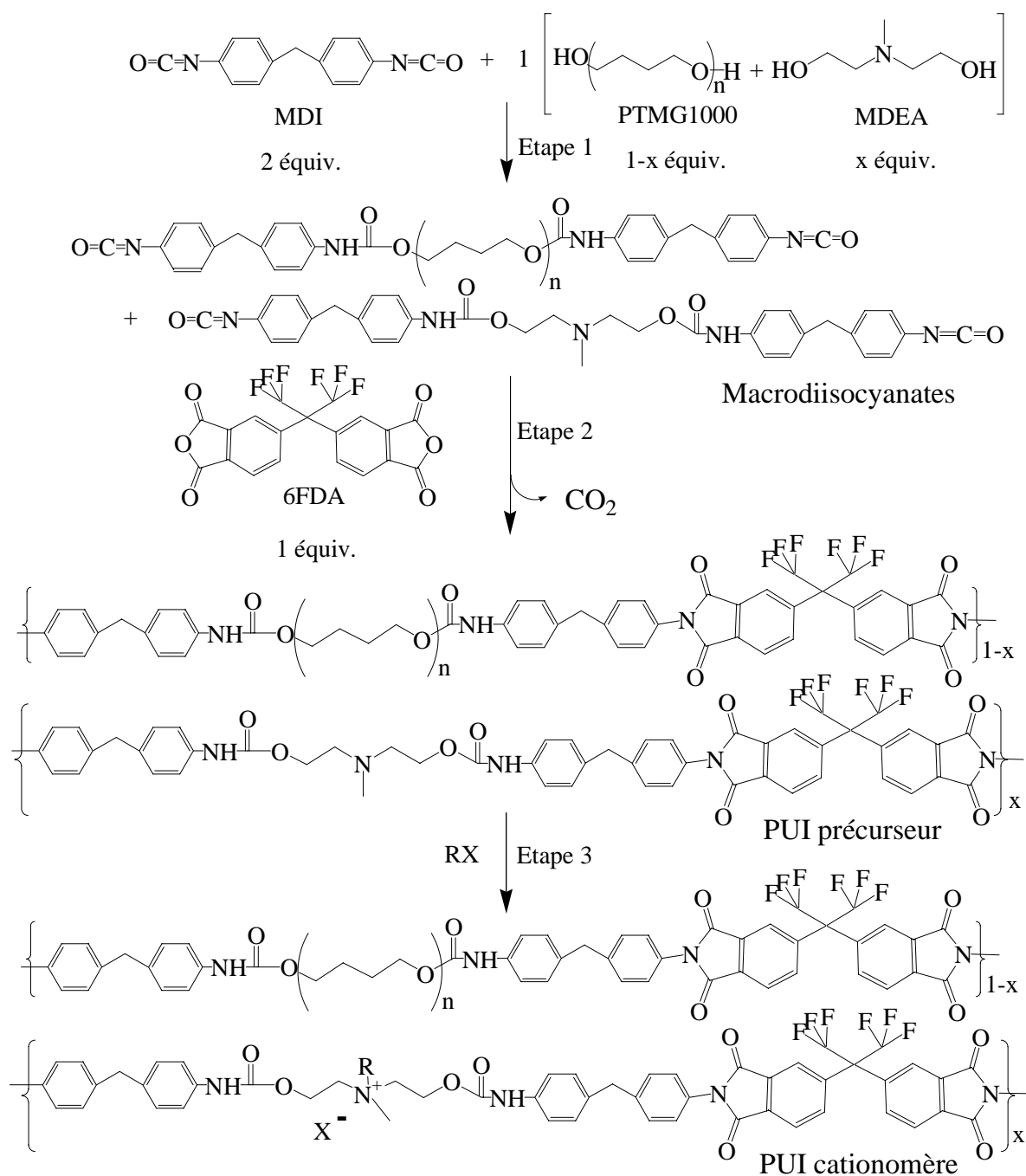


Figure II-1 : Nouvelle méthode de synthèse des PUI contenant des groupes ammoniums quaternaires.

* Etape 2 :

Cette deuxième étape remplace les étapes 2 et 3 de la méthode précédente. Elle consiste en une réaction des fonctions isocyanates du macrodiisocyanate avec un équivalent d'un dianhydride aromatique, ici l'anhydride 4,4'-(hexafluoroisopropylidène) diphtalique (6FDA). Le résultat de cette réaction est la formation des cycles imides avec dégagement de CO_2 , sous-produit de la réaction. Cet allongement des chaînes conduit alors à une famille de poly(éther uréthane imide)s précurseurs : PTMO1000 (1 - x équiv.) + MDEA (x équiv.) / MDI (2 équiv.) / 6FDA (1 équiv.) avec différentes proportions de MDEA.

La préparation de polyimides directement à partir de diisocyanates a été décrite la première fois par Meyers en 1969 [4, 5] (Chapitre I – 2^{ème} Partie). Elle présente un certain nombre d'avantages par rapport à la méthode utilisant des diamines [6-9], elle a le mérite de permettre :

- La combinaison aisée de la chimie des polyuréthanes avec celle des polyimides pour conduire à des PUI d'une grande variabilité de structure [2, 10-18].

- Le gain d'une étape en comparaison avec la méthode de synthèse précédemment citée : la deuxième étape de l'ancienne méthode est tout simplement éliminée dans cette nouvelle méthode.

- La formation facilitée des cycles imides dans des conditions plus douces que celles requises dans le cas des intermédiaires poly(acide amique)s [4, 5].

* Etape 3 :

Cette troisième étape est semblable à la quatrième étape de la méthode précédente. Les PUI précurseurs sont quaternisés avec différents agents de quaternisation.

Dès le début de ce travail, nous avons fixé comme objectif la préparation de PUI cationomères comportant des sites ammoniums quaternaires incorporés aux chaînes polymères. Or, selon la bibliographie (Chapitre I – 4^{ème} Partie), il existe trois classes et cinq sous-classes de méthodes pour la préparation des polyuréthanes cationomères. Nous avons alors écarté directement les méthodes qui ne conduisent pas aux types d'architectures macromoléculaires souhaitées. Deux méthodes sont alors restées à notre disposition : la quaternisation du site amine tertiaire, appartenant à un diol allongeur de chaîne, a lieu avant ou après la polymérisation. La deuxième méthode a été choisie pour éviter la dégradation des groupes ammoniums quaternaires lors du traitement thermique qui est identique à celui du polymère précurseur [19].

En effet, de premières expérimentations ont été effectuées avec la première méthode correspondant à une quaternisation avant la polymérisation. Dans ce cas, la MDEA est quaternisée avec de l'iodométhane puis mélangée avec le PTMG et le MDI. A la fin de cette première étape, le 6FDA est ajouté. Le polymère ainsi formé est traité thermiquement à 130-140°C pendant 15 heures. Ce traitement est indispensable pour la formation complète des cycles imides des PUI synthétisés. Des études par RMN ¹H effectuées sur les PUI ainsi préparés, ont montré qu'une dégradation d'environ 30% des groupes ammoniums quaternaires a lieu durant le traitement thermique. Bien que cette méthode soit utilisée avec succès pour la synthèse des polyuréthanes cationomères simples [20-22], elle n'a donc pas pu être transposée aux PUI cationomères.

Un autre avantage de la méthode de quaternisation après la polymérisation est qu'elle permet la synthèse d'une large gamme de PUI cationomères à partir d'un même PUI précurseur. Cette méthode permet alors la comparaison des propriétés des cationomères avec celle du polymère précurseur qui a exactement le même squelette macromoléculaire. C'est un point très intéressant pour l'étude des relations structure / propriétés comme celle développée dans le cadre de ce travail.

I-2- Choix des réactifs et des solvants pour la préparation des PUI cationomères

Les réactifs utilisés dans la synthèse des PUI cationomères ont été choisis en raison de leur réactivité, prix, caractéristiques physico-chimiques et leur possible contribution à l'amélioration des résultats des tests de perméabilité. Le choix des solvants de réactions et des agents de quaternisation sera traité au cas par cas selon chaque famille de polymères préparée.

I-2-1- Le diisocyanate : MDI

D'après l'analyse bibliographique (Chapitre I - Parties I-2-2 et IV-8-2), les diisocyanates rigides et symétriques comme le MDI ont les meilleures réactivité et stabilité et donnent des polymères ayant les meilleures caractéristiques thermiques et mécaniques.

I-2-2- Le macrodiol : PTMG1000

L'analyse bibliographique (Chapitre I - Partie I-3) montre que les polymères contenant un bloc souple polyéther, comme le PTMG, ont une meilleure résistance thermique et chimique que ceux contenant un bloc souple polyester. Un autre avantage des polyétheruréthanes est leur plus grande résistance à l'hydrolyse. D'autre part, les PUI contenant des blocs souples PTMG ont donné des flux élevés lors de précédentes études de pervaporation [23]. Pour faire un bon compromis entre la masse, la solubilité du PUI et le flux, nous avons choisi la masse de 1000 g/mol pour ce macrodiol PTMG.

I-2-3- Le diol allongeur de chaînes : MDEA

L'analyse bibliographique (Chapitre I - Partie IV-8-5) montre que l'utilisation de la MDEA comme allongeur de chaînes conduit à des polymères ayant les meilleures propriétés thermiques et mécaniques en raison de la meilleure nucléophilie de son site amine tertiaire et de l'encombrement stérique réduit du groupe méthyle latéral.

I-2-4- Le dianhydride : 6FDA

Les premières expérimentations ont été effectuées avec un dianhydride aromatique plus souvent utilisé pour la synthèse des polyimides, le dianhydride pyromellitique (PMDA). Les polymères correspondants étaient très peu solubles, même dans des solvants aprotiques polaires forts comme la DMF ou la NMP. Cette très faible solubilité ne permettait pas de réaliser des membranes et interdisait donc d'étudier la perméabilité de ces polymères. Nous avons alors préféré utiliser le 6FDA, un dianhydride plus coûteux mais qui confère une bonne solubilité au polymère final dans ce type de solvant et même dans des solvants peu polaires comme le chloroforme. Cette amélioration de solubilité revient à la jonction hexafluoroisopropylidène qui joue un rôle solubilisant important.

Une deuxième raison pour le choix de ce dianhydride découle des conclusions d'un travail de recherche antérieur systématique sur l'influence de la structure du dianhydride sur la perméabilité sélective de polyuréthaneimides [24]. Des essais de pervaporation réalisés sur des PUI non-ioniques apparentés ont montré que le 6FDA est préférable à d'autres dianhydrides comme le 3,3',4,4'-benzophénone dianhydride tétracarboxylique (BTDA) et le 3,3',4,4'-dianhydride oxydiphthalique (ODPA). Le 6FDA affecte très peu les flux contrairement aux autres dianhydrides qui sont souvent responsables d'une très forte chute des flux en pervaporation [24].

I-2-5- Les agents précipitants

Les agents précipitants doivent être des non-solvants pour les polymères à précipiter. Ils ne doivent pas réagir avec ces polymères et ils ne doivent pas non plus former d'émulsions lors de la précipitation pour permettre une récupération facile du polymère final. L'élimination, par évaporation, de ces agents précipitants doit aussi être facilitée. C'est ainsi que nous avons choisi l'eau comme agent précipitant pour les PUI précurseurs et l'éther diéthylique pour les PUI cationomères.

I-3- Paramètres explorés dans la préparation des différentes familles de PUI cationomères

Dans le cas des PUI précurseurs, on ne fera varier qu'un seul paramètre ; la teneur en MDEA (x équiv.). En utilisant la même nomenclature que celle généralement utilisée dans la littérature sur les polyuréthanes, la structure des PUI précurseurs peut être décrite à partir des noms des réactifs de départ et du nombre d'équivalent correspondant utilisé pour la synthèse : PTMO1000 (1 - x équiv.) + MDEA (x équiv.) / MDI (2 équiv.) / 6FDA (1 équiv.). Dans le but de simplifier et puisque x est le seul paramètre variable pour les PUI précurseurs, cette structure sera désignée par PUI/ x .

Dans le cas des PUI cationomères, trois familles ont été préparées. Dans chaque famille, un seul paramètre varie tandis que les deux autres sont maintenus inchangés. Les paramètres choisis sont le nombre des groupes ammoniums quaternaires (x), la nature du contre-ion (X^-) et la longueur de la chaîne n -alkyle latérale (R). Les PUI cationomères seront alors nommés PUI/ x /RX, RX étant l'agent de quaternisation utilisé pour la synthèse.

<i>Polymères préparés</i>			<i>Paramètres explorés</i>	
<i>PUI précurseurs</i>	<i>PUI/x</i>	<i>Tableau II-2</i>	<i>Nombre de groupes amines tertiaires</i>	<i>$0 \leq x \leq 1$</i>
<i>PUI cationomères : PUI/x/RX</i>	<i>PUI/x/Me₂SO₄</i>	<i>Tableau II-5</i>	<i>Nombre de groupes ammoniums quaternaires</i>	<i>$0 < x \leq 0,7$</i>
	<i>PUI/0,5/MeX</i>	<i>Tableau II-6</i>	<i>Nature du contre-ion</i>	<i>X</i>
	<i>PUI/0,5/RBr</i> <i>PUI/0,5/ROTf</i>	<i>Tableau II-7</i> <i>Tableau II-9</i>	<i>Longueur de la chaîne n-alkyle latérale</i>	<i>$C_1 \leq R \leq C_6$</i>

Tableau II-1 : Les différents paramètres explorés dans la préparation des PUI cationomères.

II- Les polyuréthaneimides précurseurs (PUI/x)

II-1- Synthèse des polyuréthaneimides précurseurs (PUI/x)

Le mode opératoire suivi pour la synthèse des PUI/x (Figure II-1) est détaillé dans le Chapitre IV – Partie II-2. Les principaux paramètres gouvernant cette synthèse sont donnés dans la 1^{ère} Partie de ce chapitre. La synthèse de ces PUI met en jeu des polymérisations par étapes : une polyaddition suivie d'une polycondensation.

Le procédé choisi pour la préparation de ces polymères est la synthèse en solution. Ce procédé a plusieurs avantages car nous pouvons maîtriser facilement la température (modérée) de réaction et la viscosité afin de faciliter le dégazage et l'agitation. La seule contrainte qui peut compliquer un peu le travail est la nécessité d'éliminer le solvant en fin de réaction.

La N,N-diméthylformamide (DMF) a été choisie comme milieu de réaction car c'est un bon solvant pour les réactifs, les produits intermédiaires et le polymère final. Son point d'ébullition moyennement élevé permet une élimination plus facile que dans le cas du DMSO par exemple et elle est miscible à l'eau et à l'éther diéthylique qui sont utilisés comme agents précipitants.

La présence d'impuretés basiques dans les réactifs de départ, peut provoquer la réticulation du prépolymère entraînant la gélification du système [25]. Ces impuretés peuvent provenir par exemple du catalyseur utilisé durant la synthèse des macrodiols. Elles peuvent être neutralisées par ajout d'une très faible quantité d'acide [25-28]. Des essais systématiques effectués lors de la première étape de synthèse des PUI précurseurs ont montré que l'acide trifluoroacétique (TFA) était très efficace pour éviter ces problèmes de gélification.

L'augmentation du nombre d'équivalent de MDEA dans la synthèse des PUI, nécessite d'augmenter le temps de polymérisation Δt_p de la deuxième étape et cela pour compenser la réactivité moindre des diisocyanates contenant les amines tertiaires. L'analyse systématique par infrarouge durant cette étape montre que Δt_p doit être augmentée de 50% de 12 à 18 heures quand le nombre d'équivalent de MDEA passe de 0 à 1. Dans la même logique, la température du traitement thermique doit être élevée de 130 à 150°C dans le cas des polymères les plus rigides correspondant à un nombre d'équivalent de MDEA supérieur à 0,7.

Les PUI précurseurs sont obtenus sous forme de matériaux légèrement jaunes. D'un point de vue purement qualitatif, la rigidité de ces polymères augmente avec la teneur en MDEA. Les résultats concernant les huit PUI précurseurs synthétisés sont rassemblés dans le Tableau II-2. Les rendements obtenus après purification sont supérieurs à 90%. Il n'apparaît pas de relation entre le rendement et la composition des polymères. Par souci de concision, le Tableau II-2 donne aussi différents résultats de caractérisation ainsi que la viscosité des différents PUI/x préparés. Ces résultats seront discutés plus loin dans ce chapitre (Parties II-2 et II-3-1-2).

PUI précurseurs : PUI/x	Analyse RMN ¹ H		Analyse élémentaire				R (% m/m)	η_{red}^* (dL/g)
	Teneur en MDEA x	MDI/6FDA	C	H	N	F		
	Exptl (théor)	Exptl (théor)	Exptl (théor)	Exptl (théor)	Exptl (théor)	Exptl (théor)		
PUI/0	0 (0)	2,06 (2)	65,58 (65,66)	7,49 (7,39)	2,98 (3,02)	6,08 (6,14)	96	0,91
PUI/0,2	0,24 (0,2)	2,04 (2)	65,23 (65,47)	7,19 (6,99)	3,52 (3,50)	6,53 (6,79)	93	1,08
PUI/0,4	0,42 (0,4)	2,06 (2)	65,06 (65,23)	6,74 (6,51)	4,08 (4,10)	7,55 (7,58)	94	1,13
PUI/0,5	0,48 (0,5)	2,06 (2)	64,96 (65,09)	6,42 (6,22)	4,48 (4,45)	8,34 (8,05)	94	0,95
PUI/0,6	0,58 (0,6)	2,06 (2)	64,26 (64,93)	5,93 (5,89)	5,28 (4,85)	8,37 (8,59)	93	0,86
PUI/0,7	0,71 (0,7)	2,06 (2)	64,60 (64,75)	5,70 (5,52)	5,32 (5,31)	9,07 (9,20)	92	0,83
PUI/0,8	0,81 (0,8)	2,10 (2)	64,33 (64,54)	5,03 (5,09)	5,78 (5,84)	10,00 (9,90)	92	0,46
PUI/1	0,96 (1)	2,12 (2)	63,33 (64,00)	4,20 (4,00)	7,17 (7,18)	11,52 (11,69)	96	0,36

Tableau II-2 : Principales caractéristiques des PUI précurseurs (PUI/x : PTMO1000 (1 - x équiv.) + MDEA (x équiv.) / MDI (2 équiv.) / 6FDA (1 équiv.)) avec des teneurs croissantes en MDEA.

* Viscosité réduite mesurée dans la DMF anhydre (Cpolymère = 1 mg/mL) à 25°C.

II-2- Caractérisation structurale des polyuréthaneimides précurseurs (PUI/x)

Afin de vérifier leur structure et leur stœchiométrie interne, les PUI/x obtenus sont caractérisés par spectroscopie IR, par spectroscopie RMN 1D et 2D hétéronucléaire ainsi que par analyse élémentaire

La composition des différents polymères, obtenue par analyse élémentaire (Tableau II-2) est en bon accord avec les valeurs théoriques calculées.

La spectroscopie FTIR par transmission sur des films permet de confirmer la présence des groupements fonctionnels caractéristiques de ces polymères alors que les méthodes RMN permettent de vérifier la structure de l'enchaînement macromoléculaire et en particulier la présence stœchiométrique des cycles imides.

Dans ce chapitre et à titre d'exemple, nous présentons uniquement l'analyse IR et RMN du PUI/0,5 qui correspond au milieu de la gamme de composition des polymères étudiés.

II-2-1- Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR constitue une méthode de choix pour le suivi de la synthèse de ces polymères. Nous pouvons ainsi mettre en évidence l'apparition ou la disparition de certaines bandes de façon très significative au cours des différentes étapes de la synthèse (Chapitre IV – Partie II-2).

Au niveau du polymère final, la spectroscopie IR par transmission permet de confirmer la présence des groupements fonctionnels caractéristiques de ce produit (Figure II-2). L'attribution des principaux pics est présentée ci-dessous selon le schéma suivant : nombre d'onde en cm^{-1} (type de bandes observées, intensité de la bande).

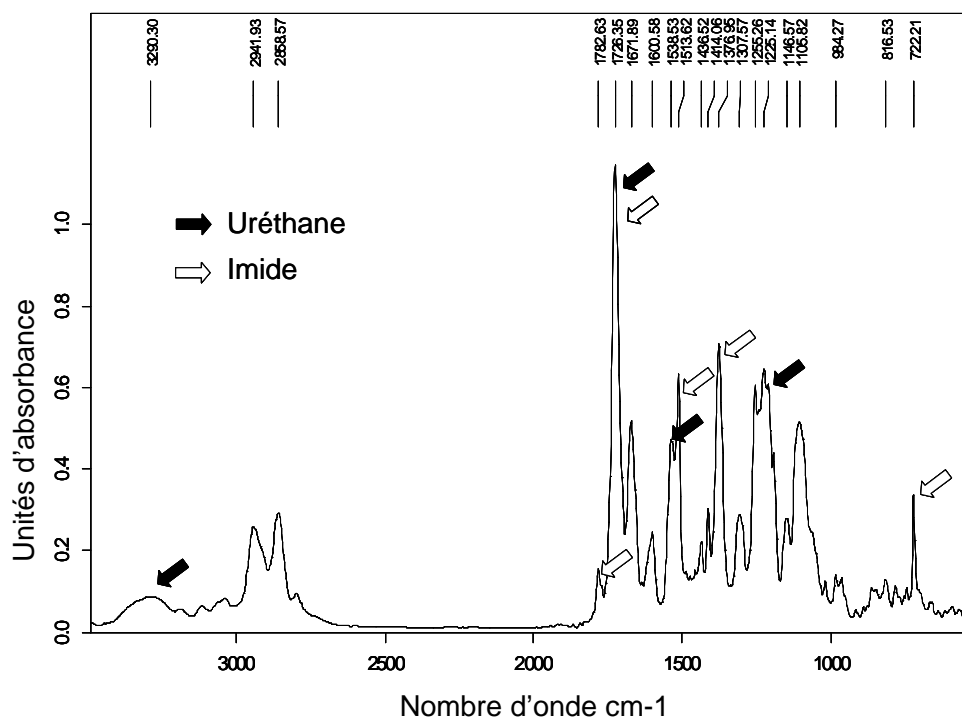


Figure II-2 : Spectre IR par transmission d'un film de PUI/0,5 obtenu sur une pastille KBr.

* Les groupes uréthanes sont identifiés par leurs quatre principaux pics [29-31] (flèches noires, Figure II-2) : le premier pic apparaît à 3290 cm^{-1} (vibration d'élongation du groupe NH libre ou lié par liaisons hydrogène, large). Les trois autres bandes caractérisent les vibrations complexes des amides, elles apparaissent à 1726 cm^{-1} (amide I, très forte), 1538 cm^{-1} (amide II, moyenne) et 1225 cm^{-1} (amide III, forte).

* Les cycles imides sont identifiés par leurs cinq principaux pics [29, 32-34] (flèches blanches, Figure II-2) : le premier pic apparaît à 1782 cm^{-1} (vibration d'élongation du groupe carbonyle du cycle imide, assez faible). Deux autres bandes caractérisant les vibrations complexes des amides sont visibles à 1726 cm^{-1} (amide I, très forte) et à 1514 cm^{-1} (amide II, forte). L'intensité particulièrement élevée observée à 1726 cm^{-1} provient de la superposition des bandes amides I des groupes uréthanes et imides. Deux autres bandes à 1377 cm^{-1} (vibration d'élongation de groupe C-N de l'imide, forte) et 722 cm^{-1} (déformation hors plan du groupe CO de l'imide, faible) caractérisent aussi les groupes imides.

* Le bloc flexible PTMO est caractérisé par deux pics entre 2859 cm^{-1} et 2942 cm^{-1} (vibrations d'élongation des groupes méthylènes, moyennes) et un pic à 1105 cm^{-1} (vibration d'élongation des groupes éthers, forte) [29].

* A 1850 cm^{-1} , nous n'observons aucun pic ce qui indique l'absence de dianhydride résiduel dans les PUI précurseurs obtenus [33, 34].

II-2-2- Résonance magnétique nucléaire

II-2-2-1- RMN ^1H

L'analyse par RMN ^1H a confirmé la structure chimique des PUI/x. La Figure II-3 présente le spectre RMN ^1H et l'indexation des protons dans le cas du PUI/0,5. La RMN ^1H nous permet également d'estimer quantitativement le nombre d'équivalent en MDEA et la stœchiométrie des blocs rigides.

La méthode choisie compare la proportion de chacun des réactifs utilisés (PTMO, MDEA et 6FDA) et incorporés dans l'enchaînement macromoléculaire à celle du 6FDA. En effet, le pic de résonance à 7,9 ppm (pic J, Figure II-3) est bien identifié et correspond à deux des protons des deux cycles aromatiques du 6FDA. Le calcul est fait à partir de l'aire d'un ou plusieurs pics de résonance du motif de répétition bien séparés de l'ensemble des autres pics et donc faciles à intégrer avec précision. En normant l'intégration du pic J à la valeur 2, le calcul du taux d'incorporation et du nombre d'équivalent du motif incorporé devient très facile (Equations II-1 et II-2).

$$\text{Taux d'incorporation d'un motif} = \frac{\text{Aire expérimentale du ou des pics}}{\text{Aire théorique du ou des pics}}$$

Equation II-1 : Taux d'incorporation d'un motif dans un polymère.

$$\text{Nombre d'équivalents de motif incorporé} = \text{Taux d'incorporation du motif} \times \text{Nombre d'équivalents théorique du motif}$$

Equation II-2 : Nombre d'équivalents d'un motif dans un polymère.

* Le pic choisi pour le calcul du taux d'incorporation du MDEA est celui du groupe méthyle à 2,28 ppm. La RMN ^1H montre que le nombre d'équivalent de MDEA incorporée dans les chaînes polymères a pu être contrôlé sur toute la gamme de composition ($0 \leq x \leq 1$, Tableau II-2).

* La stœchiométrie du bloc rigide est caractérisée par le rapport MDI/6FDA. Les pics choisis pour le calcul du taux d'incorporation du MDI correspondent à 16 protons et apparaissent entre 7 et 7,5 ppm. Le nombre d'équivalents théorique du MDI est égal à 2. Les valeurs expérimentales calculées pour toute la gamme des PUI précurseur montre que la stœchiométrie du bloc rigide est bien celle attendue (Tableau II-2).

L'ensemble des résultats obtenus montre donc que la méthode de synthèse développée permet un bon contrôle de l'incorporation de chacun des motifs dans les polymères obtenus et donc un bon contrôle de la stœchiométrie et de la structure chimique des PUI précurseurs pour toute la gamme de composition.

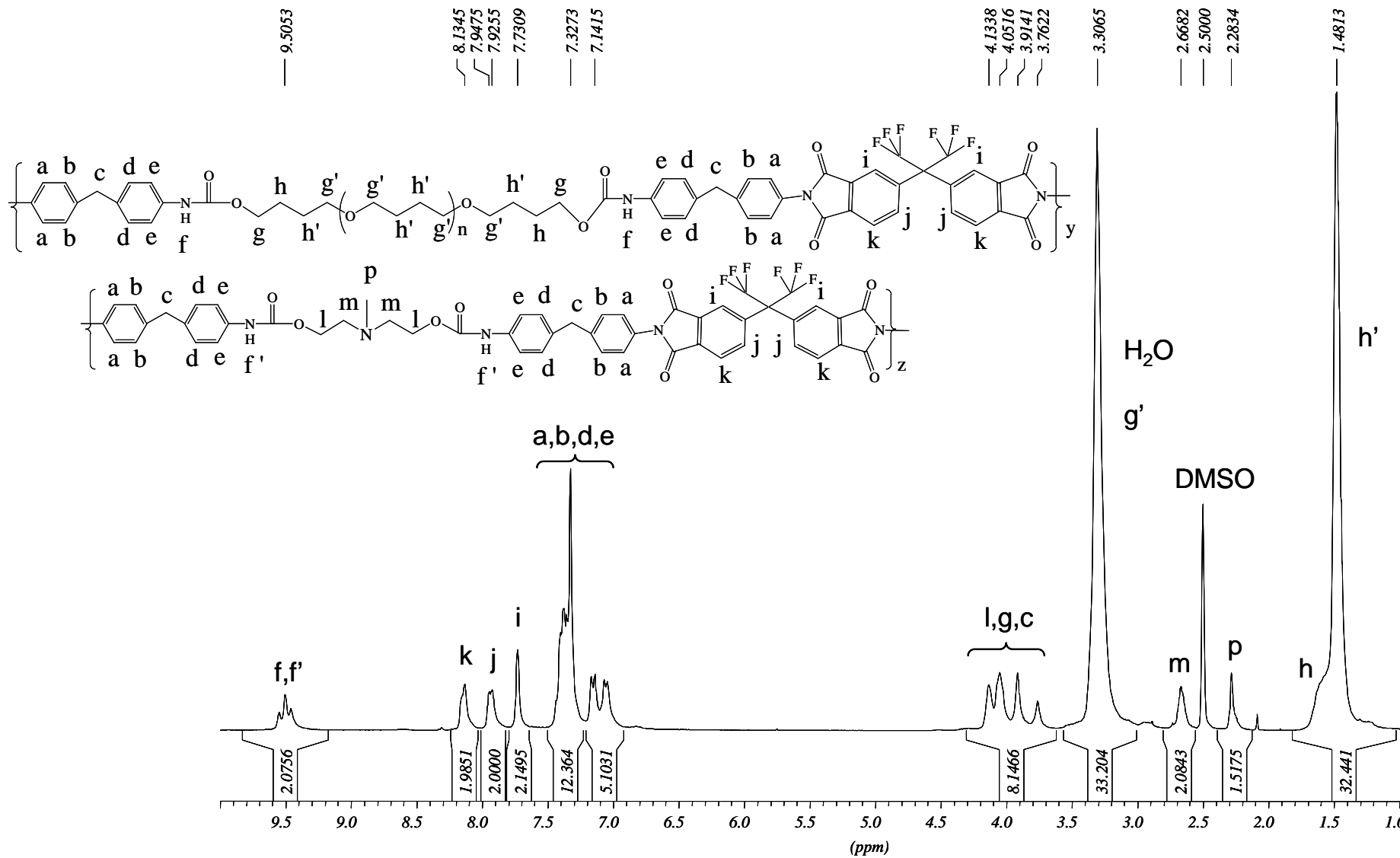


Figure II-3 : Spectre RMN ¹H du PUI précurseur PUI/0,5 (DMSO-d₆, 300MHz) : indexation des protons et attribution des pics.

II-2-2-2- RMN 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (HSQC)

La RMN 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (HSQC) a aussi confirmé la structure chimique des PUI et nous a permis l'attribution de tous les carbones liés à des protons (Figure II-4). Elle a aussi permis d'affiner l'analyse concernant les protons de la série aromatique et de comprendre les signaux complexes observés pour ces protons. En particulier et en conformité avec les observations réalisées en RMN ^1H , on observe que les protons et les carbones a, b, d, e des cycles aromatiques du MDI conduisent à des signaux complexes en raison de la non-équivalence de ces atomes provenant de la différence des substituants de part et d'autre des cycles aromatiques du MDI (PTMO, MDEA ou 6-FDA).

II-2-2-3- RMN ^{13}C

La partie du spectre RMN ^{13}C non représentée dans le spectre HSQC, est la région entre 145 et 175 ppm, qui correspond aux groupes carbonyles (Figure II-5). Dans cette région, la présence de seulement deux doublets confirme la structure chimique des blocs rigides.

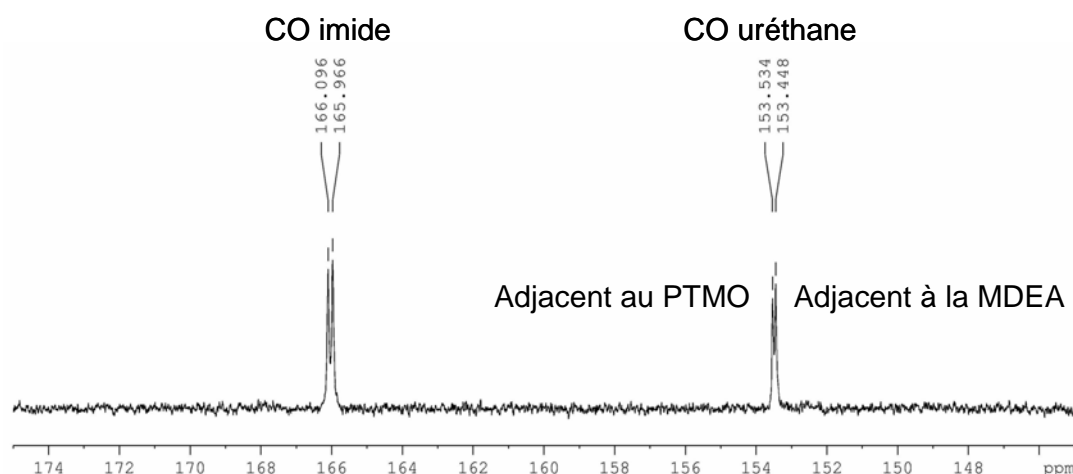


Figure II-5 : Spectre RMN ^{13}C du PUI précurseur PUI/0,5 : résonances des groupes carbonyles ($\text{DMSO}-d_6$, 75,5 MHz).

* Le premier doublet à 153,5 ppm correspond aux groupes carbonyles des fonctions uréthanes. Cette position est en bon accord avec les valeurs observées pour d'autres polyuréthanes (154 ppm [35] et 154,9 ppm [36]). Le dédoublement indique la présence de deux types de groupes carbonyles, le premier est lié à la MDEA (153,45 ppm) et le second au PTMG (153,53 ppm). La position précise de ces pics est donnée par les spectres RMN ^{13}C des PUI précurseurs contenant 1 équivalent ou 0 équivalent de MDEA.

* Le second doublet à 166,0 ppm correspond aux groupes carbonyles des fonctions imides. Cette position est en bon accord avec les valeurs observées pour d'autres polyimides (168 ppm pour le N-phthalimide [37] et 165 ppm pour différents imides substitués [38]). Le dédoublement est lié à la dissymétrie de l'environnement des groupes carbonyles, l'un est en position méta de la jonction hexafluoroisopropylidène et l'autre en para.

* L'absence d'autres pics de résonance dans cette région confirme l'absence de groupes isoimides [37] et la disparition totale des acides amiques pouvant provenir de l'ouverture des cycles imides lors de l'opération de précipitation des polymères dans l'eau [39]. La production unique de cycles imides lors de l'allongement de chaînes par le 6FDA est ainsi confirmée.

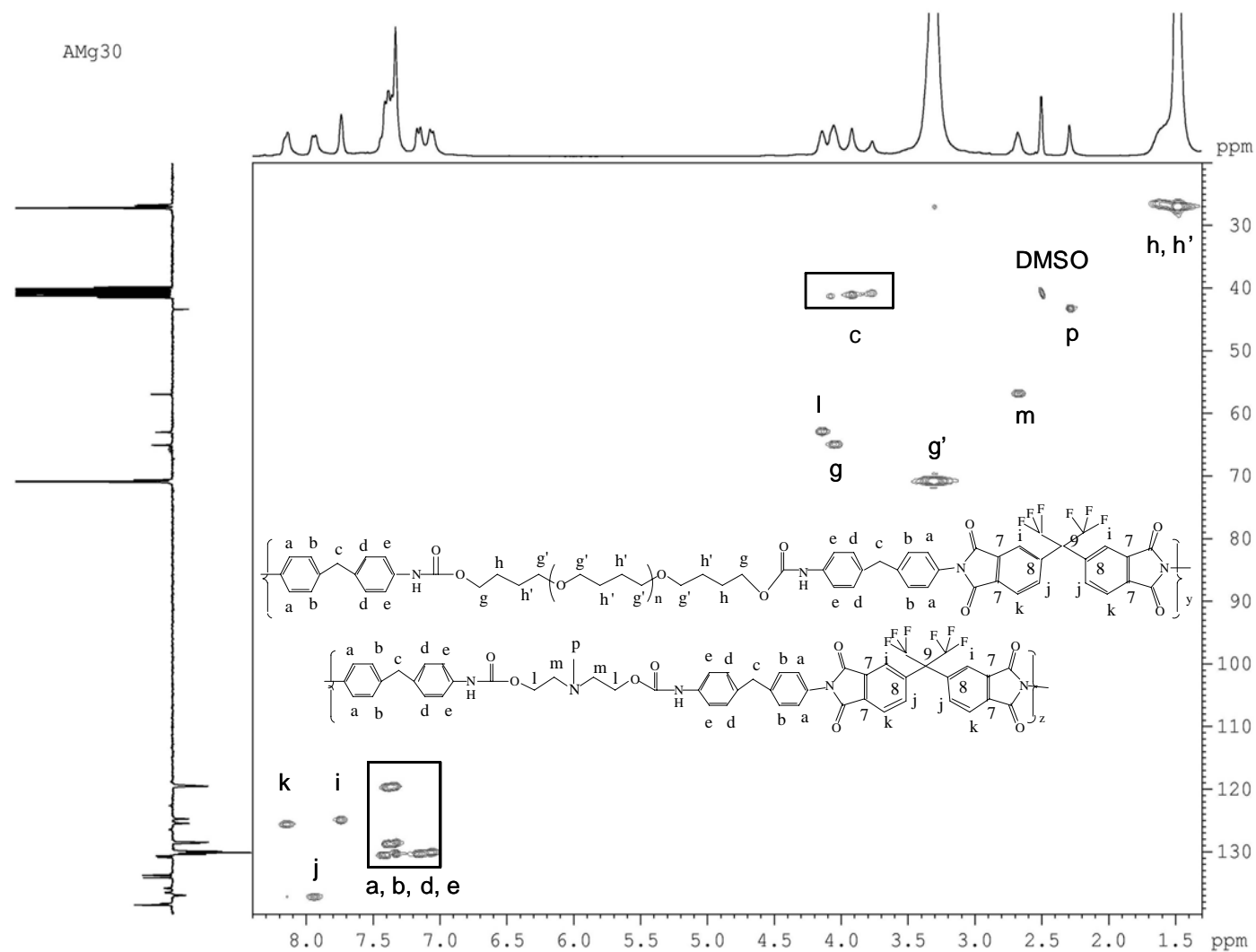


Figure II-4 : Spectre RMN 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (HSQC) du PUI précurseur PUI/0,5 (DMSO- d_6 à 300MHz et 75,5 MHz pour ^1H et ^{13}C , respectivement) : indexation des protons et carbones correspondants et attribution des pics.

II-3- Propriétés des polyuréthaneimides précurseurs (PUI/x)

Plusieurs propriétés des PUI/x préparés ont été étudiées. Les études de solubilité, de viscosité et du caractère filmogène des polymères sont effectuées sur toute la gamme de composition des PUI ($0 \leq x \leq 1$) alors que celles des propriétés thermiques et de la masse volumique sont limitées à quelques polymères représentatifs. Le but de ces études est d'observer l'influence de la teneur en MDEA sur ces propriétés et de nous permettre ainsi de spécifier quels PUI/x seront compatibles avec les tests de pervaporation.

L'analyse des PUI/x par chromatographie par exclusion stérique (CES) et l'étude du comportement viscosimétrique en fonction de la concentration en polymère ont été limitées au cas du PUI/0,5 qui correspond au milieu de la gamme de composition des polymères. Cette étude a, en particulier, pour but de déterminer le niveau des masses molaires et de la polymolécularité de ce type de polymère.

II-3-1- Propriétés en solution

II-3-1-1- Solubilité

Le Tableau II-3 présente la solubilité des différents PUI/x préparés. Tous ces polymères sont aisément solubles dans des solvants aprotiques polaires comme la DMF. Grâce aux contributions combinées de leurs blocs souples fortement flexibles et de leurs blocs rigides fluorés, ils sont également bien solubles dans des solvants organiques moins polaires (CHCl_3 , THF etc.) dans lesquels les polyimides aromatiques rigides sont habituellement insolubles. En les comparant au PUI/0 (sans MDEA), l'incorporation du MDEA a un impact positif sur la solubilité qui a augmenté dans la DMF, le THF et dans les solvants chlorés jusqu'à la valeur critique de 0,7 équivalent de MDEA. Pour un nombre d'équivalent de MDEA supérieur à 0,7, les blocs rigides représentent plus que 80 % m/m et la solubilité diminue parallèlement à la forte augmentation de la rigidité du polymère.

Solvant testé	Nombre d'équivalent de MDEA (x)			
	$0 < x \leq 0,7$		$x = 0$ ou $x > 0,7$	
	Température		Température	
	Basse (20 °C)	Elevée	Basse (20 °C)	Elevée
Eau, éther diéthylique, éthanol, ETBE, heptane et toluène	–	–	–	–
THF	++	++ (60 °C)	+	++ (60 °C)
CHCl_3	++	++ (60 °C)	+	+(60 °C)
CH_2Cl_2	++	n.a.	+	n.a.
DMF	++	++ (80 °C)	+	++ (80 °C)
DMSO	++	++ (80 °C)	–	++ (80 °C)
CH_3CN	+	+(80 °C)	+	+(80 °C)

Tableau II-3 : Solubilité des PUI/x à 5% m/v dans différents solvants :
: insoluble, + : peu soluble, ++ : soluble.

* Les bons solvants, comme le chloroforme, le dichlorométhane et la DMF seront alors utilisés pour la préparation des différents PUI cationomères alors que le DMSO-d₆ est utilisé pour les tests RMN. La forte solubilité de la majorité des polyuréthaneimides dans des solvants organiques communs doit aussi faciliter la préparation de films, et donc l'investigation fondamentale de leur perméabilité et de leurs applications potentielles dans les procédés de séparation membranaires.

* En revanche, les non-solvants des PUI/x, comme l'eau et l'éther diéthylique, se révèlent de bons agents précipitants pour les PUI précurseurs et les cationomères respectivement. L'éthanol, l'ETBE, l'heptane et le toluène, dans lesquels les PUI/x sont aussi insolubles, vont constituer les mélanges à séparer par pervaporation.

II-3-1-2- Viscosité

Nous avons étudié le comportement viscosimétrique des PUI/x en fonction de leur concentration dans le chloroforme, la DMF et dans une solution de chlorure de lithium (LiCl) à 2 % m/v dans la DMF. La Figure II-6 présente les résultats obtenus pour le PUI/0,5.

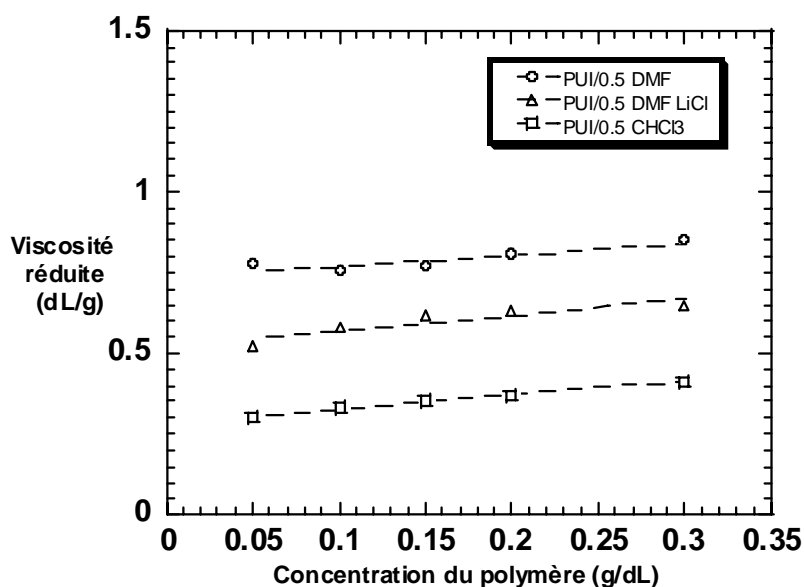


Figure II-6 : Variation de la viscosité réduite à 25°C du PUI/0,5 en fonction de sa concentration, pour des solutions dans la DMF pure, la DMF contenant 2 % m/v de LiCl et le chloroforme.

Nous observons que la viscosité du PUI/0,5 augmente linéairement et très légèrement avec l'augmentation de la concentration du polymère. D'autre part, le changement du solvant a un effet important sur la valeur de la viscosité.

* L'utilisation d'une solution contenant 2% m/v de LiCl dans de la DMF, diminue la viscosité de 20% environ. Comme dans le cas de polymères apparentés, les PUI/x forment des agrégats, notamment par liaisons hydrogène qui sont tous ou en partie détruits par addition de Li⁺, ce qui est la cause de la diminution de la viscosité. Néanmoins, celle-ci reste relativement élevée dans ce bon solvant d'un polymère globalement polaire.

*L'utilisation du chloroforme beaucoup moins polaire que la DMF donne des valeurs qui n'atteignent pas la moitié de celles dans ce solvant mais le comportement viscosimétrique reste normal.

La valeur de la viscosité réduite dans la DMF, à la concentration faible de 0,1 % (0,1 g/dL) peut donc être considérée comme une bonne approximation de la viscosité intrinsèque des PUI/x synthétisés ce qui permet de les comparer entre eux. Selon les résultats décrits dans le Tableau II-2, les nouveaux PUI/x sont obtenus avec des viscosités réduites élevées ($\eta \geq 0,8$ dL/g) pour les polymères contenant jusqu'à 0,7 équivalent de MDEA. Cette teneur critique en MDEA est identique à celle observée précédemment dans le cas de la solubilité. Au-dessus de cette valeur, les PUI/x, plus rigides, présentent des viscosités inférieures (-50%).

Dans le cas des polymères contenant jusqu'à 0,7 équivalent de MDEA, les valeurs élevées de viscosité sont compatibles avec un bon caractère filmogène requis pour les tests de pervaporation.

II-3-1-3- Masses molaires déterminées par chromatographie par exclusion stérique (CES)

* Les expériences de CES utilisant un double détecteur (réfractomètre et diffusion de la lumière) ont montré que les polyuréthaneimides formaient des agrégats dans la DMF anhydre (Figure II-7a). Les temps d'éluion sont courts, correspondent à des masses molaires très élevées et sont irréalistes pour des polycondensats. En plus, les chromatogrammes obtenus avec ces deux détecteurs sont très disjoints.

* L'addition d'un électrolyte, le LiCl à 2 % m/v, permet de diminuer fortement les interactions responsables de cette agrégation et de déterminer des valeurs de masses molaires cohérentes (Figure II-7b). Dans le cas du PUI/0,5 on obtient comme valeurs de masses et de polymolécularité I : $M_n = 82700$ g/mol, $M_w = 187600$ g/mol et $I = M_w/M_n = 2,27$. Nous remarquons que les masses sont déjà importantes pour un polycondensat et que la polymolécularité est légèrement supérieure à 2, valeur théorique maximale pour une polymérisation par étape.

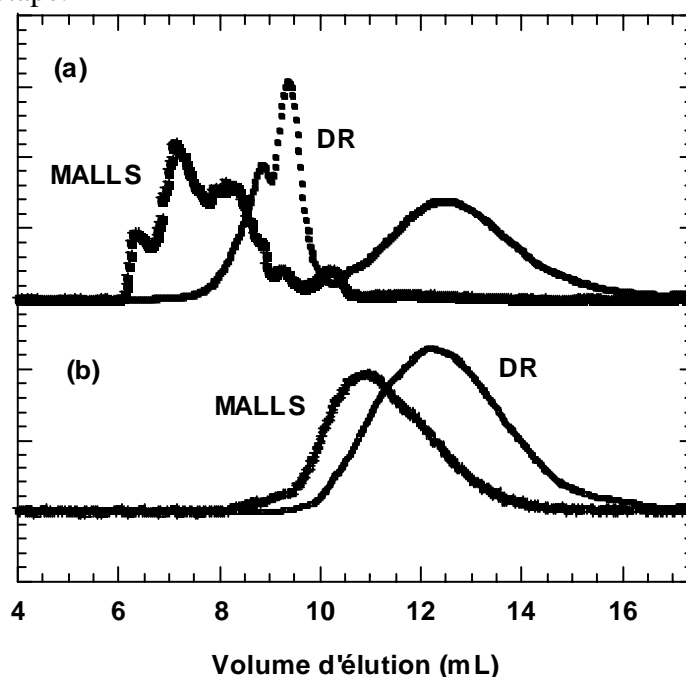


Figure II-7 : Analyse CES à 75°C de la distribution des masses molaires par double détection (MALLS : Multi-Angle Laser Light Scattering, DR: Differential Refractometry) du PUI/0,5 pour des solutions à 15 mg/ml :
(a) dans de la DMF pure (b) dans de la DMF contenant 2 % m/v de LiCl.

