REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Département Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie chimique

MODÉLISATION ET PRÉDICTION DE LA PERMEABILETE DES POLYMERES A INTERCATION ORGANIQUE-INORGANIQUE.

Présenté par

KRATBI Fouad

Proposé et Dirigé par

Pr : KREA Mohamed

Promotion 2019

ملخص

يمثل هذا العمل دراسة نفاذية البوليمر والتنبؤ بها باستخدام نماذج تعتمد على الشبكات العصبية. إنها مساهمة في إثراء قاعدة البيانات بمواد جديدة لتشكيل اغشية تم اختبارها لفصل الغازات المسببة للاحتباس الحراري.

تم استخدام فحص بواسطة كلمات الاستدلالية لجمع كل المواد المختلطة من الفئة II - المستخدمة لفصل نظامCO2 / N2 - الذي يجمع معظمه بين هذا النوع من المواد مع بوليمرات عضوية أو غير عضوية أخرى لتشكيل أغشية مصفوفة مختلطة. لتسهيل الدراسة، تم اختيار المواد ذات الهياكل الفردية فقط. تم ترقيم 26هيكل من المواد المهجنة من الفئةII

شبكات بلورية عضوية معدنية التي تشكل. MOFأو أسقفالسيليكات ZIF في ثنائية وثلاثية الأبعاد بواسطة عدة برامج (Chemdrew,Mercury, Studio Materials).

خضعت هذه الهياكل لدراسة بلورية متبوعة بالتحسين الهندسي من قبلHyperchem لإعدادها لخطوة محتملة لتحديد الواصفات الجزيئية الخاصة بها .

الكلمات الدلالية : البوليمرات المهجنة , نفاذية ,التنبؤ ,MO,F ZIF.

Résumé

Ce travail constitue l'étude de la perméabilité des polymères et sa prédiction par des modèles à base de réseaux de neurones. C'est une contribution à enrichir la base de données par de nouveaux matériaux filmogènes testés pour la séparation des gaz à effet de serre.

Le criblage par mots clés a permis de collecter tous les matériaux hybrides classe II, utilisés pour la séparation du système CO_2/N_2, dont la majorité rassemble ce type de matériaux avec d'autres polymères organiques ou inorganiques en formant une membrane à matrice mixte. Pour faciliter l'étude, seuls les matériaux à structures uniques ont étés retenus. 26 structures matériaux hybrides classe II formant des réseaux cristallins métal-organique MOF ou formant des charpentes tectosilicates zéolitiques ZIF ont été numérisés en 2D et 3D par plusieurs logiciels (Chemdrew, Mercury et Matérials studio). Ces structures ont subi une étude cristallographique suivie d'une optimisation géométrique par Hyperchem pour les préparer à une éventuelle étape de détermination de leurs descripteurs moléculaires.

Mots clé : Martiaux hybride ; Perméabilité ; Prédiction ; CO2;MOF; ZIF.

Abstract

This work is the study of polymer permeability and its prediction using models based on neural networks. It is a contribution to the enrichment of the database by new film-forming materials tested for the separation of greenhouse gases.

Keywords screening was used to collect all class II hybrid materials, used for the separation of the CO_2 / N_2 system, which the majority of them combines this type of material with other organic or inorganic polymers to form a mixed matrix membrane. To facilitate the study, only materials with unique structures were selected. 26 Class II hybrid material structures forming MOF metal-organic crystalline lattices or ZIF zeolitic tectosilicate frameworks were digitized in 2D and 3D by several software packages (Chemdrew, Mercury and Materials Studio). These structures underwent a crystallographic study followed by geometric optimization by Hyperchem to prepare them for a possible step of determination of their molecular descriptors

Keywords: Hybrid materials; permeability; prediction ;CO2; MOF; ZIF.

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier mon DIEU mon créateur, pour le courage et la patience qu'il m'a offert, afin de réaliser ce travail.

J' adresse mes vifs remerciements à M. le Pr KREA Mohamed pour ses conseils, ses orientations, son aide scientifique et ses encouragements.

Je lui exprime ma gratitude pour sa grande disponibilité ainsi que pour ses compréhensions et les encouragements.

J'adresse aussi mes remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger et d'évaluer ce travail.

Mes sincères et profonds remerciements à mes professeurs de la Faculté de la technologie en particulier ceux du département du Génie des Procédés et Environnement, je leur exprime un profond respect.

Mes remerciements à tous mes amis du groupe génie chimique.

.

Fouad.

Dédicaces

Je dédié ce modeste travail :

- A ceux qui ont Consacré toute leur vie pour la réussite de leurs enfants : mes chers parents.
- A mes frères et mes très chères sœurs.
- A la mémoire de ma sœur.
- A mes neveux et mes nièces.
- A toute la famille « KRATBI ».
- A tous mes professeurs qui ont contribué à me transmettre l'inestimable trésor qui est le savoir.
- A tous mes amis.
- A tous mes camarades du groupe génie chimique.
- A tous qui me connaisse de loin ou de prêt.

Fouad

TABLE DES MATIERES

Résumé

Remerciements

Dédicaces

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Abréviations

Introduction générale ……. 1

I - GENERALITES SUR LES POLYMERES

I-1 DEFINITION D'UN POLYMERE…… 3

I-2 CLASSIFICATION DES POLYMERES…… 3

I-3 APPLICATIONS DES POLYEMRES ……... 7

I-4SYNTHESE DES POLYMERES …… 7

I-5 TECHNIQUE DE CARACTERISATION INDUSTRIELLES …….. 8

I-6 POLYMERES INORGANIQUES……. 10

II- GENERALITES SUR LES MATERIAUX HYBRIDES

II-1 DEFINITION……. 13

II-2 CLASSIFICATION …….. 13

II-3 INTERACTION MOLECULAIRE DANS LES MATERIAUX HYBRIDES ……..…….. 16

II-4 PROCEDES D'ELABORATION et de SYNTHESE DES MATERIAUX HYBRIDES …….. 19

II-5 APPLICATIONS DES MATERIAUX HYBRIDES …… 25

III- METAL-ORGANIC FRAMWORKS

III-1 INTRODUCTION…… 26

III-2 HISTORIQUE …… 26

III-3 DEFINITION……. 27

III-4 SYNTHESE DES MOF …… 33

III-5 CARACTERISATION …… 37

III-6 PROPRIETES ……... 38

III-7 APPLICATIONS DES MOF …… 41

IV- PERMEABILITE

IV –1 DEFINITION …… 45

IV-2 MODELE DE SORPTION –DIFFUSION……... 46

IV-3 FACTEURS INFLUENÇANTS SUR LA PERMEABILITE…… 52

V- MODELISATION

V-1 INTRODUCTION …… 55

V-2 COLLECTE DES POLYMERES HYBRIDES CLASSE II A STRUCTURE CRISTALLINE……. 56

V-3 REPRESENTATION DES STRUCTURES …… 63

V-4 MODELISATION MOLECULAIRE…… 77

Conclusion générale …… 84

Références bibliographies……. 86

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	p
Figure I-1	Classification des architectures macromoléculaires	5
Figure I-2	Schéma représentatif d'un polymère linéaire	5
Figure I-3	polymères ramifiés	6
Figure I-4	Exemple de polymères réticulés	6
Figure I-5	Polymère dendride (étoile, arbre et peigne)	6
Figure I-6	Type de copolymères a) Homopolymère, b) Copolymère statistique, b) statistique, c) Alterné et d) Séquencé ou bloc copolymère	7
Figure I-7	schéma représente l'architecteur de la silicone	11
Figure I-8	schéma représente du polydiméthylesilane	12
Figure I-9	Synthèse du polydiméthylesilane	12
Figure I-10	Réaction de sodium métallique et dichlorodiméthylesilane	12
Figure I-11	Schéma représente d'un copolymère	12
Figure I-12	Schéma représente les Polygermanes et Polystannanes	13
Figure I-13	Schéma représente l'architecture d'un polyphosphasene	13
Figure I-14	Schéma représentes les étapes pour l'obtention du polyphosphasene	13
Figure II-1	Réseau interpénétré	15
Figure II-2	structure d'un nanocomposite	15
Figure II-3	Précurseur hybride	16
Figure II-4	Interaction de Keesom dans un polyester linéaire	17
Figure II-5	Interaction de Debye	18
Figure II-6	Schéma représentatif d'une liaison H	18
Figure II-7	schéma représentatif d'une liaison H dans un polymère	19
Figure II-8	Schéma d'une Liaison ionique	19
Figure II-9	Méthodes de dépôt (spin coating et dipcoating)	24
Figure II-10	Etapes de la procédure de spin-coating	25
Figure III-1	Nombre d'articles publiés sur lesMOF par année	28
Figure III-2	Entités inorganiques (clusters) (a : cation métallique seul ; b : dimères ; c : trimères)	28
Figure III-3	Exemples de matériaux hybrides organiques – inorganiques	29
Figure III-4	Représentation de la structure tridimensionnelle du MOF-5	30
Figure III-5	Exemple de la structure en 3D des composés isoreticulaires (IRMOF)	31