II-3-2- Propriétés à l'état solide

II-3-2-1- Caractère filmogène

Comme dans le cas de la solubilité et de la viscosité, il existe une valeur critique du nombre d'équivalent de MDEA dans les PUI précurseurs pour l'aptitude à former un film. Cette valeur critique est identique à celle des deux autres propriétés. Les PUI/x contenant jusqu'à 0,7 équivalent de MDEA donnent des films solides, capables de résister aux conditions de fonctionnement de la pervaporation. Au-dessus de cette composition critique, les polymères fortement rigides donnent des films cassants et donc incompatibles avec les expériences de pervaporation.

II-3-2-2- Propriétés thermiques déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La DSC est utilisée pour donner des indications sur l'existence d'une séparation de phases dans les matériaux synthétisés. En effet, la séparation de phases est un paramètre important pour la perméabilité des polymères car lorsqu'elle diminue, la diffusion se fait plus lentement ce qui entraîne une diminution de la vitesse de perméation (flux).

Le comportement thermique des PUI contenant des blocs hautement flexibles et d'autre rigides peut être complexe comme nous avons pu le voir dans différentes références bibliographiques [15, 18, 40-44]. En particulier, il a été montré que les transitions peuvent couvrir un très large intervalle de température comme dans le cas des polyuréthanes simples. La région des faibles températures caractérise généralement le comportement des blocs souples. La variation de la température et de la capacité calorifique correspondant à la transition vitreuse de ces blocs, donne généralement une idée intéressante sur la séparation de phases de ces matériaux complexes [18, 40, 41, 45].

Beaucoup moins décrite que les transitions thermiques ayant lieu à basses températures pour les PUI et les copolymères à blocs apparentés, les transitions observées pour la région des hautes températures sont généralement liées aux interphases des copolymères et/ou à la cristallisation du bloc rigide [15, 41, 43, 45].

Le comportement thermique des PUI dépend aussi fortement de la structure des blocs rigides et souples, leurs masses molaires et leur proportion dans le copolymère [18, 41-44].

Les PUI étudiés dans ce travail combinent un bloc hautement flexible, le PTMO, avec un bloc rigide de type uréthaneimide.

La température de transition vitreuse du PTMO de masse molaire élevée est très faible : $T_g < -84$ °C [46]. Or, la T_g du bloc souple PTMO dans les PUI dépend du degré de la séparation de phases et est généralement un peu plus élevée, tout en restant négative [12, 40, 41, 43].

Au contraire, la T_g du bloc rigide uréthaneimide ou de l'interphase mixte, est nettement plus élevée [15, 41, 43, 45].

Dans le but de caractériser l'ensemble de ces transitions pouvant intervenir sur une gamme très étendue de température, le comportement thermique des PUI précurseurs a été étudié entre -100 et 225°C, en évitant des températures plus élevées qui pourraient alors conduire à une dégradation partielle du polymère.

Des tests de DSC ont été effectués sur les PUI/x contenant 0, 0,5 et 1 équivalent de MDEA. La Figure II-8 présente les thermogrammes obtenus.

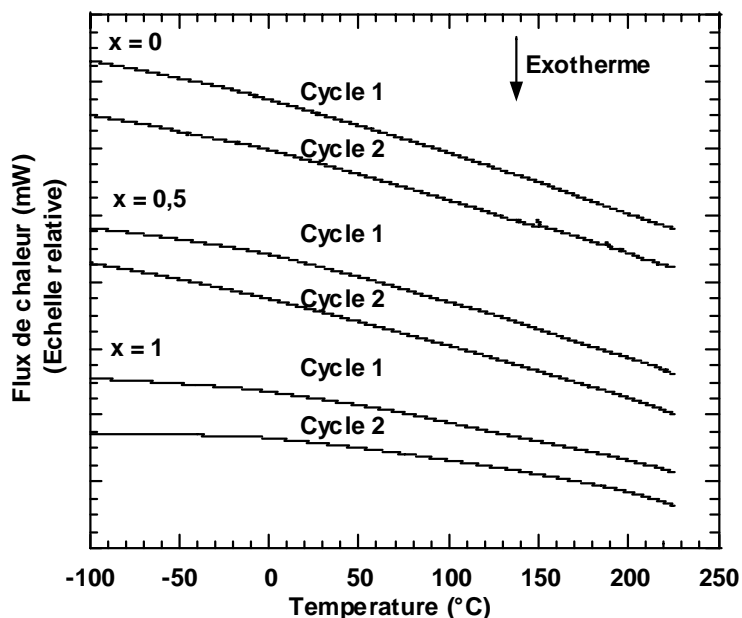


Figure II-8 : DSC des PUI précurseurs (PUI/x).

* Le premier PUI étudié est le PUI/0. Il ne contient pas d'amine tertiaire et il est composé de 54 % m/m de blocs souples et de 46 % m/m de blocs rigides. Nous pouvons nous attendre alors à observer des transitions à faible température correspondant à celles des blocs souples et d'autres transitions à températures élevées associées à l'interphase mixte ou aux blocs rigides. Or, les thermogrammes obtenus sont plats. L'absence de transition thermique dans tout l'intervalle de température est une indication d'un mélange des blocs souples et des blocs rigides dans le copolymère. Cette très faible séparation de phases peut être liée à la faible masse molaire du bloc souple PTMO et la composition bien équilibrée du PUI/0 entre les blocs flexibles et rigides.

* Le second PUI étudié est le PUI/0,5. Il contient 0,5 équivalent d'amines tertiaires qui font partie des blocs rigides et il est composé de 36 % m/m de blocs souples et de 64 % m/m de blocs rigides. Pour ce polymère, le bloc souple a une masse à peu près égale à la moitié de la masse moyenne du bloc rigide. N'ayant observé aucune transition dans le cas précédent, on pouvait alors s'attendre à un comportement thermique similaire du PUI/0,5. C'est ainsi que l'augmentation du nombre d'équivalent de MDEA dans le copolymère n'a pas conduit à un changement significatif dans les thermogrammes de DSC, ce qui est encore une fois lié à la très faible séparation de phases dans le copolymère à blocs PUI contenant des groupes amines tertiaires.

* Le dernier PUI étudié est le PUI/1. Il contient un équivalent de MDEA et correspond donc à un enchaînement macromoléculaire de blocs rigides seuls. Comme attendu pour ces blocs rigides, ce polymère n'a donné aucune transition thermique.

II-3-2-3- Masse volumique déterminée par pycnométrie à gaz

L'incorporation d'un diol de faible masse molaire comme le MDEA dans les copolymères précurseurs PUI/x devrait avoir un impact sur leur volume libre, qui est un paramètre important pour la perméabilité. Une façon très simple de déterminer cette influence est de considérer la variation de la masse volumique du matériau en fonction de sa teneur en MDEA.

La masse volumique de chaque échantillon sous forme de film a été déterminée par pycnométrie à gaz, une technique particulièrement intéressante car elle n'induit pas de gonflement significatif du matériau comme cela peut être le cas pour des techniques utilisant des colonnes à gradient. Les mesures ont pu être effectuées pour les copolymères contenant jusqu'à 0,8 équivalent de MDEA. Le caractère très pulvérulent du polymère contenant 1 équivalent de MDEA ne nous a pas permis le même type d'analyse par crainte de détériorer le pycnomètre utilisé.

* Le polymère de référence ne contenant pas de MDEA a une masse volumique de 1,183 g/mL.

* La Figure II-9 montre que, pour les copolymères contenant au moins 0,2 équivalent de MDEA, la masse volumique augmente linéairement en fonction de la teneur en MDEA de 1,184 jusqu'à 1,328 g/mL. Cette variation linéaire montre une contribution constante du MDEA à la masse volumique des PUI précurseurs au dessus d'une certaine valeur critique de leur teneur en MDEA et pourrait refléter sa distribution homogène au sein du matériau, ce qui est par ailleurs en bon accord avec la très faible séparation de phases observée par calorimétrie différentielle à balayage.

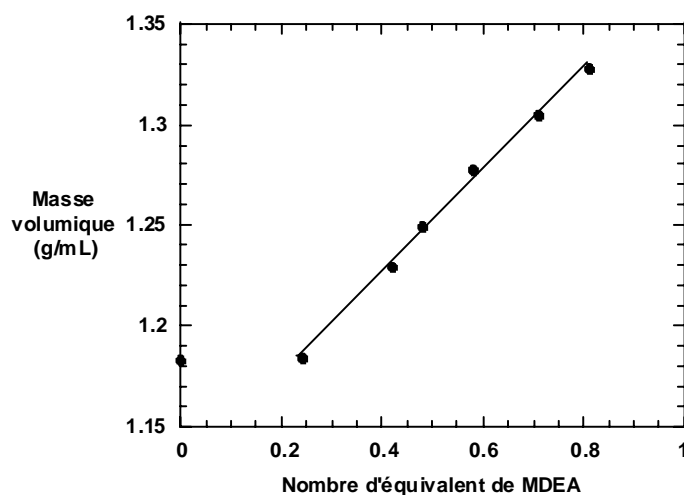


Figure II-9 : Variation de la masse volumique des PUI/x en fonction du nombre d'équivalent de MDEA.

II-3-3- Récapitulatif des relations structure / propriétés concernant les PUI/x

L'influence de la teneur des PUI/x en groupes amines tertiaires (x) sur différentes propriétés a été étudiée.

* Avec l'étude de la solubilité, de la viscosité et du caractère filmogène, nous avons pu remarquer clairement la présence d'une valeur critique du nombre d'équivalent de MDEA ($x \approx 0,7$ équiv.) au-delà de laquelle ces propriétés deviennent moins intéressantes (Tableau II-4). C'est ainsi que les tests de pervaporation sur les PUI précurseurs seront tous effectués sur les polymères avec des teneurs en MDEA inférieures ou égales à cette valeur critique. Pour les mêmes raisons, les polyuréthaneimides cationomères que nous allons préparer seront tous obtenus à partir des PUI précurseurs précédents ($x \leq 0,7$ équiv.).

Structure	Nombre d'équivalent de MDEA (x)	0 – 0,7	0,8 – 1
	Fraction massique du bloc rigide (W_{HB} : % m/m)	46 – 76	83 – 100
	Rigidité des polymères	Moyenne	Elevée
Propriétés	Solubilité dans les solvants protiques	Forte*	Faible
	Viscosité	Elevée	Faible (-50%)
	Film	Souple Résistant	Rigide Cassant
	Compatibilité avec les tests de pervaporation	Oui	Non

Tableau II-4 : Récapitulatif des relations structure / propriétés des PUI précurseurs (PUI/x) : influence de la teneur en groupes amines tertiaires (x équiv.)

* : Sauf dans le cas du PUI/0 qui a une solubilité similaire aux PUI avec $0,8 \leq x \leq 1$

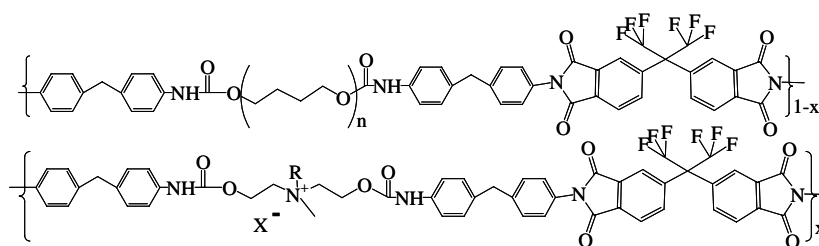
* La DSC n'a révélé aucune transition thermique quel que soit le polymère ce qui témoigne de la très faible séparation de phases dans ces matériaux.

* Enfin, la valeur de la masse volumique augmente linéairement avec le nombre d'équivalent de MDEA pour la famille des PUI comportant des sites amines tertiaires ($0,2 \leq x \leq 0,8$).

III- Les polyuréthaneimides cationomères (PUI/x/RX)

III-1- Les différents paramètres de la synthèse des PUI/x/RX

La transformation du précurseur en cationomère se fait par une modification chimique, la quaternisation. La quaternisation des sites amines tertiaires des polyuréthaneimides précurseurs (PUI/x) en utilisant différents agents alkylants (RX) a donné une large gamme de nouveaux polyuréthaneimides cationomères (PUI/x/RX). Ces cationomères diffèrent par le nombre de leurs groupes cationiques x, la nature de leurs contre-ions X^- ou la taille de leurs chaînes n-alkyles latérales R. Dans chaque famille de PUI/x/RX préparée, un seul paramètre varie tandis que les deux autres sont maintenus inchangés. La Figure II-10 décrit les différentes familles de cationomères qui ont été obtenues.



PUI cationomères avec :

- Différentes teneurs en ammoniums quaternaires : $0 < x \leq 0,7$
- Différents contre-ions :

$X^- =$ Méthylsulfate	CH_3SO_4^-
Tosylate	$\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-$
Triflate	CF_3SO_3^-
Chlorure	Cl^-
Bromure	Br^-
Iodure	I^-
- Différentes longueurs de la chaîne *n*-alkyle latérale : $\text{C}_1 \leq R \leq \text{C}_6$

Figure II-10 : Les différentes familles de PUI cationomères obtenus

Dans le cas de la quaternisation avec le sulfate de diméthyle conduisant à la première famille de cationomères avec un nombre croissant de groupes cationiques, les PUI/x utilisés ont une teneur en MDEA variant entre 0,2 et 0,7 équivalent. Dans tous les autres cas, nous avons choisi de travailler avec le PUI/0,5 qui correspond au milieu de la gamme de composition des copolymères précurseurs.

Un des objectifs les plus importants durant ce travail est d'obtenir des taux de quaternisation quasi-quantitatifs pour garantir le contrôle de la structure des cationomères préparés. Les résultats obtenus dépendent clairement de la teneur du précurseur en groupes amines tertiaires (*x*) et de la réactivité des agents alkylants (RX).

III-2- PUI cationomères avec différentes teneurs en ammoniums quaternaires (PUI/x/Me₂SO₄)

III-2-1- Synthèse

Le but de la préparation de cette famille de PUI cationomères est d'étudier l'effet de la variation du nombre d'équivalent de groupes ammoniums quaternaires sur les différentes propriétés des polymères préparés comme la perméabilité et le gonflement (Partie III-5). Les PUI/x sont également de bons modèles pour suivre l'évolution de la réactivité du site amine tertiaire du MDEA avec son taux de présence.

Dans ce but, des PUI/x avec des nombres d'équivalent d'amines tertiaires croissants sont quaternisés avec un agent méthylant, le sulfate de diméthyle (Tableau II-5).

Le sulfate de diméthyle est choisi car il est très réactif même dans des conditions opératoires modérées et il ne génère pas, en général, de réactions secondaires. Cette étude est

effectuée pour les PUI/x avec des nombres d'équivalent d'amines tertiaires allant jusqu'à 0,7. La quaternisation des PUI/x ayant des nombres d'équivalent plus élevés n'a pas été effectuée car ces PUI/x donnent des films cassants incompatibles avec les expériences de pervaporation et que ce caractère serait encore renforcé par la quaternisation (Partie II-3-2-1).

La réaction a lieu dans un solvant de polarité moyenne (CHCl_3). Le sulfate de diméthyle réagit déjà à 20°C mais donne un taux de quaternisation inférieur à 80%. Pour terminer la réaction, la température a dû être élevée jusqu'à 60°C (Chapitre IV – Partie II-3-1). Même dans ces conditions opératoires modérées, le degré de quaternisation, mesuré par RMN ^1H , est très élevé (> 95%), en prenant en compte l'incertitude de cette technique pour l'analyse quantitative des polymères (Tableau II-5). Nous n'avons donc pas observé d'influence de la teneur du polymère en MDEA sur sa réactivité vis-à-vis du sulfate de diméthyle.

<i>Polymères préparés :</i> <i>PUI/x/Me₂SO₄</i>	<i>Nombre d'équivalent de MDEA : x</i>		<i>Degré de quaternisation</i> <i>% (RMN ¹H)</i>
	<i>Théorique</i>	<i>Expérimentale (RMN ¹H)</i>	
<i>PUI/0,2/Me₂SO₄</i>	<i>0,2</i>	<i>0,24</i>	<i>95</i>
<i>PUI/0,4/Me₂SO₄</i>	<i>0,4</i>	<i>0,42</i>	<i>95</i>
<i>PUI/0,5/Me₂SO₄</i>	<i>0,5</i>	<i>0,48</i>	<i>96</i>
<i>PUI/0,6/Me₂SO₄</i>	<i>0,6</i>	<i>0,58</i>	<i>95</i>
<i>PUI/0,7/Me₂SO₄</i>	<i>0,7</i>	<i>0,71</i>	<i>96</i>

Tableau II-5 : Résultats de la synthèse des PUI cationomères (PUI/x/Me₂SO₄) avec différentes teneurs en ammoniums quaternaires par quaternisation de différents PUI/x avec le sulfate de diméthyle.

IV.2.2. III-2-2- Caractérisation

Une bonne méthode de caractérisation de ces nouveaux polymères doit, dans un premier temps, permettre de déterminer le taux de quaternisation et le cas échéant de suivre la réaction. Mais elle doit également servir à vérifier que la structure générale de l'enchaînement, donc celle du polymère précurseur, n'a pas été endommagée par la quaternisation par suite de réactions indésirables comme une élimination interne.

D'après la bibliographie (Chapitre I – Partie IV-7), la caractérisation chimique des polyuréthanes cationomères est, dans la très grande majorité des cas, basée sur l'analyse élémentaire des copolymères obtenus. La détermination de la teneur massique en un élément caractéristique comme le chlore ou le brome permet en effet de calculer le taux de quaternisation obtenu.

D'autre part, la spectroscopie infrarouge ne permet pas la caractérisation des polyuréthanes cationomères, principalement car il n'y a pas de bande caractéristique des groupes ammoniums quaternaires qui se distingue clairement des autres bandes du spectre infrarouge des polyuréthanes précurseurs [29].

Enfin, il n'existe curieusement que très peu de références qui décrivent la caractérisation des polyuréthanes cationomères par RMN [47, 48]. Nous verrons cependant dans ce qui suit que cette méthode est un outil très performant pour ce type de polymères et qu'elle peut même parfois permettre de détecter des anomalies de structure qui n'auraient pas été bien mises en évidence par simple analyse élémentaire.

C'est ainsi que la caractérisation de tous les polymères quaternisés a été effectuée uniquement par RMN (^1H , ^{13}C , $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC, $^1\text{H}/^1\text{H}$ COSY).

III-2-2-1- RMN ^1H

La Figure II-11 présente le spectre RMN ^1H du PUI avec 0,5 équivalent de MDEA avant et après quaternisation par le sulfate de diméthyle. La modification chimique a induit une modification de la position des quatre pics qui correspondent aux protons l, m, p et f'.

* Le pic correspondant aux protons « l » (méthyle) liés aux carbones en β du groupe ammonium et en α de l'oxygène du groupe uréthane correspondant s'est déplacé de 4,17 à 4,54 ppm. Ce pic, apparu dans une région spectrale ne contenant aucune autre résonance, est particulièrement intéressant car il permet une mesure quantitative du degré de quaternisation. Le degré de quaternisation est calculé avec l'Equation II-2 sachant que l'aire théorique du pic à 4,54 ppm correspond à 2 protons pour $x = 0,5$ équivalent.

* Les pics correspondant aux protons « p » (méthyle) et « m » (méthylène) liés aux carbones en α de l'atome d'azote des groupes amines puis ammoniums se sont déplacés respectivement de 2,25 à 3,20 ppm et de 2,68 à 3,76 ppm. La disparition totale des pics à 2,25 et 2,68 ppm est caractéristique de la disparition complète des groupes amines tertiaires, surtout si la solution de cationomère dans le DMSO- d_6 est assez concentrée (rapport (signal polymère) / (signal DMSO- d_6 résiduel) important).

Le pic correspondant aux protons « f' » du groupe uréthane lié à la MDEA s'est séparé de celui correspondant aux protons « f » du groupe uréthane lié au PTMO et cela en se déplaçant vers 9,70 ppm.

L'attribution complète des pics du spectre RMN ^1H des PUI/x/Me $_2$ SO $_4$ est en bon accord avec la structure macromoléculaire attendue (Figure II-11 et Chapitre IV – Partie II-3-1).

III-2-2-2- RMN 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (HSQC)

Une analyse plus détaillée par RMN 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC a également confirmé la structure chimique des PUI/x/Me $_2$ SO $_4$. Le spectre HSQC du PUI/0,5/Me $_2$ SO $_4$ est présenté, à titre d'exemple, dans la Figure II-12. Ainsi le spectre 2D a confirmé la position des différents protons de la chaîne polymère et cela par simple comparaison avec celui du PUI précurseur (PUI/0,5) (Figure II-4). Il nous a aussi permis d'identifier précisément le pic des protons z du contre-ion qui ne peut pas être attribué par simple RMN ^1H à cause de la superposition avec celui des protons g' du PTMO (proton z, Figure II-12).

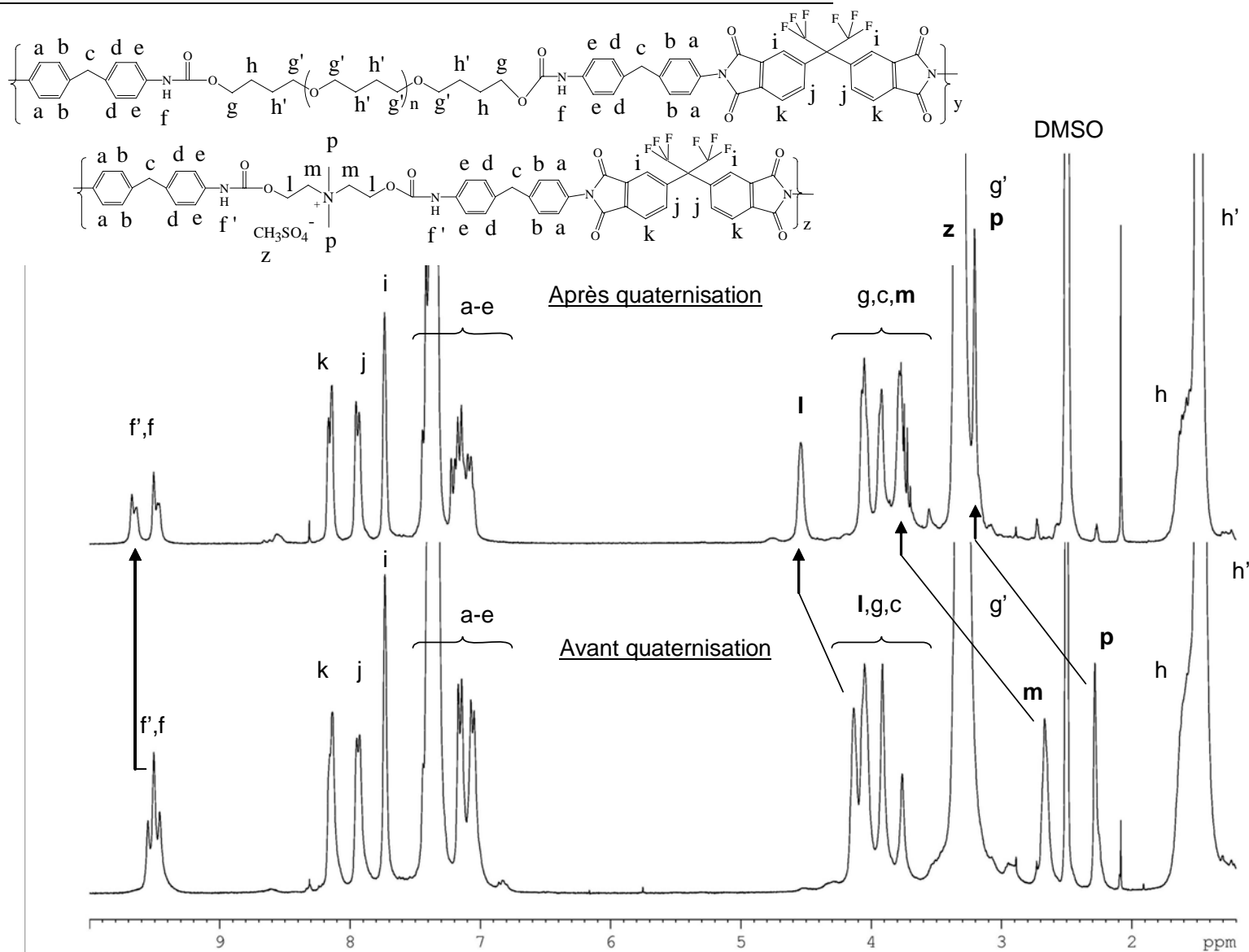


Figure II-11 : Spectre RMN ^1H du PUI contenant 0,5 équivalent de MDEA avant et après quaternisation avec du Me_2SO_4 ($\text{DMSO}-d_6$, 300 MHz).

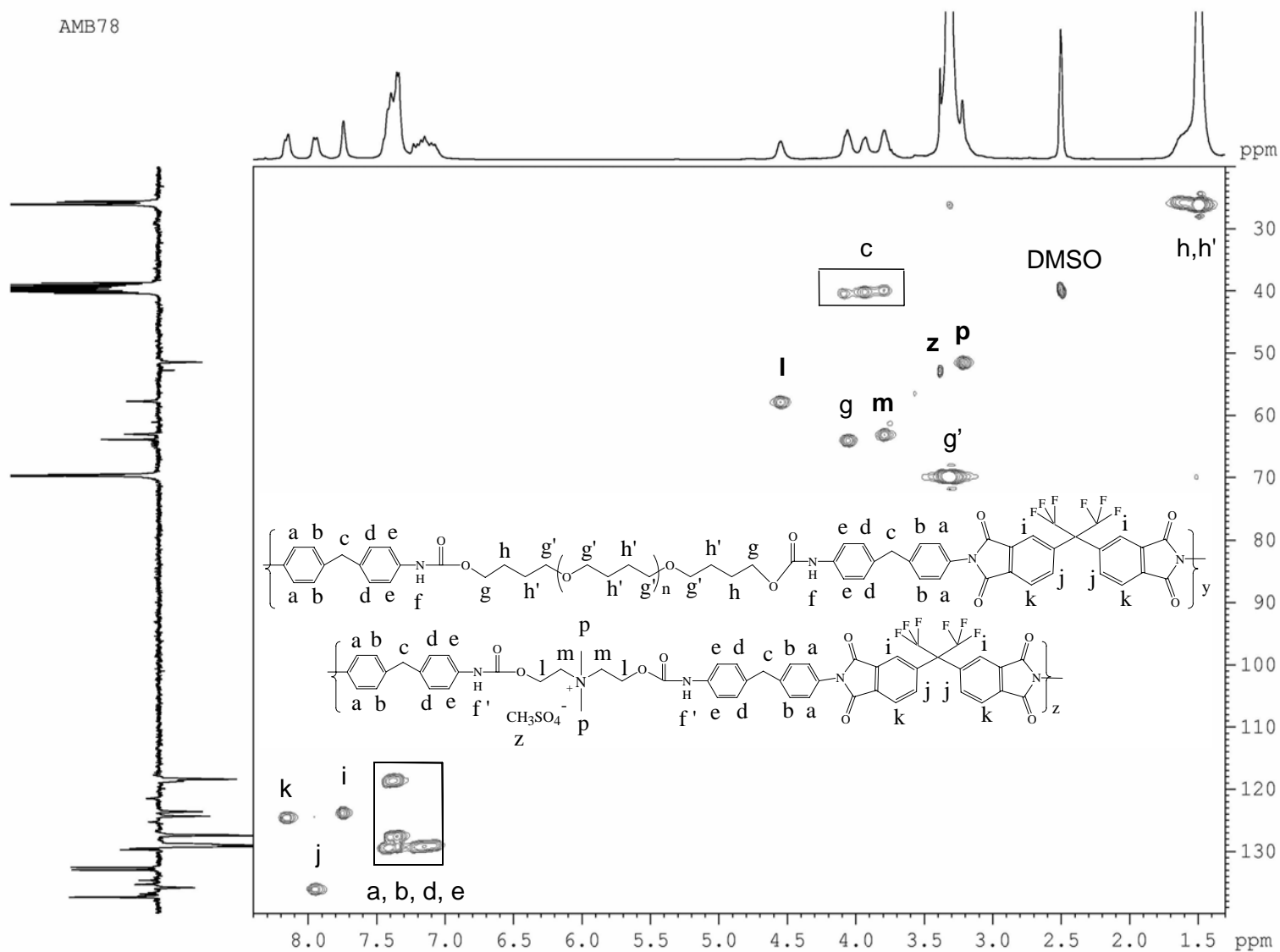


Figure II-12 : Spectre RMN $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (HSQC) du PUI/x/Me₂SO₄ (DMSO-d₆, 300 MHz et 75,5 MHz pour le ^1H et le ^{13}C respectivement).

II-2-2-3- RMN ^{13}C

Comme dans le cas de la RMN ^1H , la modification chimique au niveau des polymères a induit une modification de la position de certains pics en RMN ^{13}C . La Figure II-13 présente la région des groupes carbonyles (145 - 175 ppm) du spectre RMN ^{13}C du PUI avec 0,5 équivalent de MDEA avant et après quaternisation avec du sulfate de diméthyle.

* Dans la région des groupes carbonyles, on observe un déplacement élargi du pic des carbonyles uréthanes car la moitié d'entre eux ($x = 0,5$) est maintenant sous l'influence de l'ion ammonium ce qui provoque un déplacement d'environ 1 ppm.

* En revanche, la position du doublet caractéristique des groupes carbonyles des fonctions imides est restée inchangée.

* Aucun autre pic n'est apparu ou n'a disparu dans cette même région spectrale, ce qui prouve que la réaction de quaternisation n'a pas affecté les cycles imides.

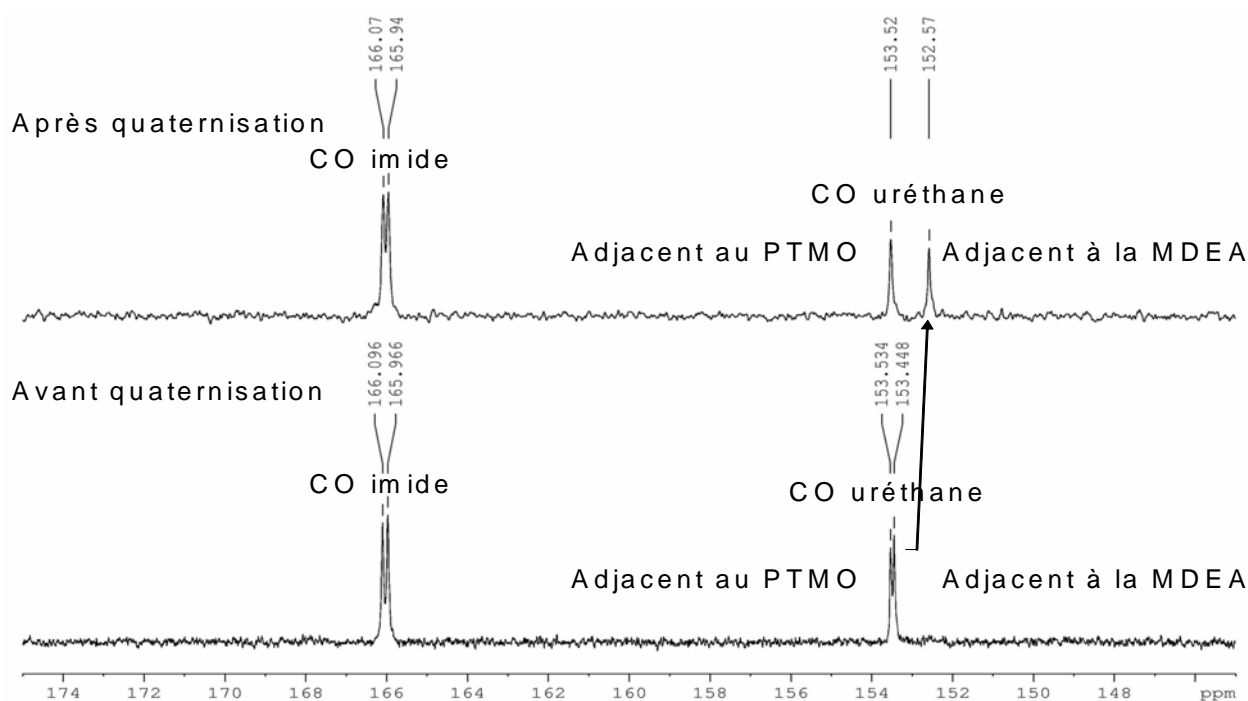


Figure II-13 : Analyse de la région des carbonyles du spectre RMN ^{13}C du PUI contenant 0,5 équivalent de MDEA, avant et après quaternisation par le Me_2SO_4 (DMSO-d_6 , 75,5 MHz).

III-3- PUI cationomères avec différents contre-ions (PUI/0,5/MeX)

III-3-1- Synthèse

L'intérêt est d'introduire à partir du même PUI précurseur des anions de différentes tailles et avec des densités de charges plus ou moins importantes et par conséquent plus ou moins étroitement associés dans les paires d'ions avec les cations ammoniums. Une conséquence importante pour l'application ciblée serait un changement dans les interactions polymère / solvant, elles-mêmes responsables de différences dans le gonflement et la perméabilité de ces polymères envers les solvants, de manière analogue à ce qui a été décrit pour des polymères contenant des sels carboxylate ou sulfonate avec différents contre-cations [49-52]. D'autres propriétés peuvent aussi être influencées par un changement du contre-anion (Partie III-5).

Dans le but de préparer cette famille de cationomères, le PUI précurseur de référence PUI/0,5 est quaternisé avec une série de réactifs de méthylation comportant différents groupes sortants : trois halogénures (chlorure, bromure, iodure) et trois groupes moléculaires (méthylsulfate, tosylate et triflate) (Tableau II-6). Après quelques essais, les iodures ont été écartés malgré leur réactivité élevée car les anions I^- formés, peuvent être facilement oxydés en formant de l'iode, ce qui est gênant pour les applications prévues pour ces cationomères.

<i>Nature du contre-ion</i>	<i>Polymères préparés : PUI/0,5/MeX</i>	<i>Agent de quaternisation : MeX</i>	<i>Contre-ion : X⁻</i>		<i>Q*</i>
<i>Moléculaire</i>	<i>PUI/0,5/Me₂SO₄</i>	<i>Sulfate de diméthyle</i>	<i>Méthylsulfate</i>	<i>CH₃SO₄⁻</i>	<i>96</i>
	<i>PUI/0,5/MeOTs</i>	<i>Tosylate de méthyle</i>	<i>Tosylate</i>	<i>CH₃PhSO₃⁻</i>	<i>93</i>
	<i>PUI/0,5/MeOTf</i>	<i>Triflate de méthyle</i>	<i>Triflate</i>	<i>CF₃SO₃⁻</i>	<i>100</i>
<i>Halogénure</i>	<i>PUI/0,5/MeCl</i>	<i>Chlorométhane</i>	<i>Chlorure</i>	<i>Cl⁻</i>	<i>99</i>
	<i>PUI/0,5/MeBr</i>	<i>Bromométhane</i>	<i>Bromure</i>	<i>Br⁻</i>	<i>93</i>
	<i>PUI/0,5/MeI</i>	<i>Iodométhane</i>	<i>Iodure</i>	<i>I⁻</i>	<i>98</i>

Tableau II-6 : Résultats de la synthèse des PUI cationomères (PUI/0,5/MeX) avec différents contre-ions par quaternisation du PUI/0,5 avec différents agents méthylants (MeX).

* : Degré de quaternisation % (RMN ¹H).

Il est bien connu que la réactivité des agents alkylants RX envers le même nucléophile dépend fortement de la nature du groupe partant X⁻ [53]. Les conditions opératoires comme le solvant utilisé, la température et le temps de réaction (Chapitre IV – Partie II-3-1), ont alors été optimisées selon cette réactivité.

* Le sulfate de diméthyle et le tosylate de méthyle réagissent directement dans le chloroforme à 20°C mais donnent un taux de quaternisation inférieur à 80%. Pour terminer la réaction avec ces agents méthylants, la température a dû être portée à 60°C.

* Les halogénométhanés n'ont pas réagi ou ont réagi très partiellement dans le chloroforme, solvant de polarité moyenne. Leur réaction a besoin d'un solvant à polarité élevée comme la DMF pour assurer une réaction complète à une température et durant une durée acceptables (60°C - 48h). Nous n'avons pas remarqué de différence entre les différents halogénométhanés malgré la grande différence de réactivité qui existe entre eux.

* A la différence des autres agents méthylants, le triflate de méthyle a été utilisé à une température très basse (-20°C) dans du dichlorométhane, en raison de sa réactivité beaucoup plus forte.

Tout les cationomères préparés ont un taux de quaternisation très élevé ($\geq 93\%$) dans les conditions opératoires déterminées (Tableau II-6).

III-3-2- Caractérisation structurale

La structure chimique de chaque polymère de cette famille de PUI cationomères PUI/0,5/MeX est analysée par RMN ^1H . Comme attendu, leur spectre est quasiment identique à celui du PUI/x/Me₂SO₄ à l'exception des pics des protons du contre-ion, s'ils existent. L'attribution complète des spectres est présentée dans le Chapitre IV – Partie II-3-1.

III-4- PUI cationomères avec différentes longueurs de chaîne *n*-alkyle latérale

La longueur de la chaîne alkyle latérale sur l'atome d'azote des groupes ammoniums quaternaires peut avoir une influence sur la morphologie du matériau polymère. Cet effet peut se répercuter sur les propriétés de ce matériau comme la solubilité, le gonflement, la masse volumique, le volume libre, la polarité des blocs rigides et la perméabilité (Partie III-5). Dans le but d'étudier cette influence, une nouvelle famille de polymères a été obtenue par quaternisation du PUI précurseur de référence (PUI/0,5) avec des agents alkylants ayant des chaînes alkyles linéaires R comportant entre un et six atomes de carbone.

L'agent de quaternisation à utiliser peut être choisi dans la liste présentée dans le Tableau II-6 en remplaçant le méthyle par un alkyle comportant entre deux et six carbones, leur réactivité variant en sens inverse de la longueur de la chaîne.

* Dans le cas des agents alkylants avec des groupes sortants moléculaires (alkylsulfate, tosylate et triflate), les espèces avec des chaînes alkyles plus longues que l'éthyle, ne sont pas commercialisées et sont parfois difficiles à synthétiser et à purifier.

* Dans le cas des agents alkylants avec des groupes sortants halogénures, les 1-halogéno-*n*-alcanes sont commercialisés avec une pureté élevée. La réactivité de ces agents augmente en allant du chlorure vers l'iodure, ce dernier composé présentant une réactivité comparable à celle des agents alkylants avec des groupes sortants moléculaires. Or les iodures ne peuvent pas être utilisés pour les raisons évoquées précédemment (Partie III-3-1). C'est pourquoi, dans un premier temps nous avons choisi d'utiliser les 1-bromo-*n*-alcanes pour préparer des PUI cationomères qui diffèrent par la longueur des chaînes *n*-alkyles latérales.

III-4-1- Synthèse à partir des 1-bromo-*n*-alcanes : les PUI/0,5/RBr

III-4-1-1- Synthèse

Les synthèses sont réalisées dans la DMF dans des conditions modérées (60°C – 48h) avec des 1-bromo-*n*-alcanes ayant un nombre d'atomes de carbone variant de 1 à 6.

III-4-1-2- Caractérisation structurale

Les PUI cationomères ainsi synthétisés ont été caractérisés par RMN ^1H . Comme précédemment, l'apparition d'un pic correspondant au proton « l » à 4,54 ppm indique que la quaternisation a lieu et, dans le cas d'une quaternisation complète, son aire doit correspondre à deux protons. Dans le cas de la quaternisation avec le bromométhane, nous observons ce pic avec un degré de quaternisation élevé (> 90%).

Les spectres RMN des PUI/x quaternisés avec les autres 1-bromo-*n*-alcanes, dont la chaîne alkyle contient 2 à 6 carbones, font apparaître deux pics à 4,42 et 4,54 ppm. Nous pouvons alors proposer comme hypothèse, la coexistence dans ces cationomères de deux types d'ammonium : les groupes ammoniums quaternaires attendus ^+NR donnant le pic « l » et des groupes ammoniums protonés ^+NH (sel d'ammonium) donnant le pic « l' » moins déblindé que le premier. L'apparition de ces nouveaux sites ammoniums correspondrait à une protonation de l'amine tertiaire du précurseur. Cette protonation peut être la conséquence d'une réaction d'élimination concurrente de la réaction de substitution nucléophile attendue (Figure II-14). Néanmoins, cette réaction secondaire devient contre toute attente très importante dans les conditions expérimentales modérées utilisées durant ce travail, déjà à partir d'une chaîne à trois carbones.

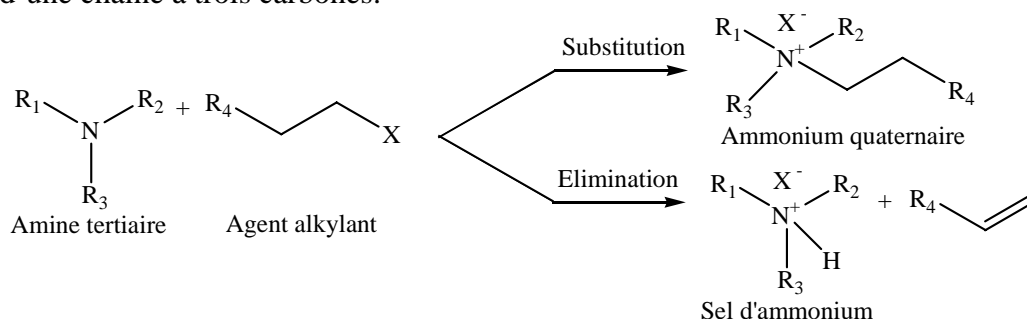


Figure II-14 : Les deux réactions compétitives possibles durant la quaternisation du PUI/0,5 avec des 1-bromo-*n*-alcanes RBr.

La Figure II-15c montre les deux pics « l » et « l' » dans le cas du PUI cationomère ayant la chaîne alkyle latérale la plus longue (PUI/0,5/HexBr). Bien que la somme de l'intégration des deux pics à 4,42 et 4,54 ppm donne un bon degré de modification totale (≥ 88%) (Tableau II-7), les groupes ammoniums quaternaires attendus ne représentent que 30 % des sites cationiques de ce polymère. La Figure II-16 montre la variation de l'intensité du pic « l' » en fonction du nombre de carbone de la chaîne alkyle.

Polymères préparés : PUI/0,5/RBr	Agent alkylant : 1-bromo-n-alcane	RMN ¹ H		
		Rapport molaire ⁺ NR/ ⁺ NH	Degré total de modification %	Degré de quaternisation %
PUI/0,5/MeBr	bromométhane	∞	93	93
PUI/0,5/EtBr	bromoéthane	1.22	99	54
PUI/0,5/PrBr	1-bromo-n-propane	0.41	94	27
PUI/0,5/BuBr	1-bromo-n-butane	0.28	88	19
PUI/0,5/PentBr	1-bromo-n-pentane	0.25	89	18
PUI/0,5/HexBr	1-bromo-n-hexane	0.41	88	25

Tableau II-7 : Résultats de la synthèse des PUI cationomères (PUI/0,5/RBr) avec différentes longueurs de chaîne latérale par quaternisation du PUI/0,5 par différents 1-bromo-n-alcane (RBr).

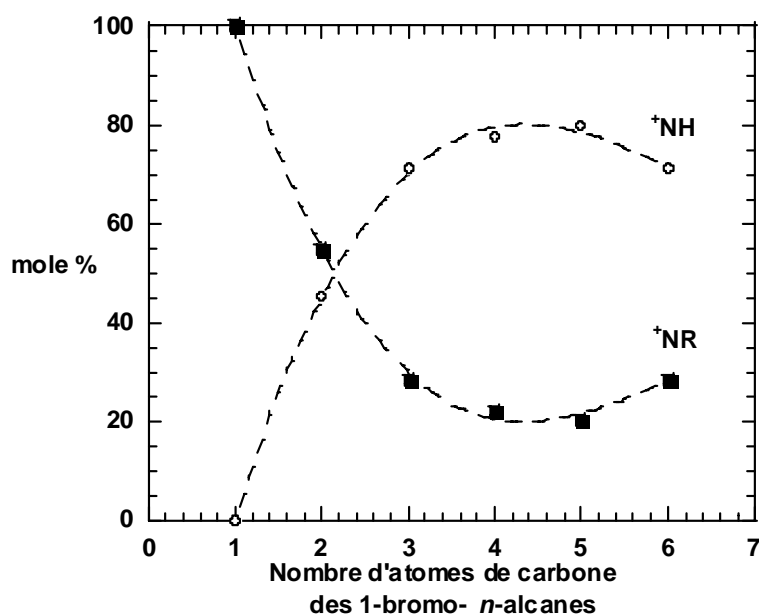


Figure II-16 : Influence de la longueur des groupes alkyles R sur la répartition des deux espèces cationiques observées durant la quaternisation du PUI/0,5 avec les 1-bromo-n-alcane RBr.

* Pour vérifier la validité de notre hypothèse sur la nature des sites cationiques observés, le précurseur PUI/0,5 a été protoné de façon quantitative par action de HBr. Dans la région déjà décrite, le spectre RMN ¹H obtenu comporte alors uniquement et quantitativement le pic à 4,42 ppm, ce qui confirme son attribution à la présence des sites amines protonés ⁺NH (Figure II-16d).

* D'autre part, le traitement du cationomère PUI/0,5/HexBr (~70% de sites protonés) avec une base, l'hydrogénocarbonate de sodium, permet de déprotoner les ions ammoniums ⁺NH et de remonter ainsi par RMN ¹H au rendement réel en ammonium quaternaire. Le spectre RMN ¹H montre la disparition du pic à 4,42 ppm tandis que les pics m et p caractéristiques des sites amine tertiaires réapparaissent aux mêmes positions que celles observées avant la quaternisation (Figure II-16e).

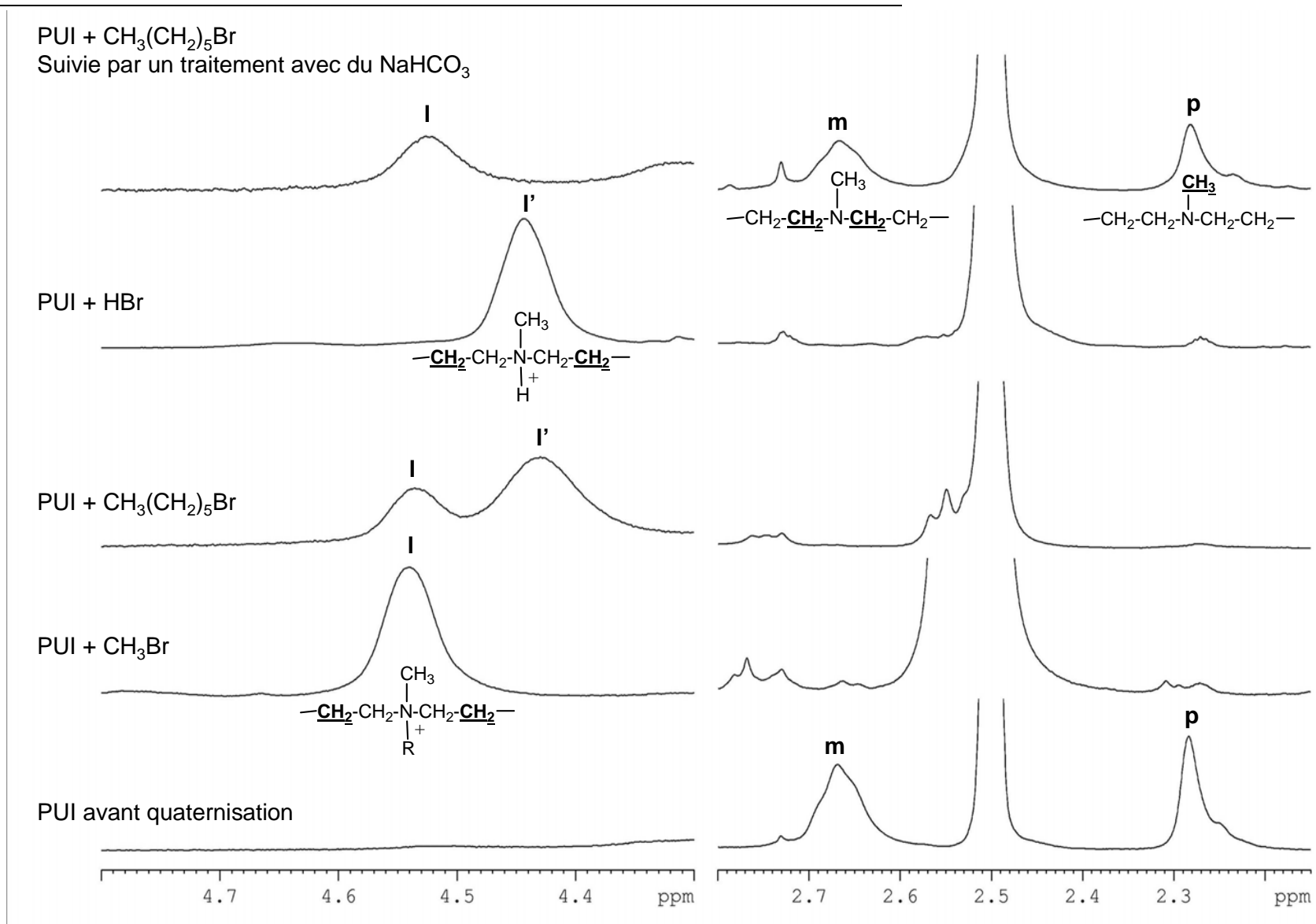


Figure II-15 : Caractérisation par RMN ¹H des PUI/0,5/RBr (DMSO-d₆, 300 MHz).

Donc, pour tous les 1-bromo-*n*-alcanes excepté le bromométhane, la quaternisation a été pénalisée par une réaction d'élimination concurrente responsable de l'apparition de sites amines protonés et donc d'une perte partielle du contrôle de la structure du polymère final.

Dans le but de favoriser la substitution par rapport à l'élimination il faut généralement :

- Ne pas utiliser une base forte.
- Utiliser un nucléophile fort.
- Utiliser un solvant polaire aprotique.
- Travailler à température modérée voire basse.

Dans notre cas, nous pouvons jouer uniquement sur les deux dernières conditions. En effet, les autres conditions sont liées à la présence de l'amine tertiaire de la MDEA et à l'encombrement stérique causé par les chaînes du polymère.

Les résultats de l'étude de l'effet du solvant et de la température sur la réaction entre le 1-bromo-*n*-hexane et le PUI/0,5, sont présentés dans le Tableau II-8. Nous remarquons qu'à température ambiante aucune réaction n'a lieu. A température plus élevée (60°C), l'utilisation d'autres solvants que la DMF nous donne trois possibilités. Le chloroforme, solvant moins polaire que la DMF, ne donne aucune réaction, le DMSO accentue le processus d'élimination alors que la 2-butanone donne très peu de quaternisation.

T (°C)	CHCl ₃	CHCl ₃ (15ml) / Acétonitrile (10ml)	2-butanone	DMF	DMSO
20	Pas de réaction	Pas de réaction	Pas de réaction*	Pas de réaction	-
60	Pas de réaction	Pas de réaction	Peu de quaternisation*	Substitution et élimination	Élimination uniquement

Tableau II-8 : Etude de l'effet du solvant et de la température sur la réaction entre le 1-bromo-*n*-hexane et le PUI/0,5. Le temps de réaction est fixé à 48 heures.

* Précipitation d'une partie du polymère.

Avec les 1-bromo-*n*-alcanes, il n'a donc pas été possible de maîtriser les conditions opératoires comme la température et le solvant de réaction pour obtenir des taux de quaternisation élevés sans réaction secondaires d'élimination.

III-4-2- Synthèse à partir de triflates de *n*-alkyle : les PUI/0,5/ROTf

III-4-2-1- Synthèse

Dans le but d'éviter l'inconvénient cité précédemment et pour assurer le contrôle structural du polymère recherché, l'utilisation d'agents alkylants beaucoup plus réactifs que les 1-bromo-*n*-alkyles est donc apparue indispensable. Nous avons alors choisi d'utiliser des agents alkylants à très grande réactivité comme les esters dont les trifluorométhanesulfonates d'alkyle (triflates d'alkyle) font partie [54, 55]. Ces agents permettent d'opérer à une température beaucoup plus basse dans des solvants peu polaires et laissent ainsi espérer une forte limitation des réactions d'élimination.

Or, comme on l'a déjà vu précédemment (Partie III-4), mis à part les deux premiers agents de quaternisation de la série (triflates de méthyle et d'éthyle), ces réactifs ne sont pas commercialisés. Nous avons donc réalisé la synthèse des homologues à chaîne alkyle linéaire de C₃ à C₆ par réaction de l'alcool primaire correspondant avec l'anhydride triflique (Figure II-17 et Chapitre IV – Partie II-3-2-1). En adaptant le mode opératoire de Fife et al. [56], des produits purs ont été obtenus avec des rendements de l'ordre de 70% et ont pu être conservés à -20°C sans dégradation.

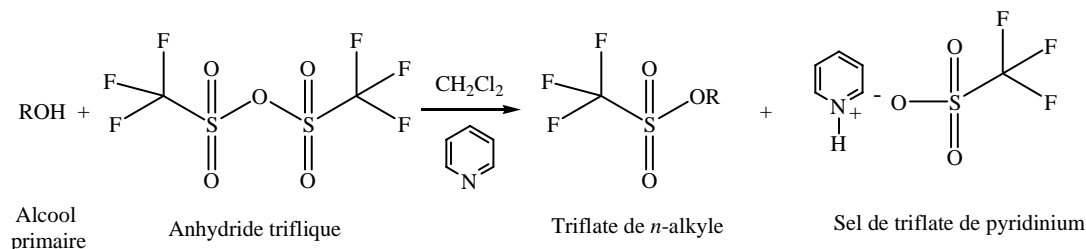


Figure II-17 : Schéma de synthèse des triflates de *n*-alkyle.

La réaction des six triflates de *n*-alkyle ainsi disponibles avec le PUI/0,5, est réalisée dans des conditions particulièrement douces (Chapitre IV – Partie II-3-2-2). La réactivité des triflates de *n*-alkyle diminue fortement avec l'augmentation de la longueur des chaînes alkyles [57]. C'est ainsi que pour la préparation des différents cationomères, il est nécessaire d'augmenter l'excès d'agent alkylant, la température et le temps de réaction lorsque la longueur de la chaîne *n*-alkyle augmente.

Les taux de quaternisation sont quasi quantitatifs ($\geq 95\%$, RMN ¹H) sans présence de sites ammoniums protonés (⁺NH) (Tableau II-9).

Polymères préparés :	Agents de quaternisation :	Chaîne alkyle :	Degré de quaternisation
PUI/0,5/ROTf	Triflates de <i>n</i> -alkyle	R	% (RMN ¹ H)
PUI/0,5/MeOTf	Triflate de méthyle	Méthyle	100
PUI/0,5/EtOTf	Triflate d'éthyle	Ethyle	100
PUI/0,5/PrOTf	Triflate de <i>n</i> -propyle	<i>n</i> -propyle	≈ 100
PUI/0,5/BuOTf	Triflate de <i>n</i> -butyle	<i>n</i> -butyle	≈ 100
PUI/0,5/PentOTf	Triflate de <i>n</i> -pentyle	<i>n</i> -pentyle	95
PUI/0,5/HexOTf	Triflate de <i>n</i> -hexyle	<i>n</i> -hexyle	95

Tableau II-9 : Résultats de la synthèse des PUI cationomères (PUI/0,5/ROTf) avec différentes longueurs de chaîne latérale par quaternisation du PUI/0,5 avec différents agents alkylants triflate de *n*-alkyle (ROTf).

III-4-2-2- Caractérisation structurale

L'analyse détaillée par RMN ¹H (zone des méthyles en bout de chaîne latérale) (Chapitre IV – Partie II-3-2-2) et par RMN 2D ¹H/¹H COSY (Figure II-18) des chaînes alkyles les plus longues fixées sur les groupes ammoniums quaternaires a montré également l'absence de tout phénomène d'isomérisation de ces chaînes en groupements alkyles ramifiés.

En conclusion, l'utilisation des triflates de *n*-alkyle pour quaterniser le précurseur de référence PUI/0,5 a conduit, avec une structure particulièrement bien contrôlée, à une nouvelle famille de polymères possédant une chaîne *n*-alkyle latérale de longueur croissante (C₁ à C₆) par motif répétitif.

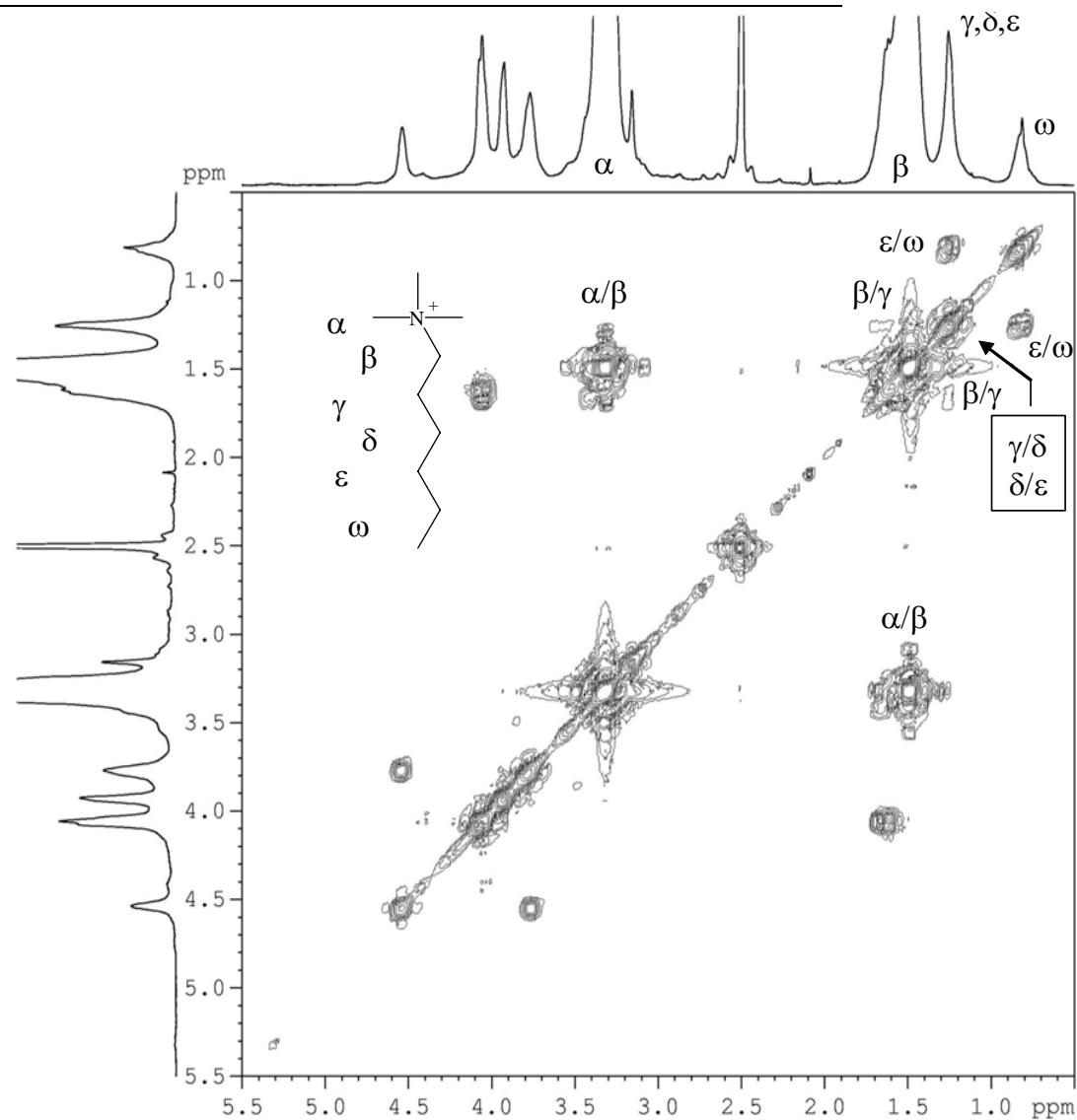


Figure II-18 : Spectre RMN 2D $^1\text{H}/^1\text{H}$ COSY du PUI/0,5/HexOTf (DMSO- d_6 , 300 MHz).
Zoom montrant l'absence d'isomérisation de la chaîne alkyle latérale C_6 .

III-5- Propriétés des polyuréthaneimides cationomères PUI/x/RX

D'après la bibliographie (Chapitre I – Partie IV-8), les études des propriétés des polyuréthanes cationomères se sont surtout concentrées sur des analyses mécaniques et thermiques du matériau à l'état solide. Quelques chercheurs se sont aussi intéressés à l'étude de leur comportement en solution ou au contact de solvants (viscosité, solubilité, gonflement). La chromatographie par exclusion stérique a été très rarement utilisée pour la détermination des masses molaires.

Une première partie de notre étude a concerné les propriétés en solution (solubilité, viscosité, masses molaires) de ces matériaux. Ces études révèlent des caractéristiques importantes de ce type de polymères et aussi certaines limitations qui seront détaillées.

Comme dans le cas des PUI précurseurs et des études antérieures de la littérature sur les propriétés de polyuréthanes cationomères, nous avons aussi privilégié l'étude des propriétés à l'état solide : propriétés thermiques, masse volumique et caractère filmogène que nous avons étudiés pour tous les PUI cationomères synthétisés, ces deux dernières propriétés n'étant généralement pas étudiées dans les références sur les PU cationomères. Il s'agissait en particulier de déterminer l'influence de la teneur en groupes ammoniums quaternaires (x), de la nature du contre-ion (X^-) et de la longueur de la chaîne n -alkyle latérale r sur ces différentes propriétés. Un autre objectif était aussi d'identifier les polymères cationomères compatibles avec les tests de perméabilité.

III-5-1- Propriétés en solution

III-5-1-1- Solubilité

* D'après la bibliographie (Chapitre I – Partie IV-8-1-2), la solubilité des polyuréthanes diminue après leur quaternisation. Le même type de comportement est observé pour les PUI cationomères dont la solubilité diminue par rapport à celle des PUI précurseurs. C'est ainsi que la valeur critique du paramètre x pour une bonne solubilité des précurseurs (Tableau II-2) diminue après quaternisation, en passant de 0,7 à 0,6 équivalent de MDEA. En effet, pour un nombre d'équivalent de MDEA supérieur à 0,6 dans le cationomère, la rigidité du matériau augmente en raison de l'augmentation de la proportion des blocs rigides ($\geq 0,76$ % m/m) et de la réticulation physique résultant de la présence des charges ioniques.

* D'autre part, nous n'avons pas pu remarquer un effet du contre-ion ou de la longueur de la chaîne alkyle latérale sur la solubilité.

III-5-1-2- Viscosité

Comme dans le cas des polyuréthaneimides précurseurs (Partie II-3-1-2), nous avons étudié le comportement viscosimétrique d'un polyuréthaneimide cationomère (PUI/0,5/MeOTs) pris à titre d'exemple en fonction de sa concentration dans le chloroforme, la DMF, ou dans une solution de chlorure de lithium (LiCl) à 2 % m/v dans la DMF. La Figure II-19 présente les résultats obtenus pour des PUI contenant 0,5 équivalent de MDEA avant et après quaternisation par le tosylate de méthyle.

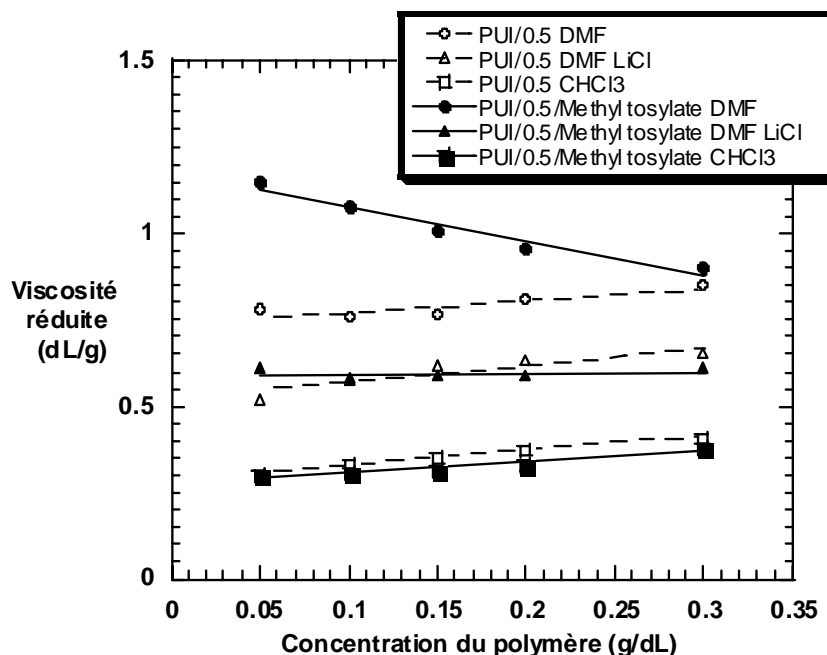


Figure II-19 : Variation de la viscosité réduite des PUI contenant 0,5 équivalent de MDEA avant et après quaternisation avec du tosylate de méthyle, en fonction de la concentration. Viscosité mesurée pour des solutions dans la DMF pure, la DMF contenant 2 % m/v de LiCl et le chloroforme.

* Alors que les PUI précurseurs présentent une très faible variation linéaire de la viscosité réduite en fonction de la concentration, les PUI cationomères en solution dans la DMF ont un comportement voisin de celui des polyuréthanes cationomères (Chapitre IV – Partie IV-8-1-2). En effet, la viscosité réduite augmente lorsque la concentration en polymère et donc la force ionique diminue dans le domaine des faibles concentrations. Cette remontée de la viscosité traduit la répulsion des charges sur des macromolécules isolées et caractérise un effet de polyélectrolyte.

* L'effet polyélectrolyte est supprimé en présence de l'électrolyte LiCl, qui permet d'écranter les charges et de retrouver un comportement viscosimétrique normal avec des valeurs de viscosité plus faibles et proches de celles du précurseur dans les mêmes conditions.

* Dans le cas du chloroforme moins polaire et donc moins solvatant, le comportement viscosimétrique des deux types de polymères est quasi-identique et la viscosité est très inférieure à celle mesurée pour les autres solvants.

III-5-1-3- Masses molaires déterminées par chromatographie par exclusion stérique

Nous avons poursuivi l'étude de ces polymères par chromatographie par exclusion stérique (CES) avec double détection (Differential Refractometry – DR et Multi Angle Laser Light Scattering – MALLS) pour des solutions de PUI cationomères dans la DMF sans ou avec LiCl (2 % m/v). La Figure II-20 illustre le cas du cationomère obtenu par quaternisation du PUI/0.5 par le bromométhane (PUI/0,5/MeBr).

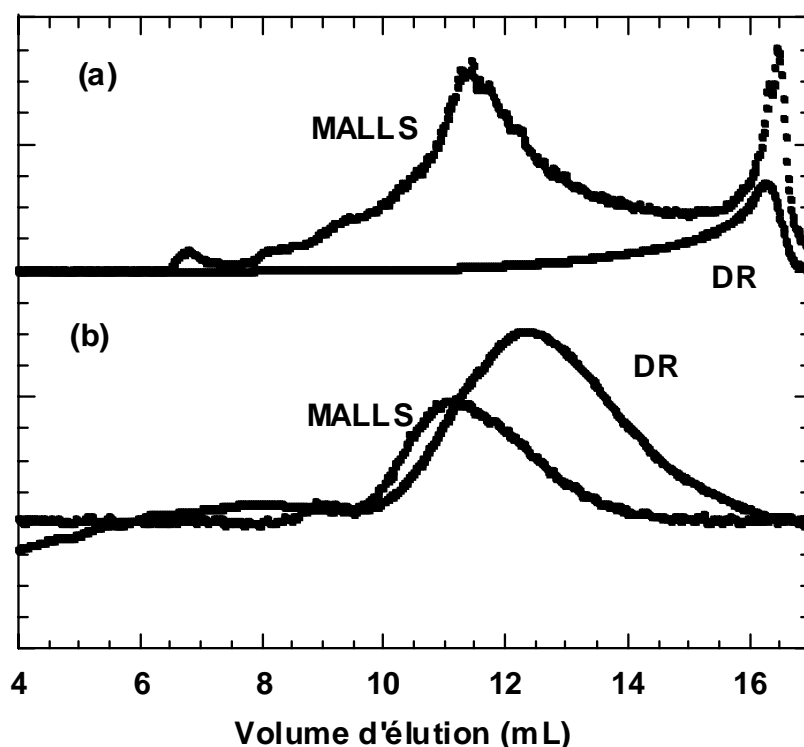


Figure II-20 : Analyse par CES de la distribution des masses molaires avec double détection (MALLS: Multi-Angle Laser Light Scattering, DR: Differential Refractometry) du PUI/0,5/MeBr pour des solutions à 15 mg/ml :
(a) dans de la DMF pure (b) dans de la DMF contenant 2 % m/v de LiCl.

* La partie II-20(a) montre les résultats obtenus pour les solutions sans LiCl. L'étalement considérable des bandes d'élution et le décalage important entre les chromatogrammes issus des deux détecteurs montrent, d'une autre manière comparée à l'étude viscosimétrique précédente, l'existence d'agrégats de taille importante. Les temps d'élution sont courts et correspondent à des masses molaires très élevées et irréalistes pour des polycondensats

* En revanche en présence de LiCl, le profil des courbes est simplifié avec une bien meilleure correspondance MALLS-DR, ce qui indique globalement une forte diminution des agrégats. Les masses molaires ainsi mesurées ($M_n = 107\,900$ g/mol, $M_w = 205\,600$ g/mol, $I = 1,9$), sont plus élevées que celles du polymère précurseur mesurées dans les mêmes conditions ($M_n = 82\,700$ g/mol, $M_w = 187\,600$ g/mol, $I = 2,27$). Cependant, la valeur de M_n apparaît surestimée par rapport à celle obtenue par un simple calcul d'augmentation de masse due à la quaternisation. Ce calcul, réalisé à partir de la valeur de la masse molaire moyenne en nombre du précurseur et de son taux de quaternisation, conduit en effet à la valeur suivante de $M_n = 85\,500$ g/mol. Le même type d'observation a aussi été faite pour le PUI/0.5 quaternisé par le sulfate de diméthyle (PUI/0,5/Me₂SO₄) ($M_n = 126\,600$, $M_w = 239\,050$, $I = 1,89$). L'interprétation de ces mesures de masses molaires par CES couplée à la diffusion de la lumière reste cependant limitée par les très faibles valeurs de l'indice de réfraction différentiel (dn/dc) déterminées pour ces PUI cationomères, valeurs typiquement comprises entre 0,05 et 0,065 mL/g. Ceci correspond parfaitement aux difficultés déjà rapportées par exemple par l'équipe de Cooper et al. pour la détermination des masses molaires de polyuréthanes cationomères par cette technique [58].

III-5-2- Propriétés à l'état solide

III-5-2-1- Caractère filmogène

Tous les films sont préparés à partir de collodions dans le chloroforme sauf dans le cas du PUI/0,7/Me₂SO₄ insoluble dans ce solvant, et pour lequel le collodion est préparé dans la DMF. Tous les polyuréthaneimides cationomères obtenus présentent un excellent caractère filmogène et conduisent à des films capables de résister aux conditions de fonctionnement de la pervaporation.

III-5-2-2- Propriétés thermiques déterminées par analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Le comportement thermique de tous les PUI/x/RX est étudié sur un large intervalle de température entre -100 et 175°C, en évitant des températures plus élevées qui pourrait conduire à une dégradation des sites cationiques (Partie I-1-2).

A l'inverse de ce qui est rapporté dans la littérature sur les effets des charges cationiques sur le comportement thermique et surtout sur la valeur de T_g des cationomères (Chapitre I – Partie IV-8-1-1), les thermogrammes que nous avons obtenus sont tous plats. Le comportement thermique des PUI cationomères est donc identique à celui de leur précurseur.

Dans le cas de ces précurseurs, ce comportement avait été attribué à l'existence de phases fortement mélangées, phénomène qui est encore amplifié dans le cas des cationomères par la présence des charges ioniques qui renforcent la réticulation physique.

III-5-2-3- Masse volumique déterminée par pycnométrie à gaz

Nous avons essayé de déceler des changements de morphologie plus discrets en étudiant les variations de masses volumiques des différents PUI cationomères synthétisés. Quel que soit le paramètre structural étudié (nombre de groupes cationiques, nature du contre-ion ou longueur de la chaîne *n*-alkyle latérale), la masse volumique des PUI cationomères est légèrement plus élevée que celle des PUI précurseurs correspondants, à mettre en rapport avec le renforcement de la réticulation physique de ces matériaux.

* Pour les PUI cationomères PUI/x/Me₂SO₄ qui diffèrent par le nombre de leurs sites cationiques, la masse volumique augmente avec la teneur en groupes cationiques pour des teneurs supérieures ou égales à 0,5 équivalent (Figure II-21). Dans cette gamme de compositions, on observe une variation très voisine à celle mise en évidence pour les PUI précurseurs. Cependant, pour de plus faibles teneurs en sites cationiques ($x < 0,5$ equiv.), la variation de masse volumique est plus complexe. On observe en particulier une augmentation importante de la masse volumique pour le polymère comportant 0,2 équivalent de sites cationiques par rapport à celle du PUI précurseur correspondant, sans pouvoir à l'heure actuelle expliquer l'origine de ce comportement particulier qui se reproduit de façon reproductible pour des échantillons de même composition provenant de différents lots de synthèse.

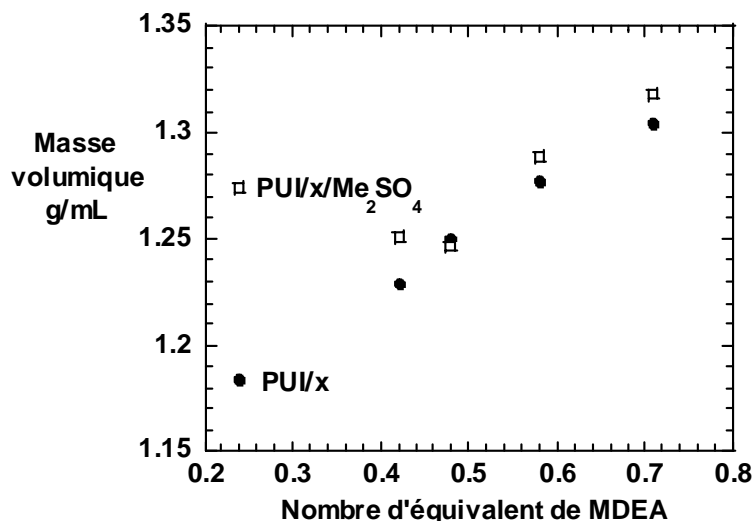


Figure II-21 : Comparaison de la masse volumique des PUI avec différents nombre d'équivalent de MDEA avant et après quaternisation avec le sulfate de diméthyle.

* La masse volumique des PUI cationomères PUI/0,5/MeX comportant des contre-ions halogénures augmente avec la masse de ces contre-ions (Figure II-22). Il semble donc ici que, pour ces matériaux, la masse volumique soit surtout affectée par la masse du contre-ion plutôt que par son volume ou son pouvoir réticulant qui diminue dans l'ordre inverse suivant : Cl^- , Br^- et I^- . Le cas des contre-ions moléculaires apparaît plus complexe puisque aucune relation n'a pu être clairement mise en évidence entre la masse volumique (variant entre 1,24 et 1,28 g/mL) des PUI cationomères correspondants et la masse de ces contre-ions.

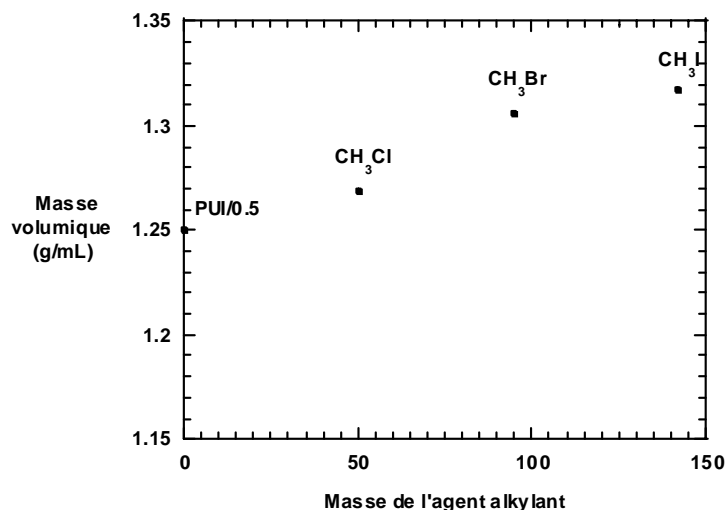


Figure II-22 : Variation de la masse volumique des PUI cationomère (PUI/0,5/MeX) contenant des contre-ions halogénures. Comparaison avec le PUI précurseur (PUI/0,5).

* Pour la dernière famille de PUI cationomères (PUI/0,5/ROTf) qui diffèrent par la longueur de leur chaîne alkyle latérale, la masse volumique de ces matériaux est systématiquement légèrement supérieure à celle du PUI précurseur. Cependant, contre toute attente pour des matériaux avec des sites cationiques d'encombrement croissant, la longueur de la chaîne alkyle n'affecte pas de manière significative la masse volumique de ces matériaux (Figure II-23).

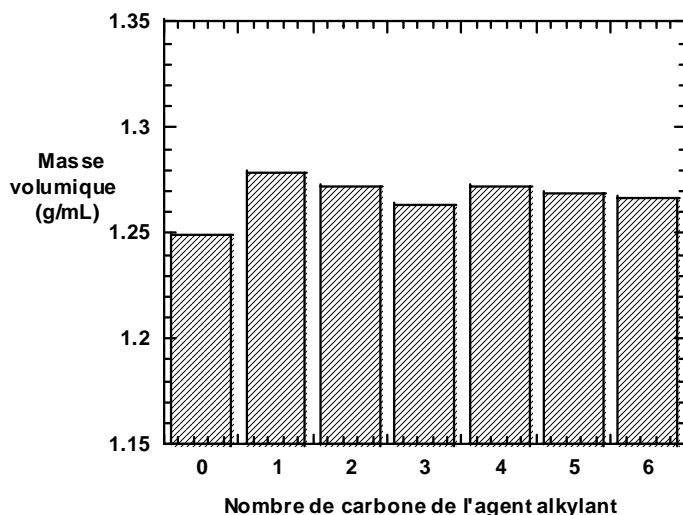


Figure II-23 : Variation de la masse volumique des PUI cationomères (PUI/0,5/ROTf) qui diffèrent par la longueur de leur chaîne n-alkyle latérale. Comparaison avec le PUI précurseur (PUI/0,5).

III-5-3- Récapitulatif des relations structure – propriétés concernant les PUI/x/RX

* De manière générale, les PUI cationomères sont un peu moins solubles que leurs précurseurs, cet effet étant d'autant plus marqué que les polymères sont enrichis en groupes cationiques, et tous les PUI cationomères obtenus présentent un caractère filmogène compatibles avec les mesures de perméabilité.

* L'analyse calorimétrique différentielle ne montre pas de différences de comportement entre les PUI cationomères et leurs précurseurs, témoignant donc d'une très faible séparation de phases dans ces matériaux avant et après quaternisation.

* Cependant, la masse volumique des PUI cationomères est généralement légèrement supérieure à celle des précurseurs. La masse volumique de ces nouveaux matériaux augmente avec le nombre de sites cationiques pour des teneurs variant entre 0,2 et 0,7 équivalent, et la masse molaire du contre-ion dans le cas des contre-ions halogénures. En revanche, on montre que la longueur de la chaîne alkyle latérale n'a pas d'effet sur la masse volumique de ces cationomères pour des chaînes de C₁ à C₆.

IV- Conclusion

La synthèse de plusieurs familles de nouveaux copolymères à blocs cationiques, les polyuréthaneimides (PUI) cationomères, a été réalisée. A notre connaissance, une seule référence de la littérature décrit la synthèse de PUI cationomères. Comparée à cette unique référence décrivant une synthèse en 4 étapes, nous avons proposé une voie originale en 3 étapes seulement qui autorise une grande variabilité de structure des copolymères cationomères obtenus.

Les deux premières étapes de synthèse conduisent à une famille de PUI précurseurs (PUI/x) contenant différentes teneurs ($0 \leq x \leq 1$) en groupes amines tertiaires quaternisables (MDEA) avec des rendements élevés ($> 90\%$). Les résultats obtenus avec différentes méthodes de caractérisation (analyse élémentaire, spectroscopies IR et RMN) ont confirmé un bon contrôle de la structure de ces polymères et de l'incorporation des sites quaternisables sur toute la gamme de composition.

L'influence de la teneur des PUI/x en groupes amines tertiaires (x) sur différentes propriétés a été étudiée.

Avec l'étude de la solubilité, de la viscosité et du caractère filmogène, nous avons pu remarquer clairement la présence d'une valeur critique du nombre d'équivalent de MDEA ($x \approx 0,7$ équiv.) au-delà de laquelle ces propriétés sont fortement dégradées. C'est ainsi que les tests de pervaporation sur les PUI précurseurs seront tous effectués sur les polymères avec des teneurs en MDEA inférieures ou égales à cette valeur critique. Pour les mêmes raisons, les polyuréthaneimides cationomères ont tous été préparés à partir des PUI précurseurs précédents ($x \leq 0,7$ équiv.).

La viscosité augmente linéairement et très légèrement avec l'augmentation de la concentration du polymère. D'autre part, le changement du solvant a un effet important sur la valeur de la viscosité: l'utilisation du chloroforme donne des valeurs qui n'atteignent pas la moitié de celles du DMF. Les expériences de chromatographie par exclusion stérique ont montré que ces PUI formaient des agrégats dans la DMF. L'addition d'un électrolyte (LiCl 2 % m/v) permet de diminuer très fortement les interactions fortes responsables de cette agrégation et de déterminer des valeurs de masses molaires cohérentes par SEC-MALLS.

La DSC n'a révélé aucune transition thermique quel que soit le polymère ce qui témoigne de la très faible séparation de phases dans ces matériaux. Par ailleurs, la valeur de la masse volumique augmente linéairement avec le nombre d'équivalent de MDEA pour la famille des PUI comportant des sites amines tertiaires ($0,2 \leq x \leq 0,8$).

La quaternisation des sites amines tertiaires des PUI précurseurs avec différents agents alkylants a ensuite conduit à trois familles de cationomères qui diffèrent par leurs teneurs en ammoniums quaternaires ($0 < x \leq 0,7$), le type de contre-ions (X^-) ou la longueur de chaîne alkyle latérale (R) liée au site cationique. La préparation de cette dernière famille de PUI cationomères a nécessité l'utilisation d'agents alkylants extrêmement réactifs (les triflates de *n*-alkyle) afin d'éviter une réaction compétitive d'élimination conduisant à un mauvais contrôle de la quaternisation dans le cas d'agents alkylants moins réactifs (1-bromo-*n*-alcanes). Les résultats obtenus par RMN (^1H , ^{13}C , HSQC et COSY) ont confirmé un bon contrôle du taux de quaternisation pour les trois familles de cationomères obtenues.

L'influence des trois paramètres cités précédemment sur différentes propriétés des cationomères a été étudiée.

De manière générale, les PUI cationomères sont un peu moins solubles que leurs précurseurs, cet effet étant d'autant plus marqué que les polymères sont enrichis en groupes cationiques, et tous les PUI cationomères obtenus présentent un caractère filmogène compatibles avec les mesures de perméabilité.

Les PUI cationomères en solution dans la DMF ont un comportement de polyélectrolyte. Cet effet de polyélectrolyte est supprimé en présence de sel (LiCl), qui permet de retrouver un comportement viscosimétrique normal avec des valeurs de viscosité plus faibles et proches de celles du précurseur dans les mêmes conditions. Dans le chloroforme, le comportement viscosimétrique des deux types de polymères est quasi-identique et la viscosité est très inférieure à celle mesurée pour les autres solvants. La chromatographie par exclusion stérique en présence de sel permet également de diminuer très fortement l'intensité des interactions responsables de phénomènes d'agrégation. Cependant, les très faibles valeurs de dn/dC obtenues avec ces polymères limitent les possibilités d'analyse des masses molaires de ces matériaux par la technique SEC-MALLS.

L'analyse calorimétrique différentielle ne montre pas de différences de comportement entre les PUI cationomères et leurs précurseurs, témoignant donc d'une très faible séparation de phases dans ces matériaux avant et après quaternisation. Cependant, la masse volumique des PUI cationomères est généralement légèrement supérieure à celle des précurseurs. La masse volumique de ces nouveaux matériaux augmente avec le nombre de sites cationiques pour des teneurs variant entre 0,2 et 0,7 équivalent, et la masse molaire du contre-ion dans le cas des contre-ions halogénures. En revanche, on montre que la longueur de la chaîne alkyle latérale n'a pas d'effet sur la masse volumique de ces cationomères pour des chaînes de C_1 à C_6 .

V- Références bibliographiques

1. Al-Salah, H. A., Synthesis and characterization of ion-containing poly(urethane-urea-imide) block copolymers, *Journal of Macromolecular Science : Pure and Applied Chemistry*, 1998, A35, 763-780.
2. Jonquières, A., Roizard, D., Cuny, J., Vicherat, A. and Lochon, P., Polarity measurements in block copolymers (polyurethaneimides) and correlation with their pervaporation features, *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 56, 1567-1579.
3. Jonquières, A., Roizard, D., Cuny, J. and Lochon, P., Solubility and polarity parameters for assessing pervaporation and sorption properties. A critical comparison for ternary systems alcohol/ether/polyurethaneimide, *Journal of Membrane Science*, 1996, 121, 117-133.
4. Ötvös, L., Marton, J. and Meisel-Agoston, J., Investigation of the reaction between isocyanates and acid anhydrides with ^{14}C , *Tetrahedron Letters*, 1960, 2, 15-18.
5. Meyers, R. A., The polymerization of pyromellitic dianhydride with diphenylmethane diisocyanate, *Journal of Polymer Science, Part A-1*, 1969, 7, 2757-2762.
6. Takekoshi, T., Synthesis of polyimides, *Plastics Engineering*, 1996, 36, 7-48 (review).
7. De Abajo, J. and De la Campa, J. G., Processable aromatic polyimides, *Advances in Polymer Science*, 1999, 140, 23-59 (review).
8. Barikani, M., Polyimides derived from diisocyanates, *Iranian Polymer Journal*, 2002, 11, 215-236 (review).
9. Sillion, B., Mercier, R. and Picq, D., Polyimides and other high-temperature polymers, *Synthetic methods in step-growth polymers*, 2003, John Wiley & Sons, New York, pp 265-326.
10. De Visser, A. C., Driessen, A. A. and Wolke, J. G. C., Segmented copolyether-imides, 2, *Makromolekulare Chemie, Rapid communication*, 1980, 1, 177-181.
11. Jeon, J.-Y. and Tak, T. M., Synthesis and characterization of block copoly(urethane-imide), *Journal Of Applied Polymer Science*, 1996, 62, 763-769.
12. Masiulanic, B. and Zielinski, R., Mechanical, thermal, and electric properties of polyurethaneimide elastomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 1985, 30, 2731-2741.
13. Jonquières, A., Roizard, D. and Lochon, P., Polymer design for pervaporation membranes: Influence of the soft segment size of block copolymers (polyurethaneimides or polyurea-imides) on their pervaporation features, *Journal of Membrane Science*, 1996, 118, 73-84.
14. Koenitzer, B., Polyurethane-imide membranes and their use for the separation of aromatics from non-aromatics, 1990, *US Patent 4929358*.
15. Jonquières, A., Dole, C., Clément, R. and Lochon, P., Synthesis and characterization of new highly permeable polyamideimides from dianhydride monomers containing amide functions. An application to the purification of a fuel octane enhancer (ETBE) by pervaporation, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2000, 38, 614-630.
16. Masiulanic, B. and Gostanski, K., Synthesis and properties of poly(urethaneimides) from poly(oxytetramethylene)glycols, *Polimery - Tworzywa Wielkocząsteczkowe*, 1993, 38, 414-418.
17. Sendijarevic, A., Sendijarevic, V., Frisch, K. C., Koruga-Lazarevic, B. and Torlic, E., Synthesis and properties of urethane-modified polyimides, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1990, 28, 3603-3615.
18. Liu, J., Ma, D. and Li, Z., FTIR studies on the compatibility of hard-soft segments for polyurethane-imide copolymers with different soft segments, *European Polymer Journal*, 2002, 38, 661-665.

19. Creffier, G., Nouveaux polyuréthaneimides cationomères pour les procédés de séparation par membranes, Rapport de stage au LCPM, Nancy, France, 2002, 28 pages.
20. Buruiana, E. C., Buruiana, T., Strat, G. and Strat, M., Synthesis and optical properties of new polyurethane cationomers with anchored stilbene chromophores, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2002, 40, 1918-1928.
21. Buruiana, T., Airinei, A., Buruiana, E. C. and Bestiuc, I., Polyurethane cationomers with nitroazoaromatic groups, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1998, 258, 39-44.
22. Buruiana, E. C., Buruiana, T., Strat, G. and Strat, M., Synthesis and fluorescence of polyurethane cationomers N-modified with a stilbene chromophore, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, 162, 23-31.
23. Jonquières, A., Clément, R. and Lochon, P., Permeability of block copolymers to vapors and liquids, *Progress in Polymer Science*, 2002, 27, 1803-1877 (review).
24. Jonquières, A., Influence de la structure des matériaux et permeants sur les propriétés de sorption et de transfert dans des systèmes polymère/liquides organiques, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1994, 296 pages.
25. Heiss, H. L., Combs, F. P., Gemeinhardt, P. G., Saunders, J. H. and Hardy, E. E., Influence of acids and bases on preparation of urethane polymers, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry (Washington, D. C.)*, 1959, 51, 929-34.
26. Saunders, J. H. and Frisch, K. C., Chapter 4 : Kinetics and catalysis of the isocyanate reactions, *Polyurethanes chemistry and technology*, 1962, New York, London, Interscience Publishers, John Wiley & Sons edn, pp 127-217.
27. Cooper, W., Pearson, R. W. and Darke, S., Isocyanate reactions and the structure of polyurethanes, *Industrial Chemist and Chemical Manufacturer*, 1960, 36, 121-6.
28. Hepburn, C., Chapter 4 : Reaction rates, catalysis and surfactants, *Polyurethane elastomers*, 1992, Elsevier Applied Science, London, second edn, pp 107-121.
29. Socrates, G., *Infrared characteristic group frequencies*, 1980, Wiley, Chichester, 1st edn, 153 pages.
30. Rao, C. N., *Chemical applications of infrared spectroscopy*, 1963, Academic Press, New York, London, 1st edn, 683 pages.
31. Wang, S.-K. and Sung, C. S. P., Spectroscopic characterization of model urea, urethane compound and diamine extender for polyurethane-urea, *Macromolecules*, 2002, 35, 877-882.
32. De Abajo, J., Babe, S. G. and Fontan, J., Copolyanhydride-imides, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1971, 19, 121-134.
33. Pryde, C. A., IR studies of polyimides. I. Effects of chemical and physical changes during cure, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry Edition*, 1989, 27, 711-724.
34. Snyder, R. W., Thomson, B., Bartges, B., Czerniawski, D. and Painter, P. C., FTIR studies of polyimides: Thermal curing, *Macromolecules*, 1989, 22, 4166-4172.
35. Lu, X., Wang, Y. and Wu, X., Investigation of interaction of polyester-polyurethanes and their zwitterionomers by solid-state nuclear magnetic resonance, *Polymer*, 1992, 33, 958-962.
36. Kricheldorf, H. R. and Hull, W. E., ¹⁵N NMR spectroscopy. 27. Spectroscopy characterization of polyurethanes and related compounds, *Die Makromolekulare Chemie*, 1981, 182, 1177-1196.
37. Zurakowska-Orszagh, J., Chreptowicz, T., Orzeszko, A. and Kaminski, J., Thermal degradation of polyimides - I. Investigation of the role of isoimide structure on degradation process, *European Polymer Journal*, 1979, 15, 409-413.
38. White, D. M., Takekoshi, T., Williams, F. J., Relles, H. M., Donahue, P. E., Klopper, H. J., Loucks, G. R., Manello, J. S., Matthews, R. O. and Schluenz, R. W., Polyetherimides

via nitro-displacement polymerization: Monomer synthesis and ^{13}C -NMR analysis of monomers and polymers, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1981, 19, 1635-1658.

39. Ando, S., Matsuura, T. and Nishi, S., ^{13}C NMR analysis of fluorinated polyimides and poly(amic acid)s, *Polymer*, 1992, 33, 2934-2939.

40. Masiulanic, B., Calusinski, G., Marjanski, W., Kotschy, M., Jurkowski, P., Goralczyk, B., Staniszevska-kus, J., Solski, L. and A.Krzemien-Dabrowska, Investigation on suitability of poly(urethaneimides) as biomaterials, *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 58, 1441-1454.

41. Liao, D. C., Hsieh, K. H. and Kao, S. C., Synthesis and characterization of bismaleimide-polyurethane crosslinked copolymers, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1995, 33, 481-491.

42. Masiulanic, B., Calusinski, G. M. and Haponiuk, J. T., Physical, chemical and mechanical properties of novel poly(urethaneamideimide)s, *Journal of Biomaterials Applications*, 1997, 11, 296-317.

43. Wang, T.-L. and Huang, F.-J., Synthesis and properties of poly(amide-imide-urethane) thermoplastic elastomers, *Polymer International*, 1998, 46, 280-284.

44. Zuo, M. and Takeichi, T., Preparation and characterization of poly(urethane-imide) films prepared from reactive polyimide and polyurethane prepolymer, *Polymer Communications*, 1999, 40, 5153-5160.

45. Jonquière, A., Vicherat, A. and Lochon, P., Synthesis and characterization of new polyamideimides with a highly flexible soft block, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1999, 37, 2873-2889.

46. Brandrup, J. and Immergut, E. H., *Polymer handbook*, 1975, Wiley, New York, 2nd edn, pages.

47. Varma, S. C., Ahsan, M. A., George, M. H. and Barrie, J. A., Synthesis of 3-(trimethylammonium)-1,2-propanediol iodide and its incorporation in polyurethane cationomers, *Polymer Communications*, 1990, 31, 11-15.

48. Buruiana, T., Buruiana, E. C. and Bestiuc, I., Synthesis and characterization of some 2,4'-dibenzyl-diisocyanate ionic polymers. VIII. Effect of bifunctional quaternization on the physical properties of polyurethane cationomers, *Revue Roumaine de Chimie*, 1994, 39, 213-218.

49. Wenzlaff, A., Bøddeker, K. W. and Hattenbach, K., Pervaporation of water-ethanol through ion exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 1985, 22, 333-344.