Figure III-6	Les structures des quatre exemples des MIL.	32
Figure III-7	Analogie entre la coordination des ZIFs et des zéolithes	33
Figure III-8	Représentation 3D des ZIF	33
Figure III-9	Exemples de Ligands utilisés dans la préparation des ZIF	34
Figure III-10	Méthodes de syntheses des MOF	35
Figure III-11	Schéma résumant la synthèse solvothermale des MOF	36
Figure III-12	Schéma résumant la synthèse électrochimique des MOF	37
Figure III-13	Résumé indicatif du pourcentage de MOF synthétisé en utilisant les différents itinéraires de préparation	37
Figure III-14	Différentes manifestations de la flexibilité des MOF	40
Figure III-15	La porosité de MIL-100 et la MIL-101	41
Figure III-16	Exemple de catalyseur acide formé par encapsulation de composés POMs dans la Cu 3(btc)2	43
Figure III-17	Illustration des applications des MOFs comme vecteur thérapeutique	44
Figure IV-1	schéma du transfert de la matière à travers un film	47
Figure IV-2	Isothermes typiques de la concentration de molécules sorbes en fonction de la pression de vapeur.	50
Figure V-1	Etapes à suivre pour préparer la base de données	56
Figure V-2	Exemple d'un fichier CIF	72
Figure V-3	l'ouverture des fichiers (*.CHM)	78
Figure V-4	Modélisation moléculaire des structures	79
Figure V-5	Enregistrement des fichiers sous format (*.HIN)	79
Figure V-6	Exemple de l'optimisation moléculaire « Geometry Optimisation » des ZIF	80
Figure V-7	Exemple de l'optimisation « moleculair dynamics »	80
Figure V-8	L'interface du logiciel DRAGON	81
Figure V-9	Première étape pour calcul des descripteurs	82
Figure V-10	Deuxième étape pour le calcul de descripteurs	82
Figure V-11	Troisième étape pour calcul des descripteurs	83
Figure V-12	Erreur retourné par Dragon pour le calcul des descripteurs pour une structure MOF	84
Figure V-13	Difficulté d'ouvrir les structures MOFs par Alvadesc pour le calcul	84

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	**Titre**	**Page**
Tableau II-1	Classification structurale des matériaux hybrides organiques-inorganiques	15
Tableau II-2	Tableau représentatif des forces d'interaction moléculaire	19
Tableau II-3	Comparaison des techniques utilisées pour élaborer des couches hybrides	21
Tableau IV-1	Influence du système gaz/polymère et de la température sur D, S, et P	54
Tableau V-1	La perméabilité de CO2 dans les MOF	57
Tableau V-2	structures 2D des MOF	63
Tableau V-3	Structure cristalline des MOF	72

ABREVIATION

PVC	Polychlorure de vinyle.
PE	Polyéthylène.
PP	Polypropylènes.
PET	Polyéthylène Téréphtalate.
PS	Polystyrènes.
PU	Polyuréthannes.
PEHD	Polyéthylène haute densité.
PVD	Physical VaporDeposition.
CVD	Chemical Vapor Deposition.
IBS	Ion Beam Sputtering.
DC	Courant Continu.
RF	Radio-Fréquence.
PLD	Pulsed Laser Deposition.
PECVD	Plasma **Enhanced Chemical Vapor** Dépositions.
PACVD	Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition.
MOFs	Metal-OrganicFrameworks.
PCP	Porous Coordination Polymers.
IRMOF	Iso–Reticular Metal-Organic Frameworks.
MIL	Matériaux de l'Institut de Lavoisier.
ZIF	Zéolitic Imidazolate Frameworks.
CIF	Fichier d'information cristallographique .
MEB	Microscopie Electronique à Balayage.
UV	Ultra Violet.
IR	Infrarouge.
POMs	Polyoxometalates.
COV	Composées organique volatils.
QSPR	Analyse quantitative structure propriétés.
CDCC	Cambridge Cristallophique Data Centr .
IUCr	Union Internationel de la Cristallographie .

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères sont de plus en plus présents dans notre vie quotidienne. De tout temps l'homme a cherché de développer sa vie par l'exploitation des différents martiaux dont le but de produire de l'énergie, construire, améliorer et agrémenter son habitat, se protéger et se vêtir, se déplacer et transporter, et aussi pour décorer.

Les recherches actuelles sont basées sur les caractéristiques intrinsèques des matériaux pour pouvoir trouver une relation entre les matériaux et leur domaine d'utilisation.

Les polymères font partie de ces matériaux et la propriété de perméabilité des gaz dans les polymères est un sujet de très nombreux de recherche, car les domaines d'utilisation des polymères comme l'emballage, canalisation et même stockage des produits présentent des résultats indésirables dus aux perméabilités de gaz à travers les films des polymères.

Depuis quelques années et suite au limites d'utilisation des polymères comme la dégradation des propriétés mécanique avec l'augmentation de la température, la dégradation sous l'effet des agents extérieurs comme l'oxygène, l'eau et l'air et en fin suite à leur faible dureté, faible résistance à l'attraction ; une classe particulière est intensivement étudiée. Il s'agit des matériaux hybrides organique-inorganiques qui est un mélange entre deux phase organique et inorganique. L'intérêt de ces matériaux hybrides réside d'une part dans la combinaison des propriétés des matériaux inorganiques (propriété mécaniques, optiques, magnétiques,….) et organiques (souplesse, facilite de mise en œuvre, légèreté,….) des blocs qui les constituent, et d'autre part ils offrent un itinéraire novateur pour concevoir une grande variété de nouveaux matériaux à propriétés modulable et ciblées.

Depuis 1995 ; le terme « MOF » ou bien « metal-organic framworks » a été introduit pour les composés organiques –inorganique qui forment un réseau cristallin. L'importance de ces matériaux nanoporeaux cristallins réside dans leurs propriétés intrinsèques telle que leurs capacités de mise en œuvre suite à la flexibilité des ligands organique, leur porosité (volume libre poreux) qui donnent une variété d'utilisation dans différents domaines comme la séparation, la purification et le stockage des gaz et d'autre propriétés optique ,magnétique ….

Ce travail s'inscrit dans la continuité logique des travaux antérieurs du laboratoire matériaux et Environnement sur l'exploitation de données expérimentales pour la collecte et la validation de modèles de prédiction de la perméabilité publiés pour une large gamme des matériaux utilisés soit

dans des procédés de séparation, soit dans des emballages de produits pharmaceutiques ou agroalimentaires[23]. Cette étude consiste à enrichir la base de données existante en polymères et principalement ceux donnant des matériaux hybrides classe II [24] avec des nouveaux matériaux récemment publiés et à prévoir leur perméabilité aux gaz en exploitant la relation entre la microstructure de ces matériaux et la propriété de perméabilité aux gaz à effet de serre.

Ce travail est constitué de deux parties :

- La première partie est une synthèse bibliographique formée de quatre points
  - ✓ Un aperçus général sur les polymères : définition, classification, application des polymères, leurs méthodes de synthèse, les techniques de polymérisation industrielles et à la fin de cette partie un aperçus sur les polymères inorganique.
  - ✓ Le deuxième point est une représentation générale sur les polymères hybrides en basent sur leur définition, classification, procédés d'élaboration et en fin leurs applications.
  - ✓ Le troisième point est une étude bibliographie sur les MOF, la définition, sous familles des MOF, les caractéristiques, les méthodes de synthèse et en fin leurs applications.
  - ✓ Ce point est réservé à l'étude de la perméabilité, les facteurs liés avec la perméabilité, les différentes lois qui gèrent la perméabilité et en fin les paramètres influents sur la perméabilité des gaz dans les films membranaire.
- La deuxième partie est la partie modélisation, elle était devisée en deux aspects.
  - ✓ Le premier aspect consacré à la maitrise des structures cristallin de ce type des martiaux (MOF) en utilisant les différentes méthodes pour le numériser.
  - ✓ Le deuxième aspect et de prédire la perméabilité de CO2 dans ce type des martiaux cristallins.

À la fin de ce travail une conclusion générale a été élaborée pour résumer les résultats extraits de ce travail.

Partie 1

Synthèse bibliographie

I GENERALITES SUR LES POLYMERES

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent. Cette partie a pour objet une présentation des principales générales sur les polymères.

I.1 DEFINITION D'UN POLYMERE

Un polymère est une macromolécule formée d'un ou plusieurs d'unités fondamentales appelées monomères reliées par des liaisons covalentes [1].

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère [2].

I.2 DIFFERENTES CLASSES DE POLYMERES

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires ont été proposées. Selon leur : origine, type d'architecture, structure chimique des motifs ou le type de réaction de polymérisation utilisé dans leurs préparation [1].

I.2.1 CLASSIFICATION SELON L'ORIGINE

Les polymères classés selon l'origine peuvent être:

- ***Polymères naturels***

Ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine…

- ***Polymères artificiels***

Sont des polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple: méthylcellulos.

- ***Polymères synthétiques***

Ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs.

I.2.2 CLASSIFICATION SELON L'ARCHITECTURE

Les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles: les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment et les polymères dendritiques (voir Figure I-1).