50. Cabasso, I., Liu, Z.-Z. and Makenzie, T., The permselectivity of ion-exchange membranes for non-electrolyte liquid mixtures. II. The effect of counterions (separation of alcohol/water mixtures with Nafion membranes), *Journal of Membrane Science*, 1986, 28, 109-122.

51. Yoshida, H. and Miura, Y., Behavior of water in perfluorinated ionomer membranes containing various monovalent cations, *Journal of Membrane Science*, 1992, 68, 1-10.

52. Ping, Z. H., Nguyen, Q. T., Chen, S. M. and Ding, Y. D., Pervaporation of water-ethanol mixtures with polyacrylate-grafted polyethylene acid (PE-g-AA) membranes: Physico-chemical analysis of the transport mechanism, *Journal of Membrane Science*, 2002, 195, 23-34.

53. Carey, F. A. and Sundberg, R. J., *Advanced organic chemistry*, 1990, Plenum Press, 3rd edn, pages.

54. Howells, R. D. and Mc Cown, J. D., Trifluoromethanesulfonic acid and derivatives, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)*, 1977, 77, 69-92.

55. Stang, P. J. and White, M. R., Triflic acid and its derivatives, *Aldrichimica Acta*, 1983, 16, 15-22.

56. Fife, W. K., Ranganathan, P. and Zeldin, M., A general synthesis of 1-alkyl-4-vinylpyridinium ions. Alkylation of 4-vinylpyridine with primary alkyl triflates, *Journal of Organic Chemistry*, 1990, 55, 5610-5613.
57. Delpuech, J. J., Reactivity of the aliphatic halides as a function of chain length in nucleophilic substitution reactions, *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques*, 1963, 257, 664-7.
58. Nomula, S. and Cooper, S. L., Structural studies of polyurethane ionomer solutions. 1. Dynamic light scattering, *Macromolecules*, 1997, 30, 1355-1362.

Chapitre III

Etude des propriétés de perméabilité sélective

Des PUI cationomères

Introduction

Ce troisième chapitre présente l'étude des propriétés perméatives des polyuréthaneimides précurseurs et des polyuréthaneimides cationomères qui viennent d'être décrits dans le Chapitre II.

Après un rappel sur les différentes méthodes de séparation membranaire, les caractéristiques de la pervaporation sont plus particulièrement détaillées ainsi que les applications, les avantages et les limitations de la technique. Cette partie théorique est complétée par un court exposé sur le modèle de sorption-diffusion qui est à la base de la description couramment utilisée des processus élémentaires de transfert de matière dans un matériau polymère et de l'interprétation des phénomènes de perméabilité.

Deux autres parties présentent les résultats que nous avons obtenus pour deux types de mélanges liquides d'intérêt industriel mais différent fortement par leur polarité.

Le premier mélange est polaire, c'est un azéotrope constitué d'un composé protique l'éthanol et d'un composé aprotique l'éthyl-*tert*-butyl éther (ETBE). Les différents procédés de séparation de ce mélange au niveau production ou pilote dans l'industrie sont d'abord décrits ainsi que les études mettant en jeu la pervaporation. Ensuite, les résultats obtenus en pervaporation et en sorption avec des films des différents polymères décrits dans ce travail sont présentés et discutés.

Le mélange toluène/*n*-heptane, le second système liquide étudié, est un cas fondamental classique par l'absence de polarité du système mais qui présente également un autre intérêt comme chef de file de mélanges aromatique/alcane nécessitant une séparation au stade industriel. Cette partie est traitée comme la précédente.

Finalement l'influence de la présence de sites cationiques sur la perméabilité sélective dans les deux types de systèmes est analysée comparativement et discutée.

I- Généralités sur la pervaporation

I-1- Les méthodes de séparation membranaire

Une membrane est une couche mince de matière. Elle permet l'arrêt ou le passage sélectif de certaines substances dissoutes ou non dans un mélange, entre les deux milieux qu'elle sépare. La partie du mélange retenue par la membrane est appelée rétentat alors que celle qui traverse cette dernière est appelée perméat. La séparation se fait sous l'action d'une force motrice de transfert selon un mécanisme de séparation défini. Les caractéristiques des membranes sont déterminées par deux paramètres ; la perméabilité et la sélectivité.

I-1-1- Les mélanges séparés par les membranes

Les mélanges à séparer peuvent être homogènes (liquides miscibles ou gaz-gaz) ou hétérogènes (liquides non miscibles, liquide-solide, liquide-gaz).

Selon leur taille, les composants à séparer peuvent être classés en particules, microparticules, macromolécules et molécules selon la Figure III-1.

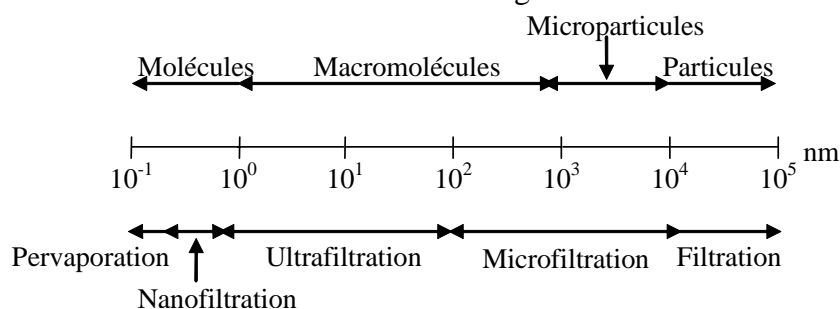


Figure III-1 : Classification des méthodes de séparation membranaire selon la taille des composés à séparer.

I-1-2- Les paramètres des procédés de séparation membranaire

Le transfert peut avoir lieu sous l'effet de différentes forces motrices qui peuvent être :

* La pression : microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF), osmose inverse (OI), piezodialyse (PD).

* La force gravitationnelle : filtration particulaire (FP).

* La force centrifuge : filtration par centrifugation (FC).

* La température : distillation membranaire (DM), thermoosmose (TO), thermodialyse (TD).

* Le potentiel chimique (gradient de concentration) : dialyse (D), hémodialyse (HD), osmose (O), pervaporation (PV), perstraction (PS), perméation de vapeur (PdV), perméation gazeuse (PG).

* Le potentiel électrique : les techniques électromembranaires : électrolyse à membrane (EM), électroosmose (EO), électrodialyse conventionnelle (ED), électrodialyse à membrane bipolaire (EDMB), électro-ultrafiltration (EUF).

Les mécanismes qui jouent un rôle dans la séparation membranaire peuvent être :

* Le tamisage : le transfert a lieu dans une membrane poreuse et résulte de la différence de la taille des composants par rapport à celle des pores de la membrane (MF, UF, NF, FP, FC, PD).

* La sorption et la diffusion : le transfert a lieu dans une membrane dense et résulte de l'affinité de la membrane pour les molécules à séparer (sorption) et de la facilité de ces molécules à diffuser à travers la membrane (diffusion) (PV, OI, PdV).

* Le transfert d'ions : le transfert a lieu au travers des membranes denses échangeuses d'ions (techniques électromembranaires). Il résulte d'une part de l'interaction ionique entre les ions de la membrane et ceux des mélanges à séparer et, d'autre part, de l'action d'un champ électrique.

Le transfert peut aussi résulter d'une combinaison de ces différents mécanismes.

I-1-3- Les membranes utilisées dans les méthodes de séparation membranaire

Selon leur origine, les membranes peuvent être issues de matériaux naturels, artificiels (naturels modifiés chimiquement) ou synthétiques.

Selon leur composition, les membranes peuvent être :

* Liquides ou solides, ou mixtes (liquides supportées).

* Inorganiques (céramique, verre ou métal), organiques (polymère) ou mixtes (inorganiques et organiques).

* Homogènes (un seul matériau) ou hétérogènes (composites...).

* Neutres ou chargés.

Les membranes peuvent aussi présenter différentes morphologies :

* Denses (non-poreuses) (PV, EO, OI, O) ou poreuses (microporeuses (NF), mésoporeuses (UF), macroporeuses (MF)).

* Symétriques (isotropes) ou asymétriques (anisotropes).

* Amorphes ou semi-cristallines.

I-1-4- Les avantages et les limitations des méthodes de séparation membranaire

Les procédés de séparations membranaire ont en commun, plusieurs avantages et quelques limitations par rapport aux autres procédés de séparation.

I-1-4-1- Les avantages

Les méthodes de séparation membranaire permettent de travailler dans les conditions favorables suivantes :

- Une température modérée favorable à la séparation de composés thermosensibles.
- Un caractère compact et modulaire des installations et donc une construction sur mesure par ajout d'éléments standards et une maintenance relativement souple.
- Une extraction de produits en continu de milieux entièrement isolés de l'extérieur par le film séparateur et donc l'élimination de toute contamination croisée entre l'amont et l'aval.
- Une sélectivité élevée.
- Un coût d'exploitation modéré.
- Un temps de séparation relativement court.

- Un grand respect de l'environnement :
 - * L'absence d'ajout de produits chimiques.
 - * Un très faible rejet de polluant.
 - * Un besoin énergétique moindre.

I-1-4-2- Les limitations et freins au développement

Malgré les nombreux avantages déjà cités, les méthodes membranaires souffrent encore de certaines limitations voire inconvénients :

- Un coût d'investissement relativement élevé.
- Un traitement spécifique à certains types d'effluents.
- Le colmatage, par des particules ou des microorganismes et donc la diminution des flux transmembranaires et la nécessité de mettre en œuvre des opérations de lavage.
- La durée de vie limitée des membranes.

Cependant, toutes les possibilités des procédés à membranes n'ont pas encore été explorées. En particulier, leur couplage avec d'autres procédés de séparations (distillation par exemple) ou procédés hybrides est un domaine encore relativement peu étudié.

I-2- La pervaporation

La pervaporation [1] est un procédé de séparation des constituants d'un mélange liquide homogène, par transfert à travers une membrane solide dense présentant une affinité préférentielle pour l'un des constituants. La force motrice du transfert de matière à travers le film est un fort gradient de potentiel chimique maintenu par une pression réduite du côté aval de la membrane. Le mécanisme de séparation mis en jeu est le plus souvent décrit par le modèle de sorption-diffusion.

La Figure III-2 donne une présentation schématique de la pervaporation, alors que la Figure IV-5 du Chapitre IV donne une présentation plus détaillée du pervaporateur utilisé dans notre laboratoire. Le mélange d'alimentation est mis en contact direct avec l'amont de la membrane. Comme dans le cas général des différentes méthodes membranaires, le liquide demeuré de ce côté de la membrane est appelé rétentat. Le perméat, appelé pervaporat en pervaporation, est vaporisé sous l'effet d'une pression réduite, générée par une pompe à vide. Il est ensuite condensé dans un récipient, le condenseur, puis récupéré.

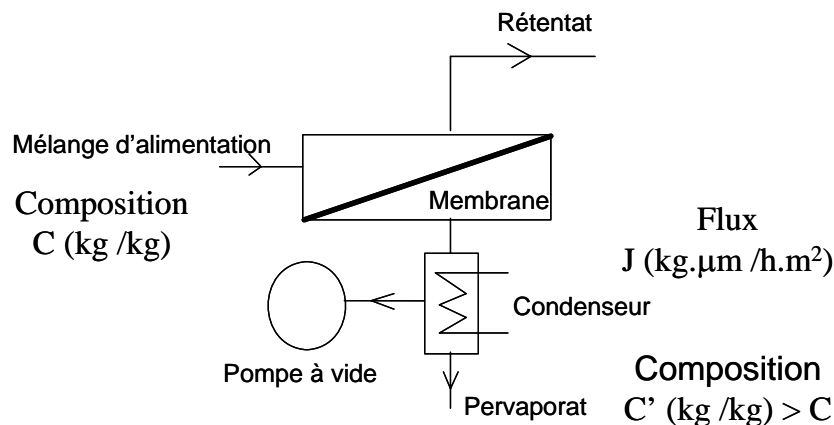


Figure III-2 : Schéma d'un montage de pervaporation. C et C' : fractions massiques du composé transféré préférentiellement en amont et en aval de la membrane.

I-2-1- Historique [1]

Kahlenberg en 1906, a observé pour la première fois, avec des mélanges d'hydrocarbures et d'alcool, que l'évaporation d'un mélange liquide à travers une membrane dense conduit au passage d'une vapeur, dans le compartiment aval, de composition généralement différente de celle de la charge dont elle est issue. Ce transfert sélectif a reçu sa dénomination définitive de pervaporation dans un article de Kober publié en 1917.

Au début des années 1960, suite à la mise au point par Loeb et Sourirajan d'une technique de fabrication de membranes asymétriques disposant d'une mince couche dense superficielle, une équipe de recherche de l'American Oil Compagny (USA) dirigée par Binning va être à l'origine de nombreux brevets et publications portant sur la séparation de mélanges d'hydrocarbures et plus généralement de mélanges d'usage industriel. Cependant, malgré les bonnes qualités de certaines séparations obtenues, l'industrialisation du procédé de pervaporation ne se produira pas à la suite de ces travaux.

Le relais sera alors principalement pris, à partir du milieu des années 1960, par l'équipe dirigée par le Professeur Néel à Nancy qui va développer des études plus fondamentales sur le procédé et montrer l'incidence de la nature des substituants portés par les matériaux polymères sur la séparation réalisée. Ce groupe va aussi établir, par des mesures systématiques et par la modélisation, tout l'intérêt économique du procédé lorsqu'il s'agit d'extraire un composé minoritaire d'un mélange ou lorsqu'il s'agit de déplacer un équilibre en cas de distillation difficile (azéotrope). Il apparaît alors clairement que la pervaporation constitue une technique complémentaire de la distillation et que, dans certains cas, elle peut même se substituer très avantageusement à ce procédé classique de séparation.

La sensibilité grandissante du monde industriel aux coûts de l'énergie et des matières premières aidant, les premiers pilotes en pervaporation vont être installés à partir de 1982 par la firme allemande GFT (Gesellschaft für Trenntechnik). Installées au Brésil, ces unités avaient pour objectif de montrer la bonne compétitivité économique de la technique de pervaporation lorsqu'elle est utilisée pour déshydrater de l'éthanol, déjà rectifié par distillation, face au procédé de distillation « azéotropique » avec tiers corps. La même année se tenait à Nancy le premier « workshop » international rassemblant une vingtaine d'universitaires spécialistes de cette méthode de séparation.

En 1996, la firme GFT, pionnière et leader dans le domaine, maintenant devenue Sulzer Chemtech, avait commercialisé plus de 60 installations à travers le monde.

I-2-2- Les applications de la pervaporation (D'après [1])

Il est possible de distinguer deux grands types de mélanges liquides que l'on peut séparer par pervaporation : les mélanges hydroorganiques et les mélanges entièrement organiques. En conséquence, les membranes de pervaporation peuvent être hydrophiles et laissent passer préférentiellement l'eau. Elles peuvent également être organophiles et dans ce cas, séparent les composés organiques de l'eau (membranes hydrophobes) ou entre eux (membranes organosélectives). Le Tableau III-1 présente cette classification ainsi que le choix du polymère constituant la membrane et quelques applications industrielles.

Membranes [1, 2]		Mélanges binaires initial [1-3]			Choix du polymère composant la membrane [4]
Type	Exemples industriels	Type	Exemples	Composé minoritaire [4]	
Mélanges hydro-organiques					
Hydrophile	PVA réticulé	Solvants organiques, à déshydrater, contenant une faible proportion d'eau	Esters, éthers, acides, alcools (éthanol et isopropanol), triéthylamine...	L'eau	Polymères très polaire contenant des groupes pouvant interagir avec l'eau par liaisons H, dipôle – dipôle ou interactions ioniques
Hydrophobe	PDMS réticulé PEBA PMOS réticulé	Effluents aqueux chargés en molécules organiques à récupérer	Composés organiques volatils (COV) ex. tétrachloroéthylène...	Le ou les composés organiques	Polymères n'ayant aucun groupe pouvant interagir fortement avec l'eau donc non ou peu polaire
Mélanges organiques					
Organosélectives	Compositions confidentielles	Polaire / Apolaire	Méthanol / Toluène Ethanol / Benzene i-Propanol / Toluène	Le composé polaire Le composé apolaire	Polymères avec des groupes polaires Polymères avec des groupes apolaires
		Apolaire / Apolaire (Aromatique / Non-aromatique)	Benzène / i-Octane Benzène / n-Heptane Toluène / n-Octane Toluène / n-Heptane Benzène / Cyclohexane Toluène / Cyclohexane	Le composé aromatique	Polymères avec des groupes accepteurs d'électrons π [5] ou contenant des agents de coordination
		Polaire / Polaire (Protique / Aprotique)	Méthanol / MTBE Ethanol / ETBE	Le composé protique	Polymères avec des groupes accepteurs de liaisons H

Tableau III-1 : Classification des méthodes de pervaporation selon les différents types de mélanges binaires à séparer et selon les différents types de membranes correspondantes. Choix du polymère selon le composé minoritaire dans le mélange à séparer.

PVA : poly(alcoolvinylique) ; PDMS : poly(diméthylsiloxane) ;
PEBA : poly(éther-bloc-amide) ; PMOS : poly(méthyl-octylsiloxane).

I-2-2-1- Séparation des mélanges hydroorganiques

Selon la proportion des deux composants d'un mélange hydroorganique à purifier, deux types de membranes peuvent être utilisées : les membranes hydrophiles et les membranes hydrophobes.

A- Les membranes hydrophiles

Ce type de membrane est utilisé dans le cas où l'eau est minoritaire dans le mélange initial. La séparation a pour but de faire passer l'eau à travers la membrane pour en enrichir le pervaporat. Très associée à l'état liquide, l'eau est capable de donner lieu à de fortes interactions avec les polymères accepteurs ou donneurs de liaison hydrogène et, de plus, elle est apte à s'individualiser à l'état dilué pour acquérir une grande mobilité conforme à sa faible masse moléculaire. Ces deux aspects, qui renforcent respectivement la solubilité (sorption) et la diffusivité (diffusion) de la molécule, rendent bien compte de sa très grande vitesse de transfert à travers les matériaux hydrophiles relativement aux molécules organiques. Cette propriété originale, qui est à l'origine de la première application du procédé, reste encore actuellement à la base du domaine majeur d'application de la pervaporation. La principale application de ce type de membranes est donc la déshydratation des solvants organiques.

B- Les membranes hydrophobes

Ce type de membrane est utilisé dans le cas où le composé organique est minoritaire dans le mélange initial. La séparation a pour but de faire passer le composé organique à travers la membrane pour en enrichir le pervaporat. L'utilisation des films hydrophobes permet de contrarier le passage de l'eau en mettant à profit sa faible solubilité dans ces matériaux. La principale application de ce type de membranes est donc l'extraction de molécules organiques des effluents aqueux. Ce même type de membranes sert également en perméation de vapeur pour séparer des composés organiques d'effluents gazeux.

I-2-2-2- Séparation des mélanges entièrement organiques

Deux ou plusieurs composés organiques composent ce type de mélange et selon leur nature on distingue trois grandes familles : polaire/apolaire, apolaire/apolaire et polaire/polaire. Les membranes utilisées pour purifier ce type de mélanges sont des membranes organosélectives car l'un des composés organiques est préférentiellement séparé. La séparation de deux composés organiques, de tailles souvent proches, est souvent obtenue en mettant en œuvre des matériaux extrêmement spécifiques capables d'absorber très préférentiellement la molécule à extraire. Bien que plusieurs problèmes de séparation aient été résolus au niveau du laboratoire, ce dernier type de séparation n'a encore que très rarement dépassé le cap de l'étude de faisabilité au stade pilote. C'est ainsi qu'on peut trouver sur le marché de la pervaporation deux types de membrane dont la composition est confidentielle ; la PERVAP 2256 1 utilisée pour l'extraction du méthanol des mélanges méthanol/esters méthyliques ou éthers méthyliques (comme le MTBE) et la PERVAP 2256 2 utilisée pour l'extraction de l'éthanol des mélanges éthanol/éthers éthyliques (comme l'ETBE) [2]. Cependant, le potentiel de développement de ce type de séparation est important puisqu'il pourrait être utilisé pour déplacer des réactions chimiques ou pour raffiner des molécules produites en grand tonnage, lorsque la distillation n'est pas bien appropriée (par exemple, désaromatisation des hydrocarbures).

I-2-3- Les membranes de pervaporation

Selon leur composition et leur morphologie, les membranes de pervaporation peuvent être neutres ou chargées, symétriques ou asymétriques, amorphes ou semi-cristallines, homogènes ou hétérogènes, organiques, inorganiques ou mixtes... Les membranes mixtes, composées d'un mélange de matériaux organiques et inorganiques sont rares en pervaporation.

I-2-3-1- Les membranes inorganiques

Les matériaux inorganiques ne représentent qu'une faible partie des publications alors que ce type de membrane, souvent entièrement minérale et tubulaire, pourrait prendre une importance significative dans le monde industriel du fait de leurs caractéristiques exceptionnelles en termes de perméabilité, de sélectivité et de résistance thermique [1].

I-2-3-2- Les membranes organiques

Les matériaux polymères organiques représentent l'essentiel des sujets d'étude (plus de 90 %) et couvrent de façon équivalente toute l'étendue des propriétés recherchées (membranes hydrophiles, hydrophobes et organosélectives) [1].

En pervaporation, les polymères composant les membranes peuvent être des homopolymères ou des copolymères statistiques ou alternés. Ce type de polymère confère généralement à la membrane une faible résistance aux conditions opératoires de la pervaporation. Dans le but d'améliorer les propriétés des membranes de pervaporation, différentes solutions ont été proposées [3].

- Le développement de mélanges de polymères : miscibles [6-15] ou s-IPN (semi-Interpenetrating Polymer Networks), réseaux de polymères semi-interpénétrés [16-23] : un polymère linéaire ou ramifié est emprisonné physiquement dans un réseau réticulé.
- La formulation de copolymères à blocs [24, 25] ou greffés [26, 27].
- La réticulation des matériaux polymères [28].

L'objectif de toutes ces études est généralement de développer des matériaux polymères à la fois perméables et sélectifs mais dont le gonflement reste limité pour assurer la résistance mécanique des membranes dans les conditions de fonctionnement. Ces deux critères sont à priori antagonistes et les satisfaire de manière optimale nécessite généralement de développer des matériaux relativement complexes. Les copolymères à blocs sont de bons exemples de cette démarche car ils associent généralement des blocs souples fortement perméables à des blocs rigides imperméables qui assurent la réticulation physique du matériau. En faisant varier la proportion et la nature de ces deux types de blocs, il est ainsi possible d'optimiser les propriétés des membranes pour une application donnée.

I-2-3- Les grandeurs caractéristiques du procédé de pervaporation [1, 29]

La caractérisation d'une membrane pour une séparation donnée s'effectue en mesurant, en régime stabilisé et à température définie, la composition (sélectivité) et le flux de perméat récupéré par unité de temps et de surface (perméabilité).

* Le flux de matière traversant la membrane est défini par le rapport de la quantité de matière transférée par unité de temps et de surface active de membrane. Ce flux est généralement inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane. Afin de pouvoir comparer les flux de membranes d'épaisseurs voisines mais non constantes, il est d'usage commun de normaliser les flux obtenus à une épaisseur prise comme référence. Nous avons ainsi choisi dans la suite de l'exposé de considérer des flux ramenés à une épaisseur de membranes de 1 μm . Le flux normalisé est donc défini par l'équation suivante :

$$J = \frac{m.e}{s.t}$$

Equation III-1 : Flux de matière traversant une membrane

Le Tableau III-2 détaille les paramètres de cette équation.

Symbole	Définition	Unité
J	Flux total normalisé	$\text{kg} \cdot \mu\text{m} / \text{h} \cdot \text{m}^2$
m	Masse totale du perméat	kg
e	Épaisseur de la membrane	μm
s	Surface active de la membrane	m^2
t	Temps entre deux prélèvements du perméat	h

Tableau III-2 : Les différents paramètres de l'équation du flux

* La sélectivité de la membrane s'exprime à travers plusieurs variantes, mais elle se réfère toujours au composé préférentiellement transféré. La forme la plus simple consiste à exprimer la composition du perméat en fonction de celle de la charge notamment lorsque celle-ci est constante.

Autre caractéristique de la sélectivité, le facteur d'enrichissement β qui est égal au rapport des teneurs massiques aval C' , et amont C , de l'espèce préférentiellement transférée :

$$\beta = \frac{C'}{C}$$

Equation III-2 : Facteur d'enrichissement correspondant à la pervaporation

Par ailleurs, par analogie avec la sélectivité qui est utilisée en distillation ou en perméation gazeuse, le facteur de séparation α est défini selon la relation :

$$\alpha = \frac{C' \cdot (1 - C)}{C \cdot (1 - C')}$$

Equation III-3 : Facteur de séparation correspondant à la pervaporation

Des formules, simples à établir, permettent de convertir une valeur exprimée selon un formalisme dans l'autre :

$$\alpha = \frac{1 - C}{1 - \beta \cdot C} \beta \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\alpha}{1 + (\alpha - 1) \cdot C}$$

Equation III-4 : Relations entre α et β

I-2-4- Les avantages et les limitations de la pervaporation

I-2-4-1- Les avantages

Les avantages que présente la pervaporation, dérivent de ceux des différentes méthodes de séparation membranaire déjà cités dans la Partie I-1-4-1. Dans ce qui suit, ces avantages sont appliqués spécifiquement à la pervaporation.

* Coût faible

Bien que le coût d'investissement puisse paraître élevé, le coût d'exploitation est faible, ce qui donne à la fin un coût global faible.

* Procédé peu énergivore

Lorsque la pervaporation est mise en œuvre en tant que procédé d'épuration, la haute sélectivité des membranes se traduit par la vaporisation d'une fraction très limitée de la charge (quelques %), contrairement à la distillation, il en résulte que ce mode de séparation est plus économe en énergie que la distillation ou l'osmose inverse.

* Séparation à température modérée

La vaporisation du perméat sous pression réduite demande une certaine quantité de chaleur qui est empruntée à la charge liquide. Cependant, cette énergie thermique peut être fournie à des niveaux modérés de température. Cette possibilité est exploitable à travers deux aspects pratiques.

- Une installation de pervaporation peut utiliser de l'énergie dégradée issue de divers fluides d'origine industrielle (50 à 120 °C).

- La possibilité de fonctionner à des températures douces (30 à 80 °C) permet aussi à la pervaporation de traiter des produits thermosensibles (arômes et composés issus des biotechnologies).

* Grande sélectivité

Les membranes de pervaporation sont mises au point en vue d'applications bien identifiées et leur sélectivité est généralement très grande ($C' > 0,9$ pour $C < 0,05$).

La pervaporation est généralement très sélective dans des domaines de composition où le procédé classique de séparation ne l'est plus ou relativement peu (cas des compositions azéotropiques ou des mélanges de composés avec des températures d'ébullition proches). Cette technique se présente donc comme une méthode de séparation alternative et complémentaire à la distillation.

* Traitement d'effluents dilués

Sa grande capacité à concentrer, en un seul passage, des espèces diluées (domaines de teneurs massiques allant de quelques pour-mille à quelques pour-cent) en font une technique de choix pour extraire des polluants ou pour recycler des molécules diluées dans des effluents de procédé (dépollution ou valorisation).

I-2-4-2- Les limitations

En plus des limitations déjà citées pour les différentes méthodes de séparation membranaires (Partie I-1-4-2), la pervaporation souffre encore des limitations suivantes :

- Le procédé nécessite un renouvellement périodique de la membrane [30].
- Le marché des membranes de pervaporation est petit et il n'existe pas de membrane pour tous les types de mélanges et surtout on ne peut pas mettre au point de manière rentable une membrane pour un mélange qui n'a pas de débouché industriel important.
- Une étude spécifique est nécessaire pour obtenir les bons paramètres opératoires.

I-2-4-3- Comparaison entre la pervaporation et la distillation

La pervaporation peut être une alternative à la distillation ou peut constituer un procédé hybride avec elle, surtout quand cette dernière présente des limitations thermodynamiques. Le Tableau III-3 présente une comparaison entre ces trois types de procédé.

		Pervaporation	Distillation	Hybride
Température de séparation		Faible	Élevée	Les deux
Consommation en énergie		Faible	Élevée	Moyenne
Séparation de mélange azéotrope		Oui	Non *	Oui
Coût	D'investissement	Élevé	Moyenne	Elevé [31]
	Opératoire	Faible	Elevé	Faible [31]
	Globale	Faible	Elevé	Faible
Préservation de l'environnement		Bonne	Médiocre	Moyenne
Temps		Court	Plus long	Moyen
Espace occupé par l'installation		Petit	Plus grand	Moyen

Tableau III-3 : Comparaison entre la pervaporation, la distillation et les méthodes hybrides comportant ces deux méthodes. * Limitations thermodynamiques : méthodes de distillation ternaire ou azéotropique compliquées...

D'après ce tableau, nous pouvons remarquer que la pervaporation nous donne des avantages nettement plus intéressants que la distillation. Dans le cas où la pervaporation ne peut pas être utilisée seule, les procédés hybrides se trouvent en bonne position pour combiner les avantages de ces deux méthodes et les remplacer.

I-3- Le modèle de sorption – diffusion

Le transfert de matière à travers une membrane dense peut être décrit qualitativement par le modèle de sorption – diffusion dont les principales caractéristiques sont rapportées dans cette partie.

I-3-1- Présentation du modèle [1]

Le modèle de sorption – diffusion repose sur un mécanisme, en trois étapes.

- * Sorption sélective très rapide à la face amont de la membrane.
- * Diffusion à travers la membrane.
- * Désorption très rapide à la face aval de la membrane.

La Figure III-3 présente les trois étapes du modèle de sorption – diffusion.

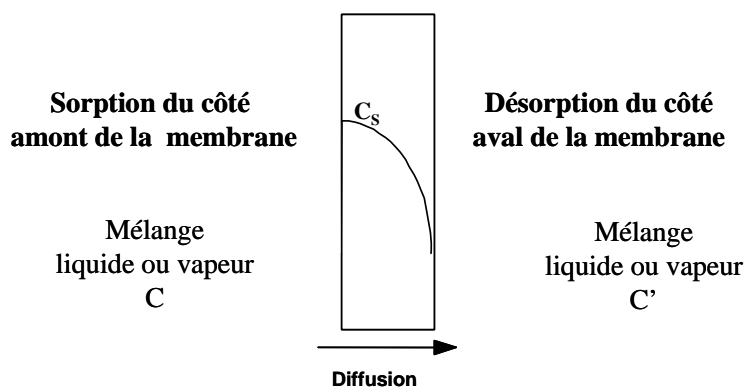


Figure III-3 : Présentation schématique du modèle de sorption – diffusion.

I-3-1-1- La sorption

La sorption se fait selon un processus contrôlé par la thermodynamique. Il se produit une inégale dissolution des espèces à la face amont de la membrane en contact avec le liquide, ce qui revient à modifier la composition du mélange qui franchit l'interface membranaire amont. La membrane dense se comporte comme une lame solvante qui gonfle de façon sélective face au mélange liquide adjacent. Cette sélectivité de solvation est fortement conditionnée par les affinités respectives que le matériau membranaire manifeste envers les différentes entités présentes dans la charge à traiter. Cependant, chaque espèce qui pénètre dans le matériau contribue à en modifier les propriétés intrinsèques. Ce comportement est analogue à ceux qui sont recherchés lors des techniques de plastification consistant à ajouter des adjuvants dans les polymères afin d'en modifier les propriétés mécaniques. Il en résulte qu'il est difficile de déduire de manière sûre les propriétés de solvation d'un film donné, face à un mélange de deux espèces, à partir des comportements de ce polymère en présence de chacune de ces espèces considérées séparément.

I-3-1-2- La diffusion

La diffusion transmembranaire se fait selon un processus d'ordre cinétique. Les espèces absorbées dans le film dense diffusent sous l'influence du gradient d'activité local qui existe pour chaque entité et en chaque point de la membrane. Ce processus a aussi pour conséquence de modifier la composition du mélange transféré ; ce qui correspond à l'inégale mobilité des espèces dans le matériau (diffusivité). Il constitue le facteur limitant majeur du transfert de matière et explique pourquoi l'épaisseur de la couche active des membranes industrielles est toujours très faible (quelques micromètres). La composition locale du film a une grande incidence sur la mobilité des molécules en transit et les lois de diffusion sont généralement complexes. En particulier, en pervaporation, la diffusivité ne peut pas être considérée comme une grandeur invariante, mais doit au contraire être envisagée comme une fonction de la composition locale. De plus, si le gonflement est important, le flux d'entraînement produit par les espèces en mouvement doit également être pris en considération pour rendre compte du transfert de matière.

I-3-1-3- La désorption

Comme dans le cas de la sorption cette étape correspond à un équilibre thermodynamique. La désorption des molécules parvenues à la face aval, le pervaporat, a lieu par vaporisation. Dans les conditions normales de fonctionnement, ce dernier processus est bien plus rapide que les précédents et il est admis qu'il ne joue pas de rôle dans la sélectivité

du transfert ni dans le contrôle du flux de transfert. Sous une pression réduite suffisamment basse, les vapeurs sont pratiquement continuellement évacuées vers le condenseur sans qu'une solvatacion consécutive de la face aval de la membrane ne puisse s'établir. Cela revient à admettre que les concentrations en espèces migrantes sont pratiquement nulles au voisinage de l'interface aval de la membrane. La vaporisation à l'aval de la membrane s'accompagne de l'absorption de l'enthalpie de la transformation physique correspondante. Or la chaleur de vaporisation est essentiellement fournie par le liquide amont dont la température chute au contact de la membrane. Ce phénomène impose donc de disposer des échangeurs de chaleur dans le circuit amont afin de réchauffer la charge et ainsi de maintenir l'amplitude du transfert à un niveau acceptable. Ainsi, il est beaucoup plus intéressant de conduire une séparation donnée en réalisant l'extraction du composé minoritaire, ce qui limite la surface de membrane nécessaire et surtout l'énergie de vaporisation, puisque – contrairement à la distillation – seule la fraction transférée consomme de l'énergie.

I-3-2- Les grandeurs caractéristiques du modèle

Comme nous l'avons déjà vu, le modèle de sorption-diffusion implique un transfert en trois étapes : la sorption, la diffusion et la désorption. Cette dernière étape ne jouant pas de rôle dans la sélectivité ni dans le contrôle du flux de transfert, ce modèle peut être caractérisé par un coefficient de perméabilité \bar{P} dépendant uniquement de la sorption et de la diffusion. Ce coefficient sera proportionnel au produit du coefficient de diffusion du perméat \bar{D} et du coefficient de sorption de ce dernier \bar{S} selon l'Equation III.5.

$$\bar{P} \approx \bar{D} \cdot \bar{S}$$

Equation III-5 : Coefficient de perméabilité

Pour interpréter les résultats de pervaporation obtenus pour des mélanges binaires, l'étude de chacune de ces étapes, sorption et diffusion, est toujours recommandée.

I-3-2-1- Les grandeurs caractéristiques de la sorption

Le gonflement massique S , qui correspond à la sorption totale, est calculé selon l'Equation III-6 à partir de la masse du polymère sec (m_0) et de celle du polymère gonflé (m_g).

$$S = \frac{m_g - m_0}{m_0}$$

Equation III-6 : Gonflement massique d'un polymère

Comme dans le cas de la sélectivité de pervaporation, la sélectivité de sorption du polymère s'exprime à travers plusieurs variantes, mais elle se réfère toujours au composé préférentiellement transféré. La forme la plus simple consiste à exprimer la composition du liquide présent dans le polymère complètement gonflé C_s en fonction de celle de la charge C .

Le facteur d'enrichissement β_s et le facteur de séparation α_s sont définis selon les Equations III-7.

$$\beta_s = \frac{C_s}{C} \text{ et } \alpha_s = \frac{C_s(1-C)}{C(1-C_s)}$$

Equations III-7 : Facteur d'enrichissement et facteur de séparation correspondant à la sorption

I-3-2-2- Les grandeurs caractéristiques de la diffusion

D'après les Equations III-3, III-5 et III-7 nous pouvons déduire le facteur de séparation relatif à la diffusion :

$$\alpha_D = \frac{\alpha_{PV}}{\alpha_S}$$

Equation III-8 : Facteur de séparation correspondant à la diffusion

I-4- Récapitulatif des grandeurs caractéristiques de la pervaporation et du modèle de sorption – diffusion

Le Tableau III-4 récapitule les différents paramètres de pervaporation, sorption et diffusion cités précédemment.

Pervaporation	Sorption	Diffusion
Flux total normalisé $J = \frac{m.e}{s.t}$	Gonflement total $S = \frac{m_s - m_0}{m_0}$	Coefficient de diffusion $\bar{D} = \frac{\bar{P}}{\bar{S}}$
Fractions massiques de l'espèce préférentiellement transférée		
C'	C _S	-
Facteur d'enrichissement		
$\beta = \frac{C'}{C}$	$\beta_S = \frac{C_S}{C}$	$\beta_D = \frac{\alpha_D}{1 + (\alpha_D - 1)C}$
Facteur de séparation ou Sélectivité		
$\alpha = \frac{C'(1-C)}{C(1-C')}$	$\alpha_S = \frac{C_S(1-C)}{C(1-C_S)}$	$\alpha_D = \frac{\alpha_{PV}}{\alpha_S}$

Tableau III-4 : Tableau récapitulatif des différents paramètres influencent la pervaporation

L'augmentation des valeurs de α et de β indique l'amélioration de la qualité de séparation. Une valeur de sélectivité n'a de sens que si on lui associe la valeur de la teneur amont C, qui lui correspond. En effet, les deux expressions α et β donnent des valeurs d'autant plus grandes que la teneur C du liquide d'origine est faible et l'effet est doublé pour l'expression de α qui est un rapport de rapports.

Le paramètre α est plus significatif du point de vue physico-chimique que le facteur d'enrichissement β . En effet, α tend vers l'infini quand la membrane utilisée devient parfaitement semi perméable, c'est-à-dire qu'elle ne se laisse traverser que par un seul des deux constituants (C' étant égale à 1). En revanche, β est d'emploi plus aisé pour formuler les équations mathématiques qui permettent de calculer les performances d'un pervaporateur comme la capacité de production et le rendement.

Lorsque le mélange d'alimentation est identique pour différentes membranes (C est une constante), la sélectivité peut être représentée par C', la fraction massique transférée du composé préférentiellement transféré. C'est donc C' que nous utiliserons de façon générale dans la suite de ce chapitre. Le paramètre α ne sera utilisé que pour comparer entre elles les sélectivités de pervaporation, de sorption et de diffusion.

II- Séparation d'un mélange organique polaire : le mélange EtOH/ETBE

II-1- Généralités sur les mélanges alcool/éther

Le souci de réduire la pollution due à l'émission de gaz toxiques par les moteurs utilisant des carburants améliorés par addition de plomb-tétraéthyle (supercarburants), a conduit à la mise au point de nouveaux antidétonnants de type éther tels que les *tert*-butyl éthers. Pour satisfaire à ce type de demande, la production de méthyl-*tert*-butyl éther (MTBE) et d'éthyl-*tert*-butyl éther (ETBE) a augmenté fortement d'autant plus qu'ils ont d'autres types d'utilisation (solvants industriels). Ces produits peuvent être tous deux synthétisés (Figure III-4) industriellement en alkylant respectivement par le méthanol ou l'éthanol (EtOH), l'isobutène contenu dans la coupe C₄ du steam-cracking.

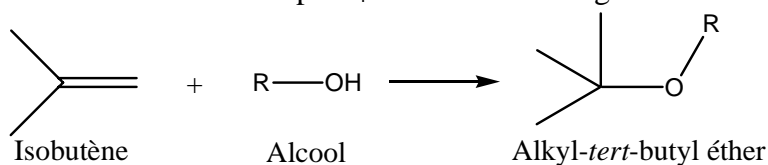


Figure III-4 : Schéma de la synthèse des alkyl-*tert*-butyl éthers

Cette réaction est catalysée par une résine échangeuse d'ions de type acide fort, qui est si sélective que l'alcool ne s'additionne que sur l'isobutène contenu dans le mélange d'hydrocarbures saturés et insaturés utilisé comme produit de départ. La transformation étant réversible, on opère sur une charge contenant un excès d'alcool par rapport aux proportions stoechiométriques, ce qui présente l'avantage d'éviter des réactions secondaires comme la formation d'oligomères de l'isobutène. Le réactif en excès pose toutefois de délicats problèmes de fractionnement parce que l'alcool donne des azéotropes multiples avec les hydrocarbures et avec l'éther formé [32].

Dans le cas précis de l'azéotrope EtOH/ETBE, ce mélange contient 20% en masse d'EtOH qui doit être éliminé pour la purification de l'ETBE. Les caractéristiques détaillées de cet azéotrope et de ses composants sont présentées dans la Partie III-1-1 du Chapitre IV.

II-2- Les méthodes de séparation du mélange EtOH/ETBE

Au niveau industriel, le procédé le plus largement utilisé pour la séparation du mélange EtOH/ETBE est l'utilisation de deux colonnes de distillation fonctionnant sous pressions inégales. Les chercheurs tentent de remplacer ce procédé énergivore par des procédés plus économes en énergie et en argent. Ces nouveaux procédés sont la pervaporation seule ou en combinaison avec la distillation. Le premier procédé est encore au niveau des laboratoires alors que le second est arrivé jusqu'au stade pilote.

II-2-1- Les méthodes de séparation industrielle : la distillation

Le procédé actuellement utilisé pour le traitement de l'azéotrope EtOH/ETBE, consiste à adjoindre au debutaniseur un ensemble constitué de deux colonnes de distillation fonctionnant sous des pressions inégales et à tirer partie du fait que la composition azéotropique dépend de la pression. Chacune d'elles a pour rôle de séparer l'un des constituants du mélange d'une fraction azéotropique dont la composition dépend de la pression imposée (Figure III-5) [32].

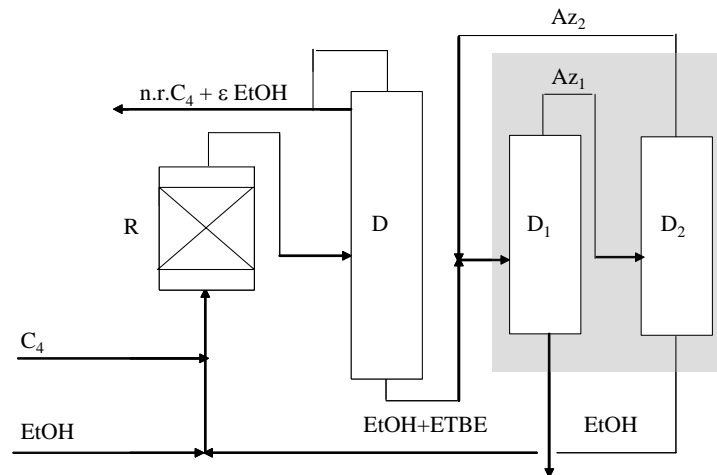


Figure III- 5 : Traitement conventionnel du mélange par ETBE par un réacteur de synthèse d'ETBE. R : Réacteur d'alkylation, D : Débutaniseur, D₁ : Distillation sous la pression P₁, D₂ : Distillation sous la pression P₂, C₄ : Coupe C₄ de steam-cracking, n.r.C₄ : Hydrocarbures en C₄ non réactifs, ε : trace de..., Az₁ : Azéotrope EtOH/ETBE sous la pression P₁, Az₂ : Azéotrope EtOH/ETBE sous la pression P₂.

II-2-2- Les méthodes de séparation hybrides : la distillation/pervaporation

Les deux colonnes (D₁ et D₂) du procédé précédent, peuvent être remplacées par un pervaporateur. En effet, il est tout à fait concevable d'assister le débutaniseur, sur une partie de sa longueur, par un pervaporateur équipé d'une membrane (GFT 2051 par exemple). Il est clair que cette intervention doit être pratiquée entre deux sections situées en position relativement basse dans la colonne, en dessous de la section d'admission de la charge issue du réacteur (Figure III-6) [32]. La pervaporation couplée à la distillation permet de franchir la barrière azéotropique et de réinjecter le mélange obtenu au niveau d'un plateau inférieur.

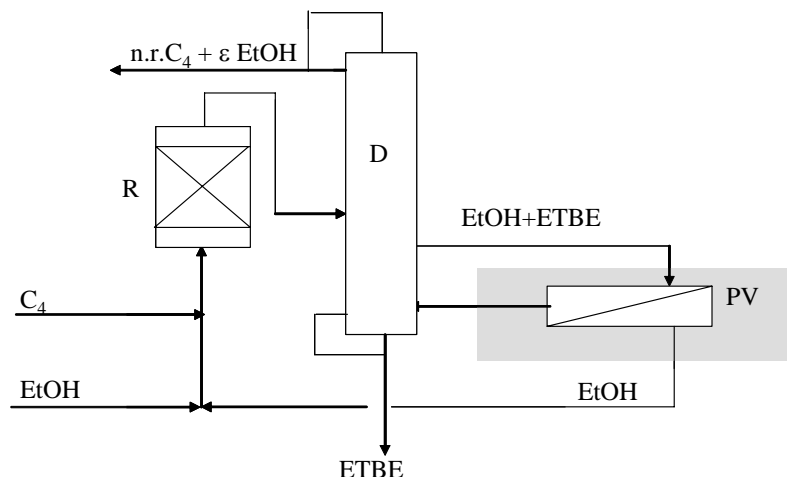


Figure III-6 : Procédé IFP-GFT utilisant la pervaporation à travers une membrane GFT 2051 pour recycler l'éthanol introduit en excès dans un réacteur de synthèse d'ETBE. R : Réacteur d'alkylation, D : Débutaniseur, PV : Pervaporateur, C₄ : Coupe C₄ de steam-cracking, n.r.C₄ : Hydrocarbures en C₄ non réactifs, ε : trace de....

Dans le cadre d'un contrat européen de type BRITE EURAM, la société GFT (aujourd'hui SULZER CHEMTECH) a développé avec l'aide de plusieurs partenaires dont l'Institut Français du Pétrole (IFP) et notre laboratoire, le LCPM, un nouveau type de membranes de pervaporation très performantes qui permettent d'extraire des alcools de mélanges alcool/éther/hydrocarbure. L'application industrielle visée est la purification des éthers MTBE et ETBE. L'intérêt de la pervaporation pour la purification de l'ETBE a été validé au stade pilote par l'IFP à Solaize. L'IFP a par ailleurs évalué que ce nouveau procédé hybride distillation/pervaporation permettait des économies d'énergie variant entre 10 et 30 % (dépendant des conditions de la réaction de synthèse de l'ETBE) par rapport au procédé classique de purification de l'ETBE. Ce premier travail important sur la séparation de mélanges exclusivement organiques par pervaporation constitue la première mise au point de membranes organosélectives industrielles actuellement commercialisées par SULZER CHEMTECH pour l'extraction de méthanol ou d'éthanol (membranes PERVAP 2256). Cependant, malgré la démonstration de sa validité au stade pilote et le fort engagement des différents partenaires industriels du contrat BRITE EURAM correspondant (IFP, GFT), ce procédé n'a pu trouver acquéreur qui accepte de tenter le pari dans une industrie pétrolière qui se montre encore très réticente vis à vis de cette nouvelle technologie [33].

II-2-3- La pervaporation

Pour que la pervaporation s'avère plus avantageuse que les techniques déjà citées dans les deux parties précédentes, l'idéal est de disposer d'une membrane capable de fournir un perméat le plus riche possible en éthanol avec un flux élevé.

L'éthanol et l'ETBE sont tout deux organiques et polaires, le premier est protique, de petite taille et sans encombrement stérique alors que le second est aprotique, d'une taille plus grande et avec un certain niveau d'encombrement.

La taille et l'encombrement vont intervenir dans la diffusion des molécules. La diffusion est plus facile quand ces deux paramètres sont faibles. La petite taille de l'éthanol devrait donc faciliter son passage à travers une membrane.