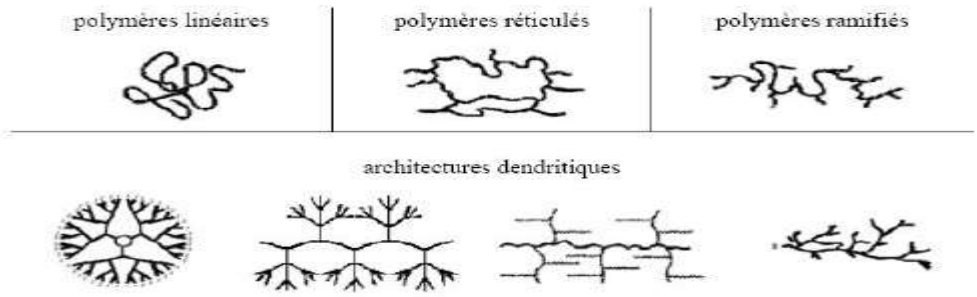


Figure I-1: Classification des architectures macromoléculaires[1]

I.2.2.1 Polymères linéaires

Sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne (« vivante », depuis de nombreuses années, ou radicalaire contrôlée, plus récemment) ou par des réactions de polymérisation par étapes ou polycondensation (entre monomères strictement di fonctionnels) voir **Figure I-2**.

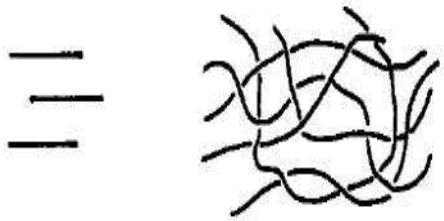


Figure I-2 Schéma représentatif d'un polymère linéaire **[4]**

I.2.2.2 Polymères ramifiés

Découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques. Le Nylon, le Plexiglas (polymères linéaires), et le polyéthylène sont des exemples de thermoplastiques (voir Figure I-3).

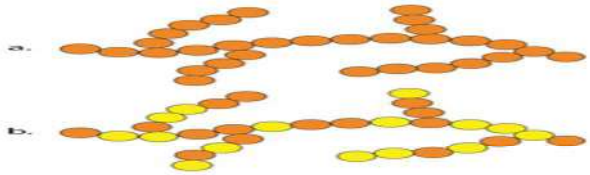


Figure I-3 polymères ramifiés **[**1**]**

I.2.2.3 Polymères réticulés

L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes macromoléculaires des polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille, **les polymères réticulés** ou « cross linked polymers». Cette réticulation, ils sont appelés communément les thermodurcissables. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de polymères réticulés (voir **Figure I-4**)

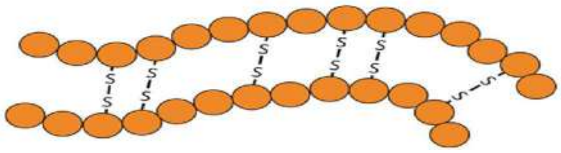


Figure I-4Exemple de polymères réticulés [1]

I.2.2.4 Polymères dendritiques

Les polymères dendritiques constituent la quatrième famille d'architecture macromoléculaire. La structure dendride peut être présentée selon plusieurs figures : arbre, peigne et étoile. la Figure I-5 illustre la structure dendride .

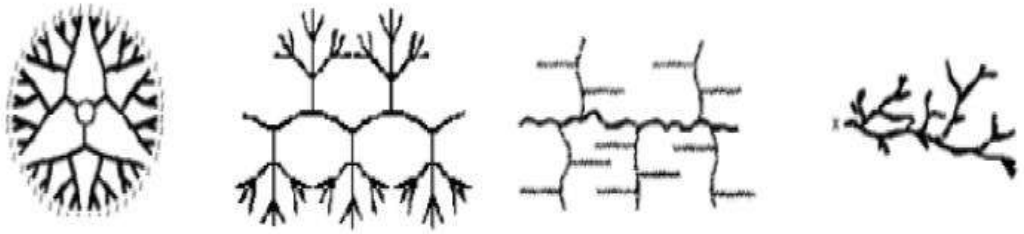


Figure I-5. Polymère dendride (étoile, arbre et peigne).

I.2.3 CLASSIFICATION SELON LA STRUCTURE CHIMIQUE

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

I.2.3.1 Homopolymères

Sont des polymères des longues chaînes formées par la répétition d'un seul monomérie existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve: les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

I.2.3.2 Copolymères

Sont des polymères préparés à partir de deux monomères différents ou plus. Ils peuvent se classer dans différentes familles selon la distribution des monomères et leur séquence dans la chaine principale. On trouve les copolymères statistiques, alternés, séquencés et greffés (voir Figure I-6).

.

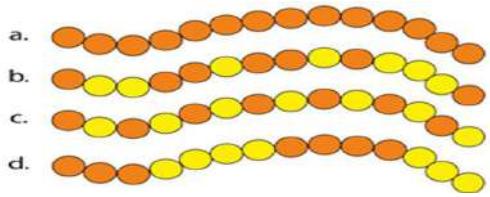


Figure I-6 type de co**polymères a) homopolymère, b) copolymère statistique, b) statistique, c)alterné et d) séquencé ou bloc copolymère**[1]

I.2.4 CLASSIFICATION SELON LE COMPORTEMENT THERMIQUE

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types :

I.2.4.1 Polymères thermoplastiques

Ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces polymères conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Ils sont constitués par des macromolécules linéaires reliées elles par des interactions faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes.

I.2.4.2 Polymères thermodurcissables

Les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes de départs sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel. Ces polymères n'ont pas de température de fusion et ils ne sont pas recyclables.

I.2.4.3 Elastomères

Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer. Ces polymères, aussi, n'ont pas de température de fusion et ils ne sont pas recyclables.

I.3 APPLICATIONS DES POLYMERES

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets usuels et courants, dans lesquels, ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Les cinq familles les plus utilisées sont:

- Les polychlorures de vinyle (PVC) utilisés comme pièces rigides, tuyauterie, films d'étanchéité ;
- Les polyéthylènes (PE) utilisés comme emballages transparents, pièces rigides ;
- Les polypropylènes (PP) et les polystyrènes (PS): pièces rigides, fibres;
- Les polyesters saturés: cosmétiques, revêtements de surface, peintures, vernis, plastifiants pour autres polymères; et les polyesters insaturés: films, fibres textiles, matériaux composites ;
- les polyuréthannes (PU).

Citons également les élastomères, qui proviennent pour certains de ces différentes familles et ou du caoutchouc naturel, et dont la principale utilisation se trouve dans le domaine des pneumatiques.

Il existe également des polymères spécialement «dessinés» pour des applications plus particulières. Parmi ceux-ci, on retrouve les grandes familles déjà citées, mais aussi les polymères fluorés comme le Téflon ou les polymères minéraux comme les silicones [1].

I.4 SYNTHESE DES POLYMERES

Pour synthétiser les polymères il existe deux grandes catégories de réaction de polymérisation:

- La polymérisation en chaîne (radicalaire, cationique, anionique, ouverture de cycle)
- La polycondensation (polymérisation par étapes) [3].

I.4.1 POLYMERISATION EN CHAINE

Une réaction de polymérisation en chaîne est une réaction conduisant à la formation de polymères par additions successives de monomères sur une extrémité active de la chaîne macromoléculaire (centre actif noté °). On peut la schématiser par :

$M^{\circ}_{n} + M \longrightarrow M^{\circ}_{n+1}$

La « chaîne cinétique » commence par l'élaboration du centre actif qui constitue le site d'amorçage, capable d'attaquer une première molécule de monomère. L'ensemble de ces deux événements constitue la *réaction d'amorçage* proprement dite. La molécule formée reste porteuse d'un centre actif de même nature et est donc capable d'attaquer une nouvelle molécule de monomère, et ainsi de suite. La chaîne cinétique se poursuit donc par un grand nombre de réactions de cette nature, dites *réactions de propagation*. Elle se termine par la destruction du centre actif, dite *réaction de terminaison*. Ces différentes étapes sont schématisées ci-dessous :

$M \longrightarrow M^{\circ}$ {Amorçage}

$M + M^{\circ} \longrightarrow MM^{\circ}$ {Propagation}

$M^{\circ}n + M^{\circ} \longrightarrow M^{\circ}_{n+1}$ centre inactif **{**Terminaison**}**

Un centre actif peut être un radical libre (Polymérisation radicalaire), un carbocation (Polymérisation cationique) ou un carbanion (Polymérisation anionique) **[**3**].**

I.4.2 POLYMÉRISATION PAR POLYCONDENSATION

Dans ce type de polymérisation, les macromolécules résultent de réactions successives entre les fonctions antagonistes portées par des molécules plurifonctionnelles (fonctionnalité ≥2). La réaction se produit dans les conditions où réagissent habituellement les fonctions organiques concernées, par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur convenable.

Les condensations qui, généralement, éliminent à chaque étape un tiers constituant, comme l'eau, un alcool ou un hydracide, interviennent au départ entre molécules monomères puis au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, entre les molécules du polymères formées, pour conduire (théoriquement) au stade ultime de l'unique macromolécule**[**3**]** :

3 types de réactions de polycondensation sont distingués :

- Réactions qui se font avec élimination du produit de condensation.
- Réactions sans formation de produit secondaire de réaction.
- Polymérisation par recombinaison des radicaux.

I.5 TECHNIQUES DE POLYMERISATION INDUSTRIELLES

La technique de polymérisation peut être définie comme la manière dont les contraintes liées à la méthode de polymérisation notamment l'exothermie de la réaction, surtout en

polyaddition, conduisant à une réduction de la masse molaire moyenne du polymère; et l'augmentation de la viscosité du mélange réactionnel. Pour contrer ces problèmes et assurer un mélange régulier et assurer une bonne évacuation de la chaleur produite, des techniques de polymérisation industrielles ont étés mise en œuvre.

Ces techniques de polymérisation sont en nombre de cinq **[** 4**]:**

I.5.1 Polymérisation en masse

L'amorçage de cette polymérisation se fait le plus souvent par voie thermique ou photochimique sous irradiation ultra-violet. Le polymère obtenu est un monolithe qui doit être broyé et tamisé pour obtenir des particules de taille désirée. La perte de sites actifs lors du broyage, l'irrégularité des particules obtenues et leurs larges distributions en taille font que la recherche de nouvelles techniques de synthèse devient primordiale pour pallier ses problèmes. Différentes stratégies de synthèses (émulsion, précipitation, suspension et core-shell) pour obtenir directement des billes et éviter l'étape de broyage ont été étudiées [4].

I.5.2 Polymérisation en solution

En présence d'un solvant du monomère, dont le rôle est de contrôler la température du milieu réactionnel et donc de maîtriser la réaction chimique. Il est intéressant quand le solvant du monomère ne solubilise pas le polymère (le polymère précipite pendant la polymérisation). C'est un procédé industriel utilisé quand il n'y a pas besoin d'éliminer le solvant (utilisation directe du polymère): c'est le cas des colles et peintures [4].

I.5.3 Polymérisation en suspension, dispersion

Le monomère est dispersé sous forme de fines gouttelettes dans un liquide non miscible (ni avec le monomère ni avec le polymère) par exemple l'eau. L'initiateur est dissous dans le monomère par agitation mécanique. On peut considérer chaque gouttelette comme un milieu indépendant qui est le siège de polymérisation en masse. On obtient ainsi des perles de diamètre de taille avoisinant 1 mm que l'on sépare par centrifugation [4].

I.5.4 Polymérisation en émulsion

Le monomère est dispersé en gouttelettes dans un liquide non miscible comme l'eau, additionné d'un émulsifiant (un tensioactif) qui forme des micelles (agrégats sphériques). Ces micelles peuvent dissoudre un peu de monomères. Il se produit une polymérisation micellaire dont la vitesse de réaction est élevée, avec une bonne maitrise de la température, et un degré de polymérisation élevé d'où une masse moléculaire élevée. Le seul inconvénient serait la séparation du polymère du tensioactif [4].

I.5.5 Polymérisation en phase gazeuse ou lit fluidisé

Un flux gazeux de monomère s'établit de bas en haut d'un réacteur et l'on injecte le catalyseur sous forme de micro grains. Le polymère recouvre progressivement le grain de catalyseur et se trouve en suspension dans le flux gazeux puis est retiré régulièrement : c'est un procédé en continu par exemple pour le PEHD et le PP, ce qui a permis des réductions d'investissements intéressants [4].

I.6 POLYMÈRE INORGANIQUE

Les polymères inorganique sont des polymères qui n'ont pas d'atome de carbone dans la chaine principale, il existe plusieurs types on peut citer : Silicone (polysiloxane), polysilane, Polyphosphazènes**,** Polygermanes et Polystannanes.

I.6.1 Silicone

Les polysiloxanes (silicone) sont les plus connus des polymères inorganique, la chaine principale est formée d'une répétition d'un atome d'oxygène et d'autre de silicium, la liaison entre ces atomes est très forte mais très flexibles, par conséquent ; la silicone peut supporter une température très élèves sans de se décomposer, les polysiloxane sont caractérisés pas sa température de transition vitreuse très basse. La Figure I-7 présente une architecteur de la silicone [18].

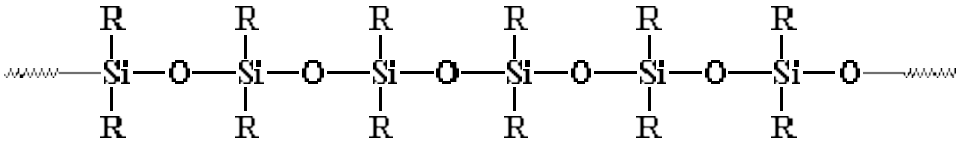


Figure I-7 schéma représente l'architecteur de la silicone.

I.6.2 polysilanes

Les polysilanes sont des polymères formés par répétition d'un atome de silicium, ils sont intéressants car ce sont des conducteurs électriques. Pas aussi bons que le cuivre, mais bien meilleurs que ce que l'on attendrait d'un polymère.

Ils sont également résistants à la chaleur, presque 300 °C, et si vous les chauffez beaucoup plus, vous pouvez faire du carbure de silicium, qui est très utilisé comme abrasif [18].

La première étude de ce type des polymères était en 1949 par **Kurt Vonnegut** qui a développé un polysilane appelé polydiméthylesilane (voir Figure I-8).

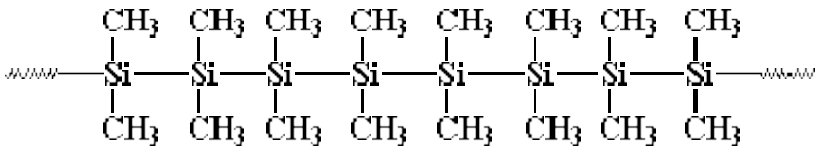


Figure I-8 schéma représente du polydiméthylesilane.

Il formait des cristaux très dure (température de décomposition plus de 250 °C). La synthèse de ce polymère est présentée dans la Figure I-9 suivante.

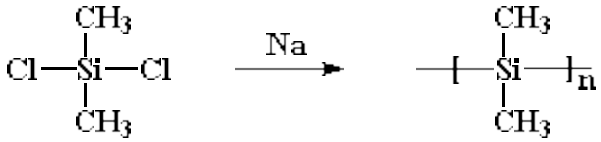


Figure I-9 Synthèse du polydiméthylesilane.

Apres cette première intervention et dans les années 70 ; des scientifiques ont essayé de développer un martiaux par la réaction entre le sodium métallique et dichlorodiméthylesilane (voir Figure I-10) et ils ont obtenu un copolymère (voir Figure I-11) [18].

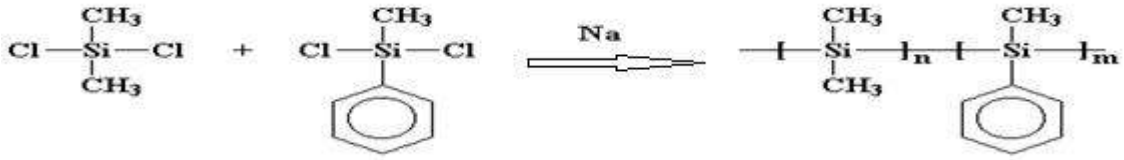


Figure I-10. Réaction de sodium métallique et dichlorodiméthylesilane.

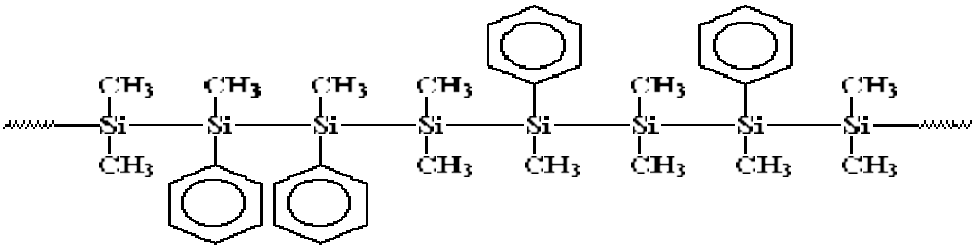


Figure I-11. Schéma représente d'un copolymère.

I.6.3 Polygermanes et Polystannanes

Sont des macromoléculaire formés par les atomes de Germanium et même par les atomes d'Etain, ils sont utilisé comme des conducteur (voir Figure I-12).