La proticité des molécules peut être mise à profit au niveau de la sorption. Les membranes à préparer doivent donc avoir une plus grande affinité pour l'un des deux composants du mélange.

L'éthanol étant minoritaire dans le mélange initial et ayant une diffusion facilitée par sa taille, les membranes à préparer doivent avoir alors plus d'affinité envers lui. Pour donner cette affinité aux membranes, il faut y introduire des fonctions qui peuvent interagir avec l'éthanol qui est un donneur de liaisons hydrogène (fonction hydroxyle). Il fallait donc trouver des polymères contenant des sites accepteurs de liaisons hydrogène c'est-à-dire des bases de Lewis. Ces sites doivent alors contenir des groupements portant des amines, des oxygènes, des halogènes... (Figure III-7).

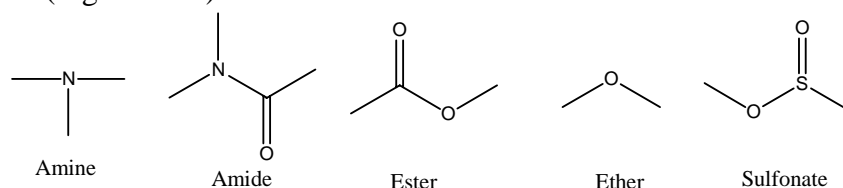


Figure III-7 : Quelques groupements accepteurs de liaison hydrogène utilisés pour la conception de membranes de pervaporation pouvant séparer les mélanges protique/aprotique (D'après [8]).

II-2-3-1- Les homopolymères

Des études prospectives de films à base d'homopolymères relativement courants ont d'abord permis de révéler les tendances et de vérifier les hypothèses de travail précédentes.

Les matériaux ayant la meilleure sélectivité ($C'=80\%$ en masse) envers le mélange azéotropique EtOH/ETBE ($C=20\%$ en masse) contiennent des groupes polaires comme les esters, pyrrolidone, pyridine, imidazole, sulfonate.

On peut aussi citer en particulier les propriétés des esters cellulosiques. Des esters simples de cellulose (acétates de cellulose (CA), triacétate de cellulose (CTA), propionates de cellulose (CP), butyrates de cellulose (CB)...), et des esters mixtes (acétates propionates de cellulose (CAP), acétates butyrates de cellulose (CAB)...) ont été testés pour la séparation du mélange azéotropique EtOH/ETBE à 40°C. Les membranes préparées avec le CA ou le CTA ont donné une sélectivité très élevée ($C' \approx 100\%$ en masse) mais une perméabilité très faible ($J_{1\mu m} < 0,05 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}/\text{h}\cdot\text{m}^2$). La sélectivité change selon le type d'ester cellulosique utilisé : elle diminue avec le nombre d'atomes de carbone du motif ester (du CA vers le CB) alors que la perméabilité varie en sens inverse [8].

Généralement, malgré une bonne sélectivité, les membranes homopolymères donnaient de faibles perméabilités et ne pouvaient pas résister longtemps aux conditions opératoires de la pervaporation. C'est surtout pour cette dernière raison que les chercheurs ont décidé d'utiliser des membranes de composition plus complexe.

II-2-3-2- Les mélanges de polymères [6-8, 10-13, 22, 34-36]

Plusieurs types de mélanges binaires de polymères basés sur des esters cellulosiques ont conduit à des membranes qui peuvent mieux supporter les conditions opératoires de la pervaporation.

Ces mélanges ont donné une meilleure perméabilité avec une faible diminution de la sélectivité. Par exemple, le mélange CAP (70% en masse) avec du CA (30% en masse) donne à 40°C un C' égal à 87% et un $J_{1\mu m}$ de 11,0 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}/\text{h}\cdot\text{m}^2$.

D'autres membranes ont été préparées en mélangeant un ester cellulosique avec des polymères non-cellulosiques. C'est ainsi qu'une membrane a été préparée en mélangeant du CA avec un copolymère de *N*-vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle. En passant à 40°C du CA seul à une proportion de 60% en masse de copolymère, la perméabilité passe de 0,05 à 6 $\text{kg}\cdot\mu\text{m}/\text{h}\cdot\text{m}^2$ gagnant deux ordres de grandeur, alors que C' ne diminue que très faiblement de 100 à 99% en masse.

Le problème posé par ce type de membranes est la migration avec le temps du copolymère vers le mélange d'alimentation. Une réticulation chimique s'avère alors obligatoire pour stabiliser le matériau membranaire.

II-2-3-3- Les réseaux de polymères semi-interpénétrés (s-IPN) [8, 16, 18, 22, 35]

Dans le but d'éviter le problème évoqué à la fin de la partie précédente, les chercheurs se sont intéressés aux s-IPN. Ces s-IPN sont composés par exemple par un ester cellulosique (CA, CAP ou CAB) emprisonné dans un réseau réticulé. Dans le but de préparer ce réseau, différents acrylates ou méthacrylates sont utilisés seuls ou combinés avec des monomères contenant d'autres sites accepteurs de liaisons hydrogène (VP : *N*-vinylpyrrolidone; VI : *N*-vinylimidazole). Dans ces formulations, les monoacrylates sont utilisés comme plastifiant (GA : acrylate de glycidyle ; TEEMA : méthacrylate de triéthoxyéthyle) alors que les diméthylacrylates sont utilisés comme agents de réticulation (EGDMA : diméthacrylate d'éthylèneglycol ; PEGDMA : diméthacrylate de polyéthylèneglycol).

Pour l'ensemble de ces matériaux, la sélectivité à 40 °C a varié entre $C' = 90\%$ et $C' = 100\%$ en masse alors que la perméabilité a varié respectivement entre $J_{1\mu\text{m}} = 15 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}/\text{h}\cdot\text{m}^2$ et $J_{1\mu\text{m}} = 0,05 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}/\text{h}\cdot\text{m}^2$.

Mais le problème est que le réseau constitué de cette manière pour favoriser une très forte sélectivité conduit généralement à de faibles perméabilités et à une mauvaise reproductibilité des performances observées. En effet, ce sont des films plans préparés par voie photochimique donc asymétriques et le procédé de fabrication de ces films est aussi très sensible à l'oxygène lors de la photopolymérisation.

II-2-3-4- Les copolymères à blocs [6-8, 10, 13, 16, 22, 24, 29, 37-44]

Dans le but d'étudier un autre type de matériaux contenant des sites accepteurs de liaisons hydrogène (fonctions urées, uréthanes, imides...) capables de donner de bonnes interactions avec l'éthanol, une bonne résistance mécanique et de surmonter les problèmes évoqués dans les trois paragraphes précédents, diverses familles de copolymères à blocs ont été synthétisées : polyuréthane-urée-imides (PUuI) [8], polyuréthane-imides (PUI) [8, 24, 39-41], polyurée-imides (PuI) [8, 39] et polyuréthane-amides-imides (PUAI) [37, 43, 44].

Ces différents copolymères ont permis d'étudier facilement l'effet des blocs souples et rigides sur les propriétés de perméabilité sélective des membranes envers le mélange azéotropique EtOH/ETBE. Nous pouvons généralement déduire les résultats suivants :

- Les tests de perméabilité des différentes familles de copolymères à blocs ont été réalisés à différentes températures, 30, 50 et 60°C [8, 37, 43]. L'augmentation de la température a provoqué l'augmentation du flux et la diminution de la sélectivité.

- Pour une même longueur de bloc souple, la perméabilité augmente dans l'ordre suivant : PEG < PCL < PCHMD < PTMG < PPG [8, 43]. La sélectivité varie dans le sens inverse.

- Les masses des blocs souples étudiés variaient entre 300 et 1000 g/mol [8, 43]. L'augmentation de cette masse, et donc de la longueur du bloc souple provoque une augmentation des flux mais une diminution des sélectivités.

- Dans le cas des PUAI [37], l'effet de la structure du bloc rigide a été étudié. Ces blocs rigides diffèrent par la jonction « R » du dianhydride précurseur :

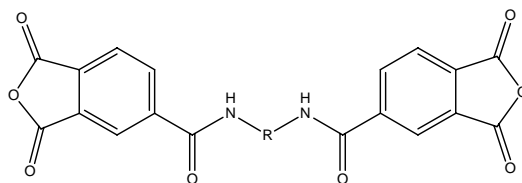


Figure III-8 : Structure générale du dianhydride cité dans la référence [37] pour la préparation de différents PUAI.

Le flux augmentait dans l'ordre suivant de la jonction R :



La sélectivité des quatre premiers matériaux était quasiment la même alors qu'elle diminuait faiblement dans le cas du phényle (Ph) seul. Ainsi, pour les quatre premiers PUAI, la perméabilité a pu être augmentée sans affecter la sélectivité en jouant simplement sur la structure des blocs rigides. Cette famille de matériaux permettait donc de s'affranchir de la dualité flux/sélectivité qui impose généralement qu'une augmentation du flux de pervaporation s'accompagne d'une diminution importante de sélectivité.

Parmi les différents copolymères à blocs préparés, la meilleure sélectivité ($C' = 99\%$ en masse) a été observée pour un PUI : PEG300/MDI/PMDA à 60°C qui a donné l'une des plus faibles perméabilités ($J_{1\mu\text{m}} = 0,75 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}/\text{h}\cdot\text{m}^2$). La meilleure perméabilité ($J_{1\mu\text{m}} = 41,2 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}/\text{h}\cdot\text{m}^2$) a été observée pour un PUAI : PPG1025/MDI/DDCH₂ à 50°C qui a donné l'une des plus faibles sélectivités ($C' = 49\%$ en masse). Le DDCH₂ correspond au dianhydride de la Figure III-8 avec R : Ph-CH₂-Ph. Un des meilleurs compromis entre flux et sélectivité pour ce type de matériaux est donné par le PUAI : PEG100/MDI/DDCH₂ qui conduit à un flux de $5,5 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}/\text{h}\cdot\text{m}^2$ et une sélectivité de $C' = 85\%$ en masse à 50°C [43].

Une comparaison entre des polyéther-urée-imides (JFA/MDI/PMDA), polyéther-uréthane-imides (PEG/MDI/PMDA) et polyester-urée-imides (PCL/MDI/PMDA) a été effectuée [8]. Dans le cas de blocs souples polyéthers, cas des deux premières familles, on observe généralement une augmentation exponentielle de la perméabilité en fonction de la fraction massique de blocs souples dans le matériau alors que pour des blocs souples polyesters, cas de la troisième famille, cette augmentation est linéaire. Cette grande différence pourrait résulter de la différence de microstructure entre les polymères à base de polyéthers et ceux à base de polyesters ; les premiers étant beaucoup plus ségrégués que les seconds toutes choses égales par ailleurs [8, 29].

II-3- Les propriétés de séparation des membranes de PUI cationomères

Nous abordons maintenant l'étude des résultats obtenus avec les nouveaux PUI cationomères synthétisés dans le cadre de ce travail de thèse. Les expériences de pervaporation et de sorption ont été réalisées avec le mélange azéotrope EtOH/ETBE à 30°C en utilisant les différentes familles de polymères présentées dans le Chapitre II. Les modes opératoires détaillés sont décrits dans la Partie III du Chapitre IV.

II-3-1- Influence de la teneur en ammoniums quaternaires

II-3-1-1- Propriétés de pervaporation

A- Le flux de pervaporation

La Figure III-9 présente une comparaison entre les flux de pervaporation J des PUI précurseurs (PUI/x) et des PUI cationomères obtenus par leur quaternisation quantitative avec du sulfate de diméthyle (PUI/x/Me₂SO₄) en fonction de la teneur du polymère en MDEA (nombre d'équivalent de MDEA).

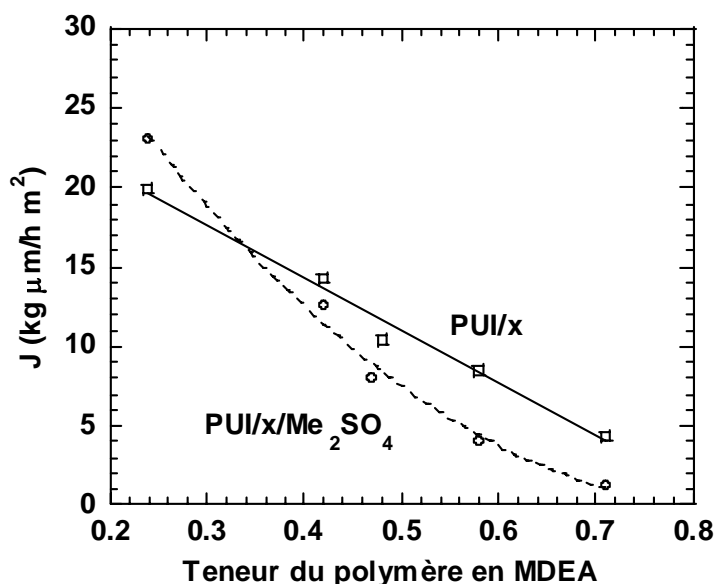


Figure III-9 : Influence de la teneur du polymère en MDEA sur le flux de pervaporation J lors de la séparation du mélange azéotrope EtOH/ETBE à 30°C. Comparaison entre les PUI cationomères (PUI/x/Me₂SO₄) et leurs PUI précurseurs (PUI/x).

Pour les deux types de polymères, nous remarquons qu'une augmentation de la teneur en MDEA dans les copolymères s'accompagne d'une forte diminution de la perméabilité par un facteur d'environ 5 dans la plage considérée. Cette observation est surtout liée à la diminution de la proportion de blocs souples et à l'augmentation de la proportion de blocs rigides. Le bloc rigide étant beaucoup moins perméable que le bloc souple, le perméat doit pratiquement contourner ces blocs imperméables, ce qui augmente le trajet et donc diminue la perméabilité du polymère.

Les flux des PUI précurseurs diminuent linéairement avec leur teneur en groupes amines tertiaires (teneur en MDEA). Le comportement des PUI cationomères est plus complexe. Leur flux diminue également avec leur teneur en groupes ammoniums quaternaires

mais la variation n'est plus linéaire. En les comparant aux PUI précurseurs, les PUI cationomères PUI/x/Me₂SO₄ sont généralement moins perméables sauf dans le cas du PUI/0,2/Me₂SO₄ qui a donné une perméabilité un peu plus élevée que celle du précurseur correspondant.

Des études systématiques antérieures sur les copolymères à blocs ont montré que la proportion massique en blocs souples est un paramètre clé gouvernant la perméabilité (Partie I-2-3-4) [8, 29]. Pour comparer nos résultats à ceux de la bibliographie, nous avons alors tracé le flux du PUI/x et le logarithme népérien du flux obtenu avec la série PUI/x/Me₂SO₄ en fonction de la fraction massique en blocs souples polyéthers PTMG1000 (Figure III-10).

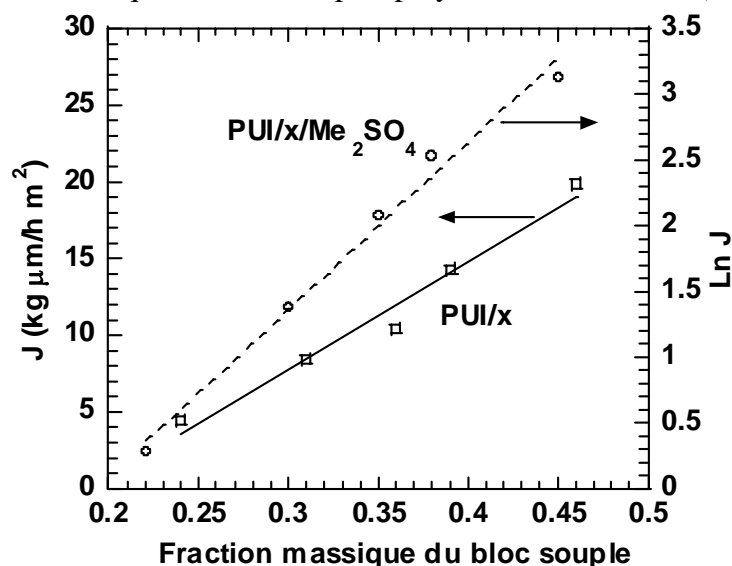


Figure III-10 : Influence de la fraction massique du bloc souple sur le flux J lors de la séparation du mélange azéotropique EtOH/ETBE à 30°C.

Comparaison entre les PUI cationomères (PUI/x/Me₂SO₄) et leurs PUI précurseurs (PUI/x).

La relation linéaire obtenue pour les PUI précurseurs est un peu surprenante car les copolymères à blocs PU ou PUI avec des blocs souples polyéthers, comme le PTMO utilisé dans ce travail, présentent généralement une augmentation exponentielle de la perméabilité en fonction de la fraction massique des blocs souples dans le polymère [8, 29]. En effet, le comportement des PUI précurseurs ressemble à celui des copolymères à blocs PU ou PUI avec des blocs souples polyesters, polymères connus pour leur plus faible séparation de phases que leurs homologues avec des blocs souples polyéthers. Dans le cas des PUI précurseurs utilisés dans ce travail, des interactions spécifiques impliquant les groupes amines tertiaires, qui sont des accepteurs de liaisons hydrogène, peuvent promouvoir le mélange des phases. L'étude complémentaire par DSC (voir Partie II-3-2-2 du Chapitre II) a par ailleurs montré que ces PUI sont, comme les copolymères à blocs avec des blocs souples polyesters, très peu ségrégués. Cette très faible séparation de phases, très probablement favorisée par des interactions impliquant les sites amines tertiaires, pourrait être à l'origine du comportement très particulier observé en perméabilité.

La quaternisation des groupes amines tertiaires avec le sulfate de diméthyle donne des PUI cationomères dont la perméabilité augmente exponentiellement avec leur teneur en bloc souple, comme il a été observé typiquement dans le cas d'autres copolymères à blocs PU et PUI non-ioniques avec des blocs souples polyéthers.

Le remplacement des groupes amines tertiaires par des groupes ammoniums quaternaires dans les blocs rigides des PUI a donc un grand impact sur le comportement

général en perméabilité. Les résultats de ce travail montrent pour la première fois que la nature chimique du bloc souple n'est pas le seul paramètre gouvernant la variation linéaire ou exponentielle de la perméabilité des copolymères à blocs mais que la structure chimique du bloc rigide joue aussi un rôle critique dans la détermination du type de comportement observé.

B- La sélectivité de pervaporation

La Figure III-11 présente la variation de la sélectivité de pervaporation en fonction de la teneur du polymère en MDEA pour les PUI précurseurs (PUI/x) et les PUI cationomères (PUI/x/Me₂SO₄).

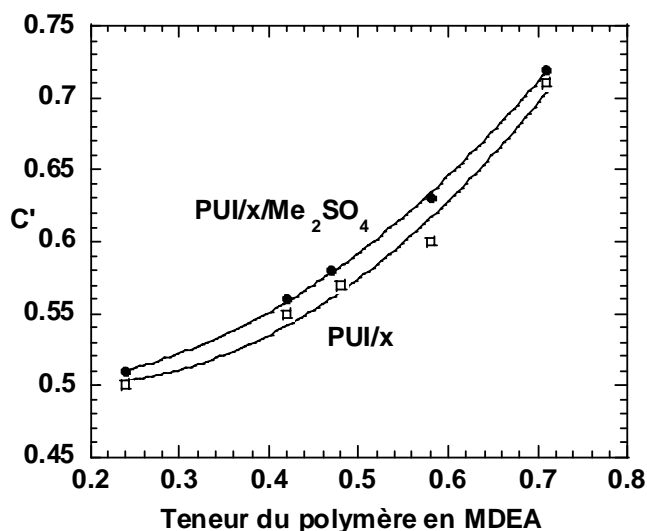


Figure III-11 : Influence de la teneur du polymère en MDEA sur la sélectivité de pervaporation C' lors de la séparation du mélange azéotropique EtOH/ETBE à 30°C. Comparaison entre les PUI cationomères (PUI/x/Me₂SO₄) et leurs PUI précurseurs (PUI/x).

Pour les deux types de polymères, nous remarquons que la sélectivité de pervaporation C' , exprimée ici comme la fraction massique du perméat en éthanol, augmente fortement avec la teneur du polymère en MDEA.

La fraction massique en éthanol passe de 0,20 dans le mélange à séparer à 0,72 dans le pervaporat pour le PUI le plus sélectif, le PUI/0,7/Me₂SO₄. Cette valeur de sélectivité représente un fort enrichissement d'un facteur β de 3,6 du pervaporat en éthanol par rapport au mélange azéotrope initial.

En comparant les résultats obtenus pour les deux séries de polymères, nous observons aussi que les valeurs de sélectivité de pervaporation sont très voisines avant et après quaternisation. Ainsi, la présence des groupes cationiques a une très faible influence sur la sélectivité de pervaporation des PUI cationomères comparée à celle de leurs PUI précurseurs.

C- Comparaison perméabilité/sélectivité de pervaporation

On observe aussi que la perméabilité et la sélectivité varient en sens inverse, obéissant toujours à la dualité souvent observée en pervaporation. D'autre part, la quaternisation des PUI précurseurs a un impact beaucoup plus important sur la perméabilité que sur la sélectivité.

II-3-1-2- Propriétés de sorption

A- Méthodes de détermination de la sorption sélective

Durant l'étude de gonflement d'un matériau, une pastille de polymère est laissée dans un mélange de liquides jusqu'à ce que l'équilibre de sorption soit atteint. Il est alors important de déterminer le gonflement total et la composition du liquide absorbé par la pastille de polymère gonflée.

A-1- Détermination du gonflement total (la sorption)

Dans le but de connaître la quantité totale du liquide absorbé par la pastille polymère, deux grandeurs peuvent être déterminées :

* La masse [45-47] : la pastille est pesée sur une balance avant et après gonflement.

* Le volume [46, 48] : l'augmentation du volume dans la pastille est déterminée par la mesure de l'élongation du polymère avec un cathétomètre.

Durant cette thèse, nous avons opté pour la première méthode car elle est plus fiable, plus facile à mettre en œuvre et plus exacte.

A-2- Détermination de la composition du liquide absorbé (sélectivité de sorption)

A-2-1- A l'aide de l'analyse du mélange surnageant

Certains auteurs ont déduit la composition du liquide absorbé par la pastille gonflée en mesurant avant et après sorption la concentration du mélange surnageant par un simple bilan matière. Différentes techniques d'analyse ont été utilisées :

* La densitométrie [46, 48] : densitomètre à tube vibrant.

* La réfractométrie [46, 48].

A-2-2- A partir de la désorption de la pastille gonflée

La sélectivité de sorption est déterminée par désorption de la pastille puis analyse du liquide désorbé par cette dernière.

Dans la littérature, la désorption de la pastille se fait par :

* Désorption sous vide [45-47]: avec le montage dont on dispose, les tests nécessitent alors d'utiliser une quantité de polymère suffisante pour assurer la désorption d'au moins 500 mg de liquide.

* Désorption dans un liquide qui est un non-solvant du polymère comme le tétrachlorure de carbone (CCl₄) [45].

Le Tableau III-5 présente une comparaison entre ces deux méthodes de désorption.

Paramètre	Désorption sous vide	Désorption dans un liquide
Quantité de polymère à désorber	Grande	Petite
Durée de désorption	Long	Court
Energie consommée pendant la désorption	Chauffage et pompe à vide	Aucune
Produits chimiques utilisés	Aucun	Un non-solvant du polymère

Tableau III-5 : Comparaison entre les deux méthodes de désorption décrites dans la littérature. Les cases grises indiquent les avantages de chaque méthode.

L'analyse quantitative du liquide désorbé est ensuite réalisée par :

* Chromatographie en phase gazeuse (CPG) [45-47] : (Voir Partie III-3-3-1 du Chapitre IV).

* Spectroscopie proche infrarouge [45] : La pastille gonflée est fixée dans un cadre puis placée dans une cellule optique remplie avec du tétrachlorure de carbone. La composition du liquide désorbé est alors analysée par spectroscopie proche infrarouge. Cette méthode détecte la proportion d'eau et d'alcool (fonctions hydroxyles) dans le polymère.

Durant cette thèse, nous avons mis au point une autre méthode pour déterminer la sélectivité de sorption en utilisant la RMN ^1H . Une très fine pastille gonflée est immergée dans un tube RMN rempli avec du tétrachlorure de carbone. La désorption a alors lieu dans le tube et la composition du liquide désorbé est analysée par RMN ^1H (Voir Partie III-3-3-2 du Chapitre IV).

En plus de son inertie vis à vis des PUI, le CCl_4 est choisi également car il ne contient pas de protons et ne complique pas ainsi l'interprétation des spectres RMN ^1H .

En plus des avantages cités dans le Tableau III-5 concernant la méthode de désorption dans un liquide, la méthode que nous avons mise au point permet de travailler sur de très petits échantillons et permet une analyse simple et rapide de l'équilibre de sorption.

Dans le but de s'assurer de la fiabilité de la nouvelle méthode, les résultats obtenus dans le cas de plusieurs PUI ont été comparés aux résultats de la méthode traditionnelle : désorption sous vide / CPG. Dans tout les cas, on observe un très bon accord entre ces deux méthodes qui donnent des résultats qui ne diffèrent pas de plus de 4 %.

B- La sorption

La mesure du gonflement total des PUI précurseurs (PUI/x) et des PUI cationomères correspondant (PUI/x/Me₂SO₄) conduit aux résultats de la Figure III-12.

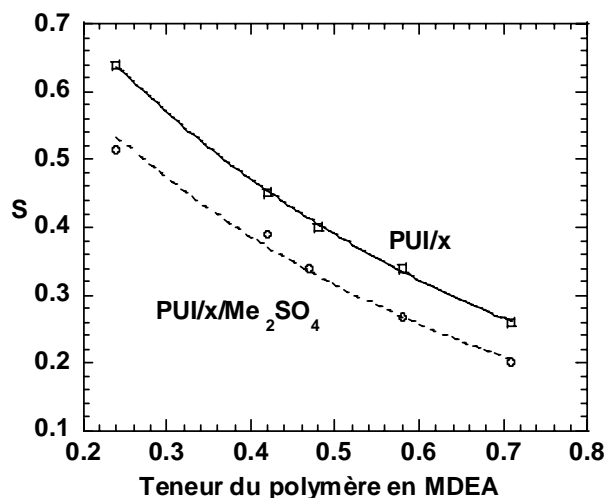


Figure III-12 : Influence de la teneur du polymère en MDEA sur la sorption S dans le cas de la séparation du mélange azéotropique EtOH/ETBE à 30°C. Comparaison entre les PUI cationomères (PUI/x/Me₂SO₄) et leur PUI précurseur (PUI/x).

Pour les deux familles de polymère, nous observons que la sorption diminue avec l'augmentation de la teneur du polymère en MDEA et donc avec la diminution de la proportion des blocs souples. D'autre part, la sorption du précurseur est plus importante que celle du cationomère. Ainsi, la quaternisation limite le gonflement du matériau en renforçant sa réticulation physique.

Ces observations à propos de la sorption, sont comparables à celles décrites dans le cas du flux de pervaporation (Figure III-13). Cependant, nous pouvons observer que la variation relative du flux est plus prononcée que celle de la sorption.

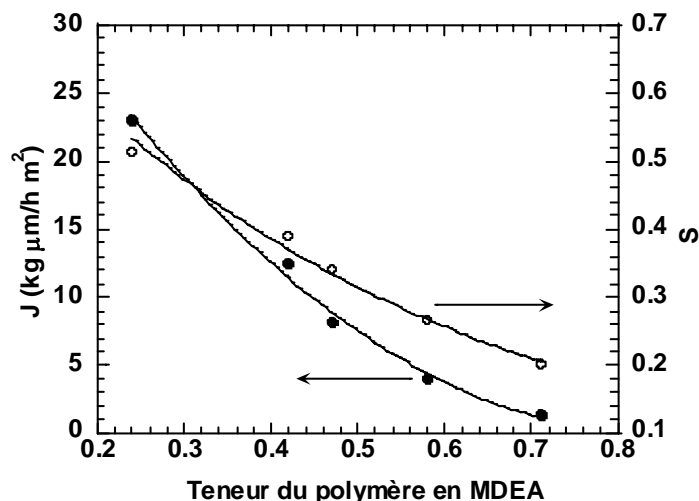


Figure III-13 : Influence de la teneur du PUI/x/ Me₂SO₄ en MDEA sur le flux de pervaporation J et sur la sorption S dans le cas de la séparation du mélange azéotropique EtOH/ETBE à 30°C.

C- La sélectivité de sorption

D'après la Figure III-14 pour les deux familles de polymères, nous remarquons que la sélectivité de sorption C_S , exprimée ici comme la fraction massique en éthanol du liquide absorbé par le polymère gonflé, augmente avec la teneur du polymère en MDEA.

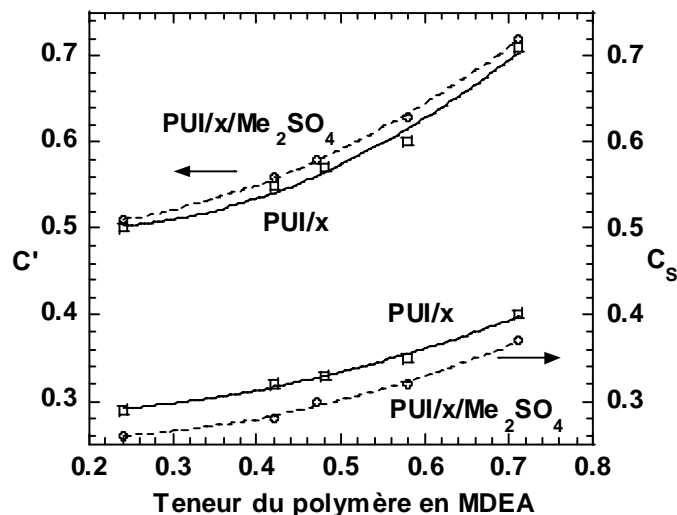


Figure III-14 : Influence de la teneur du polymère en MDEA sur la sélectivité de pervaporation C' et de sorption C_S dans le cas de la séparation du mélange azéotrope $EtOH/ETBE$ à $30^\circ C$. Comparaison entre les PUI cationomères ($PUI/x/Me_2SO_4$) et leurs PUI précurseurs (PUI/x).

La fraction massique en éthanol passe de 0,20 dans le mélange à séparer à 0,37 dans le liquide absorbé par le PUI cationomère le plus sélectif, le $PUI/0,7/Me_2SO_4$. Cette valeur de sélectivité représente un enrichissement modéré d'un facteur β_S de 1,85 en éthanol du mélange absorbé par rapport au mélange azéotrope initial.

Par ailleurs, les valeurs de sélectivité de sorption des cationomères ne changent pas significativement par rapport à celles des précurseurs. Ainsi, la quaternisation ne semble affecter ni la sélectivité de pervaporation ni celle de sorption.

Enfin, nous remarquons que les courbes correspondant aux sélectivités de sorption et de pervaporation sont quasiment parallèles et que la sélectivité de pervaporation est très supérieure à celle de la sorption. Cette dernière remarque nous amène à étudier le rôle de la diffusion dans le transfert de matière à travers la membrane.

D- Comparaison sorption/sélectivité de sorption

Comme dans le cas de la pervaporation, nous remarquons toujours la dualité entre sorption et sélectivité, les matériaux qui gonflent le plus étant les moins sélectives.

II-3-1-3- Rôle de la diffusion

La Figure III-15 représente la variation des facteurs de séparation de pervaporation α , de sorption α_S et de diffusion α_D en fonction de la teneur du polymère en MDEA dans le cas des PUI/x et PUI/x/Me₂SO₄.

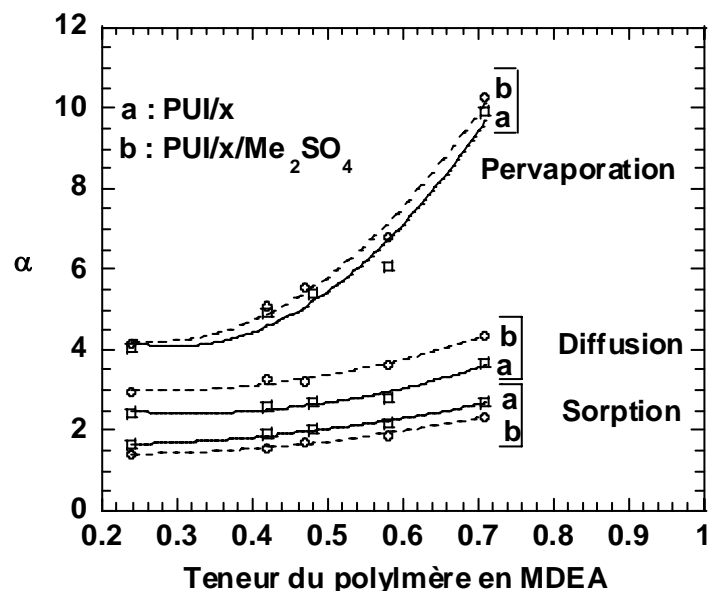


Figure III-15 : Influence de la teneur du polymère en MDEA sur les facteurs de séparation de pervaporation α , de sorption α_S et de diffusion α_D , dans le cas de la séparation du mélange azéotropique EtOH/ETBE à 30°C. Comparaison entre les PUI cationomères (PUI/x/Me₂SO₄) et leurs PUI précurseurs (PUI/x).

Cette figure nous montre la contribution positive apportée par la diffusion des perméants à travers la couche aval, peu gonflée, de la membrane polymère durant la pervaporation. Ceci confirme le rôle important de la diffusion qui permet un enrichissement systématique du pervaporat en composé de plus petite taille, c'est à dire ici de l'éthanol que l'on cherche à extraire. Dans ce cas, l'effet diffusionnel permet un gain de sélectivité du processus global de pervaporation par rapport à celle du partage des perméats résultant de l'équilibre de sorption au niveau de la face amont du film de polymère.

En comparant les valeurs des facteurs de séparation α des cationomères et des précurseurs, nous pouvons remarquer que c'est uniquement dans le cas de la diffusion qu'on peut observer une légère différence au profit du cationomère.

II-3-2- Influence de la nature du contre-ion

La Figure III-16 présente la variation du **flux de pervaporation** et celle de la sorption en fonction des contre-ions utilisés dans le cas des PUI/0,5/MeX, deuxième famille de PUI cationomères obtenue.

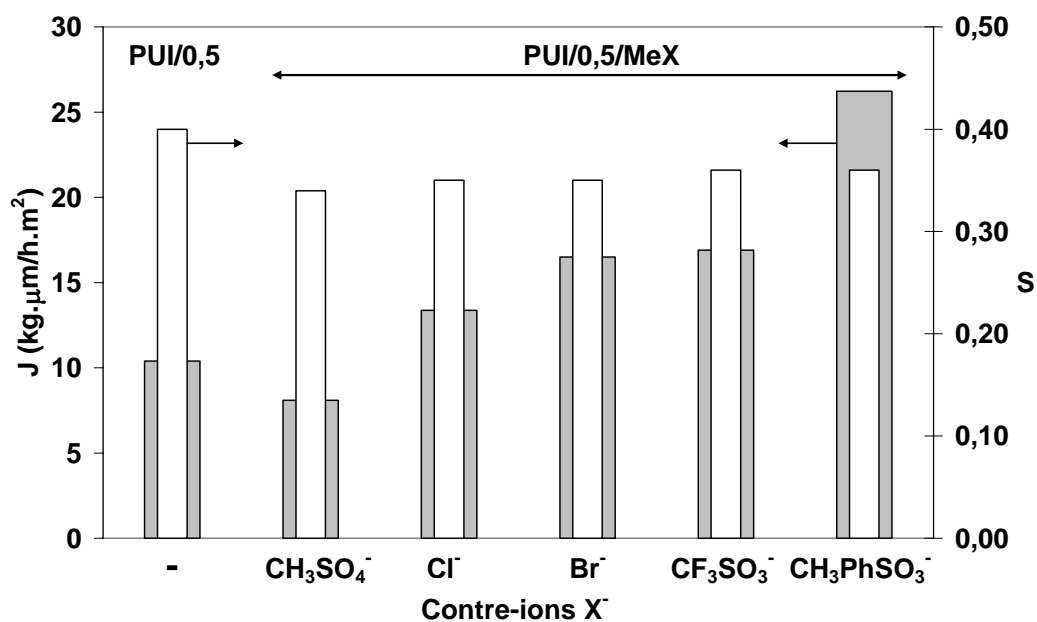


Figure III-16 : Influence des contre-ions sur le flux de pervaporation J et sur la sorption S dans le cas de la séparation du mélange azéotropique EtOH/ETBE à 30°C. Comparaison entre les PUI cationomères (PUI/0,5/MeX) et leur PUI précurseur (PUI/0,5). CH₃SO₄⁻ : méthylsulfate, Cl⁻ : chlorure, Br⁻ : bromure, CF₃SO₃⁻ : triflate, CH₃PhSO₃⁻ : tosylate.

Les résultats de pervaporation avec les PUI/0,5/MeX montrent que les contre-ions X⁻ ont une forte influence sur la perméabilité des cationomères.

Bien que le contre-ion méthylsulfate conduise à une faible diminution de la perméabilité (- 22 %) en comparaison avec celle du PUI précurseur (PUI/0,5), tous les autres contre-ions sont responsables d'une forte augmentation de la perméabilité qui a plus que doublé pour le contre-ion tosylate.

D'autre part, nous pouvons observer que les PUI cationomères de cette deuxième famille conduisent à une faible variation de la sorption en comparaison avec celle du PUI précurseur. Contrairement au flux de pervaporation qui varie fortement avec la nature du contre-ion, la sorption est quasiment constante quel que soit le contre-ion utilisé.

La Figure III-17 présente la variation de la **sélectivité de pervaporation** et de sorption en fonction des contre-ions utilisés dans le cas des PUI/0,5/MeX.

Contrairement à l'effet du contre-ion sur le flux de pervaporation, ce dernier a une très faible influence sur la sélectivité de pervaporation à l'exception du contre-ion tosylate qui est responsable d'une forte augmentation de la perméabilité (× 2,5) et une forte diminution de la sélectivité (- 33 %).

De même, les contre-ions ont une très faible influence sur la sélectivité de sorption ; quel que soit le polymère (PUI/0,5 ou PUI/0,5/MeX) utilisé, la sélectivité de sorption est quasiment constante.

En faisant le bon choix du contre-ion comme dans le cas des contre-ions Cl⁻, Br⁻ et triflate, il est donc possible d'augmenter fortement la perméabilité sans affecter la sélectivité de pervaporation, et ainsi surmonter la dualité perméabilité/sélectivité.

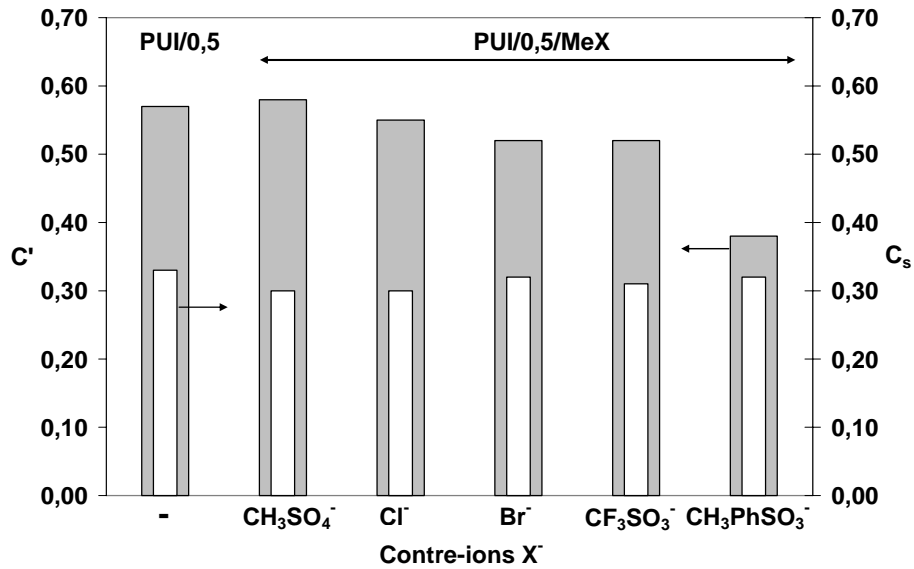


Figure III-17 : Influence des contre-ions sur la sélectivité de pervaporation C' et de sorption C_s dans le cas de la séparation du mélange azéotrope $EtOH/ETBE$ à $30^\circ C$. Comparaison entre les PUI cationomères (PUI/0,5/MeX) et leur PUI précurseur (PUI/0,5). $CH_3SO_4^-$: méthylsulfate, Cl^- : chlorure, Br^- : bromure, $CF_3SO_3^-$: triflate, $CH_3PhSO_3^-$: tosylate.

La Figure III-18 représente la variation des facteurs de séparation de pervaporation α , de sorption α_s et de diffusion α_D en fonction des différents contre-ions utilisés.

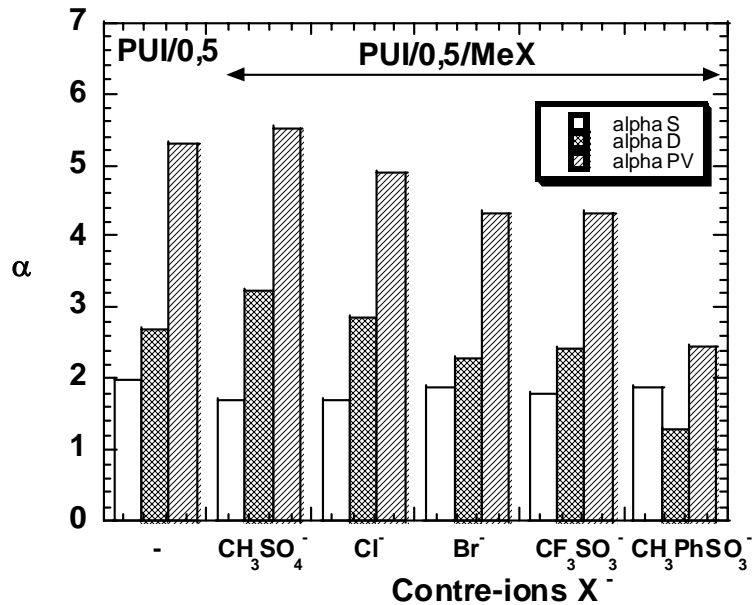


Figure III-18 : Influence des contre-ions sur les facteurs de séparation de pervaporation α , de sorption α_s et de diffusion α_D , dans le cas de la séparation du mélange azéotrope $EtOH/ETBE$ à $30^\circ C$. Comparaison entre les PUI cationomères (PUI/0,5/MeX) et leur PUI précurseur (PUI/0,5). $CH_3SO_4^-$: méthylsulfate, Cl^- : chlorure, Br^- : bromure, $CF_3SO_3^-$: triflate, $CH_3PhSO_3^-$: tosylate.

Nous observons encore une fois la contribution positive apportée par la diffusion des perméants à travers la membrane polymère durant la pervaporation. Cette diffusion est plus sélective que la sorption dans le cas de tous les PUI cationomères à l'exception du PUI avec le contre-ion tosylate pour lequel nous observons une chute de la sélectivité de diffusion et une sélectivité de sorption plus importante.

II-3-3- Influence de la longueur de la chaîne alkyle latérale R

Les PUI cationomères de la troisième famille (PUI/0,5/ROTf) ont permis une étude inédite de l'influence de l'encombrement stérique des groupes ammoniums quaternaires sur la perméabilité des cationomères.

La Figure III-19 présente la variation du **flux de pervaporation** et celle de la sorption en fonction de la longueur de la chaîne latérale *n*-alkyle R dans le cas des cationomères PUI/0,5/ROTf.

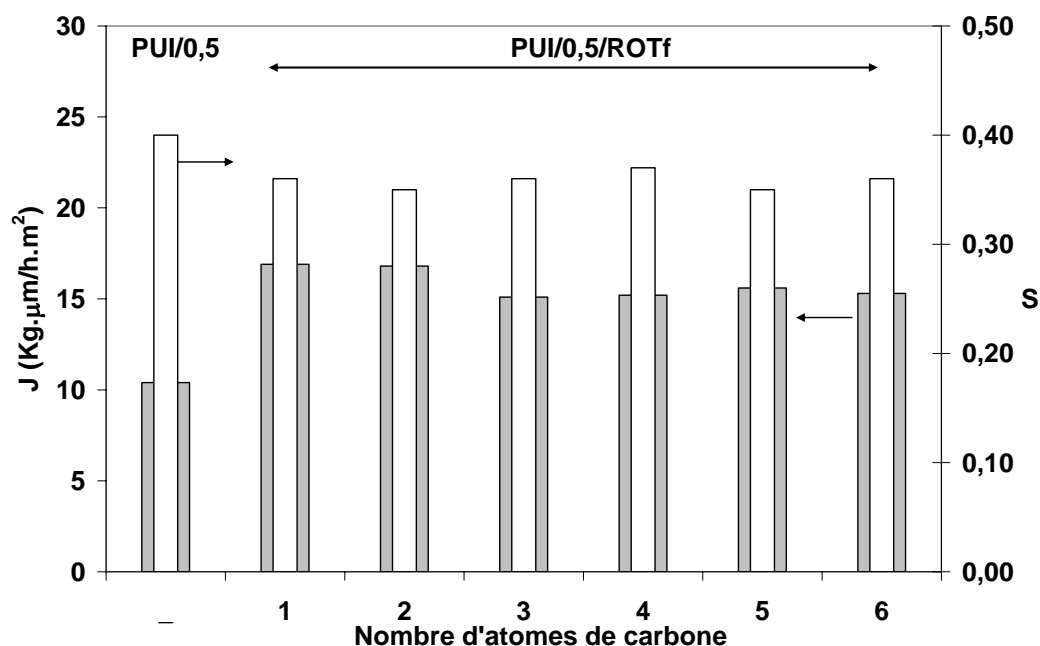


Figure III-19 : Influence de la longueur de la chaîne *n*-alkyle R sur le flux de pervaporation *J* et sur la sorption *S* dans le cas de la séparation du mélange azéotropique EtOH/ETBE à 30°C. Comparaison entre les PUI cationomères (PUI/0,5/ROTf) et leur PUI précurseur (PUI/0,5).

L'influence de la longueur de la chaîne latérale *n*-alkyle R sur le flux de pervaporation des PUI/0,5/ROTf est très faible. Cependant, tous les PUI cationomères de cette famille ont des flux de pervaporation plus élevés ($\times 1,5$) que ceux du PUI précurseur correspondant (PUI/0,5).

De même, nous observons que comme dans le cas du flux de pervaporation, l'influence de la longueur de la chaîne latérale *n*-alkyle R sur la sorption des PUI/0,5/ROTf est très faible.

La Figure III-20 présente la variation de la **sélectivité de pervaporation** et de sorption en fonction de la longueur de la chaîne latérale *n*-alkyle R.

Comme dans le cas des contre-ions, l'impact sur la sélectivité de pervaporation est à peu près nul, fournissant un autre moyen pour surmonter la dualité perméabilité/sélectivité en pervaporation.

Comme dans le cas de la sélectivité de pervaporation des PUI/0,5/ROTf, et comme dans le cas de tous les autres PUI cationomères, la sélectivité de sorption n'a pas varié et est restée quasiment égale à celle du PUI précurseur correspondant.

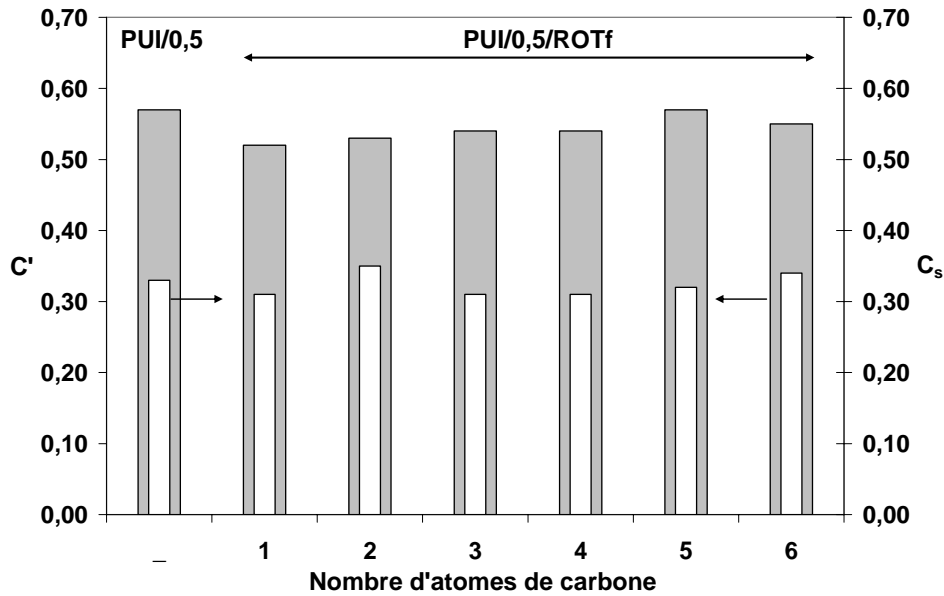


Figure III-20 : Influence de la longueur de la chaîne *n*-alkyle *R* sur la sélectivité de pervaporation C' et de la sorption C_s dans le cas de la séparation du mélange azéotrope EtOH/ETBE à 30°C. Comparaison entre les PUI cationomères (PUI/0,5/ROTf) et leur PUI précurseur (PUI/0,5).

La Figure III-21 représente la variation du facteur de séparation de pervaporation α , de sorption α_S et de diffusion α_D en fonction de la longueur de la chaîne latérale *n*-alkyle *R* dans le cas des PUI cationomères PUI/0,5/ROTf.

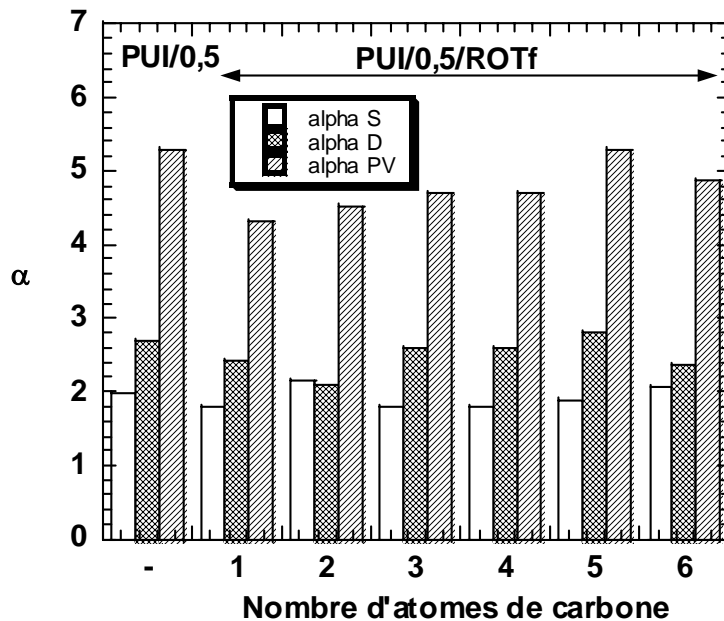


Figure III-21 : Influence de la longueur de la chaîne *n*-alkyle *R* sur les facteurs de séparation de pervaporation α , de sorption α_S et de diffusion α_D , dans le cas de la séparation du mélange azéotrope EtOH/ETBE à 30°C. Comparaison entre les PUI cationomères (PUI/0,5/ROTf) et leur PUI précurseur (PUI/0,5).

Nous observons encore une fois la contribution positive apportée par la diffusion des perméants à travers la membrane polymère durant la pervaporation, qui favorise le transport sélectif de l'éthanol à extraire.

III- Séparation d'un mélange organique apolaire : le mélange Toluène/*n*-Heptane

III-1- Généralités sur les mélanges aromatique/alcane

La désaromatation, séparation des aromatiques et des alcanes, pour les mélanges d'hydrocarbures comme dans le cas du benzène dans les carburants, est un problème qui se pose fréquemment dans l'industrie chimique et au cours du raffinage des produits pétroliers. Il est souvent difficile de le résoudre en faisant uniquement appel à la distillation à cause des volatilités très voisines des multiples constituants contenus dans les mélanges à traiter. Présentement, on y parvient en faisant appel à des techniques souvent coûteuses comme l'extraction par solvant ou la distillation extractive.

Une première sollicitation provient des raffineurs à la recherche d'un procédé économique permettant d'extraire les aromatiques contenus dans le naphta issu du reforming catalytique et qui se préoccupent aussi de trouver les moyens nécessaires pour satisfaire aux prochaines réglementations relatives à la présence du benzène dans les supercarburants. Spécialement, l'Union Européenne, et le gouvernement de Californie imposent la politique de zéro émission et visent à terme la diminution du benzène dans les produits, par exemple moins de 1% de benzène dans l'essence.

Dans l'industrie chimique, les applications potentielles d'une technique efficace pour séparer les aromatiques des alcanes seraient d'une part l'extraction des aromatiques présents dans les charges hydrocarbonées dont on alimente les steam-crackers et qui abaissent les rendements en éthylène et, d'autre part, la séparation benzène/cyclohexane dans les unités de production de mélanges BTX (Benzène-Toluène-Xylène).

Il convient de reconnaître que, jusqu'à présent, la pervaporation n'est pas encore parvenue à apporter à ces problèmes une solution industriellement valable [32].

Le mélange Toluène/*n*-Heptane et un mélange modèle et la composition choisie correspond à 20% en masse de toluène qui doit être extrait pour la purification du *n*-heptane. Les caractéristiques détaillées de ce mélange ainsi que celles de ses composants sont présentées dans la Partie III-1-1 du Chapitre IV.

Contrairement au mélange EtOH/ETBE qui est azéotropique, le mélange Toluène/*n*-Heptane est un mélange de composés aux points d'ébullition très voisins et dont les courbes d'équilibre liquide-vapeur montrent un enrichissement quasi-nul de la phase vapeur en composé le plus volatil en raison des volatilités très voisines des deux espèces à séparer.

III-2- Les méthodes de séparation des mélanges aromatique/alcane

III-2-1- Les méthodes de séparation industrielles

Les principales techniques, pour extraire à un haut degré de pureté les composés aromatiques des essences produites par vapocraquage ou reformage catalytique, sont la distillation (azéotropique, extractive...) et l'extraction par solvant (extraction liquide-liquide...). Ces deux méthodes souffrent d'un inconvénient majeur : ce sont des procédés très consommateurs en énergie.

III-2-1-1- La distillation

La distillation simple est restée d'un emploi très limité dans ce contexte et n'a en fait été utilisée que pour la séparation de l'éthylbenzène (EB) et de l'ortho-xylène (oX) ; encore s'agit-il dans ce cas de super-fractionnements. En effet, cette méthode ne permet généralement pas de séparer les produits aromatiques et non aromatiques : les différences de volatilités sont très faibles et exigeraient un nombre de plateaux théoriques extrêmement élevés pour ce type de séparation. Pour surmonter ces problèmes, l'ajout de tiers corps polaires capables de former des azéotropes avec les hydrocarbures non-aromatiques a été proposé dans le cadre de procédés de distillation azéotropique complexes.

A- La distillation azéotropique [49]

La distillation azéotropique repose sur la formation d'azéotropes à partir des hydrocarbures non aromatiques et d'un solvant polaire de basse température d'ébullition (alcools, cétones, aldéhydes et nitriles, purs ou additionnés d'eau). Lorsque le solvant forme un hétéro-azéotrope, sa séparation se trouve facilitée. Cette méthode ne peut s'appliquer qu'à une coupe étroite ne contenant qu'un composé aromatique majoritaire. Elle nécessite donc une installation indépendante pour chacun d'entre eux, mettant en jeu éventuellement des solvants différents. Cette technique est supplantée par la distillation extractive, économiquement plus avantageuse.

B- La distillation extractive [49]

L'agent extractif utilisé a des caractéristiques différentes du solvant employé en distillation azéotropique : sa température d'ébullition est plus élevée que celles des constituants de la charge et son rôle est de retenir les produits aromatiques, les non-aromatiques passant alors dans le distillat. Contrairement à l'extraction par solvant, l'agent extractif doit être totalement miscible avec les hydrocarbures pour empêcher la formation de deux phases liquides, même si la teneur en impuretés est élevée.

Cette méthode s'applique généralement à la production, à un haut niveau de pureté, d'un seul constituant ; elle suppose donc que les charges disponibles soient des coupes étroites ne contenant pas ou très peu d'autres composés aromatiques.

Les principaux agents extractifs employés industriellement ont tout d'abord été l'aniline, le furfural, le nitrobenzène, le phénol (Shell), puis ultérieurement en distillation extractive seule ou associée à l'extraction : la tétraméthylènesulfone ou Sulfolane (Shell) ; la *N*-méthylpyrrolidone NMP (Lurgi) ; la *N*-formylmorpholine NFM (Koppers, Snam Progetti) ; le tétraéthylèneglycol T4EG (Union Carbide) ; la diméthylformamide DMF (IFP) ; la diméthylacétamide DMAC (Toray)...

III-2-1-2- L'extraction par solvant (Extraction liquide-liquide) [49]

L'extraction par solvant a été, jusqu'à ces derniers temps, la seule méthode économique de production d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques à partir de coupes larges (C₆ à C₈).

Avec le développement, au niveau industriel, de procédés permettant l'obtention, au degré de pureté requis, du toluène et des xylènes par distillation, l'extraction risque de perdre de son intérêt, étant donné que la distillation extractive suffit pour traiter la coupe C₆ et purifier le benzène.

L'extraction liquide-liquide utilise la propriété de certains composés polaires de solubiliser les composés aromatiques (eux-mêmes polarisables) et d'être peu miscibles avec les hydrocarbures aliphatiques (paraffiniques et naphthéniques) qui sont complètement apolaires.

L'agent d'extraction utilisable industriellement doit avoir :

- Une faible toxicité.
- Un faible coût.
- Un pouvoir solvant élevé : cette qualité détermine la quantité à mettre en œuvre.
- Une très bonne sélectivité afin d'obtenir un produit de haute pureté.
- Une densité aussi différente que possible de celle de la charge et une viscosité faible.

En effet, la production de l'extracteur augmente avec la différence de densité entre les phases et diminue lorsque la viscosité croît.

- Une température d'ébullition suffisamment différente de celle des produits aromatiques et une bonne stabilité thermique. En effet, cette température et la quantité en circulation déterminent les besoins énergétiques lors de la régénération du solvant. En pratique, tous les solvants ont une température d'ébullition supérieure d'au moins 40°C à celle des hydrocarbures aromatiques à récupérer.

De plus, le solvant doit permettre la formation d'une zone de non-miscibilité (domaine de concentrations dans lequel il existe deux phases en équilibre) avec les charges à traiter.

Les principaux solvants d'extraction employés industriellement ont tout d'abord été le dioxyde de soufre liquéfié et le diéthylèneglycol (DEG) ou un mélange de glycols additionné d'eau (8 à 12 % en masse), puis ultérieurement, le Sulfolane additionné ou non d'eau (Shell), la NMP (Arosolvan de Lurgi), le DMSO ou diméthylsulfoxyde (IFP)...

III-2-2- Les méthodes de séparation hybrides : la distillation/pervaporation [50]

Quand il s'agit d'isoler deux produits dans un état de très grande pureté (cyclohexane > 99,2 % et benzène > 99,5), les traitements usuels par distillation extractive deviennent très coûteux dans leur phase terminale et un procédé hybride associant la distillation extractive et une pervaporation à un seul étage peut devenir avantageux comme l'ont montré les études théoriques de Rautenbach et al. (Figure III-22).

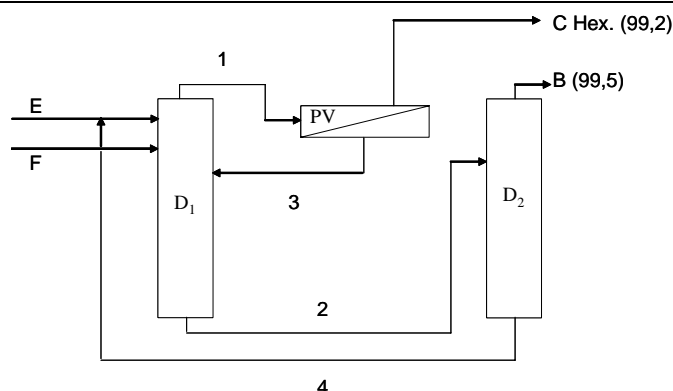


Figure III- 22 : Séparation d'un mélange benzène/cyclohexane (50/50) par un procédé hybride associant la distillation extractive et la pervaporation [32].

D_1 : Distillation extractive, D_2 : Colonne de régénération de l'extractant, PV : Pervaporateur (membrane préférentiellement perméable au benzène), 1 : Fraction enrichie en cyclohexane, 2 : Extractant + Benzène, 3 : Recyclage, 4 : Recyclage de l'extractant, F : Charge Benzène/Cyclohexane (50/50), E : Extractant (furfurol), B : Benzène, C Hex : Cyclohexane.

III-2-3- La pervaporation [18, 26-28, 51-64]

Pour que la pervaporation s'avère plus avantageuse que les techniques déjà citées dans les paragraphes précédents, l'idéal est de disposer d'une membrane capable de fournir par exemple un perméat titrant au moins 90% en toluène, au rythme de plusieurs kg/h.m^2 .

Le toluène et le *n*-heptane sont tous deux organiques, apolaires, de tailles et de masses molaires très proches, le premier est aromatique et donc polarisable alors que le second est aliphatique et donc non polarisable. D'une part, dans le but de contrer le passage du *n*-heptane, il faut donc utiliser des polymères polaires qui n'ont pas d'affinité pour ce composé apolaire alors qu'ils ont une affinité pour le composé aromatique polarisable (voir Partie III-2-1-2). D'autre part, dans le but de favoriser le passage du toluène, composant minoritaire du mélange initial, les membranes à préparer doivent donc avoir une plus grande affinité pour lui. Pour donner cette affinité aux membranes, il faut y introduire des fonctions qui peuvent donc interagir avec le cycle aromatique du toluène. Trois possibilités sont alors proposées :

Les cycles aromatiques comportent des nuages d'électrons π . Il faut donc privilégier les polymères contenant des sites accepteurs d'électrons π . Ces sites doivent alors contenir des groupements portant des fonctions éthylnes, phosphorylates, sulfones, acrylates, phényles, uréthanes, esters... (Figure III-23) [5].

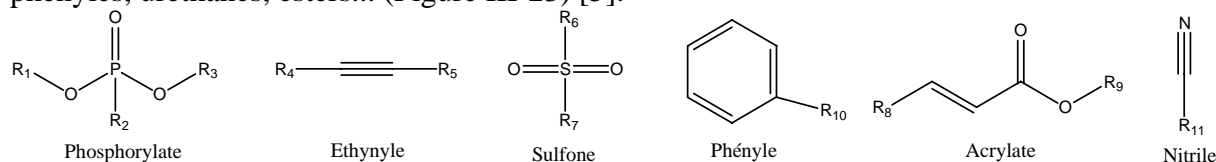


Figure III-23 : Les groupements les plus utilisés pour la préparation des membranes de pervaporation dans le but d'extraire les aromatiques des mélanges aromatique/alcane.

Une autre possibilité intéressante pour améliorer la performance de la membrane est d'utiliser un agent de coordination [65]. La coordination des molécules aromatiques avec les sels de cobalt(II) joue un rôle majeur dans la séparation du mélange avec ces membranes. Les orbitales π des composés aromatiques peuvent se coordonner avec les orbitales 3d du cobalt.

Une troisième possibilité est l'utilisation de matériaux échangeurs d'ions comme les polyélectrolytes ayant des fonctions fortement ionisées.

Alors que de nombreux travaux ont été réalisés sur la séparation par pervaporation des mélanges apparentés Benzène/Cyclohexane ou Benzène/Hexane, très peu de travaux ont été effectués sur la séparation par pervaporation du mélange modèle Toluène/*n*-Heptane, ces rares publications sont classées selon le type de membranes utilisées.

III-2-3-1- Les mélanges de polymères [51, 54]

Des membranes composées de plusieurs couches ultrafines de séparation sont préparées en alternant l'adsorption électrostatique de composés cationiques et anioniques (polyélectrolytes et bolaamphiphiles) sur un support poreux. Le support était formé d'un polyéthylènetéréphtalate (PET) enrobé par une couche fine de polyacrylonitrile (PAN) alors que les polymères ioniques étaient le poly(hydrochlorure d'allylamine) (PAH) et le sel de sodium du poly(styrène sulfonate) (PSS). Une membrane composite de 60 paires de couches de PAH/PSS sur un support de PAN/PET a alors été utilisée pour séparer par pervaporation le mélange Toluène/*n*-Heptane (20/80) à 80°C. Le flux était de 68 g/m².h alors que le perméat contenait uniquement 24,1% en masse de toluène correspondant à un facteur de séparation de 1,3. L'épaisseur de ces membranes n'était pas précisée.

III-2-3-2- Les réseaux de polymères semi-interpénétrés (s-IPN) [18]

Des membranes s-IPN ont été préparées en utilisant du CAB en tant que polymère linéaire et du diméthacrylate de polyéthylène glycol 600 (PEG600DMA) en tant que monomère à photopolymériser pour former les matériaux s-IPN. Les membranes ainsi préparées avaient de bonnes propriétés mécaniques. Pour séparer le mélange Toluène/*n*-Heptane (20/80) à 80°C, les meilleurs flux ont été obtenus pour des membranes CAB/PEG600DMA 70/30 % en masse ($J_{1\mu\text{m}} = 5,0 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}/\text{h}\cdot\text{m}^2$) avec un facteur de séparation α de 8,9 alors que le meilleur facteur de séparation α été 9,35 pour un flux plus faible de $J_{1\mu\text{m}} = 3,5 \text{ kg}\cdot\mu\text{m}/\text{h}\cdot\text{m}^2$ pour le CAB/PEG600DMA 60/40 % en masse.

III-2-3-3- Les copolymères greffés [26, 27]

Des membranes asymétriques d'environ 60 μm d'épaisseur composées de polyacrylonitrile (PAN) greffé par du polyméthacrylate de Polyéthylène glycol 400 (PEG400OHMA) ou du polyméthacrylate de polyéthylène glycol 360 (PEG360OHMA) ont été préparées pour la séparation du mélange Toluène/*n*-Heptane (20/80) par pervaporation à 80°C. Le facteur de séparation α était égale dans les deux cas à environ 6,7 ($C' \approx 62,7$) alors que le flux était de 1,1 kg/h.m² dans le premier cas et de 0,29 dans le second. D'autre part dans les deux cas, l'augmentation du taux de greffage a augmenté la valeur du facteur de séparation et diminué le flux.

III-2-3-4- Les polymères réticulés [28]

Des films de copolymères à blocs, polyétheruréthanes et polyesteruréthanes avec un excès de groupes isocyanates (méthode 1) ou hydroxyles (méthode 2) ont été préparés en utilisant des diisocyanates aliphatiques et des macrodiols éthers (PEG) ou esters (PCL) en une ou deux étapes. Ces copolymères à blocs ont alors été réticulés en les faisant réagir avec de la triéthanolamine. Les expériences de pervaporation ont montré une forte sélectivité de ces membranes envers le toluène sur tout l'intervalle de concentration. Les membranes préparées selon la méthode 1 ont donné des degrés de sorption et des flux plus faibles que celles préparées par la méthode 2. Les différences peuvent être liées à la plus faible densité de réticulation obtenue par la méthode 2. D'autre part les sélectivités des deux types de membranes étaient à peu près les mêmes.

III-3- Les propriétés de séparation des membranes de PUI cationomères

Nous abordons maintenant l'étude des résultats obtenus avec les nouveaux PUI cationomères synthétisés dans le cadre de ce travail de thèse. Les expériences de pervaporation et de sorption ont été réalisées avec le mélange Toluène/*n*-Heptane (20/80) à 50°C en utilisant les différentes familles de polymères présentées dans le Chapitre II. Les modes opératoires détaillés sont décrits dans la Partie III du Chapitre IV.

III-3-1- Influence de la teneur en ammoniums quaternaires

III-3-1-1- Propriétés de pervaporation

La figure III-24 présente la variation du flux de pervaporation des PUI précurseurs (PUI/x) et des PUI quaternisés par le sulfate de diméthyle (PUI/x/Me₂SO₄) en fonction de la teneur des polymères en MDEA.

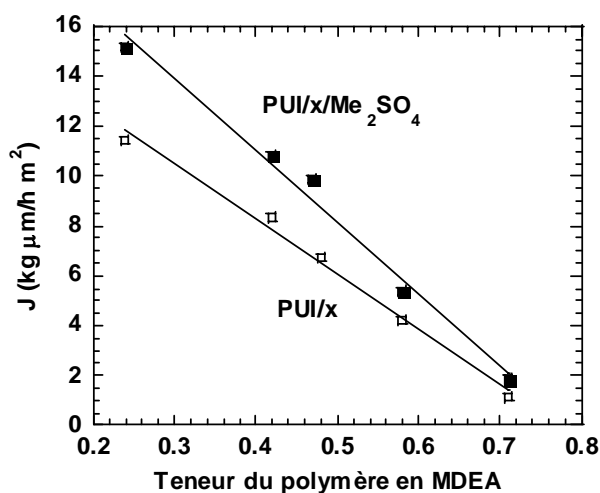


Figure III-24 : Influence de la teneur du polymère en MDEA sur le flux de pervaporation J lors de la séparation du mélange Toluène/*n*-Heptane (20/80) à 50°C. Comparaison entre les PUI cationomères (PUI/x/Me₂SO₄) et leurs PUI précurseurs (PUI/x).

Nous observons que les flux diminuent linéairement avec l'augmentation de la teneur des polymères en sites amines tertiaires ou ammoniums quaternaires. Cette diminution est le résultat de l'augmentation de la rigidité du polymère. D'autre part, les flux correspondant aux PUI cationomères sont plus élevés que ceux des PUI précurseurs. Contrairement à ce qui avait été observé pour le flux du mélange polaire azéotropique EtOH/ETBE avec ces mêmes matériaux, la présence des sites cationiques améliore donc ici le flux pour la séparation du mélange apolaire Toluène/*n*-Heptane (20/80).

La Figure III-25 présente la variation de la fraction massique du toluène dans le perméat C' issu des PUI/x et des PUI/x/Me₂SO₄ en fonction de la teneur de ces polymères en MDEA.

Cette figure montre que la sélectivité de pervaporation varie très peu avec la teneur du polymère en sites amines tertiaires ou ammoniums quaternaires. Par ailleurs, on n'observe pas de différences significatives entre les sélectivités de pervaporation avant et après quaternisation.

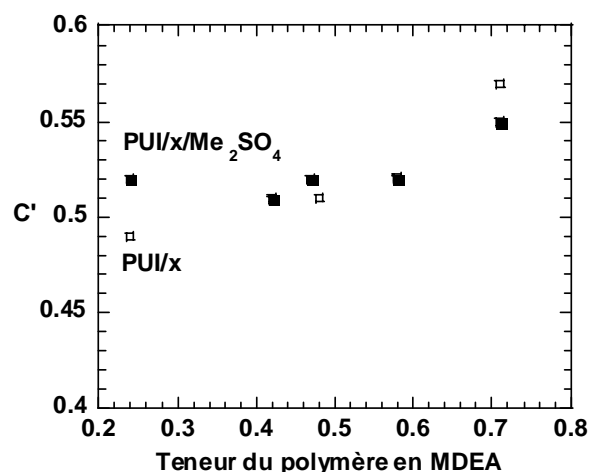


Figure III-25 : Influence de la teneur du polymère en MDEA sur la sélectivité de pervaporation C' lors de la séparation du mélange Toluène/n-Heptane (20/80) à 50°C. Comparaison entre les PUI cationomères (PUI/x/Me₂SO₄) (symboles noirs) et leurs PUI précurseurs (PUI/x) (symboles blancs).

En conclusion, on observe que la perméabilité varie très fortement alors que la sélectivité ne varie quasiment pas en fonction de la teneur en MDEA ce qui permet encore une fois de s'affranchir de la dualité perméabilité/sélectivité souvent observée en pervaporation. D'autre part, la quaternisation des PUI précurseurs a un impact beaucoup plus important sur la perméabilité que sur la sélectivité.

III-3-1-2- Propriétés de sorption

La Figure III-26 nous montre que, comme dans le cas du flux de pervaporation, la sorption du cationomère est plus élevée que celle du précurseur.

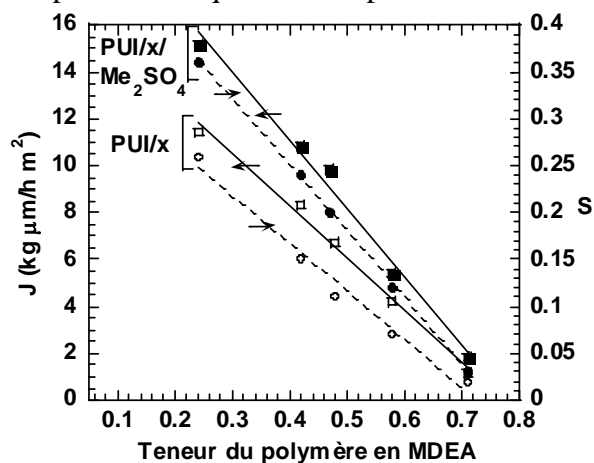


Figure III-26 : Influence de la teneur du polymère en MDEA sur le flux de pervaporation J et sur la sorption S dans le cas de la séparation du mélange Toluène/n-Heptane (20/80) à 50°C. Comparaison entre les PUI cationomères (PUI/x/Me₂SO₄) et leurs PUI précurseurs (PUI/x).

Pour les deux familles de polymères, on observe que le flux et la sorption diminuent fortement avec la teneur du polymère en MDEA avec des variations linéaires quasiment parallèles.

Du point de vue de la sélectivité (Figure III-27), la sélectivité de sorption est faible, comparée à la sélectivité de pervaporation, et quasiment indépendante de la teneur du

polymère en sites amines tertiaires ou ammoniums quaternaires ($C_S \approx 0,3$). Dans ce cas aussi, la diffusion joue donc un rôle important dans la sélectivité globale observée en pervaporation.

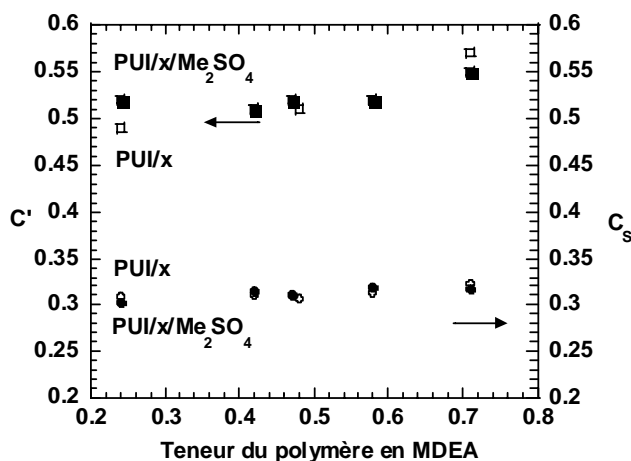


Figure III-27 : Influence de la teneur du polymère en MDEA sur la sélectivité de pervaporation C' et de sorption C_s dans le cas de la séparation du mélange Toluène/n-Heptane (20/80) à 50°C. Comparaison entre les PUI cationomères ($PUI/x/Me_2SO_4$) (symboles noirs) et leurs PUI précurseurs (PUI/x) (symboles blancs).

Par ailleurs, comme dans le cas de la pervaporation, nous remarquons toujours que la dualité entre sorption et sélectivité n'a pas lieu et qu'il est donc possible d'augmenter fortement la sorption sans affecter la sélectivité correspondante.

III-3-1-3- Rôle de la diffusion

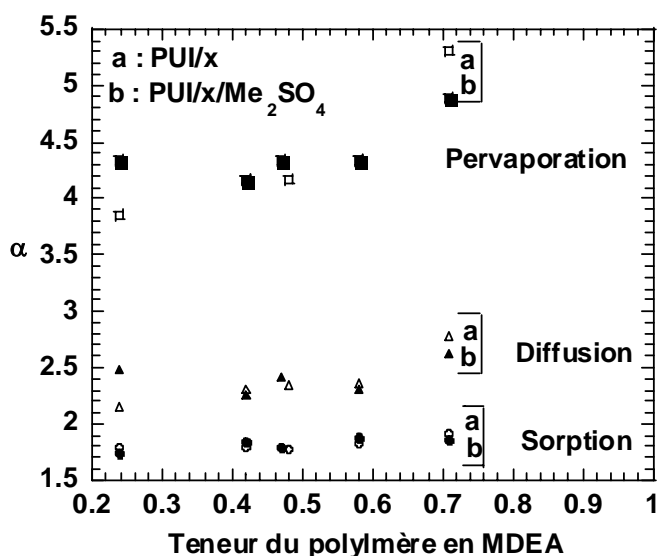


Figure III-28 : Influence de la teneur du polymère en MDEA sur les facteurs de séparation de pervaporation α , de sorption α_s et de diffusion α_D , dans le cas de la séparation du mélange Toluène/n-Heptane (20/80) à 50°C. Comparaison entre les PUI cationomères ($PUI/x/Me_2SO_4$) et leurs PUI précurseurs (PUI/x).

La Figure III-28 montre la contribution positive apportée par la diffusion des perméants à la sélectivité de pervaporation. Dans ce cas, l'effet diffusionnel favorise le transfert sélectif du toluène et permet ainsi un gain important de la sélectivité du processus global de pervaporation par rapport à celle résultant de l'équilibre de sorption au niveau de la face amont du film de polymère.

III-3-2- Influence de la nature du contre-ion

La Figure III-29 représente la variation du flux J et de la sorption S du PUI/0,5 et des PUI/0,5/MeX en fonction des différents types de contre-ions utilisés.

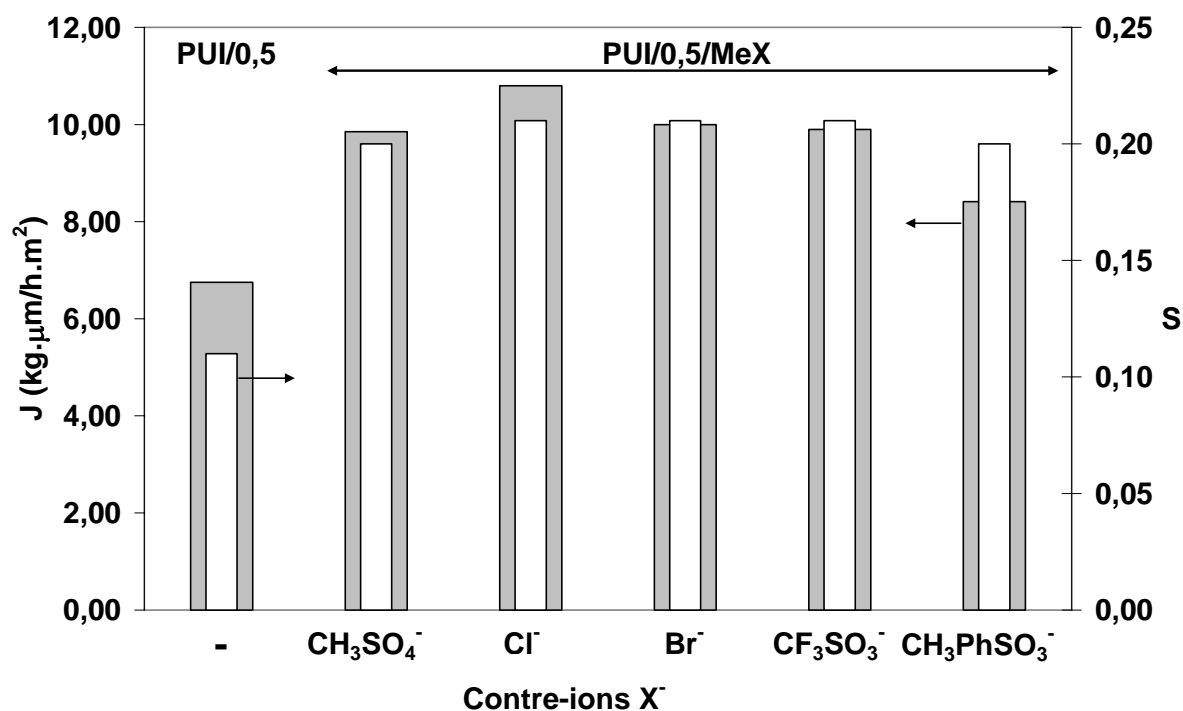


Figure III-29 : Influence des contre-ions sur le flux de pervaporation J et sur la sorption S dans le cas de la séparation du mélange Toluène/*n*-Heptane (20/80) à 50°C. Comparaison entre les PUI cationomères (PUI/0,5/MeX) et leur PUI précurseur (PUI/0,5). $CH_3SO_4^-$: méthylsulfate, Cl^- : chlorure, Br^- : bromure, $CF_3SO_3^-$: triflate, $CH_3PhSO_3^-$: tosylate.

Comme dans le cas des PUI/x/Me₂SO₄, la quaternisation des PUI précurseurs induit une augmentation importante du flux et de la sorption. D'autre part, le flux et la sorption ne varient quasiment pas en fonction de la nature du contre-ion utilisé sauf dans le cas du contre-ion tosylate pour laquelle ces deux valeurs diminuent faiblement.

La Figure III-30 présente la variation de la fraction massique de toluène dans le perméat C' ou dans le liquide absorbé par le polymère gonflé C_s du PUI/0,5 et des PUI/0,5/MeX en fonction des différents types de contre-ions utilisés.

Quel que soit le contre-ion considéré, la quaternisation du PUI précurseur n'induit pas de variation significative de la sélectivité de pervaporation ni de celle de sorption. On constate toujours cependant que la sélectivité de sorption reste toujours très inférieure à celle de pervaporation.

Globalement, la quaternisation permet donc d'augmenter fortement la perméabilité avec un très faible impact sur la sélectivité qui ne dépend pas de la nature du contre-ion utilisé, contrairement à ce qui avait été observé pour la séparation du mélange polaire azeotropique EtOH/ETBE avec ces mêmes matériaux où la nature du contre-ion influençait la sélectivité.

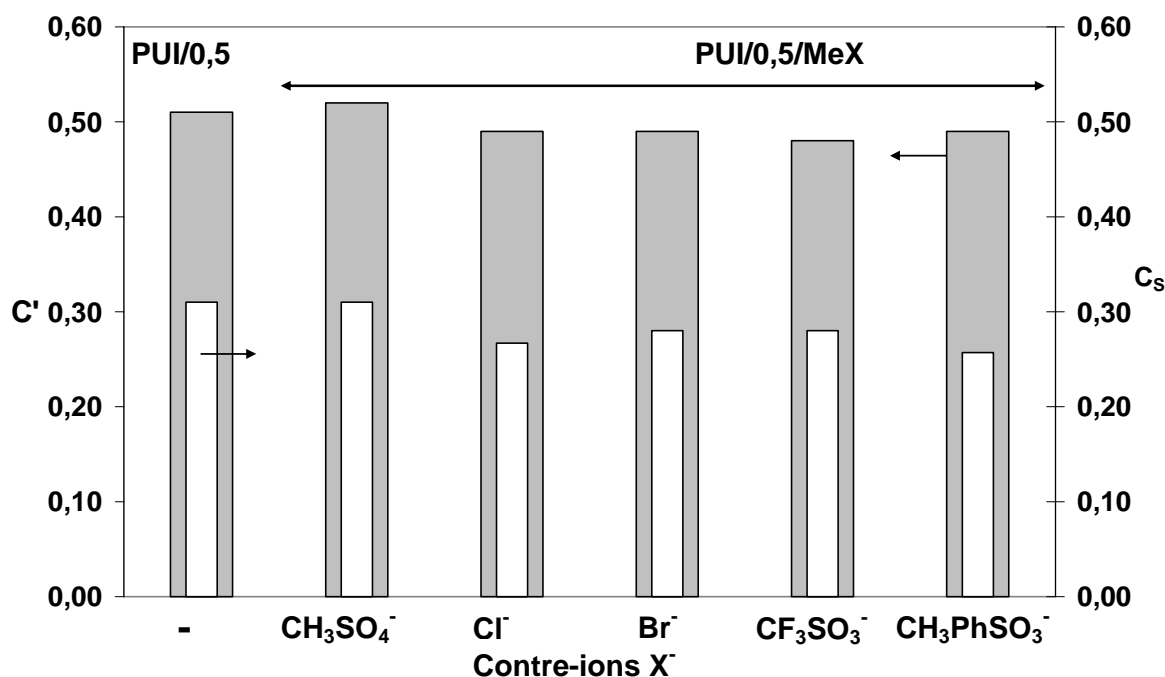


Figure III-30 : Influence des contre-ions sur la sélectivité de pervaporation C' et de sorption C_S dans le cas de la séparation du mélange Toluène/n-Heptane (20/80) à 50°C. Comparaison entre les PUI cationomères (PUI/0,5/MeX) et leur PUI précurseur (PUI/0,5). CH_3SO_4^- : méthylsulfate, Cl^- : chlorure, Br^- : bromure, CF_3SO_3^- : triflate, $\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-$: tosylate.

La Figure III-31 présente la variation des facteurs de séparation α_S , α_D et α_{PV} du PUI/0,5 et des PUI/0,5/MeX en fonction des différents contre-ions utilisés.

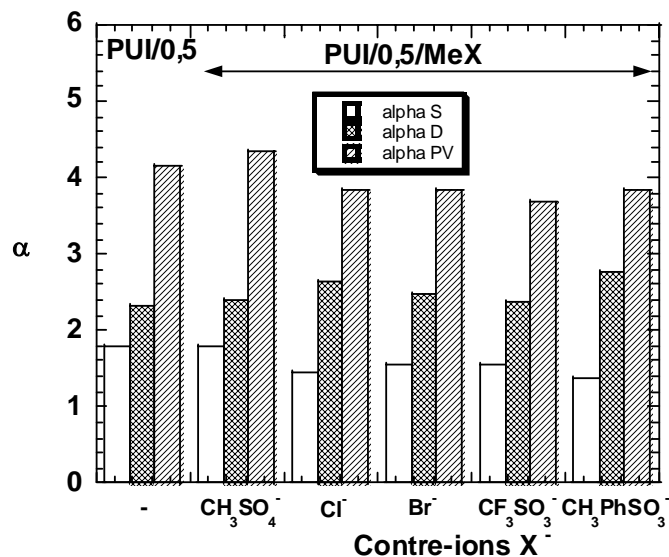


Figure III-31 : Influence des contre-ions sur les facteurs de séparation de pervaporation α , de sorption α_S et de diffusion α_D , dans le cas de la séparation du mélange Toluène/n-Heptane (20/80) à 50°C. Comparaison entre les PUI cationomères (PUI/0,5/MeX) et leur PUI précurseur (PUI/0,5). CH_3SO_4^- : méthylsulfate, Cl^- : chlorure, Br^- : bromure, CF_3SO_3^- : triflate, $\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-$: tosylate.

Cette fois encore, nous pouvons observer la contribution importante de la diffusion à la sélectivité globale du transfert en pervaporation.

III-3-3- Influence de la longueur de la chaîne *n*-alkyle latérale R

La Figure III-32 représente la variation du flux *J* et de la sorption *S* du PUI/0,5 et des PUI/0,5/ROTf en fonction de la longueur de la chaîne alkyle liée à l'ammonium quaternaire.

Comme dans le cas des autres cationomères, la quaternisation des PUI précurseurs induit une augmentation du flux ($\times 1,5$). Cependant, cette augmentation est indépendante de la longueur de la chaîne latérale. Les mêmes observations peuvent être faites en ce qui concerne la sorption de ces matériaux.

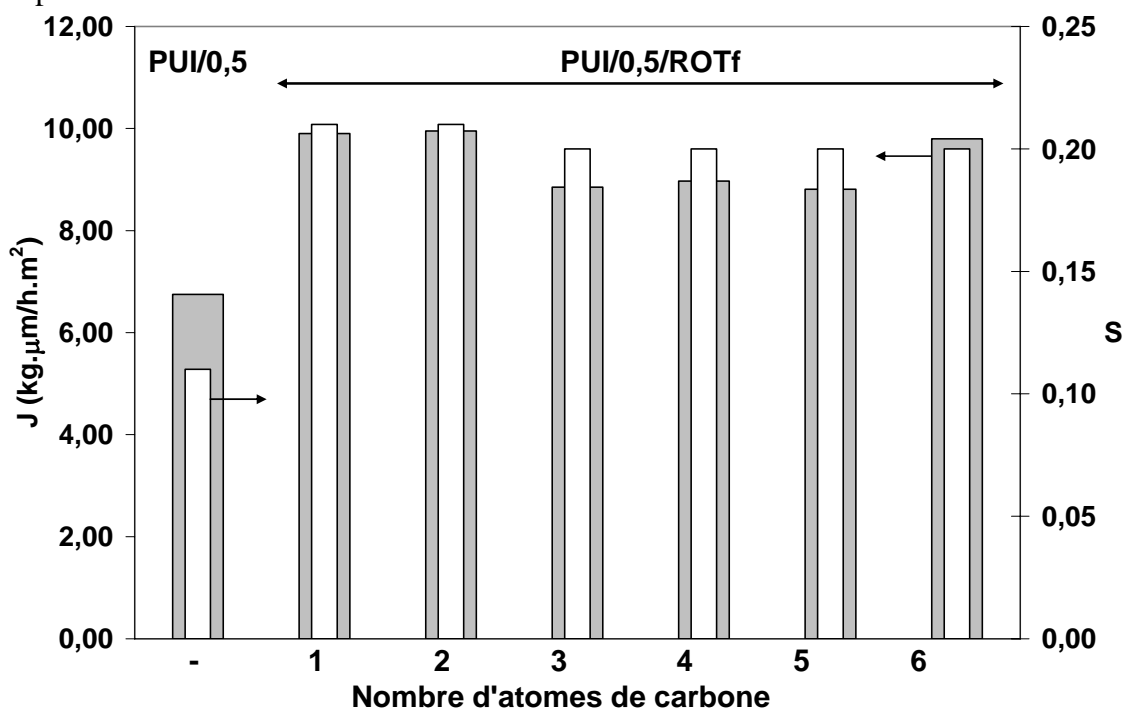


Figure III-32 : Influence de la longueur de la chaîne *n*-alkyle R sur le flux de pervaporation *J* et sur la sorption *S* dans le cas de la séparation du mélange Toluène/*n*-Heptane (20/80) à 50°C. Comparaison entre les PUI cationomères (PUI/0,5/ROTf) et leur PUI précurseur (PUI/0,5).

La Figure III-33 présente la variation de la fraction massique de toluène dans le perméat *C'* ou dans le liquide absorbé par le polymère gonflé *C_s* du PUI/0,5 et des PUI/0,5/ROTf en fonction de la longueur de la chaîne alkyle liée à l'ammonium quaternaire.

Les deux sélectivités ne varient quasiment pas en passant du polymère précurseur PUI/0,5 aux cationomères et entre les différents cationomères. La sélectivité de pervaporation reste toujours très supérieure à celle de sorption. Comme dans le cas des PUI cationomères précédents, la quaternisation permet donc une augmentation de la perméabilité avec un impact quasi-nul sur la sélectivité.

La Figure III-34 permet de comparer les facteurs de séparation α_S , α_D et α_{PV} du PUI/0,5 et des PUI/0,5/ROTf en fonction de la longueur de la chaîne *n*-alkyle liée à l'ammonium quaternaire.

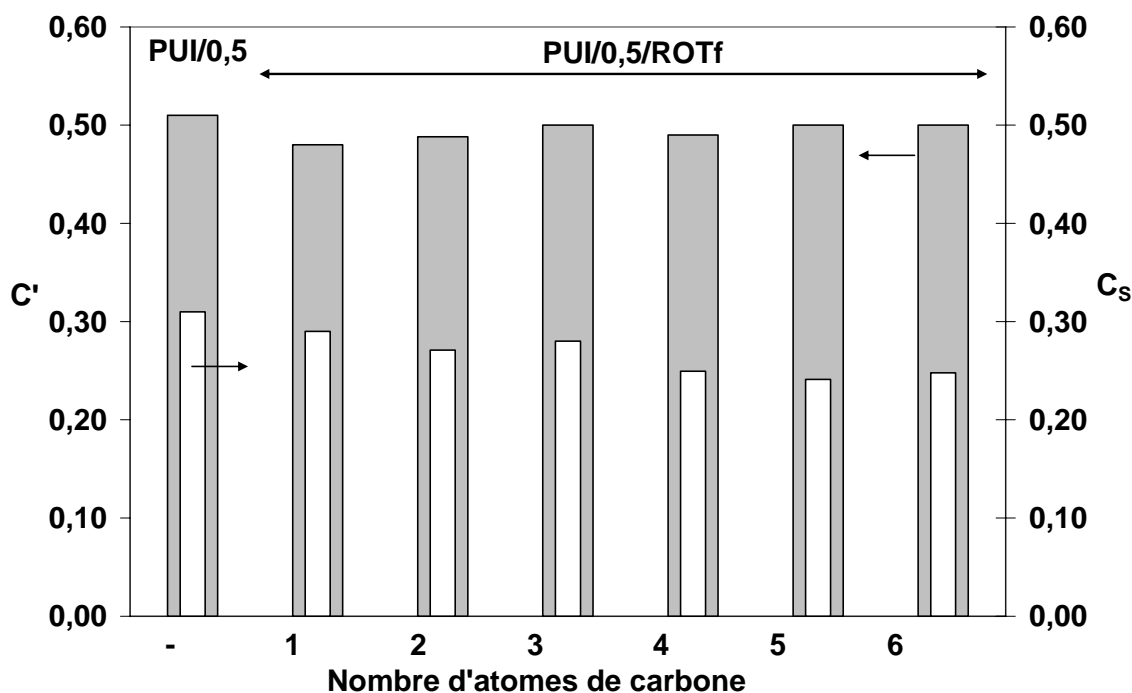


Figure III-33 : Influence de la longueur de la chaîne n-alkyle R sur la sélectivité de pervaporation C' et de sorption C_s dans le cas de la séparation du mélange Toluène/n-Heptane (20/80) à 50°C. Comparaison entre les PUI cationomères (PUI/0,5/ROTf) et leur PUI précurseur (PUI/0,5).

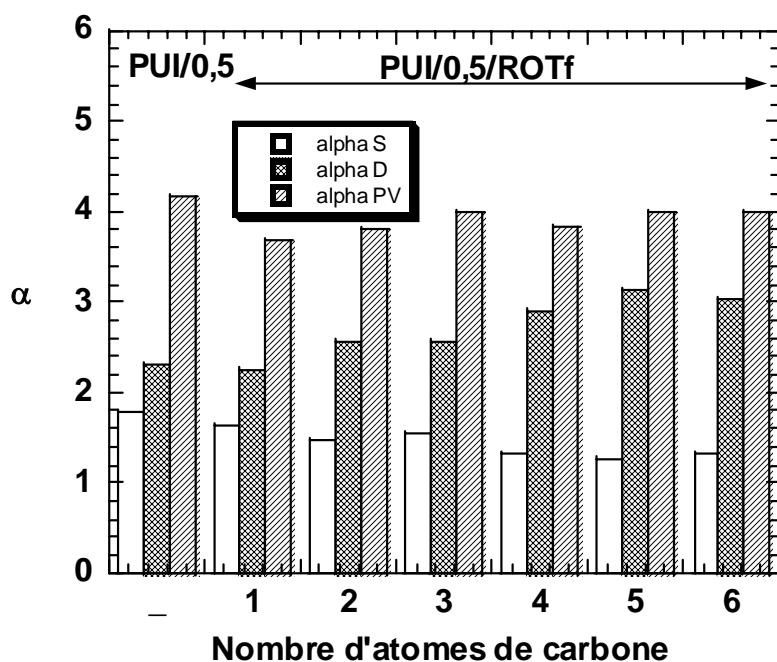


Figure III-34 : Influence de la longueur de la chaîne n-alkyle R sur les facteurs de séparation de pervaporation α , de sorption α_S et de diffusion α_D , dans le cas de la séparation du mélange Toluène/n-Heptane (20/80) à 50°C. Comparaison entre les PUI cationomères (PUI/0,5/ROTf) et leur PUI précurseur (PUI/0,5).