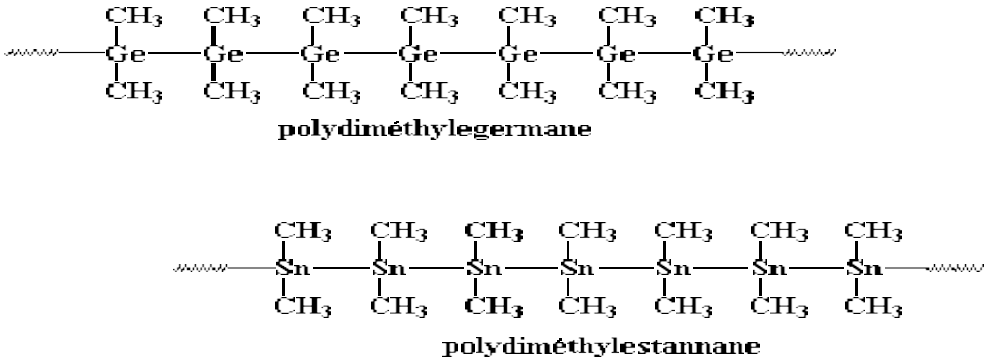


Figure I-12Schéma représente les Polygermanes et Polystannanes.

I.6.4 Polyphosphazènes

La chaine principale dans ce type de polymère est formée des atomes alternés : le phosphore et l'azote (voir Figure I-13), comme la chaine de silicone, les chaines des polyphosphaszènes sont très flexible et ces polymères sont très bon isolant électrique.

L'obtention de polyphosphazènes se fait en deux étapes (voir Figure I-14) [18].

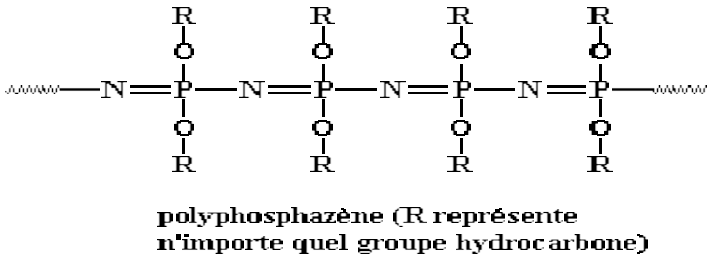


Figure I-13 .Schéma représente l'architecture d'un polyphosphasene.

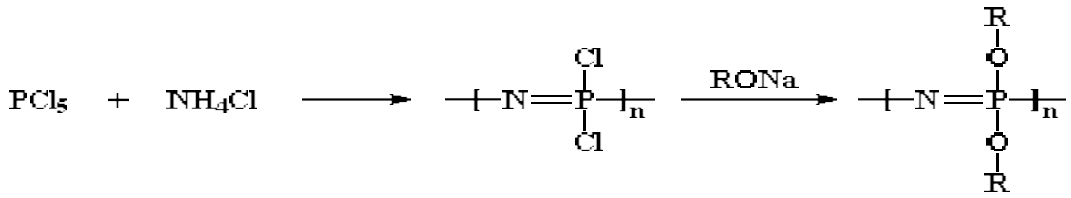


Figure I-14Schéma représentes les étapes pour l'obtention du polyphosphasene.

II GENERALITES SUR MATRIAUX HYBRIDES

II.1 DEFINITION

Les matériaux hybrides résultent le plus souvent de l'assemblage de deux matériaux : une partie inorganique et une partie organique, dans lequel au moins une des composantes se situe dans un domaine de taille nanométrique. L'association de matériaux aussi différents confère généralement au composite des propriétés nouvelles que chacun des composants ne peut présenter seul (propriétés mécaniques, densité, perméabilité, couleur, propriétés hydrophobes…). La nature est capable de combiner à l'échelle nanométrique des composants organiques et inorganiques permettant la construction de matériaux naturels astucieux. Les exemples courants de composites organiques-inorganiques naturels sont les carapaces de crustacés ou les coquilles de mollusques.

Les matériaux hybrides ne constituent pas forcément un simple mélange physique entre les deux matériaux. Les deux composants peuvent être intimement liés. Les propriétés des matériaux hybrides ne sont pas seulement la somme des contributions des deux composants, mais le type d'interface entre les deux matériaux élémentaires peut également jouer un rôle prédominant dans l'obtention de telle ou telle propriété. Selon la nature des interactions entre les différents constituants **[**1**].**

II.2 CALSSIFICATION

La structure des matériaux hybrides peut être divisée en deux classes et cela en fonction des niveaux d'interaction entre la phase organique (O) et la phase inorganique (I) (voir **Tableau** II-1). La structure de la classe I qui résulte essentiellement d'interactions faibles et de type électrostatique est définie par l'incorporation de l'une des deux phases dans l'autre. Dans la classe II, les interactions peuvent être aussi bien faibles que fortes. La structure résultante présente deux types de configurations issues soit d'une greffe soit d'une greffe et une incorporation d'une phase dans l'autre **[**1**].**

Pour préparer un matériau hybride de classe I, deux méthodes sont utilisées

- La première méthode consiste en une dispersion d'un réseau minéral à travers un réseau organique. Les réactions de formation de chaque réseau doivent se faire simultanément sans amener d'inhomogénéité. Le résultat est un réseau interpénétré sans avoir recours à de fortes interactions (voir **Figure II-1**).

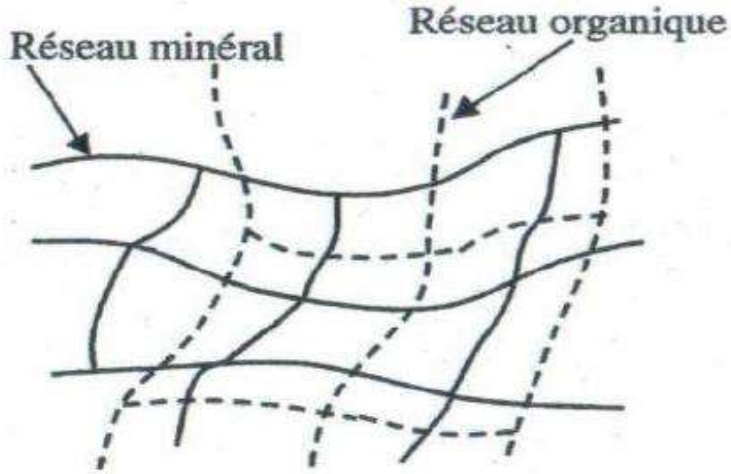


Figure II-1 Réseau interpénétré [1]

- La deuxième possibilité consiste à introduire la partie minérale ou organique sous forme de particules colloïdales (tailles de quelques dizaines de nanomètres). Il y a formation d'un nanocomposite particulaire avec une liaison matrice-particule faible. Ce cas est illustré par la **Figure II-2**. La synthèse de ce type de matériaux est réalisée à l'état liquide.

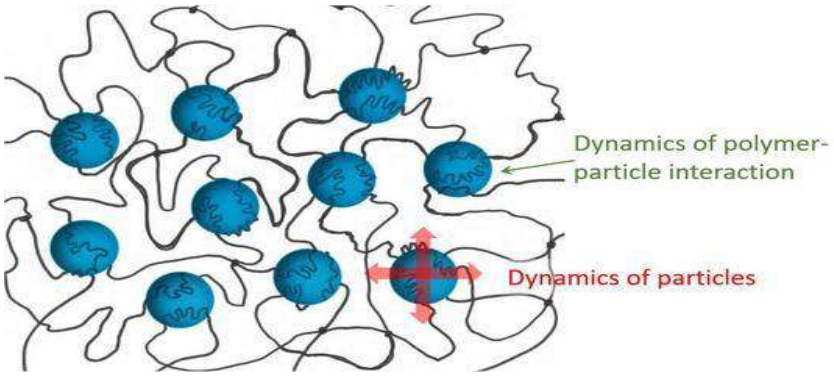


Figure II-2structure d'un nanocomposite

Indépendamment de la méthode mise en œuvre, la classe I correspond à un système hybride où la cohésion de la structure entière des deux composants organique et inorganique est assurée par des liaisons de type hydrogène, Van der Waals ou encore ioniques. Les liaisons entre les deux phases sont faibles comparées aux liaisons covalentes, mais cette classe de matériaux présente une large diversité de structures et de propriétés finales.

Concernant l'obtention des films hybrides de **classe II**, elle se fait d'une manière semblable à la synthèse d'un copolymère où les deux monomères sont de nature différente organique et inorganique ou à partir d'un monomère ou précurseurs mixtes (déjà hybrides) porteurs d'une partie organique et d'une partie minérale tels que les organoalcoxysilanes comme le montre l'exemple présenté dans la **Figure II-3**. La classe II correspond à un système où le composant

organique, cette fois, est lié au réseau inorganique par des liaisons fortes comme les liaisons covalentes ou iono-covalentes.

Selon sa nature, le groupement organique peut jouer le rôle de modificateur, conférant au réseau d'oxyde de silicium des propriétés nouvelles ou de formateur de nouvelles liaisons chimiques. Dans ce dernier cas, le groupement peut être, par exemple, un groupement vinylique permettant de générer un polymère organique simultanément ou ultérieurement au réseau minéral. Ce groupement peut aussi être porteur d'une fonction réactive assurant la compatibilité avec les différents composants du réseau **[**1**].**

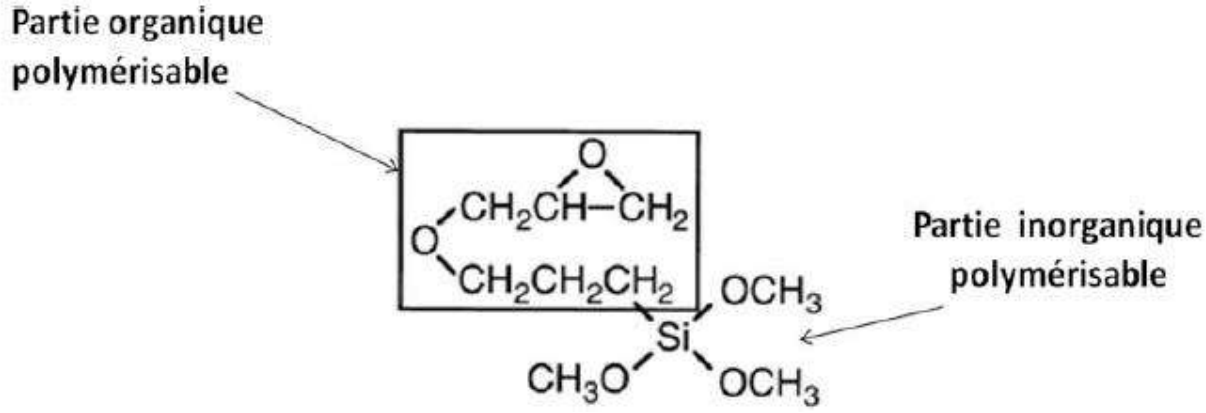


Figure II-3Précurseur hybride [1**].**

Tableau II-1: Classification structurale des matériaux hybrides organiques-inorganiques[1]

Classe	**Interactions entre O et I**	**Structure**
Classe I	-Faibles : interactions électrostatiques	-Incorporée : O dans I ou I dans O
Classe II	-Fortes : liaisons covalentes -Fortes et faibles : liaisons covalentes, ionique ou de coordination et interactions électrostatiques	-Greffée: O-I -Greffée et Incorporée : I et/ou O dans O-I

II.3 Interaction moléculaires dans les matériaux hybrides

L'interaction entre la phase organique et inorganique dans les martiaux hybrides et selon la classe des martiaux est généralement des liaisons de Van der waals, liaison d'Hydrogène et liaison ionique.

II.3.1 Interactions de van der Waals

Ce sont des forces d'attraction entre dipôles qui peuvent avoir différentes origines.

- Les forces de Keesom correspondent à l'attraction mutuelle de deux dipôles permanents. L'énergie de l'interaction (εK) est donnée par la relation :

$$\varepsilon K = -(2\mu 4/3RT)r^{-6} \qquad \textbf{Équation II-1}$$

Dans laquelle μ est le moment dipolaire du groupement moléculaire polarise, r la distance inter dipolaire, comme il est illustré dans la **Figure II-4**.

R la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

On rencontre ces interactions dans les polymères qui possèdent des groupements polaires tels que les poly (acrylates d'alkyle), les esters cellulosiques, etc. L'énergie de cohésion correspondante varie de ~0,5 a 3 ($kJ.mol^{-1}$)**[**2**].**

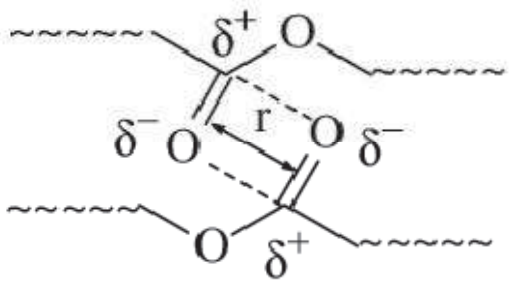


Figure II-4 Interaction de Keesom dans un polyester linéaire [2]

- Les forces de Debye (ou forces d'induction) (Figure **II-5**) correspondent à l'attraction mutuelle d'un dipôle permanent avec le dipôle qu'il induit sur un groupement moléculaire polarisable voisin :

$$\varepsilon D = -2\alpha\mu 4r^{-6} \qquad \textbf{Équation II-2}$$

α étant la polarisabilité du groupement moléculaire polarisable.

L'énergie de cohésion correspondante varie de 0,02 à 0,5 ($kJ\ mol^{-1}$).

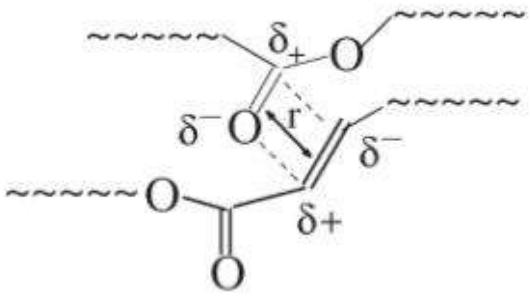


Figure II-5- Interaction de Debye [2]

- Les forces de London (ou forces de dispersion) résultent de la dissymétrie de la configuration électronique instantanée des atomes. L'énergie développée entre deux dipôles instantanés est donnée par

$$\varepsilon L = -3/2[\alpha 1 \alpha 2 I1 I2/(I1+ I2)]r^{-6} \qquad \text{ÉquationII-3}$$

Relation dans laquelle α1 et α2 représentent les polarisabilités des groupements interactifs, I1 et I2 les énergies d'ionisation correspondantes. Ces forces sont plus énergétiques que les précédentes (0,5 a 30 kJ.mol– 1) et interviennent dans tous les composés, en particulier ceux qui ne possèdent pas de groupements polaires (polyethylene, polybutadiene…).

Quel qu'en soit le type, on remarque que l'énergie des interactions de van der Waals est toujours proportionnelle à (r^{-6}), ce qui permet d'expliquer l'influence majeure des arrangements intra et inter macromoléculaires sur la cohésion des systèmes polymères [2].

II.3.2 Liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène se différencient des interactions de van der Waals par leur intensité. On peut leur attribuer une origine électrostatique ou ionique et même, dans certains cas, covalente.

Elles se développent entre un atome d'hydrogène porte par un atome d'un élément fortement électronégatif (F, O ou N) et un autre groupement moléculaire contenant un atome fortement électronégatif (O, N, F… et parfois Cl) (voir **Figure II-6)**



Figure II-6 . Schéma représentatif d'une liaison H [2]

Quelle qu'en soit l'origine, ces liaisons H représentent une énergie qui peut varier de 5 a 40 kJ.mol– 1, valeur élevée trouvant sa cause dans la forte polarité des liaisons mises en jeu et la petite taille de l'atome d'hydrogène qui permet son rapprochement des groupes interactifs. Les liaisons H induisent des cohésions particulièrement élevées dans les matériaux polymères (voir **Figure II-7**) qui les contiennent. De telles interactions se développent dans les protéines et le chimiste a copié la nature lorsqu'il a synthétise les polyamides). L'existence de ces liaisons H permet aussi d'expliquer la grande ténacité des fibres à base de cellulose ainsi que leur hydrophile élevée malgré leur insolubilité dans l'eau **[**2**].**

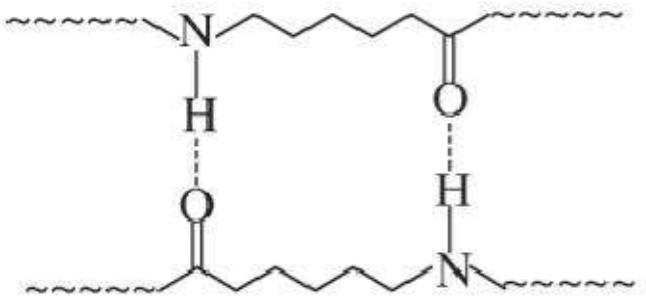


Figure II-7 schéma représentatif d'une liaison H dans un polymère [2]

II.3.3 Liaisons ioniques

Les liaisons de ce type sont parfois créées pour accroitre la cohésion des polymères. Ceux-ci sont alors appelés ionomères. Lorsque les anions (carboxylates, sulfonates…) sont associés à des cations monovalents, ils génèrent des paires d'ions qui s'assemblent en agrégats, conduisant ainsi à une réticulation physique des systèmes macromoléculaires. Lorsque ces anions sont associés a des cations bivalents (Ca++, Zn++...), (voir **Figure II-8**) ces derniers forment, en plus des agrégats, des ponts entre les chaines. Par exemple, l'acide acrylique peut être copolymérisé avec un ester (meth) acrylique pour donner, âpres traitement par un sel de zinc, un pontage ionique entre les chaines.

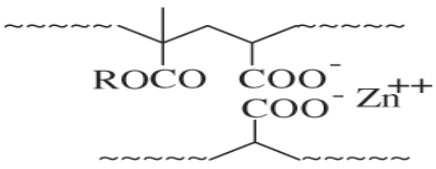


Figure II-8Schéma d'une Liaison ionique [2]

Le Tableau II-2suivant résume les différents caractères des forces d'interaction moléculaires.