Nous pouvons remarquer que la contribution de la diffusion augmente faiblement en augmentant la longueur de la chaîne alkyle latérale alors que celle de la sorption diminue légèrement avec comme résultat un facteur de séparation constant pour la pervaporation lorsque la longueur de la chaîne alkyle augmente.

IV- Comparaison des résultats obtenus pour les deux mélanges

L'objectif du travail n'était pas de trouver le polymère le plus performant possible mais en particulier de mettre en évidence l'apport de la présence de sites cationiques par rapport à un polymère neutre de même composition. Cette comparaison a pour but de montrer et expliquer quel type de mélange est le plus apte à être séparé avec ces matériaux polymères.

Il est clair que les résultats obtenus avec le mélange EtOH/ETBE sont beaucoup plus intéressants que ceux qui ont été obtenus avec le mélange Toluène/*n*-Heptane.

Cela résulte des faits suivants :

- Le mélange EtOH/ETBE est intrinsèquement plus facile à séparer que le mélange Toluène/*n*-Heptane. De manière évidente, il existe des différences plus importantes dans les propriétés des composants du premier mélange que dans le second : l'éthanol est un solvant polaire protique ayant une taille moléculaire inférieure à celle de l'ETBE, un solvant polaire aprotique, alors que le toluène et le *n*-heptane sont tous les deux des molécules apolaires avec des tailles moléculaires proches.

- D'autres études ont montré que la sorption d'un alcane augmente fortement en présence d'un composé aromatique dans le mélange étudié (synergie de sorption). Ce facteur nuit fortement à la sélectivité de pervaporation.

- Les membranes utilisées ont plus d'affinité pour l'éthanol que pour le toluène. En effet, les polymères utilisés contiennent des sites accepteurs de liaisons hydrogène (groupements éthers, uréthanes et imides) qui favorisent la sorption de l'éthanol, ces sites développent également des interactions avec les composés aromatiques mais qui sont moins fortes que les précédentes.

V- Conclusion

Les différents résultats obtenus avec les PUI cationomères et leurs précurseurs montrent que leurs propriétés de perméabilité sélective peuvent varier dans une large gamme selon la nature du mélange à séparer et la structure de ces copolymères à blocs.

Dans le cas du mélange polaire azéotropique EtOH/ETBE (20/80), nous avons pu observer les points suivants :

- La quaternisation des PUI précurseurs avec le sulfate de diméthyle n'a quasiment pas d'effet sur la sélectivité de pervaporation ou de sorption, alors qu'elle s'accompagne généralement d'une diminution du flux.
- Dans une même famille de cationomères, l'augmentation du nombre de sites cationiques s'accompagne d'une diminution du flux et d'une forte augmentation de la sélectivité en pervaporation.
- La nature du contre-ion n'a généralement pas d'effet sur l'équilibre de sorption. Pour certains contre-ions (chlorure, bromure, et triflate), on observe cependant une forte augmentation des flux de pervaporation par rapport au précurseur, la sélectivité restant inchangée.
- La longueur de la chaîne alkyle latérale au niveau du site cationique n'a pas d'influence significative sur les propriétés de sorption et de pervaporation. Néanmoins, comparés à leur précurseur, les cationomères sont nettement plus perméables alors que leur sélectivité ne varie pas avec la longueur de la chaîne alkyle.

Dans le cas du mélange apolaire Toluène/*n*-Heptane (20/80), on observe généralement des effets un peu moins marqués que dans le cas du mélange précédent :

- La quaternisation des PUI précurseurs avec le sulfate de diméthyle n'a quasiment pas d'effet sur la sélectivité de pervaporation ou de sorption. Cependant, contrairement à ce qui avait été observé avec l'autre mélange, les cationomères donnent des flux et des sorptions plus élevés que ceux de leurs précurseurs.
- Dans une même famille de cationomères, l'augmentation du nombre de sites cationiques s'accompagne d'une diminution du flux et d'une faible augmentation de la sélectivité en pervaporation alors que cette augmentation de sélectivité était beaucoup plus forte avec le mélange polaire.
- Pour les deux dernières familles de cationomères qui diffèrent par la nature du contre-ion ou la longueur de la chaîne alkyle latérale, on observe une forte augmentation du flux par rapport au PUI précurseur sans effet sur la sélectivité, et très peu d'effet sur les propriétés de pervaporation et de sorption si l'on compare entre eux les cationomères d'une même famille.

Dans le cas des deux mélanges étudiés, la diffusion joue un rôle très important en pervaporation en favorisant le transfert sélectif du composé que l'on cherche à extraire.

Enfin, l'ensemble des résultats obtenus montre qu'en jouant sur la structure des groupes ammoniums quaternaires, il est possible d'augmenter les flux sans affecter la sélectivité. Les PUI cationomères permettent alors de s'affranchir de la dualité flux/sélectivité généralement rencontrée en pervaporation.

VI- Références bibliographiques

1. Clément, R. and Jonquières, A., Pervaporation, *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés*, 2001, pp J2820: 1-15.
2. Jonquières, A., Clément, R., Lochon, P., Néel, J., Dresch, M. and Chrétien, B., Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries, *Journal of Membrane Science*, 2002, 206, 87-117.
3. Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S. and Ramakrishna, M., Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - a review, *Journal of Membrane Science*, 2004, 241, 1-21.
4. Koops, G. H. and Smolders, C. A., Chapter 5: Estimation and evaluation of polymeric materials for pervaporation membranes, *Pervaporation Membrane Separation Processes*, 1991, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, pp 253-278.
5. Semenova, S. I., Polymer membranes for hydrocarbon separation and removal, *Journal of Membrane Science*, 2004, 231, 189-207.
6. Nguyen, Q.-T., Clement, R., Noezar, I. and Lochon, P., Performances of poly(vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate)-cellulose acetate blend membranes in the pervaporation of ethanol-ethyl tert-butyl ether mixtures. Simplified model for flux prediction, *Separation and Purification Technology*, 1998, 13, 237-245.
7. Noezar, I., Nguyen, Q. T., Clement, R. and Neel, J., High-performance polymer blend membranes for alcohol-ether separation, *Proceedings of International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, 7th, Reno, Nev., Feb. 26-Mar. 1, 1995*, 1995, 45-51.
8. Roizard, D., Jonquieres, A., Leger, C., Noezar, I., Perrin, L., Nguyen, Q. T., Clement, R., Lenda, H., Lochon, P. and Neel, J., Alcohol/ether separation by pervaporation. High performance membrane design, *Separation Science and Technology*, 1999, 34, 369-390.
9. Nguyen, Q. T., Neel, J. M. L., Brueschke, H. E. A. and Steinhauser, H., Cellulose ester blend membranes, their manufacture and use in pervaporation, 1994, *European patent 592706*.
10. Nguyen, Q.-T., Noezar, I., Clement, R., Streicher, C. and Brueschke, H., Poly(vinyl pyrrolidone-co-vinyl acetate)-cellulose acetate blends as novel pervaporation membranes for ethanol-ethyl tertio-butyl ether separation, *Polymers for Advanced Technologies*, 1997, 8, 477-486.
11. Luo, G. S., Niang, M. and Schaetzel, P., Pervaporation separation of ethyl tert-butyl ether and ethanol mixtures with a blended membrane, *Journal of Membrane Science*, 1997, 125, 237-244.
12. Luo, G. S., Niang, M. and Schaetzel, P., Sorption and pervaporation separation of ethyl tert-butyl ether and ethanol mixtures through a blended membrane, *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 66, 1631-1638.
13. Luo, G. S., Niang, M. and Schaetzel, P., A high performance membrane for sorption and pervaporation separation of ethyl tert-butyl ether and ethanol mixtures, *Separation Science and Technology*, 1999, 34, 391-401.
14. Cabasso, I., Organic liquid mixtures separation by permselective polymer membranes. 1. Selection and characteristics of dense isotropic membranes employed in the pervaporation process, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1983, 22, 313-319.
15. Cabasso, I., Jagur-Grodzinski, J. and Vofsi, D., Polymeric alloys of polyphosphonates and acetyl cellulose. I. Sorption and diffusion of benzene and cyclohexane, *Journal of Applied Polymer Science*, 1974, 18, 2117-36.

16. Nguyen, Q.-T., Leger, C., Billard, P. and Lochon, P., Novel membranes made from a semi-interpenetrating polymer network for ethanol-ETBE separation by pervaporation, *Polymers for Advanced Technologies*, 1997, 8, 487-495.
17. Lee, Y. K., Tak, T. M., Lee, D. S. and Kim, S. C., Cationic/anionic interpenetrating polymer network membranes for the pervaporation of ethanol-water mixture, *Journal of Membrane Science*, 1990, 52, 157-172.
18. Billard, P., Nguyen, Q. T., Leger, C. and Clement, R., Diffusion of organic compounds through chemically asymmetric membranes made of semi-interpenetrating polymer networks, *Separation and Purification Technology*, 1998, 14, 221-232.
19. Jeon, E. J. and Kim, S. C., Computer simulation for the pervaporation process of water/ethanol mixture through interpenetrating polymer network (IPN) membranes, *Journal of Membrane Science*, 1992, 70, 193-205.
20. Kim, G. S., Lee, Y. K. and Kim, S. C., Polyurethane IPN membranes, *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia*, 1990, 33, 179-182.
21. Shih-Lianga, H. and Juin-Yiha, L., HTPB-H₁₂MDI based polyurethane IPN membranes for pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 1996, 115, 1-10.
22. Roizard, D., Jonquieres, A., Leger, C., Noezar, I. and Neel, J., Design and preparation of highly selective membranes for the separation of alcohol/ether mixtures by pervaporation, *Afinidad*, 1998, 55, 422-432.
23. Roizard, D., Nguyen, Q. T., Leger, C. and Noezar, I., High performance design of cellulose ester based membranes for alcohol/ether separations by pervaporation, *Polymeric Materials Science and Engineering*, 1999, 81, 521-522.
24. Jonquieres, A., Roizard, D. and Lochon, P., Contribution of sorption to global mass transfer during pervaporation of ethyl tert-butyl ether-ethanol mixtures through a polyurethaneimide film, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1995, 91, 1247-51.
25. Tanihara, N., Umeo, N., Kawabata, T., Tanaka, K., Kita, H. and Okamoto, K., Pervaporation of organic liquid mixtures through poly (ether imide) segmented copolymer membranes, *Journal of Membrane Science*, 1995, 104, 181-192.
26. Frahn, J., Malsch, G., Matuschewski, H., Schedler, U. and Schwarz, H.-H., Separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by photo-modified poly(acrylonitrile) membranes, *Journal of Membrane Science*, 2004, 234, 55-65.
27. Frahn, J., Malsch, G. and Schwarz, H.-H., Photoinitiated generation of a selective layer on polyacrylonitrile (PAN) composite membranes, *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 143-144, 277-280.
28. Roizard, D., Nilly, A. and Lochon, P., Preparation and study of crosslinked polyurethane films to fractionate toluene-n-heptane mixtures by pervaporation, *Separation and Purification Technology*, 2001, 22 and 23, 45-52.
29. Jonquière, A., Clément, R. and Lochon, P., Permeability of block copolymers to vapors and liquids, *Progress in Polymer Science*, 2002, 27, 1803-1877 (review).
30. Néel, J., *Pervaporation*, 1997, Londres ; Paris ; New-York, 383 pages.
31. Lipnizki, F., Field, R. W. and Ten, P.-K., Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics, *Journal of Membrane Science*, 1999, 153, 183-210.
32. Néel, J., Chapitre 3 : Procédés hybrides impliquant la pervaporation, *Pervaporation*, 1997, Tec & doc-Lavoisier, Londres ; Paris ; New-York, pp 111-184.
33. Clément, R., Jonquière, A. and Lochon, P., Etat de l'art sur la pervaporation et la perméation de vapeur, 1999, ADEME n° 99-74-101, 130 pages.
34. Luo, G. S., Niang, M. and Schaetzl, P., Separation of ethyl tert-butyl ether-ethanol by combined pervaporation and distillation, *Chemical Engineering Journal*, 1997, 68, 139-143.

35. Roizard, D. G., Nguyen, T. Q., Leger, C. and Noesar, I., High-performance design of cellulose ester-based membranes for alcohol/ether separations by pervaporation, *Book of Abstracts, 218th ACS National Meeting, New Orleans, August 22-26, 1999*, MACR-002.
36. Nam, S. Y. and Lee, Y. M., Pervaporation and properties of chitosan-poly(acrylic acid) complex membranes, *Journal of Membrane Science*, 1997, 135, 161-171.
37. Jonquière, A., Dole, C., Clément, R. and Lochon, P., Synthesis and characterization of new highly permeable polyamideimides from dianhydride monomers containing amide functions. An application to the purification of a fuel octane enhancer (ETBE) by pervaporation, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2000, 38, 614-630.
38. Jonquière, A., Perrin, L., Durand, A., Arnold, S. and Lochon, P., Modelling of vapour sorption in polar materials: Comparison of Flory-Huggins and related models with the ENSIC mechanistic approach, *Journal of Membrane Science*, 1998, 147, 59-71.
39. Jonquière, A., Roizard, D. and Lochon, P., Polymer design for pervaporation membranes: Influence of the soft segment size of block copolymers (polyurethaneimides or polyureimides) on their pervaporation features, *Journal of Membrane Science*, 1996, 118, 73-84.
40. Jonquière, A., Clément, R., Roizard, D. and Lochon, P., Pervaporative transport modelling in a ternary system: ethyltertiarybutylether/ ethanol/ polyurethaneimide, *Journal of Membrane Science*, 1996, 109, 65-76.
41. Jonquière, A., Roizard, D., Cuny, J., Vicherat, A. and Lochon, P., Polarity measurements in block copolymers (polyurethaneimides) and correlation with their pervaporation features, *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 56, 1567-1579.
42. Jonquière, A., Influence de la structure des matériaux et perméants sur les propriétés de sorption et de transfert dans des systèmes polymère/liquides organiques, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1994, 296 pages.
43. Jonquière, A., Clément, R. and Lochon, P., New film-forming poly(urethane-amide-imide) block copolymers: influence of soft block on membrane properties for the purification of a fuel octane enhancer by pervaporation, *European Polymer Journal*, 2005, 41, 783-795.
44. Jonquière, A., Dole, C., Clément, R. and Lochon, P., New highly permeable polyamideimides for separation by dense membranes, *Recents Progres en Genie des Procédés*, 2001, 15, 161-168.
45. Hauser, J., Reinhardt, G. A., Stumm, F. and Heintz, A., Experimental study of solubilities of water containing organic mixtures in poly(vinyl alcohol) using gas chromatographic and infrared spectroscopic analysis, *Fluid Phase Equilibria*, 1989, 49, 195-210.
46. Enneking, L., Stephan, W. and Heintz, A., Sorption and diffusivity measurements of cyclohexane + benzene and cyclohexane + toluene mixtures in polyurethane membranes. Model calculations of the pervaporation process, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*, 1993, 97, 912-22.
47. Jonquière, A., Roizard, D. and Lochon, P., Use of empirical polarity parameters to describe polymer/liquid interactions: correlation and polymer swelling with solvent polarity in binary and ternary systems, *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 54, 1673-84.
48. Hauser, J., Reinhardt, G. A., Stumm, F. and Heintz, A., Non-ideal solubility of liquid mixtures in poly(vinyl alcohol) and its influence on pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 1989, 47, 261-76.
49. Alario, F., Barraque, M. and Marcilly, C., Traitement des essences aromatiques pour la pétrochimie, *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés*, 1997, pp J 5 920: 1- 12.
50. Rautenbach, R. and Albrecht, R., The separation potential of pervaporation. Part 2. Process design and economics, *Journal of Membrane Science*, 1985, 25, 25-54.

51. Schwarz, H. H. and Malsch, G., Polyelectrolyte membranes for aromatic-aliphatic hydrocarbon separation by pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 2005, 247, 143-152.
52. Frahn, J., Malsch, G. and Schwarz, H.-H., Generation of a selective layer on polyacrylonitrile membrane supports for separation of aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures by pervaporation, *Macromolecular Symposia*, 2001, 164, 269-276.
53. Schauer, J., Bartz, D. and Marousek, V., Polyurethane pervaporation membranes, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1999, 268, 41-45.
54. van Ackern, F., Krasemann, L. and Tieke, B., Ultrathin membranes for gas separation and pervaporation prepared upon electrostatic self-assembly of polyelectrolytes, *Thin Solid Films*, 1998, 327-329, 762-766.
55. Steinhauser, H. A. and Brueschke, H. E. A., Manufacture of pervaporation membranes for separation of lower alcohols from mixtures with organic liquids, 1995, *DE Patent 4410763*.
56. Girnus, I., Pohl, M. M., Richter-Mendau, J., Schneider, M., Noack, M., Venzke, D. and Caro, J., Synthesis of AlPO₄-5 aluminumphosphate molecular sieve crystals for membrane applications by microwave heating, *Advanced Materials (Weinheim, Germany)*, 1995, 7, 711-14.
57. Koelsch, P., Caro, J., Noack, M., Venzke, D., Toussaint, P. and Nickel, H., Preparation of zeolitic high-temperature molecular-sieve membranes with separative and reactive properties, 1995, *DE Patent 4330949*.
58. Koelsch, P., Venzke, D., Noack, M., Toussaint, P. and Caro, J., Zeolite-in-metal membranes: preparation and testing, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1994, 2491-2.
59. Yeom, C. K. and Huang, R. Y. M., A new method for determining the diffusion coefficients of penetrants through polymeric membranes from steady-state pervaporation experiments, *Proceedings of the Sixth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, 1992, Ottawa, Canada, pp 112-26.
60. Yamaguchi, T., Nakao, S. and Kimura, S., Solubility and pervaporation properties of the filling-polymerized membrane prepared by plasma-graft polymerization for pervaporation of organic-liquid mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1992, 31, 1914-19.
61. Yeom, C. K. and Huang, R. Y. M., A new method for determining the diffusion coefficients of penetrants through polymeric membranes from steady-state pervaporation experiments, *Journal of Membrane Science*, 1992, 68, 11-20.
62. Tang, M. W., King, W. M. and Wensley, C. G., Manufacture and drying of cellulosic membranes, 1989, *European Patent 326076*.
63. Larchet, C., Brun, J. P. and Guillou, M., Study of the pervaporation of aromatic and aliphatic hydrocarbon mixtures through different elastomer membranes, *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences, Série C: Sciences Chimiques*, 1978, 287, 31-4.
64. Pithan, F., Staudt-Bickel, C., Hess, S. and Lichtenthaler Rudiger, N., Polymeric membranes for aromatic/aliphatic separation processes, *Chemphyschem*, 2002, 3, 856-62.
65. Park, C. K., Oh, B.-K., Choi, M. J. and Lee, Y. M., Separation of benzene/cyclohexane by pervaporation through chelate poly(vinyl alcohol)/poly(allyl amine) blend membrane, *Polymer Bulletin (Berlin)*, 1994, 33, 591-8.

Chapitre IV

Partie expérimentale

I- Méthodes d'analyse, de caractérisation et d'étude de propriétés

I-1- Spectrométrie Infrarouge : IR

Les spectres infrarouges sont enregistrés en transmission avec un spectromètre FTIR Bruker Tensor 27 en utilisant des films polymères obtenus sur des disques de bromure de potassium (KBr). La préparation de ces films a lieu en étalant une goutte d'une solution du polymère sur un disque de KBr dont le spectre infrarouge est préalablement enregistré (mesure de la référence). Le disque ainsi enduit est séché durant 5 min à 50°C sous vide avant analyse.

Le traitement des spectres obtenus est effectué par le logiciel OPUS (OPTics User Software) 4.0 de Bruker.

I-2- Résonance Magnétique Nucléaire : RMN

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C sont enregistrés avec un spectromètre Bruker Avance 300 à 300,15 MHz et 75,5 MHz, respectivement. Les tests de RMN ont lieu en utilisant des solutions dans du diméthyl sulfoxyde deutérié (DMSO- d_6 , Euriso-top) ou du chloroforme deutérié (CDCl_3 , Euriso-top). La RMN ^1H des PUI est effectuée avec du DMSO- d_6 car ce solvant nous donne des pics mieux séparés qu'avec le CDCl_3 ce qui permet une meilleure caractérisation et facilite l'attribution des pics. Les déplacements chimiques sont mesurés par référence au tétraméthylsilane (TMS) à partir des pics des impuretés isotopiques résiduelles du solvant deutérié. Dans le cas du proton, la solution à analyser contient environ 15 mg de produit dans 600 μl du solvant. Dans le cas du carbone, la solution est préparée avec 40 mg de produit dans la même quantité de solvant.

Le traitement des spectres obtenus est effectué par le logiciel WIN-NMR 6.1 de Bruker. Les déplacements chimiques sont indiqués en ppm et les couplages en Hz.

Deux types de RMN 2D sont aussi exploités ; la ^1H - ^{13}C HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence), corrélation hétéronucléaire entre un carbone et un proton liés par liaison covalente et la ^1H - ^1H COSY (CORrelation SpectroscopY), corrélation homonucléaire entre deux protons liés à deux carbones adjacents.

L'analyse des réactifs et de molécules modèles par RMN ainsi que l'utilisation d'un logiciel de prédiction (ACD/HNMR predictor ChemSketch version 5.09) nous a permis de réaliser l'attribution complète des pics des spectres des polymères obtenus.

I-3- Analyse élémentaire

La microanalyse élémentaire organique permet la détermination de différents teneurs élémentaires d'un produit, à partir de prélèvements analytiques de l'ordre du milligramme. Elle est effectuée par le Service Central d'Analyses du CNRS (SCA, USR 59, Vernaison, France). Le tableau IV-1 présente les différentes méthodes d'analyse utilisées par le SCA selon les éléments qui ont été choisis pour notre étude.

	Limites de quantification (%)	Détermination
C	0,25-100	Combustion totale du prélèvement analytique à 1050°C sous courant d'oxygène.
H	0,3-16	Le carbone et l'hydrogène des échantillons sont respectivement transformés en dioxyde de carbone et en eau. Le dioxyde de carbone et l'eau sont quantifiés soit par coulométrie soit par des détecteurs spécifiques infrarouge.
N	0,07-70	Combustion totale du prélèvement analytique à 1050°C sous courant d'hélium et d'oxygène. L'azote des échantillons est transformé en divers oxydes d'azotes. Les oxydes d'azote sont réduits en azote moléculaire. Cet azote moléculaire est alors quantifiés par conductimétrie thermique (catharométrie).
O	-	Non effectuée en présence de fluor.
F	> 0,2	Combustion en fiole à oxygène (fiole de Schöniger). Dosage au moyen d'une électrode spécifique (ionométrie).

Tableau IV-1 : Méthodes d'analyse élémentaire utilisées par le SCA pour les éléments choisis pour cette étude et leur limites de quantification.

I-4- Test de solubilité

Les tests de solubilité sont effectués avec 0,125 g de polymère dans 2,5 mL de solvant. Ces tests ont lieu à température ambiante et à des températures plus élevées qui dépendent du solvant étudié.

I-5- Viscosimétrie

Les viscosités sont mesurées à 25°C pour des solutions de polymère filtrées (membranes en PTFE, porosité 1 µm, Alltech) en utilisant un viscosimètre à capillaire semi-automatique Schott Geräte CT 050. Les viscosités réduites sont systématiquement mesurées pour des solutions de 0,1% m/v dans de la N,N-diméthyl formamide (DMF) anhydre. La variation de la viscosité en fonction de la concentration en polymère est étudiée pour des concentrations variant entre 0,05 et 0,30% m/v dans la DMF, la DMF contenant 2% m/v de chlorure de lithium anhydre (LiCl, Fluka) ou le chloroforme. La valeur de la viscosité réduite est calculée d'après les temps d'écoulement selon l'Equation IV-1. Le Tableau IV-2 indique les paramètres de cette formule.

$$\eta_{red} = \frac{(t - t_0)}{C.t_0}$$

Equation IV-1 : Viscosité réduite.

Symbole	Définition	Unité
C	Concentration	g/dL
t ₀	Temps d'écoulement pour le solvant seul	s
t	Temps d'écoulement pour la solution du polymère	s
η _{red}	Viscosité réduite	dL/g

Tableau IV-2 : Les différents paramètres de calcul de la viscosité réduite.

I-6- Chromatographie par Exclusion Stérique : CES

Les masses molaires moyennes des polymères sont déterminées à 75°C par chromatographie par exclusion stérique (CES). L'appareil utilisé est constitué successivement d'un injecteur de capacité de 20 µl, d'une pompe Merck L 6200A, d'une précolonne PL gel 5 µm Guard 50x7,5 mm et de deux colonnes identiques PL gel 5µm Mixed-D 300x7,5mm. Il est aussi équipé de deux détecteurs placés en série ; le premier est un détecteur par diffusion de la lumière (MALLS : Multi-Angle Laser Light Scattering) Wyatt Technology miniDawn, et le deuxième est un réfractomètre différentiel dynamique (DR: Differential Refractometry) Waters 410. Le premier détecteur donne des résultats proportionnels à la masse molaire moyenne en masse des polymères tandis que le second donne des résultats proportionnels à la concentration du polymère dans la solution. Le débit de la phase mobile est de 0,7 ml/min sous une pression de 125 bars (1 bar ~ 760 mmHg).

Le polymère à étudier est dissous dans une solution identique à la phase mobile : de la DMF (HPLC grade), ou de la DMF contenant 2% m/v de LiCl. Ces solutions contenant le polymère à une concentration de 15 mg/ml sont préalablement filtrées (membranes en PTFE, porosité 0,2 µm, Alltech).

Le calibrage de la CES est effectué avec le réfractomètre différentiel dynamique à 690 nm. L'aire du pic est proportionnelle à la concentration du polymère dans le solvant (dc). L'indice de réfraction différentiel (dn/dc en mL/g) du polymère dans le solvant est alors calculé par l'appareillage.

Les résultats sont traités avec le logiciel Astra pour Windows version 4.90.07.

I-7- Analyse calorimétrique différentielle : DSC

Les mesures sont effectuées avec un calorimètre différentiel à balayage Perkin Elmer Pyris 1. Cet appareil est équipé d'un système d'alimentation en azote liquide, le Perkin Elmer CryoFill. Cet équipement permet un large intervalle de balayage continu de température avec une vitesse de variation de 10°C/min (vitesse choisie pour notre étude). Chaque échantillon, de l'ordre de 10 mg, est placé dans une capsule d'aluminium sertie, une deuxième capsule vide servant de référence. Les cellules sont balayées par de l'hélium.

Les données sont traitées avec le logiciel Pyris pour Windows version 3.72.

I-8- Pycnométrie

La masse volumique des polymères est mesurée avec le pycnomètre à gaz hélium AccuPyc 1330 de Micromeritics. Les polymères étudiés sont des portions de films d'épaisseur moyenne 40 µm dont la masse totale est de 300 mg environ.

II- Synthèse et caractérisation des polyuréthaneimides

II-1- Réactifs et solvants

Les réactifs et solvants utilisés dans les différentes synthèses sont représentés dans les Tableaux IV-3 à IV-6.

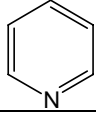
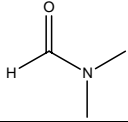
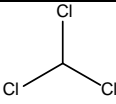
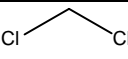
Nom / Pureté	Abréviation / Formule	Masse molaire	Structure	Fournisseur
Pyridine 99,5%	C ₅ H ₅ N	79,10		Aldrich
N,N-diméthyl formamide 99,8% pure pour synthèse	DMF C ₃ H ₇ NO	73,09		SDS
Chloroforme 99%	CH ₃ Cl	50,49		Carlo Erba
Dichlorométhane 99%	CH ₂ Cl ₂	84,93		Aldrich
Ether de pétrole T _{eb} = 35-60°C	Mélange de différents hydrocarbures			Carlo Erba

Tableau IV-3 : Solvants utilisés pour la préparation des différents produits.

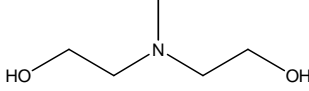
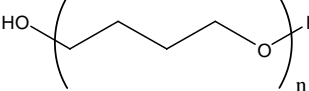
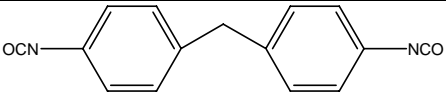
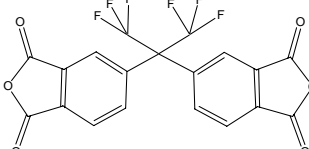
Nom / Pureté	Abréviation / Formule	Masse molaire	Structure	Fournisseur
N-méthyl Diéthanolamine 99+%	MDEA C ₅ H ₁₃ NO ₂	119,16		Aldrich
Polytétra- -méthylène glycol 1000*	PTMG 1000 C _{4n} H _{8n+2} O _{n+1}	975- 1025		Merck
4,4'-méthylène- bis-(phenyl isocyanate)**	MDI C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	250,25		TCI
Anhydride 4,4'- (hexafluoroiso- propylidène) diphthalique**	6FDA C ₁₉ H ₆ F ₆ O ₆	444,24		Lancaster

Tableau IV-4 : Réactifs utilisés dans la préparation des PUI précurseurs (*Pâteux, **Solide).

Nom / Pureté	Abréviation / Formule	Masse molaire	Structure	Fournisseur
1-Propanol 99,5%	C ₆ H ₁₄ O	60,10		Aldrich
1-Butanol 99,5%	C ₅ H ₁₂ O	74,12		Merck
1-Pentanol pur pour analyse	C ₄ H ₁₀ O	88,15		Fluka
1-Hexanol 99%	C ₃ H ₈ O	102,18		Fluka
Anhydride trifluorométhanesulfonique 98%	Anhydride triflique C ₂ F ₆ O ₅ S ₂	282,13		Acros

Tableau IV-5 : Réactifs utilisés dans la préparation des triflates d'alkyle.

Nom	Abréviation / Formule	Masse molaire	Structure	Fournisseur
Chlorométhane* 99,5+%	MeCl CH ₃ Cl	50,49		Aldrich
Bromométhane* 99,5+%	MeBr CH ₃ Br	94,94		Aldrich
Iodométhane 99%	MeI CH ₃ I	141,9		Aldrich
Bromoéthane 99%	EtBr C ₂ H ₅ Br	108,97		Fluka
1-bromo- <i>n</i> -propane 98%	<i>n</i> -PrBr C ₃ H ₇ Br	123,00		Aldrich
1-bromo- <i>n</i> -butane 97%	<i>n</i> -BuBr C ₄ H ₉ Br	137,03		Aldrich
1-bromo- <i>n</i> -pentane 97%	<i>n</i> -PentBr C ₅ H ₁₁ Br	151,05		Aldrich
1-bromo- <i>n</i> -hexane 98%	<i>n</i> -HexBr C ₆ H ₁₃ Br	165,08		Aldrich
Sulfate de diméthyle 99%	Me ₂ SO ₄ C ₂ H ₆ O ₄ S	126,13		Aldrich
Trifluorométhane sulfonate de méthyle 99+%	Triflate de méthyle MeOTf C ₂ H ₃ F ₃ O ₃ S	164,1		Aldrich
Trifluorométhane sulfonate d'éthyle 99%	Triflate d'éthyle EtOTf C ₃ H ₅ F ₃ O ₃ S	178,1		Aldrich
<i>p</i> -toluène sulfonate de méthyle 97%	Tosylate de méthyle MeOTs C ₈ H ₁₀ O ₃ S	186,23		Acros
Acide bromhydrique 48% solution aqueuse	HBr	80,91	HBr	Aldrich

Tableau IV-6 : Réactifs utilisés dans la préparation des PUI cationomères (*Gaz liquéfié sous pression conservé dans des cylindres métalliques à -20°C).

** Purification des solvants et réactifs*

A l'exception des réactifs et solvants cités dans le Tableau IV-7, tous les autres ont été utilisés sans purification préalable. Les méthodes décrites dans ce tableau permettent l'élimination des impuretés et en particulier l'eau. Sans cette étape de purification préalable à la synthèse, il peut se produire des réactions parasites (notamment avec l'eau) pouvant induire la réticulation des polymères ou un défaut de stœchiométrie responsable d'une très forte chute des masses molaires.

Réactifs ou solvants	Purification				Stockage
	Méthode	En présence de	Pression (mmHg)	T (°C)	T (°C)
DMF	Distillation fractionnée	Hydruure de calcium (CaH ₂)	Réduite ~5	40	Ambiante
Pyridine	Distillation	Hydroxyde de sodium (NaOH)	Atmosphérique ~760	115	Ambiante
MDEA	Distillation	-	Réduite ~1	90	Ambiante
MDI	Distillation	-	Réduite ~1	175	-20
6FDA	Bisublimation	-	Réduite ~1	225	Ambiante
Me ₂ SO ₄	Distillation	-	Réduite ~1	60	+6

Tableau IV-7 : Méthodes de purification et stockage de quelques réactifs et solvants utilisés dans la préparations des différents produits (T : Température).

** Conservation des solvants et réactifs*

Le chlorométhane et le bromométhane sont conservés dans des bonbonnes métalliques sous pression à -20°C. Afin d'empêcher la contamination par l'humidité atmosphérique, tous les autres réactifs et solvants sont conservés sous argon anhydre. De plus, tous les réactifs et solvants liquides, sont conservés durant une semaine sur tamis moléculaire 4Å avant utilisation.

** Contrôle de la pureté*

Tous les réactifs et solvants, à l'exception du chlorométhane et du bromométhane, sont enfin caractérisés par RMN ¹H ce qui permet de s'assurer d'un certain niveau de pureté. Afin de faciliter l'analyse ultérieure des polymères, le solvant choisi pour l'analyse RMN des réactifs est aussi un solvant des polymères. Nous avons choisi le DMSO-*d*₆ sauf dans le cas du MDI où les fonctions isocyanates réagissent avec les traces d'eau présentes dans ce solvant. Dans ce dernier cas, l'analyse le test RMN est alors effectuée dans le CDCl₃.

II-2- Les polyuréthaneimides précurseurs (PUI/x)

La synthèse des PUI précurseurs PUI/x ((PTMO1000 (1-x équiv.) + MDEA (x équiv.)/MDI (2 équiv.)/6FDA (1 équiv.)) est décrite pour un nombre total de mole des diols MDEA (x équiv.) et PTMO1000 (1 - x équiv.) de 2,5 mmol [1]. En faisant varier la proportion des deux diols, nous avons obtenu une famille de PUI avec différentes proportions en MDEA. La MDEA comporte une fonction amine tertiaire qui est le précurseur du site cationique ammonium quaternaire. La synthèse se fait en solution dans un réacteur fermé inerté à l'argon anhydre en deux étapes.

La première étape est similaire à la synthèse classique en une seule étape des polyuréthanes. Pendant cette première étape, 2,5 mmol (1 équiv.) du mélange des diols sont dissoutes sous agitation constante dans 5 mL de DMF anhydre à 20°C sous argon sec. 3 µl d'acide trifluoroacétique (TFA 99%, Aldrich) sont ajoutés à cette solution. L'ajout de 5 mmol (2 équiv.) de MDI marque le début de la réaction. Après 30 minutes de réaction avec le MDI, le mélange est dilué avec 15 mL de DMF anhydre et fortement agité pendant une autre période de 30 min à 20°C. À ce stade, l'analyse IR (Figure IV-1) montre la disparition de la bande correspondant aux groupes OH des diols à environ 3500 cm⁻¹, ce qui confirme la fin de la première étape de synthèse. Nous avons remarqué que le temps de cette réaction n'excède pas une heure quelle que soit la proportion de MDEA utilisée.

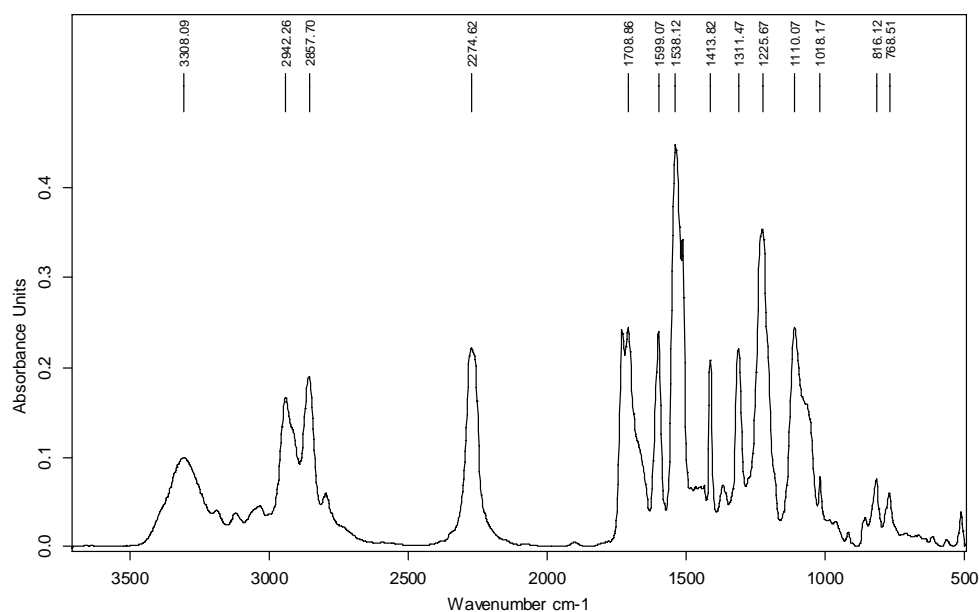


Figure IV-1 : Spectre IR du mélange résultant de la première étape de synthèse du PUI/0,5.

Durant la deuxième étape, on ajoute 2,5 mmol de 6FDA (1 équiv.) à la solution des macrodiisocyanates obtenus en fin de première étape. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 6 heures. Le mélange réactionnel est ensuite porté à 80°C pendant une durée Δt_p (entre 12 et 18 h) qui dépend du nombre d'équivalent de MDEA dans le polymère (Tableau IV-8, page suivante) ; le temps de réaction augmente avec la teneur en MDEA. Pendant cette étape, un dégagement de CO₂ est observé. Ce dégagement correspond à la formation des cycles imides par élimination de CO₂ de l'intermédiaire (cycle C7) obtenu durant la réaction des groupes isocyanates avec les dianhydrides aromatiques [2, 3]. L'analyse IR (Figure IV-2) confirme la fin de la polycondensation par la disparition de la bande à 2250 cm⁻¹ très caractéristique des isocyanates [4].

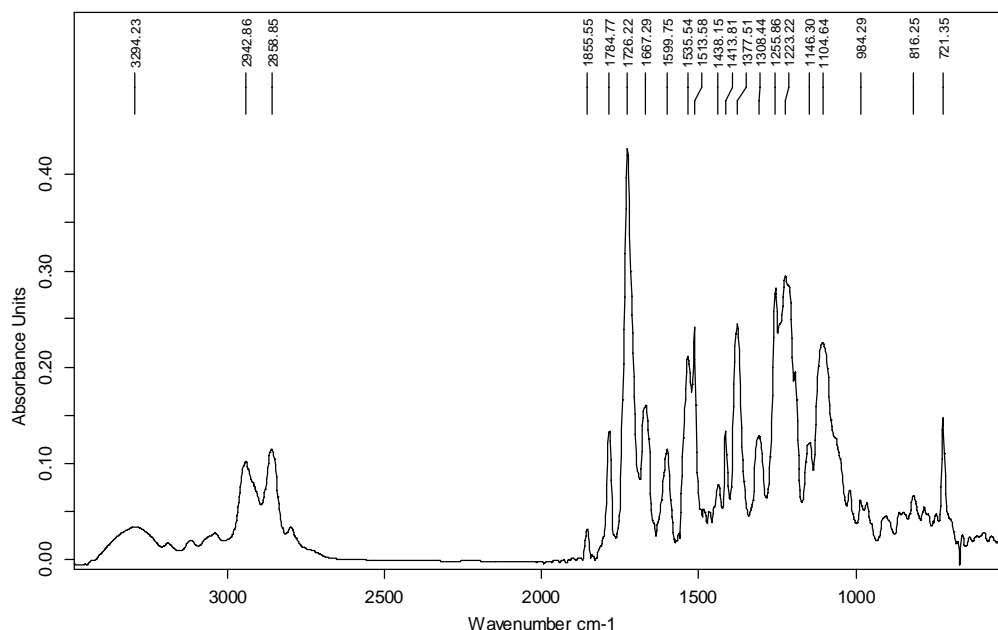


Figure IV-2 : Spectre IR du mélange résultant de la deuxième étape de synthèse du PUI/0,5.

A la fin de cette deuxième étape, le polymère ainsi préparé est précipité par environ un litre d'eau, lavé deux fois dans l'eau froide et séché sous vide à 70°C pendant 8 heures sur une plaque en PTFE. Il est finalement traité thermiquement sous vide pendant 15 heures sur le même support. Ce traitement permet la cyclisation complète des cycles imides qui pourraient avoir été ouverts pendant la précipitation. La température de ce traitement T_{ic} (entre 130 et 150°C) dépend du nombre d'équivalent de MDEA dans le polymère (Tableau IV-8). Les polymères contenant une proportion supérieure ou égale à 0,8 équivalent de MDEA sont cyclisés à 150°C.

La cyclisation totale (imidification) des polymères est bien confirmée par deux analyses RMN complémentaires qui ne révèlent pas des pics parasites dans la zone des cycles aromatiques du 6FDA entre 7,5 et 8,7 ppm en RMN 1H et dans la zone des carbonyles entre 145 et 175 ppm en RMN ^{13}C [5, 6].

Nombre théorique d'équivalent de MDEA : x	Temps de polymérisation à 80°C : Δt_p (h)	Température de traitement : T_{ic} (°C)
0	12	130
0,2	12	130
0,4	12	130
0,5	12	130
0,6	16	130
0,7	16	130
0,8	16	150
1,0	18	150

Tableau IV-8 : Conditions expérimentales pour la synthèse des PUI/x.

Le procédé décrit précédemment et qui correspond à la synthèse de quelques grammes de polymères, a pu être appliqué avec succès à des lots de 20 g de PUI/0,5 en donnant des résultats identiques.

Les PUI précurseurs sont obtenus sous la forme de solides légèrement jaunes avec des rendements élevés (> 90%).

La spectroscopie infrarouge de films fins de polymères a permis une caractérisation simple des principaux groupements fonctionnels présents. Les bandes les plus caractéristiques dans le cas de nos polymères sont décrites dans le tableau IV-9.

Fonction chimique	Nombre d'onde en cm^{-1}	Type de bandes observées	Intensité
PTMO	2800 et 3000 1105	ν CH ₂ ν CO	Forte
Uréthane	3290 1726 1538 1225	ν NH amide I amide II amide III	large Très forte Moyenne Forte
Imide	1782 1726 1514 1377 722	ν C=O imide amide I amide II ν C-N γ C=O imide	assez faible Forte Forte Forte Faible

Tableau IV-9 : Principaux pics d'absorption du PUI précurseur contenant 0,5 équivalent de MDEA en spectroscopie IR par transmission.

La stœchiométrie du polymère et en particulier la proportion en MDEA sont étudiées par RMN ¹H 300 MHz dans le DMSO-*d*₆. L'attribution des pics est présentée ci-dessous selon le schéma suivant : déplacement chimique des protons en ppm (indexation des protons (Figure IV-3), nombre de protons) : 9,45-9,55 (f', f, 2H), 8,15 (k, 2H), 7,94 (j, 2H), 7,74 (i, 2H), 7,50-7,00 (a, b, d, e, 16H), 4,17 (l, 2H), 4,06 (g, 2H), 4,10-3,70 (c, 4H), 3,10-3,40 (g', 25,5H), 2,68 (m, 2H), 2,30 (n, 1,5 H), 1,40-1,70 (h, h', 27,5H). Les nombres de protons sont ici donnés pour le PUI contenant 0,5 équivalent de MDEA pris à titre d'exemple.

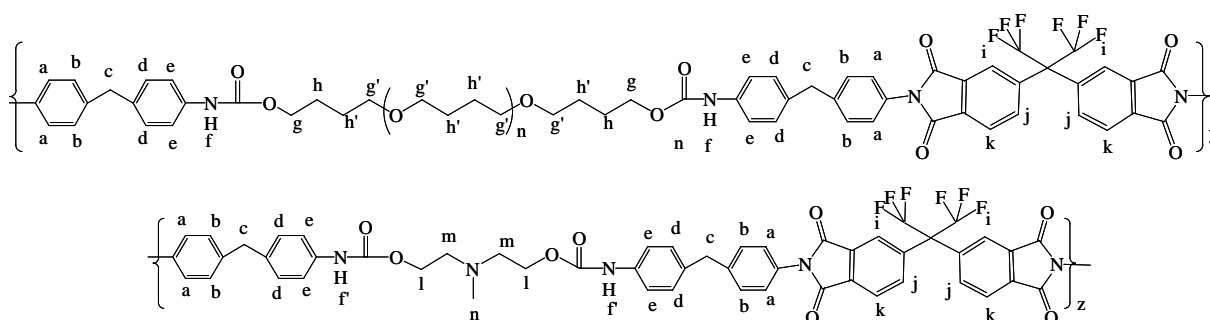


Figure IV-3 : Indexation des protons des PUI/x pour les spectre RMN ¹H.

II-3- Les polyuréthaneimides cationomères

II-3-1- À partir d'agents alkylants RX autres que les triflates d'alkyle (PUI/x/RX)

0,6 g de PUI/x sont dissous sous atmosphère anhydre dans 25 mL de solvant anhydre approprié, la DMF dans le cas des halogénures d'alkyle ou le chloroforme pour le sulfate de diméthyle et le tosylate de méthyle. Un grand excès (0,2 mL) de l'agent alkylant est alors ajouté. Le mélange est laissé à réagir sous agitation à 60°C pendant 48 h dans le cas des halogénures d'alkyle ou à 20°C durant 48 h puis 60°C pour 4 h dans le second cas. Les bromo- et chlorométhanés (gazeux à température ambiante) sont introduits sous forme liquide dans des solutions de PUI/x dans des tubes en verre refroidis avec de l'azote liquide. Chaque tube est alors inséré dans un autoclave en acier inoxydable haute pression.

Après quaternisation et refroidissement à température ambiante, le mélange est versé goutte à goutte dans de l'éther diéthylique anhydre en excès (250 mL) sous forte agitation pour précipiter le polymère. Le polymère ainsi récupéré est filtré, lavé deux fois dans l'éther diéthylique, et collecté sur un plaque en PTFE pour le sécher sous vide à 70°C durant 8 h dans le cas du chloroforme, ou 16 h dans le cas de la DMF.

RX	Réaction			Séchage	
	Solvant	T (°C)	t (h)	T (°C)	t (h)
Halogénures d'alkyle	DMF	60	48	70	16
Sulfate de diméthyle et tosylate de méthyle	CHCl ₃	20	48	70	8
		60	4		

Tableau IV-10 : Récapitulatif des conditions de réaction et de séchage selon le type d'agent alkylant RX.

Le suivi de la réaction et l'analyse quantitative des polyuréthanes cationomères, ne peut pas être effectué par spectrométrie IR car il n'y a pas de pics caractéristiques des groupes ammoniums quaternaires clairement identifiables et il est très difficile de distinguer l'absorption des fonctions amines tertiaires des pics environnants.

Ayant des structures très proches, les PUI cationomères PUI/x/RX ont donné des spectres RMN ¹H (DMSO-*d*₆) qui ne diffèrent que par les pics correspondant aux protons de leur chaîne alkyle latérale ou de leur contre-ion. Dans le cas du PUI/0,5/Me₂SO₄ (Figure IV-4) nous avons : 9,70 (f', 1H), 9,51 (f, 1H), 8,15 (k, 2H), 7,94 (j, 2H), 7,74 (i, 2H), 7,50-7,00 (a, b, d, e, 16H), 4,54 (l, 2H), 4,06 (g, 2H), 3,70-4,10 (c, 4H), 3,76 (m, 2H), 3,10-3,40 (g', p, z, 30H), 1,40-1,70 (h, h', 27,5H).

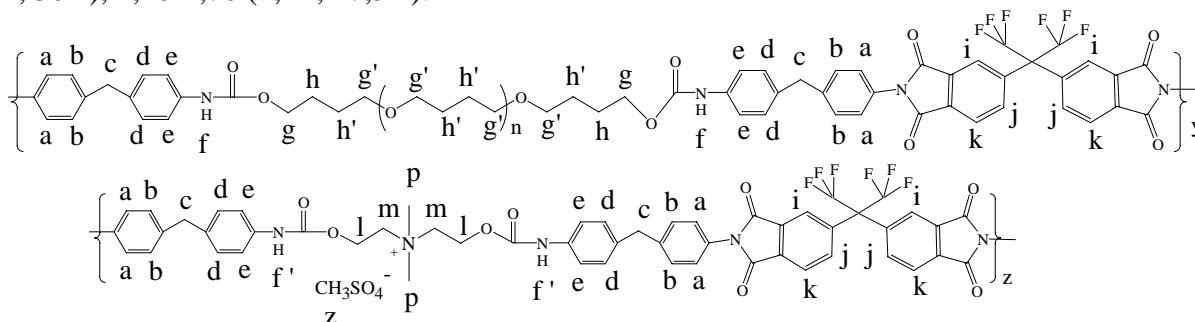


Figure IV-4 : Indexation des protons des PUI/x/Me₂SO₄ pour les spectres RMN ¹H.

En plus des pics déjà cités qui caractérisent la chaîne polymère, les pics suivants caractérisent les chaînes alkyles latérales ou bien les contre-ions des autres PUI/x/RX :

PUI/0,5/MeOTs : 7,5-7,0 (a,b,d,e, CH₃-Ph, 18H), 2,28 (CH₃-Ph, 1,5H).

PUI/0,5/EtBr : 3,30 (αCH₂, 1H) 1,29 (βCH₃, 1,5H).

PUI/0,5/PrBr : 3,32 (αCH₂, 1H), 1,30 (βCH₂, 1H), 0,91 (γCH₃, 1,5H).

PUI/0,5/BuBr : 3,35 (αCH₂, 1H), 1,5 (βCH₂, 1H), 1,3 (γCH₂, 1H), 0,91 (δCH₃, 1,5H).

PUI/0,5/PentBr : 3,32 (αCH₂, 1H), 1,5 (βCH₂, 1H), 1,27 (γ,δ CH₂, 2H), 0,86 (εCH₃, 1,5H).

PUI/0,5/HexBr : 3,30 (αCH₂, 1H), 1,5 (βCH₂, 1H), 1,26 (γ,δ,ε CH₂, 3H), 0,91 (ωCH₃, 1,5H).

Les spectres RMN ¹H des PUI cationomères obtenus par quaternisation avec des 1-bromo-*n*-alcanes autres que le bromométhane ont aussi révélé la présence d'un nouveau pic à 4,42 ppm, caractéristique d'une réaction d'élimination concurrente, qui est présentée dans le chapitre II.

II-3-2- À partir de triflates d'alkyle (PUI/0,5/ROTf)

II-3-2-1- Synthèse des triflates d'alkyle ROTf

Les triflates de *n*-propyle, *n*-butyle, *n*-pentyle et *n*-hexyle sont synthétisés au laboratoire selon un mode opératoire adapté d'après Fife et al. [7]. Une solution de l'alcool primaire ROH correspondant (3 mmol) et de pyridine (1 équiv., 0,25 mL) dans 3 mL de CH₂Cl₂ est ajoutée goutte à goutte à 0°C sous forte agitation à une solution d'anhydride triflique (1,1 équiv., 0,56 mL) dans 3 mL CH₂Cl₂ sous argon anhydre. Le mélange est alors laissé à réagir 45 min de plus à la même température.

Le sel de pyridinium, co-produit formé, est éliminé par chromatographie-filtration du mélange sur une colonne courte (diamètre 6 mm, longueur 10 mm) d'oxyde d'aluminium (neutre 90, activité 1, Merck). Le dichlorométhane est alors éliminé sous pression réduite à température ambiante. Le produit brut restant est extrait avec de l'éther de pétrole et le liquide d'extraction est filtré pour éliminer les dernières traces de triflate de pyridinium. Les triflates d'alkyle purs sont récupérés sous forme de liquide incolore après avoir éliminé soigneusement le solvant sous vide à température ambiante. Ces triflates sont conservés sous argon à -20°C.

Le rendement de ces synthèses varie entre 65 et 70%. Les spectres RMN ¹H (CDCl₃), en bon accord avec les données de la littérature [7-9], ont confirmé la pureté des triflates ainsi préparés.

II-3-2-2- Quaternisation du PUI/0,5 par les triflates d'alkyle

0,3 g (0,21 mmoles) de PUI/0,5 sont dissous sous atmosphère anhydre dans 6 mL de dichlorométhane anhydre et le mélange est refroidi à la température T. Une solution de q mmoles de triflate d'alkyle dans 6 mL de dichlorométhane anhydre est alors ajouté goutte à goutte. Le mélange réagit alors à la même température T durant un temps t_1 . A la fin de cette étape, une augmentation progressive de la température a lieu jusqu'à la température ambiante durant un temps t_2 . Le PUI cationomère est ensuite précipité et traité selon la procédure décrite précédemment (paragraphe II-3-1). Le Tableau IV-11 donne les conditions opératoires optimales trouvées pour chaque triflate d'alkyle (C_1 to C_6).

Les spectres RMN ^1H ($\text{DMSO-}d_6$) sont identiques à ceux des PUI cationomères obtenus avec les bromo-*n*-alcanes avec une seule exception ; le pic à 4,42 ppm n'apparaît pas, prouvant l'absence de la réaction d'élimination parasite avec ces agents alkylants nettement plus réactifs.

PUI/0,5/ROTF	Triflate d'alkyle	q ^(a)	T (°C)	t ₁ ^(b) (h)	t ₂ ^(c) (h)
PUI/0,5/MeOTf	Triflate de méthyle	0,23	- 20	2	3,5
PUI/0,5/EtOTf	Triflate d'éthyle	0,23	5	15	3,5
PUI/0,5/PrOTf	Triflate de <i>n</i> -propyle	0,53	10	48	1
PUI/0,5/BuOTf	Triflate de <i>n</i> -butyle	0,53	10	48	1
PUI/0,5/PentOTf	Triflate de <i>n</i> -pentyle	0,53	10	48	1
PUI/0,5/HexOTf	Triflate de <i>n</i> -hexyle	0,53	10	48	1

Tableau IV-11 : Quaternisation avec des triflates d'alkyle $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{R}$ du PUI/0,5.

^(a) q: nombre de mmoles de triflates d'alkyle pour 0,21 mmoles (0,3g) de PUI/0,5.

^(b) t_1 : temps de réaction à la température T.

^(c) t_2 : temps de remontée en température jusqu'à la température ambiante.

II-3-3- Polyuréthaneimides cationomères contenant uniquement des sites ammoniums $^+\text{N-H}$

Un grand excès (0,55 mL) d'acide bromhydrique (HBr en solution aqueuse à 48%) est ajouté à une solution de 0,6 g de PUI/0,5 dans 25 mL de DMF. Le mélange de réaction est alors agité à 60°C durant 48 heures et le PUI/0,5/HBr résultant est récupéré comme indiqué dans le paragraphe précédent. Sur le spectre RMN ^1H ($\text{DMSO-}d_6$) un seul pic (4,42 ppm) est observé dans l'intervalle 4,40-4,60 ppm indiquant la présence des groupes ammoniums $^+\text{N-H}$.

II-3-4- Déprotonation des polyuréthaneimides contenant des sites ammoniums $^+\text{N-H}$

Un large excès d'hydrogénocarbonate de sodium est ajouté à une solution de 0,6 g de polymère dans 25 mL de chloroforme et agité durant 30 min à température ambiante. Le mélange est filtré, versé sur une plaque en PTFE et le solvant est éliminé d'abord à la pression atmosphérique puis sous vide à 60°C. Le spectre RMN ^1H ($\text{DMSO-}d_6$) du polymère récupéré indique la disparition du pic à 4,42 ppm.

III- Méthodes d'étude de la perméabilité sélective

III-1- Mélanges étudiés

Deux mélanges sont utilisés pour l'étude de la perméabilité sélective. Le premier est un mélange polaire éthanol (EtOH)/éthyl-*tert*-butyl éther (ETBE), le second est un mélange non polaire Toluène/n-Heptane. Nous avons préparé les mélanges par gravimétrie. A l'exception de l'ETBE, tous les solvants sont utilisés sans purification préalable.

Ces mélanges et leurs composants sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et par RMN ^1H dans le but de s'assurer de leur composition et de leur pureté. Pour les études de sorption, l'analyse quantitative par RMN ^1H sur les mélanges absorbés est effectuée dans du tétrachlorure de carbone (CCl_4 , pour la spectroscopie, Merck) en présence d'un tube scellé plus fin contenant de l'acétone deutériée.

III-1-1- Un mélange polaire EtOH / ETBE

Le mélange azéotrope EtOH / ETBE contient 20% en poids d'éthanol à éliminer pour la purification de l'ETBE. L'azéotrope est un liquide incolore dont le point d'ébullition est de $67,1^\circ\text{C}$.

Après une journée sur du NaBH_4 , l'ETBE est bidistillé sur sodium à 73°C . Le but de ce traitement est d'éliminer les impuretés comme l'eau, les alcools et les peroxydes. La présence des peroxydes est détectée par une solution d'iodure de potassium (KI) acidifiée. L'ETBE est conservé dans des bouteilles en verre ambré sous argon dans le but d'éviter la formation de peroxydes.

Les principales caractéristiques de ces solvants sont données dans le Tableau IV-12.

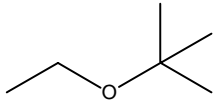
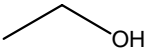
	Ethyl- <i>tert</i> -butyl éther	Ethanol (absolu, pur à 99,7%)
Abréviation	ETBE	EtOH
Formule	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
Structure		
Masse molaire (g/mol)	102,18	46,07
Point d'ébullition ($^\circ\text{C}$)	73,1	78,39
Densité (g/ml)	0,7519	0,7937
Fournisseur	IFP	Carlo Erba

Tableau IV-12 : Les composants du mélange polaire.

III-1-2- Un mélange non polaire Toluène/n-Heptane

Le mélange Toluène/n-Heptane contient 20% en poids de toluène à éliminer pour la purification de l'heptane. Les principales caractéristiques de ces solvants sont données dans le Tableau IV-13.

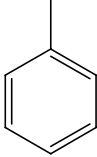
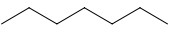
	Toluène p.a.	n-Heptane
Formule	C ₇ H ₈	C ₇ H ₁₆
Structure		
Masse molaire (g/mol)	92,14	100,21
Point d'ébullition (°C)	110,6	98,42
Densité (g/ml)	0,86	0,68
Fournisseur	Acros	VWR

Tableau IV-13 : Les composants du mélange non polaire.

III-2- Détermination des propriétés en pervaporation

III-2-1- Préparation des films polymères

Les membranes sont préparées à partir d'une solution du polymère dans un solvant approprié, le chloroforme ou la DMF. L'évaporation de ce solvant sur un moule en téflon donne les films. Selon le nombre d'équivalent (x) de MDEA, deux méthodes de préparation de films se présentent. Le Tableau IV-14 donne un récapitulatif de ces deux méthodes.

Méthode 1 : $0 < x \leq 0,7$ pour les précurseurs et $0,2 \leq x < 0,6$ pour les cationomères.

0,6 g de polymère sont dissous dans 25 ml de chloroforme à température ambiante durant 30 min. La solution ainsi formée est filtrée sur fibres de verre puis étalée sur un moule en téflon (diamètre 130 mm). Ce moule est mis à température ambiante en position bien horizontale grâce à un support à trois pieds munis de vis micrométriques. En raison du caractère très volatil du chloroforme, le moule est partiellement couvert pour limiter la vitesse d'évaporation du solvant. L'étape d'évaporation et donc la formation du film prend environ 2h. Dans le but d'éliminer le chloroforme résiduel, les films sont séchés sous vide durant 2h à température ambiante.

Méthode 2 : $x = 0$ ou $x > 0,7$ pour les précurseurs et $x \geq 0,6$ pour les cationomères.

0,6g de polymère sont dissous dans 25 ml de DMF à 60°C durant 2 h puis à 80°C pendant 16 h. Le moule rempli de cette solution est mis à l'étuve à 50°C. En raison du point d'ébullition élevé de la DMF, l'étape de formation du film prend 24 h. La DMF résiduel est éliminé sous vide par une augmentation progressive de la température (10°C/h) jusqu'à 130°C suivie par un séchage final à cette même température pendant 16 h dans le cas des PUI précurseurs et 70°C durant 24 h dans le cas des PUI cationomères. Les films ne sont pas directement exposés aux hautes températures pour éviter un départ très rapide de la DMF résiduel pouvant provoquer la formation de bulles (cloques).

Nombre théorique d'équivalent de MDEA : x		Solvant	Etape	Temps Δt (h)	Température T (°C)
PUI/x	PUIC				
$0 < x \leq 0,7$	$0,2 \leq x < 0,6$	CHCl ₃	Dissolution	0,5	Ambiante
			Préparation du film	2	Ambiante
			Séchage sous vide	2	Ambiante
x = 0 ou x > 0,7	x ≥ 0,6	DMF	Dissolution	2	60
				16	80
			Préparation du film	24	50
			Séchage sous vide	16 PUI/x 24 PUIC	130 PUI/x 70 PUIC

Tableau IV-14 : Récapitulatif des deux méthodes de préparation des films PUI.

La mesure de l'épaisseur des films préparés est effectuée en utilisant un micromètre avec une erreur de $\pm 1 \mu\text{m}$. Ces films sont homogènes, d'épaisseur à peu près constante allant de 35 à 40 μm et pour une épaisseur moyenne de 38 μm . La différence entre les valeurs de différents points de la membrane n'excède pas 5 μm .

III-2-2- Appareillage, conditions opératoires et manipulation

Les manipulations de pervaporation ont toutes été réalisées sur un appareil non-automatisé dont la représentation schématique est donnée par la Figure IV-5.

Le mélange est contenu dans un réservoir d'alimentation thermostaté à la température de manipulation ; 30°C dans le cas du mélange polaire et 50°C pour le mélange non polaire.

Il est envoyé au moyen d'une petite pompe (ASTI, garniture téflon) vers une cellule métallique plane contenant la membrane. Cette dernière est placée sur un support non tissé qui repose sur un autre support métallique fritté de surface utile connue. La température est mesurée au niveau de la cellule équipée d'un puit thermométrique. La cellule de pervaporation et tous les tubes de transport des liquides sont bien isolés par de la laine de verre ou de la mousse de polyuréthane dans le but de conserver la température souhaitée au niveau de la membrane.

Le mélange ainsi pompé est en contact direct avec l'amont de la membrane. Le liquide demeuré de ce côté, le rétentat, est redirigé vers le réservoir d'alimentation.

Le liquide ayant traversé la membrane vers le côté aval, le perméat, est vaporisé sous l'effet de la pression réduite générée par une pompe à vide. Cette pression doit rester inférieure à 0,3 mmHg. Elle est mesurée à l'aide d'un manomètre (Vacustat Edwards 1G). Toutes les parties du montage en contact avec les liquides ou les vapeurs sont en PTFE ou en verre pour éviter de fausser les mesures par sorption préférentielle des molécules dans d'éventuels polymères en contact.

Deux pièges en verre sont utilisés alternativement pour récupérer le perméat. Placés en parallèle, ils permettent un travail sous vide en continu.

Le premier piège est refroidi à l'azote liquide pour récupérer le perméat. Après une durée déterminée, ce piège est isolé et le second est immédiatement refroidi à l'azote liquide et connecté. Le premier piège est mis à température ambiante par un bain d'eau et à la pression ambiante en l'ouvrant vers l'air par l'intermédiaire d'un desséchant. Le flux (perméabilité) et la composition (sélectivité) du perméat sont déterminés par pesée et analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

La durée de collecte dans les pièges qui suivent le premier est ajustée de telle sorte que la masse collectée soit d'au moins 500 mg, ce qui minimise les erreurs dues à la pesée (précision de 1 mg) et l'évaporation des solvants avant analyse.

Les mesures effectuées sur le perméat sont poursuivies jusqu'à l'obtention de valeurs stables : variations inférieures à 5% pour le flux et à 0,01% pour la sélectivité.

Dans le cas de tous les polymères que nous avons testés, la stabilisation est généralement atteinte au bout de 3 à 4 heures. Les manipulations ne durent alors pas plus de 5 à 6 heures pour une membrane donnée.

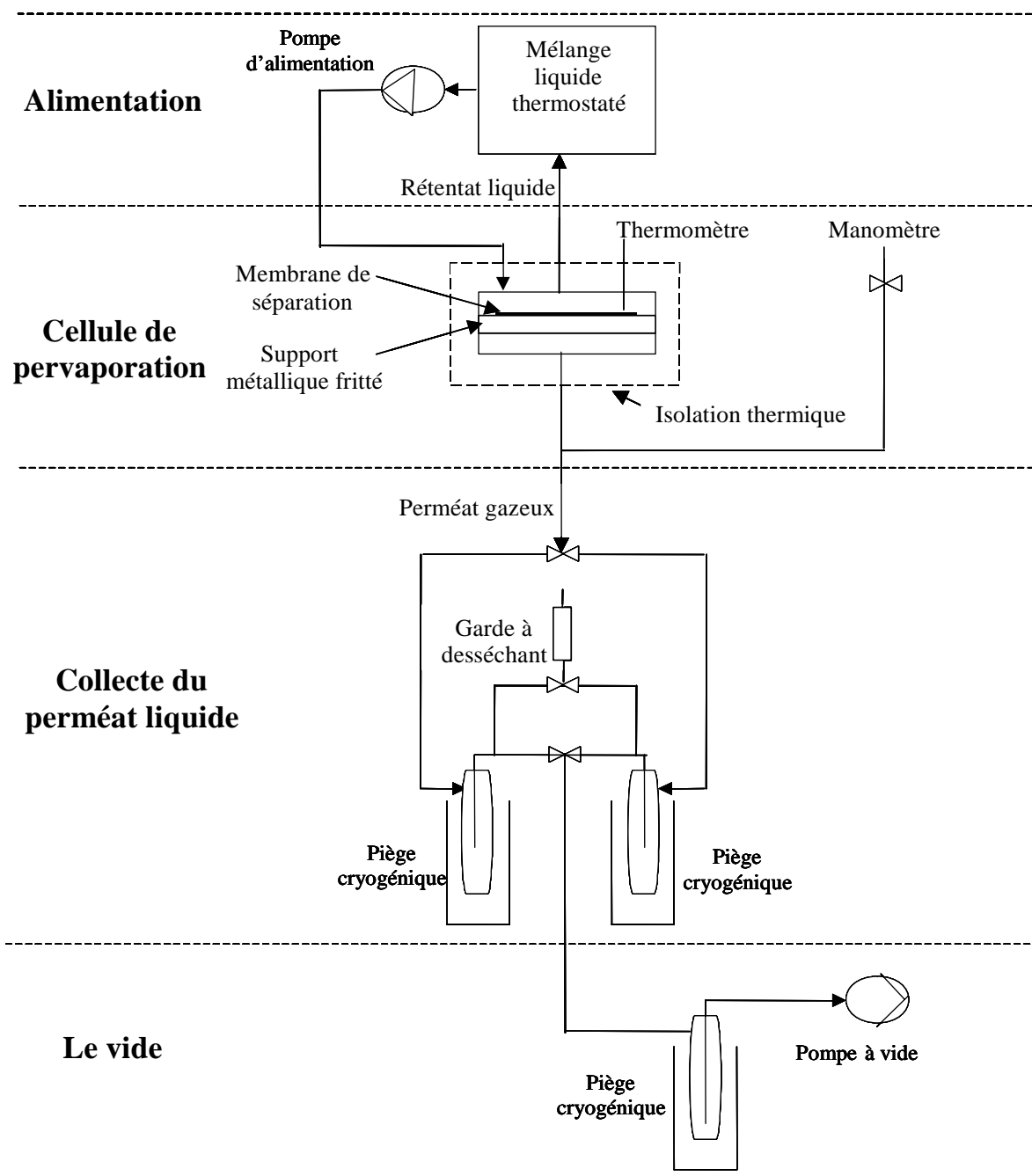


Figure IV-5 : Schéma de l'appareil de pervaporation utilisé au laboratoire.

III-2-3- Détermination des grandeurs caractéristiques de la pervaporation

La qualité du transfert est caractérisée par deux grandeurs qui sont le flux de matière traversant la membrane (perméabilité) et la sélectivité de la séparation. Ces paramètres seront représentés graphiquement en fonction du nombre d'équivalent de MDEA (x) ou en fonction de la fraction massique du segment souple PTMO 1000.

Les fractions massiques du segment souple, le PTMO 1000, et du segment rigide sont calculées avec les Equations IV-2. Le Tableau IV-15 donne les paramètres de ces formules.

$$W_{SB} = \frac{1000.(1-x)}{Mp} \quad \text{et} \quad W_{HB} = 1 - W_{SB}$$

Equations IV-2 : Fractions massiques du segment souple PTMO et du segment rigide.

Symbole	Définition	Unité
W_{SB}	Fraction massique du segment souple PTMO	-
W_{HB}	Fraction massique du segment rigide	-
1000	Masse molaire du PTMO	g/mol
1-x	Nombre d'équivalent de PTMO	-
M_p	Masse molaire de l'unité de répétition du polymère PUI	g/mol

Tableau IV-15 : Les différents paramètres des Equations IV-2.

III-2-3-1- Détermination du flux J

Dans le but de calculer la perméabilité d'une membrane, il faut connaître la valeur du flux de matière traversant cette dernière. Le flux de matière est défini par le rapport :

$$J_f (\text{kg} / \text{h.m}^2) = \frac{m}{s.t}$$

Equation IV-5 : Flux total de matière de la membrane.

Le flux est inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane. Pour permettre la comparaison entre les propriétés de membranes d'épaisseurs différentes mais proches, tous les flux sont normalisés à une épaisseur prise comme référence de 1 μm .

$$J (\text{kg}.\mu\text{m} / \text{h.m}^2) = J_f . e \quad \text{donc} \quad J = \frac{m.e}{s.t}$$

Equation IV-6 : Flux total normalisé de la membrane.

Le Tableau IV-16 détaille les paramètres des formules précédentes.

Symbole	Définition	Unité
J_f	Flux total de matière	kg/h.m ²
J	Flux total normalisé	kg. μm /h.m ²
m	Masse total du perméat	kg
m_a	Masse aval de l'espèce a	kg
e	Épaisseur de la membrane	μm
s	Surface de la membrane	m ²
t	Temps entre deux prélèvements du perméat	h

Tableau IV-16 : Les différents paramètres des équations précédentes

III-2-3-1- Détermination de la sélectivité des matériaux polymères

Dans le but de calculer la sélectivité, la fraction massique du composé préférentiellement transféré du perméat est déterminée par CPG.

La CPG est effectuée avec un appareil Shimadzu GC-8A équipé d'un détecteur TCD (Thermal Conductivity Detector ou catharomètre). La quantité de mélange injectée est d'environ 0,1 µL et la phase mobile est du dihydrogène introduit à une pression de 2,5 bars. Les données sont traitées par un intégrateur Spectra-Physics. Le Tableau IV-17 donne les différents paramètres de fonctionnement des CPG selon le type de mélange utilisé.

		EtOH/ETBE	Toluène/n-Heptane
Colonne	Longueur (m)	1,4	1,5
	Diamètre (cm)	0,32	0,32
Phase stationnaire	Type	Porapak Q	Chromosorb PAW
	Porosité (mesh)	100-120	80-100
Température (°C)	Chambre d'injection	180	150
	Four	170	100

Tableau IV-17 : Les différents paramètres de fonctionnement du chromatographe en phase gazeuse selon le type de mélange utilisé.

Pour étalonner la CPG, nous avons préparé plusieurs solutions contenant différentes proportions des deux composants (a et b) d'un des deux mélanges et nous les avons analysées. Nous avons alors représenté les résultats obtenus par CPG, sur un graphique dont l'abscisse est le rapport massique des composants m_a/m_b et l'ordonnée est le rapport des aires intégrées des pics A_a/A_b . Le détecteur de la CPG s'est révélé linéaire dans toute la plage étudiée de 2 à environ 100% du composé (a) en donnant une droite passant par zéro. La pente de la droite ainsi obtenue correspond au coefficient d'étalonnage (p) reliant m_a/m_b et A_a/A_b .

$$\frac{m_a}{m_b} = p \frac{A_a}{A_b} \quad \text{or} \quad C'_a = \frac{m_a}{m_a + m_b} \quad \text{et} \quad C'_b = \frac{m_b}{m_a + m_b}$$

donc $\frac{C'_a}{C'_b} = \frac{m_a}{m_b}$ alors $\frac{C'_a}{C'_b} = p \frac{A_a}{A_b}$ avec $C'_a + C'_b = 1$ donc

$$C'_a = \frac{p.A_a}{A_b + p.A_a} \quad \text{et} \quad C'_b = \frac{p.A_b}{A_a + p.A_b}$$

Equations IV-3 : Fractions massiques en (a) et (b) du mélange déduites des spectres CPG.

D'après les deux Equations IV-3, nous pouvons calculer les fractions massiques C' en fonction des aires des pics. La valeur de p est de 0,719 dans le cas du mélange polaire et de 1,100 dans le cas du mélange non polaire.

Des valeurs de C et de C' , nous pouvons déduire le facteur d'enrichissement β et le facteur de séparation α qui sont deux grandeurs couramment utilisées pour caractériser la sélectivité de pervaporation (Equation IV-4).

$$\beta = \frac{C'}{C} ; \alpha = \frac{C'(1-C)}{C(1-C')}$$

Equation IV-4 : Facteur d'enrichissement et facteur de séparation.

Le Tableau IV-18 indique les paramètres des équations précédentes.

Symbole	Définition	Unité
m_a et m_b	Masse molaire des espèces a et b	g/mol
C'_a et C'_b	Fraction massique aval des espèces a et b	-
A_a et A_b	Aire des pics choisis des espèces a et b du perméat.	-
C	Fraction massique amont de l'espèce préférentiellement transférée	-
C'	Fraction massique aval de l'espèce préférentiellement transférée	-
p	Coefficient d'étalonnage	-

Tableau IV-18 : Les différents paramètres des équations précédentes.

III-3- Détermination des propriétés de sorption

III-3-1- Préparation des échantillons de polymères

Les expériences de sorption utilisent habituellement des films beaucoup plus épais que ceux employés en pervaporation pour augmenter d'une part la quantité de liquide absorbé par le polymère et d'autre part minimiser les pertes lors de l'essuyage qui entre dans la procédure gravimétrique habituelle de détermination du gonflement d'un matériau dans un liquide donné. Trop épais, ils peuvent gêner la diffusion des liquides dans le polymère et conduisent à des délais très importants pour la mise en équilibre thermodynamique ou la désorption ultérieure. Il existe donc un optimum de l'épaisseur et dans le cas des PUI étudiés, cet optimum est entre 400 et 500 μm . Cette épaisseur correspond à l'absorption par l'échantillon d'au moins 0,4 g de solvant.

La préparation des échantillons de polymères se fait comme dans le cas de la préparation des membranes de pervaporation présentée dans le paragraphe III-2-1 avec deux modifications importantes : 2 g de PUI sont utilisés à la place de 0,6 g et le moule de PTFE a un diamètre de 78 mm et non plus de 130 mm.

III-3-2- Détermination du gonflement total

III-3-2-1- Appareillage et manipulation

Les échantillons de polymères sont pesés pour déterminer leur masse à sec (m_0) avec une précision de 0,1 mg. Ils sont ensuite immergés dans le mélange à étudier dans un récipient étanche. Le récipient est hermétiquement fermé afin d'éviter l'évaporation du solvant et l'absorption d'eau atmosphérique.

Le récipient est placé dans une étuve thermostatée à la température souhaitée ; 30°C dans le cas du mélange polaire et 50°C pour le mélange non polaire. Après 24 h, le polymère est retiré, essuyé très rapidement avec du papier filtre pour éliminer le liquide superficiel non absorbé. L'échantillon est alors pesé dans un récipient étanche, préalablement taré, à l'aide d'une balance à réponse rapide avec une précision de 0,1 mg (Sartorius RC 250 S). Il est alors rapidement replacé dans le récipient de sorption dans l'étuve thermostatée. Cette opération est renouvelée jusqu'à l'obtention d'une valeur stable. L'équilibre thermodynamique est généralement atteint au bout de 2 à 3 jours.

III-3-2-2- Calcul du gonflement total

Le gonflement massique S , qui correspond à la sorption totale, est calculé selon l'Equation IV-8 à partir de la masse du polymère sec (m_0) et de celle du polymère gonflé (m_g).

$$S = \frac{m_g - m_0}{m_0}$$

Equation IV-8 : Gonflement massique.

III-3-3- Détermination de la sélectivité de sorption des matériaux polymères

Dans le but de calculer la sélectivité de sorption, nous déterminons la fraction massique C_s du composé préférentiellement transféré, pour le liquide absorbé par le polymère. Nous avons ainsi observé la contribution de chacun des deux liquides au gonflement total. Selon le mode de désorption adopté, deux méthodes ont été utilisées.

III-3-3-1- Méthode 1 : par désorption sous vide

La désorption a lieu sous vide dans un appareil en verre comportant un tube de désorption et un piège de condensation relié par l'intermédiaire d'un tube avec un robinet (Figure IV-6).

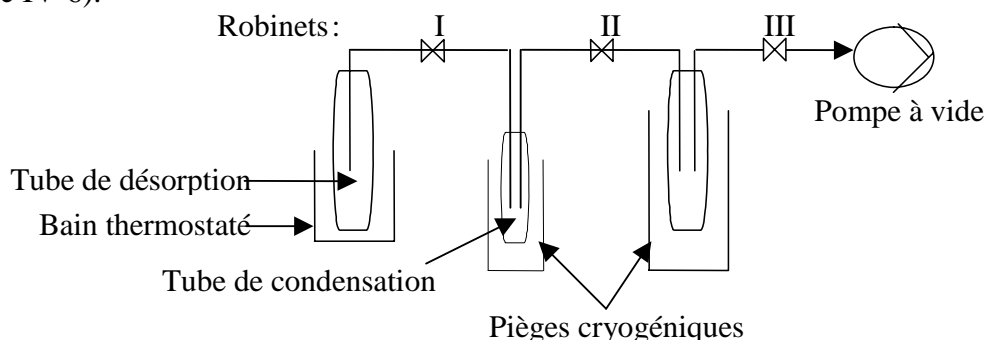


Figure IV-6 : Schéma de l'appareil de désorption sous vide utilisé au laboratoire.

Les vapeurs désorbées lors du chauffage progressif du polymère gonflé (de 20 à 80°C pendant 8h) sont condensées dans le piège de condensation préalablement taré et refroidi à l'azote liquide. Durant cette manipulation les robinets I et II ne sont jamais ouverts simultanément pour éviter une perte éventuelle de désorbat ou son relargage trop brutal. A la fin de la manipulation, le mélange condensé est isolé du polymère par le robinet I puis remis à la pression atmosphérique. Après retour à la température ambiante, le liquide est analysé par CPG pour déterminer la fraction massique du composé préférentiellement transféré C_s en utilisant les Equations IV-3.

Les expériences de désorption sont validées par un bilan en masse comparant les résultats de sorption à ceux de désorption avec une variation inférieure à $\pm 5\%$.

Nous vérifions que les pastilles de polymère sont totalement séchées. La masse de la pastille de polymère après désorption doit être égale à la masse initiale du polymère à sec. Une éventuelle perte de masse peut être due à des espèces extraites du polymère par le solvant.

III-3-3-2- Méthode 2 : par désorption dans du tétrachlorure de carbone

Cette méthode, à notre connaissance originale, présente l'intérêt de nécessiter des quantités de polymère bien inférieures à celles de la méthode précédente, ce qui peut être un avantage pour certains matériaux.

A l'intérieur du récipient étanche de sorption, un morceau fin et long du matériau polymère est immergé dans le mélange étudié. Après gonflement complet, ce morceau est introduit dans un tube RMN contenant du CCl_4 . Un tube scellé plus fin contenant de l'acétone deutériée est introduit alors dans le tube RMN. Le tout est analysé par RMN ^1H pour déterminer la fraction massique de l'espèce préférentiellement transféré C_s .

Sur le spectre RMN, deux pics sont choisis, l'un correspondant au solvant (a) et l'autre au solvant (b). Le rapport molaire n_a/n_b est alors égal à :

$$\frac{n_a}{n_b} = \frac{A_a/p_a}{A_b/p_b} \quad \text{or} \quad C_{Sa} = \frac{n_a M_a}{n_a M_a + n_b M_b} \quad \text{et} \quad C_{Sb} = \frac{n_b M_b}{n_a M_a + n_b M_b}$$

$$\text{donc} \quad \frac{C_{Sa}}{C_{Sb}} = \frac{n_a M_a}{n_b M_b} \quad \text{alors} \quad \frac{C_{Sa}}{C_{Sb}} = \frac{P_b A_a M_a}{P_a A_b M_b} \quad \text{avec} \quad C_{Sa} + C_{Sb} = 1$$

$$\text{donc} \quad C_{Sa} = \frac{P_b A_a M_a}{P_b A_a M_a + P_a A_b M_b} \quad C_{Sb} = \frac{P_a A_b M_b}{P_b A_a M_a + P_a A_b M_b}$$

Equations IV-9 : Fractions massiques en (a) et (b) du mélange déduites des spectres RMN ^1H

D'après les deux Equations IV-9, nous pouvons ainsi calculer la fraction massique de l'espèce préférentiellement transférée C_s en fonction des aires des pics. Le Tableau IV-19 détaille les paramètres de ces équations.

Symbole	Définition	Unité
n	Nombre de mole	-
C_s	Fraction massique	-
M	Masse molaire	g/mol
A	Aire de pic	-
P	Nombre de protons pour lesquels le pic intègre	-

Tableau IV-19 : Les différents paramètres des Equations IV-9.

IV- Références bibliographiques

1. Awkal, M., Jonquieres, A., Clement, R. and Lochon, P., Polyurethaneimides (PUIs) containing tertiary amine groups as precursors for original PUI cationomers, *submitted*,
2. Meyers, R. A., The polymerization of pyromellitic dianhydride with diphenylmethane diisocyanate, *Journal of Polymer Science, Part A-1*, 1969, 7, 2757-2762.
3. Ötvös, L., Marton, J. and Meisel-Agoston, J., Investigation of the reaction between isocyanates and acid anhydrides with ^{14}C , *Tetrahedron Letters*, 1960, 2, 15-18.
4. Socrates, G., *Infrared characteristic group frequencies*, 1980, Wiley, Chichester, 1st edn, 153 pages.
5. Ando, S., Matsuura, T. and Nishi, S., ^{13}C NMR analysis of fluorinated polyimides and poly (amic acid)s, *Polymer*, 1992, 33, 2934-2939.
6. Zurawska-Orszagh, J., Chreptowicz, T., Orzeszko, A. and Kaminski, J., Thermal degradation of polyimides - I. Investigation of the role of isoimide structure on degradation process, *European Polymer Journal*, 1979, 15, 409-413.
7. Fife, W. K., Ranganathan, P. and Zeldin, M., A general synthesis of 1-alkyl-4-vinylpyridinium ions. Alkylation of 4-vinylpyridine with primary alkyl triflates, *Journal of Organic Chemistry*, 1990, 55, 5610-5613.
8. Beard, C. D. and Baum, K., Reactions of silver perchlorate and of silver triflate with alkyl iodides. Solvent inhibition of isomerization, *Journal of Organic Chemistry*, 1974, 39, 3875-3877.
9. Aubert, C. and Bégué, J.-P., A simple preparation of alkyl trifluoromethanesulfonates (triflates) from alkyl trimethylsilyl ethers, *Synthesis*, 1985, 759-760.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était de comprendre l'influence de sites cationiques sur les propriétés de perméabilité sélective de matériaux polymères vis-à-vis de mélanges exclusivement organiques dans le cadre de la première étude fondamentale systématique portant sur ce sujet.

Le choix des matériaux polymères étudiés s'est avéré déterminant pour ce projet. En effet, les polyuréthaneimides cationomères choisis ont révélé des caractéristiques très importantes pour le succès de cette étude. Très filmogènes et capables de résister aux conditions requises pour la séparation par pervaporation de mélanges aussi bien non polaires que polaires, ces polymères ont permis d'explorer toute une gamme de perméabilités et de dégager de premières relations entre la structure de ces cationomères et leurs propriétés.

La synthèse de ces nouveaux matériaux a été réalisée selon une voie originale en trois étapes seulement, diminuant d'une étape le seul schéma de synthèse antérieurement proposé pour des PUI cationomères comportant des groupes ammoniums quaternaires. Dans son principe, la nouvelle voie de synthèse permet une très grande variabilité de structures pour les matériaux obtenus. Dans le cadre de cette thèse, nous avons plus particulièrement exploré différentes possibilités permettant de faire varier le nombre de sites cationiques, la nature du contre-ion ou la longueur de la chaîne *n*-alkyle latérale portée par les groupes cationiques.

Les PUI cationomères ont été obtenus par quaternisation de polymères précurseurs comportant des sites amines tertiaires. Les résultats de caractérisation par analyse élémentaire et résonance magnétique nucléaire ont montré que la synthèse proposée permet le contrôle du nombre de ces sites amines tertiaires dans le polymère précurseur sur toute la gamme de composition.

La quaternisation quantitative par le sulfate de diméthyle des précurseurs porteurs de sites amines tertiaires en proportion variable a conduit à une première famille de PUI cationomères qui diffèrent par le nombre d'équivalent en groupes cationiques de type ammonium quaternaire.

La quaternisation d'un PUI précurseur particulier contenant 0,5 équivalent de sites amines tertiaires, ce qui correspond au milieu de la gamme de composition étudiée pour les précurseurs, a ensuite conduit à deux autres familles de PUI cationomères. La deuxième famille a ainsi été obtenue en utilisant différents agents méthylants CH_3X qui conduisent à des matériaux avec différents contre-ions X^- avec des taux de quaternisation très élevés.

La préparation de la troisième famille de PUI cationomères, avec différentes longueurs de la chaîne *n*-alkyle latérale, a nécessité l'utilisation d'agents alkylants extrêmement réactifs (les triflates de *n*-alkyle), afin d'éviter une réaction compétitive d'élimination conduisant à un mauvais contrôle de la quaternisation dans le cas d'agents alkylants moins réactifs (les 1-bromo-*n*-alcanes). Dans les conditions utilisées, les triflates de *n*-alkyle conduisent à une quaternisation quantitative et un bon contrôle de la structure des PUI cationomères obtenus.

Les études des propriétés de ces PUI cationomères en solution sont rendues difficiles par plusieurs facteurs comme l'effet polyélectrolyte et la formation d'agrégats. L'ajout d'un sel comme LiCl permet cependant de supprimer l'effet de polyélectrolyte et de diminuer très fortement les interactions responsables des phénomènes d'agrégation. Dans ces conditions, il

est possible de déterminer des masses molaires moyennes en nombre cohérentes de l'ordre de 100 000 g/mol par SEC-MALLS, valeurs dont l'interprétation reste toutefois limitée par les très faibles valeurs de dn/dC de ces matériaux cationomères, en bon accord avec les difficultés déjà soulignées par Cooper et al. pour des PU cationomères.

L'analyse calorimétrique différentielle ne montre pas de différences de comportement entre les PUI cationomères et leurs précurseurs et témoigne d'une très faible séparation de phases dans tous ces matériaux. Cependant, la masse volumique des PUI cationomères est généralement légèrement supérieure à celle des précurseurs, tous ces matériaux étant relativement denses avec des masses volumiques de l'ordre de 1,2 g/ml.

La comparaison des propriétés de perméabilité des PUI cationomères et de leurs précurseurs permet d'estimer l'influence du nombre de sites cationiques, de la nature des contre-ions et de la longueur de la chaîne *n*-alkyle latérale pour la séparation de mélanges polaire et apolaire. Globalement, les observations diffèrent avec la polarité du mélange à séparer et les effets les plus importants sont obtenus avec le mélange polaire.

Dans le cas de la séparation du mélange polaire azéotropique EtOH/ETBE (20/80 pds %), la quaternisation des PUI précurseurs par le sulfate de diméthyle induit généralement une baisse des flux et aucun effet sur la sélectivité de pervaporation par rapport aux PUI précurseurs. Si l'on considère l'influence du nombre de sites cationiques au sein d'une même famille de cationomères, on observe une diminution du flux alors que la sélectivité augmente de façon importante avec le nombre de sites cationiques. Cela correspond à la dualité flux/sélectivité habituellement observée en pervaporation. Cependant, le fait de changer la structure (nature du contre-ion ou longueur de la chaîne *n*-alkyle latérale) des groupes ammoniums quaternaires par rapport à celle des PUI cationomères de la première famille, permet d'augmenter le flux sans affecter la sélectivité de manière significative par rapport au PUI précurseur correspondant.

Dans le cas de la séparation du mélange non polaire Toluène/*n*-Heptane (20/80 pds %), la quaternisation des PUI précurseurs par le sulfate de diméthyle n'a aucun effet sur la sélectivité par rapport aux précurseurs mais s'accompagne d'une augmentation des flux, contrairement à ce qui avait été observé pour le mélange polaire avec ces mêmes matériaux. Pour les deux autres familles de cationomères, qui diffèrent par la nature de leur contre-ion ou la longueur de la chaîne *n*-alkyle, on observe également une augmentation du flux par rapport au précurseur sans effet significatif sur la sélectivité. Si l'on compare les propriétés de ces cationomères entre eux au sein d'une même famille, on note très peu d'effet sur les propriétés de pervaporation et l'équilibre de sorption correspondant.

Dans tous les cas, il apparaît que la diffusion joue un rôle très important dans le processus global de pervaporation, en particulier sa sélectivité, en favorisant systématiquement le transfert sélectif du composé à extraire que ce soit l'éthanol ou le toluène. On met aussi en évidence que le changement de structure des groupes cationiques (contre-ion ou chaîne *n*-alkyle latérale) par rapport à celle de la première famille de cationomères s'accompagne principalement d'un effet positif sur la diffusion et bien moindre sur la sorption, ce qui favorise dans tous les cas la séparation des mélanges étudiés.

De manière générale, les propriétés de perméabilité les plus intéressantes ne sont pas obtenues en faisant varier le nombre de sites cationiques au sein d'une même série mais en contrôlant la structure de ces groupes cationiques de façon optimale. Ainsi, en jouant sur la

nature du contre-ion ou sur la longueur de la chaîne *n*-alkyle latérale, il est possible d'augmenter les flux sans effet significatif sur la sélectivité et donc de s'affranchir de la dualité flux/sélectivité généralement observée en pervaporation.

A l'avenir, il serait donc certainement très intéressant de poursuivre ces premiers travaux par la synthèse de matériaux possédant une plus grande variété de structure des sites cationiques. On peut par exemple imaginer des groupes ammoniums quaternaires avec des contre-ions très différents de ceux envisagés dans ce travail et qui pourraient être introduits par simple échange d'ions, ouvrant alors la voie à toute une série de nouveaux matériaux. De même, à la place de la chaîne *n*-alkyle latérale, on pourrait envisager d'introduire des groupes latéraux beaucoup plus volumineux pour connaître l'effet d'un encombrement stérique beaucoup plus important sur les propriétés de perméabilité sélective.

Dans ce travail, les sites cationiques étaient répartis de façon statistique le long de l'enchaînement macromoléculaire. Introduire ces sites en position latérale à la chaîne principale serait aussi intéressant car cela pourrait faciliter les interactions de ces sites avec les composés des mélanges à séparer.

Par ailleurs, dans le cadre de cette thèse, le choix de la nature et de la masse molaire du bloc souple de ces PUI cationomères avait été dicté par la nécessité de disposer de matériaux très perméables pour autoriser rapidement l'exploration d'une très large gamme de perméabilités. Cependant, des résultats antérieurs de la littérature portant sur les copolymères à blocs montrent que leurs propriétés de perméabilité dépendent aussi très fortement de la nature et de la masse molaire du bloc souple.

Dans le futur, il pourrait donc également être intéressant de tirer partie de la très grande variabilité de structures offerte par la nouvelle voie de synthèse pour obtenir de nouveaux PUI cationomères avec des blocs souples plus adaptés, en termes de performances, aux séparations étudiées. C'est par exemple le cas de blocs souples poly(oxyde d'éthylène)s déjà connus pour leur aptitude à séparer les mélanges alcool/éther ou de poly(ester)s pour la séparation des mélanges aromatiques/alcanes.

Nouvelles membranes polyuréthaneimides cationomères à hautes performances pour la séparation de mélanges organiques par pervaporation

Résumé :

Ce travail constitue une première analyse fondamentale de l'influence de sites ammoniums quaternaires sur la perméabilité sélective de matériaux polymères à des mélanges de liquides organiques. Une nouvelle stratégie de synthèse permet d'obtenir trois familles de polyuréthaneimides cationomères avec une grande variabilité de structure contrôlée. Les membranes correspondantes sont utilisées pour la séparation par pervaporation du mélange polaire azéotropique Ethanol/Ethyl-tert-butyl éther (20/80 en masse) et du mélange non polaire Toluène/n-Heptane (20/80 en masse). Les résultats permettent de dégager une série de relations inédites entre la structure du matériau et leurs propriétés, les effets étant plus marqués avec le mélange polaire. En jouant sur la structure des sites cationiques, il est possible d'augmenter la perméabilité sans affecter la sélectivité. Ainsi, plusieurs de ces matériaux présentent l'originalité de s'affranchir de la dualité classique flux/sélectivité.

Mots clés :

Synthèse macromoléculaire, copolymères à blocs, cationomères, membranes, séparation, relations structure/propriétés, polymères filmogènes.

New highly performing membranes from polyurethaneimide cationomers for the separation of organic mixtures by pervaporation

Abstract:

This work is a first fundamental analysis of the influence of quaternary ammonium sites on the selective permeability of polymeric materials toward organic liquid mixtures. A new synthesis approach allowed obtaining three families of polyurethaneimide cationomers with a great variability and control of their structure. The corresponding membranes were used for the separation by pervaporation of the polar azeotropic mixture Ethanol/Ethyl-tert-butyl ether (20/80 wt%) and the non polar mixture Toluene/n-Heptane (20/80 wt%). The results led to a set of original relationships between the polymeric material structure and their properties, with sharper effects for the polar mixture. By playing with the structure of the cationic sites, it was then possible to increase permeability without modifying selectivity. Thus, an original feature of several of these polymeric materials was that they enabled to overcome the usual flux/selectivity duality.

Key words:

Macromolecular synthesis, block copolymers, cationomers, membranes, separation, structure-property relationships, filmogen polymers.

Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire

UMR CNRS-INPL 7568 Groupe ENSIC

1 rue Grandville BP 451

54001 Nancy Cedex