Tableau II-2 .Tableau représentatif des forces d'interaction moléculaire

Type d'interaction	Force [KJ. mol^{-1}]	intervalle	Caractéristique
Van der Waals	**50**	courte	Non sélective, non directionnelle
Liaison d'H	**5-65**	courte	Sélective, directionnelle
Liaison de coordination	**50-200**	Courte	directionnelle
Ionic	**50-250**	longue	Non-sélective
Covalente	**350**	courte	Principale, irréversible

II.4 PROCEDE D'ELABORATIONET DE SYNTHESE DES MATERIAUX HYBRIDES

Les procédés d'élaboration des matériaux hybrides sont essentiellement de deux types les procédés par voie physique et ceux par voie chimique. Les premiers utilisent notamment les méthodes PVD (Physical VaporDeposition), faisceau d'électrons ou ablation laser. Les seconds utilisent des méthodes telles que CVD (Chemical Vapor Deposition) ou sol-gel.

Pour pouvoir définir les avantages et les inconvénients de ces procédés, une description synthétique s'impose en premier lieu [1].

II.4.1 DEPOT PAR VOIE PHYSIQUE

On peut distinguer 4 méthodes de dépôt selon le procédé utilisé pour générer le faisceau ionique ou atomique. Ces faisceaux peuvent être générés en utilisant un canon à ions, une décharge électrique, par pulvérisation ou encore par ablation laser [1].

II.4.1.1 Dépôt ionique

La pulvérisation par faisceau d'ions, Ion Beam Sputtering (IBS) en anglais, consiste à éroder une cible de matériau à déposer à l'aide d'ions. Les ions sont souvent neutralisés par un faisceau d'électrons juste avant la cible. Les atomes sont émis dans une direction privilégiée formant un cône, aussi appelé plume d'éjection. Le substrat à revêtir est placé dans la trajectoire

des atomes pulvérisés. La faible pression de travail permet un libre parcours moyen du matériau pulvérisé de plusieurs dizaines de centimètres. Le bombardement ionique permet de contrôler la morphologie, la composition et les propriétés physiques du revêtement pendant sa croissance, ce qui représente un avantage considérable de cette méthode. Cependant, le coût élevé, l'encombrement lié au dispositif expérimental ainsi que la faible vitesse de dépôt rendent cette méthode moins attractive [1].

II.4.1.2 Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un procédé basé sur la pulvérisation d'une cible solide à partir d'un plasma généré dans un gaz à basse pression. Suivant la nature de la cible, deux types de pulvérisation cathodique sont possibles : la pulvérisation cathodique en courant continu (DC) et la pulvérisation cathodique radio-fréquence (RF).

Les cathodes RF permettent de réaliser des plasmas même si le matériau est un isolant électrique. L'effet magnétron consiste à confiner les électrons libres en surface de la cible dans un champ magnétique afin d'augmenter l'efficacité d'ionisation **[**1**].**

II.4.1.3 Dépôt par ablation laser

L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) est une technique de dépôt qui utilise un faisceau laser impulsionnel. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultra-vide. Les impulsions lasers permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. Le panache de matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement. Les avantages de la PLD sont multiples. C'est un procédé de laboratoire permettant le dépôt d'une multitude de matériaux allant des semi-conducteurs aux matériaux polymères [1].

II.4.2 DEPOT PAR VOIE CHIMIQUE

On considère deux catégories de dépôts par voie chimique selon leur assistance ou non par plasma.

II.4.2.1 Procédé non assisté

Ce procédé permet de réaliser des dépôts sur un substrat chauffé, à partir de la décomposition de précurseurs gazeux le plus souvent hydrocarbures, hydrures, mais aussi fluorures, chlorures, bromures, iodures, organométalliques .L'épaisseur des dépôts peut aller du micromètre à quelques dizaines de millimètres avec des vitesses de dépôt pouvant varier de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres par heure .Les matériaux déposés sont denses, proches de la densité théorique du diamant, ils sont très adhérents sur les substrats,

et peuvent recouvrir des pièces de formes complexes avec une bonne homogénéité en épaisseur. La structure granulaire et l'orientation cristallographique de croissance peuvent être contrôlées. Cette technique possède cependant un inconvénient majeur, la limite de température que peut supporter le substrat. Cette température est en général comprise, selon les matériaux à déposer, entre 500°C et 2000°C [1].

II.4.2.2 Procédé assisté par plasma

Le procédé par voie chimique assistée par plasma, Plasma **Enhanced Chemical Vapor** Dépositions (PECVD) ou Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD), est une technique qui permet de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux et de réactions chimiques assistées par une décharge électrique à l'aide d'un arc électrique (plasma thermique) ou une décharge alternative radio-fréquence entretenue (plasma froid).

Le principal avantage du procédé PECVD par rapport au procédé non assisté est la possibilité de déposer des couches sur des substrats qui sont maintenus à des températures inférieures à < 300°C. La limitation principale du procédé PECVD est la difficulté de déposer des matériaux purs et l'interaction du plasma avec les substrats qui peut éventuellement conduire à des hétérogénéités sur des pièces de géométrie complexe **[**1**].**

Pour finir cette description une comparaison des différentes techniques d'élaboration de matériaux hybrides est donnée dans le **Tableau II-3** :

Tableau II-3 .Comparaison des techniques utilisées pour élaborer des couches hybrides [1].

Technique	Caractéristiques
Ablation laser	Equipement très coûteux, très faible vitesse de dépôt, possibilité de déposer une grande variété de composés même complexes en préservant la stœchiométrie.
Pulvérisation cathodique	Vitesse de dépôt relativement faible, structure complexe des dépôts, production de couches minces et denses, surfaces limitées.
Pulvérisation cathodique en condition réactive	Vitesse de dépôt assez élevée, mêmes caractéristiques que la pulvérisation cathodique.
CVD	Equipement cher, très faible taux de dépôt, production de couches minces de grande qualité, contrôle du vide, dépôt de structure simple.
Dépôt ionique	Vitesse de dépôt assez élevée, obtention de couches très adhérentes, ayant un bon pouvoir de recouvrement et présentant une faible porosité. Les mécanismes mis en jeu ne sont pas clairement connus et cette technique est difficile à mettre en œuvre.

II.4.3 PROCEDE SOL-GEL

La mise au point de protocoles peu onéreux, simples à développer industriellement et conduisant à une large gamme de matériaux a été une des préoccupations principales du monde de la recherche. Dans ce contexte, la méthode « sol-gel » s'est imposée comme une technique privilégiée par rapport aux techniques, beaucoup plus coûteuses, décrites ci-dessus. Bien que le principe de la méthode sol-gel soit radicalement différent de celui des méthodes précédemment citées, ce procédé permet d'élaborer toutes sortes de matériaux tels que les verres, les céramiques et les composés hybrides organo-minéraux, sans passer par la fusion, mais par simple polymérisation des précurseurs moléculaires en solution peu toxiques. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites «chimie douce », à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse .Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés intéressantes. Comme ce procédé met en jeu des précurseurs qui sont généralement des petites molécules facilement purifiables, il est possible d'obtenir des matériaux purs, homogènes et performants. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines, mais c'est sans doute dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application [1].

Avant d'aborder le principe de base du procédé sol-gel, il serait utile de rappeler son principe de base et de définir les termes suivants :

- Le sol : c'est une dispersion de particules colloïdales dans un liquide.
- Les particules colloïdales : ce sont des particules solides en suspension dans un liquide dont la taille se situe dans l'intervalle de 1-1000 nm. Les forces de gravitation sur ces particules sont négligeables et les interactions entre elles sont de type Van der Waals.
- Le gel : c'est un réseau rigide et réticulé présentant des pores inférieurs à la taille de la molécule tridimensionnelle. Le solvant et les molécules (ou macromolécules) présents dans le milieu se retrouvent piégés au sein de ce réseau.
- Le séchage : opération d'extraction du liquide contenu dans les pores du gel. Les séchages par voies supercritique et évaporative conduisent respectivement à la formation d'aérogel (solide très poreux formé à partir d'un gel dans lequel le liquide est remplacé par un gaz) et de xérogel (gel dont la forme finale contient peu ou pas de milieu de dispersion utilisé. C'est un matériau très peu poreux, voire dense).

- Les précurseurs : Ce sont des monomères liquides ou solides pour la plupart, solubles dans des solvants usuels et existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Il est donc possible de préparer des mélanges homogènes à partir de ces précurseurs [1].

II.4.3.1 Principe de base

Selon la nature chimique des précurseurs utilisés, on distingue la voie purement inorganique impliquant des sels métalliques (sous forme de nitrates ou de chlorures) et la voie métallo-organique, à base d'alcoxydes métalliques. Cette dernière étant celle qui nous intéresse plus particulièrement, sera amplement décrite ci-après. Les alcoxydes métalliques sont des molécules de formule générale M(OR)n où M désigne un atome métallique, « OR » un groupe alcoxyde et « n » la valence. La réaction de conversion de ces précurseurs en un réseau macromoléculaire procède en deux étapes. Une étape d'hydrolyse totale ou partielle des groupes alcoxydes M-OR en groupes hydroxyle M-OH suivie de l'étape de polycondensation des groupes M-OH entre eux pour former des oligomères, puis des macrochaînes. Au cours de cette dernière, des liaisons chimiques M-O-M (métal-oxygène-métal), appelées liaisons siloxanes dans le cas du silicium, vont être formées [1].

II.4.4 DEPOT PAR SPIN-COATING

Les méthodes de dépôt les plus utilisées sont sans conteste la méthode de dip-coating (c'est-à-dire par trempage du substrat dans la solution) ou par la méthode de spin-coating (c'est-à-dire élaboration du film par rotation du substrat). Les deux méthodes sont schématisées ci-dessous (**Figure II-9)**

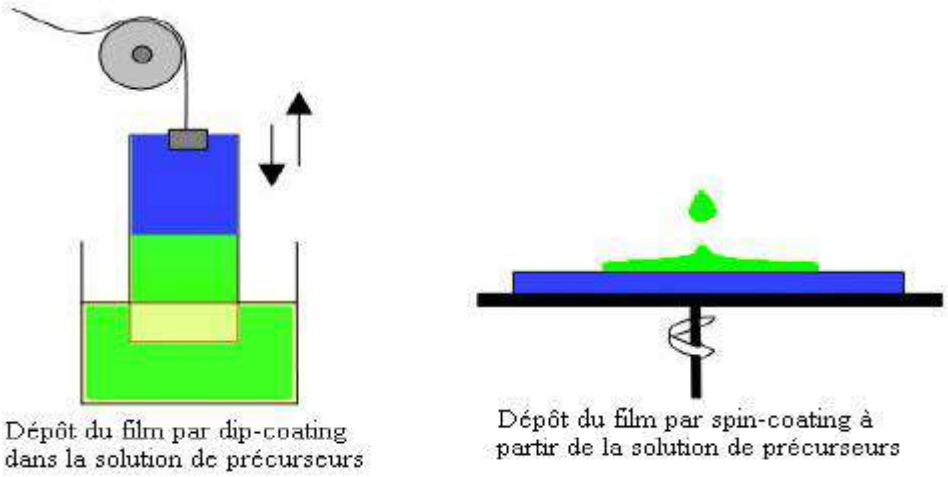


Figure II-9 Méthodes de dépôt (spin coating et dipcoating)[1]

II.4.4.1 Les étapes de la procédure pin-coating

- La première étape consiste à déposer quelques gouttes de liquide sur le substrat puis à les étaler lentement en faisant tourner celui-ci à faible vitesse angulaire.
- Au cours de la deuxième étape d'accélération radiale, la force centrifuge générée par la rotation du substrat conduit le liquide à s'étaler radialement vers l'extérieur et à recouvrir la totalité du substrat.
- Au cours de la troisième étape, le substrat tourne à vitesse constante pendant une durée bien déterminée. Cette étape permet au film liquide de s'homogénéiser en épaisseur et à l'excès de liquide de s'évacuer du substrat par la force centrifuge.
- Dans la dernière étape de gélification, l'évaporation du solvant active les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un film gélifié (l'évaporation peut déjà prendre place en partie lors des deux étapes précédentes).

La **Figure II-10** résume les étapes précédentes [1]

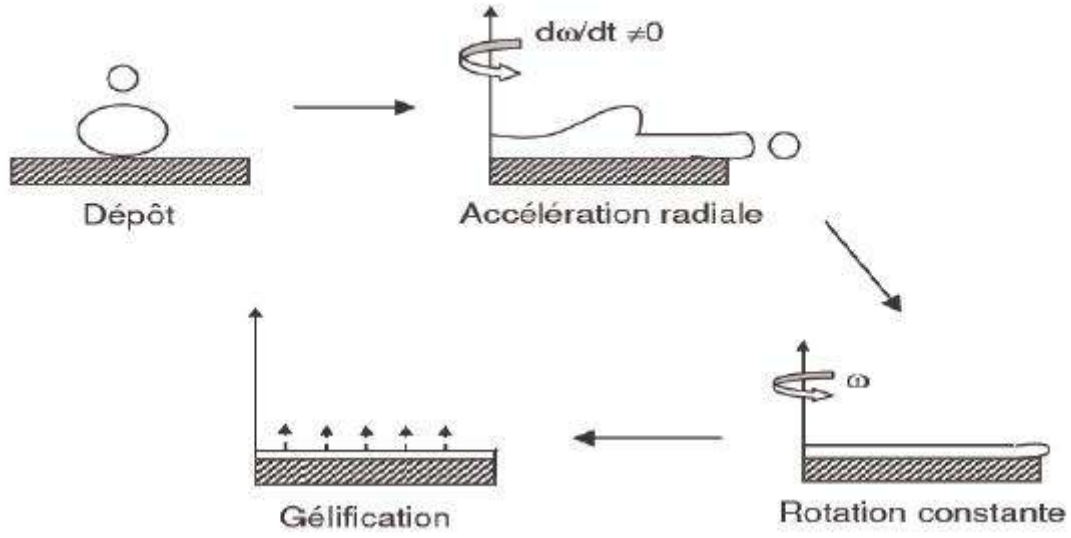


Figure II-10. Etapes de la procédure de spin-coating[1]

La qualité du dépôt dépend des paramètres rhéologiques du liquide déposé, et on doit mentionner qu'on devrait être dans le régime newtonien. Un autre paramètre important est le nombre de Reynolds de l'atmosphère environnante. Si la vitesse de rotation est dans une gamme, où les frottements de l'atmosphère donnent des nombres élevés de Reynolds (turbulences), des perturbations de l'uniformité du film peuvent être observées.

II.5 APPLICATIONS

Aujourd'hui, en termes d'applications, certains matériaux hybrides organo-minéraux sont au niveau du développement de prototypes, d'autres sont déjà commercialisés, citons quelques applications :

- Les matériaux hybrides sont incorporés dans les pneus verts (résistance au roulement réduite), dans les systèmes de protection, les renforts et les structures allégées, ce qui permet d'optimiser les performances énergétiques des véhicules et donc de diminuer leur consommation.
- Traitement anti-corrosion pour les métaux. En effet un revêtement anti-corrosion d'un film hybride a été élaboré par Van-Nhan Nguyen et al à base de polymère acrylique et le butoxyde de titane.
- Des couches hybrides pour la protection d'ustensiles de cuisine en verre contre l'attaque des solutions alcalines présentes dans les détergents.
- traitements anticorrosion, anti- rayures, antireflets ou anti-salissures pour les domaines de la lunetterie et de l'automobile.
- L'isolation thermique et phonique.
- Les composants de circuits imprimés, microlentilles, guides d'onde, cristaux photoniques, miroir pour cavité laser, ne sont que quelques exemples de leur utilisation.
- Composants pour batteries flexibles, cellules photovoltaïques hybrides, membranes pour piles à combustibles.
- Sont utilisées dans les capteurs et biocapteurs, la catalyse et biocatalyse, les membranes sélectives et multifonctionnelles.
- Dans le domaine des applications médicales et de la cosmétique, les hybrides sont développés sous la forme d'implants et de ciments dentaires, de prothèses, pour les soins et la protection du cheveu et de la peau.
- Sont utilisées aussi comme d'encapsulation pour le transport de composés médicamenteux dans un organisme vivant [1].

III METAL ORGANIQUE FRAMWORKS (MOF)

III.1 INTRODUCTION

Dès la découverte de matériaux hybrides issus de l'assemblage de ligands organiques et des clusters métalliques à la fin des années 1990, la communauté scientifique perçut cette découverte comme une avancée majeure dans le monde des solides poreux.

Ces matériaux furent nommés « Metal-OrganicFrameworks (MOFs) » ou encore « Porous Coordination Polymers (PCP) »

Cette partie, présente un aperçu général sur les MOF, leurs évolutions, synthèses, caractérisations et applications [5].

III.2 HISTORIQUE

Les MOF appelés aussi les nanoréseaux métallo-organiques, sont composés de deux parties organiques et inorganiques qui forment des réseaux cristallins.

La première apparition dans la littérature a été dans les années 1960. La démonstration de sa porosité a été faite dans les années 1970, mais c'est aux années 1990 que nait l'intérêt pour ces composés, et ce n'est qu'à partir de l'année 1995 que le terme « metal–organic framework » est utilisé. Effectivement, à cette époque la coordination de ligand polydenté avec des métaux mène à la construction des réseaux solides qui permettent une désignation géométrique particulière, cette dernière a été montrée par les travaux de Hoskins et Robson [10] ensuite cette théorie a été développée par Yaghi et O'Keeffe [10] en additionnant la possibilité de prévoir la topologie adaptée par réseau. Au même temps, divers groupes ont adopté une méthode de synthèse basée sur la modification organique de ces matériaux et une porosité permanente sans oublier la stabilité exceptionnelle de ces derniers. Tous ces effets-là ont été démontrés entre les années1998-1999. Aux années 2000, ces composés particuliers ont réussi à séduire la communauté scientifique sur l'étude systématique de ces matériaux comme une classe à part entière.

Pour cela, des milliers d'articles ont été publié chaque année montrant de nouvelles structures, méthode de synthèse ainsi que des nouvelles méthodes de mise en forme ou d'application, l'évolution de ces publications au fil du temps est illustrée dans la **Figure III-1** ci-dessous :

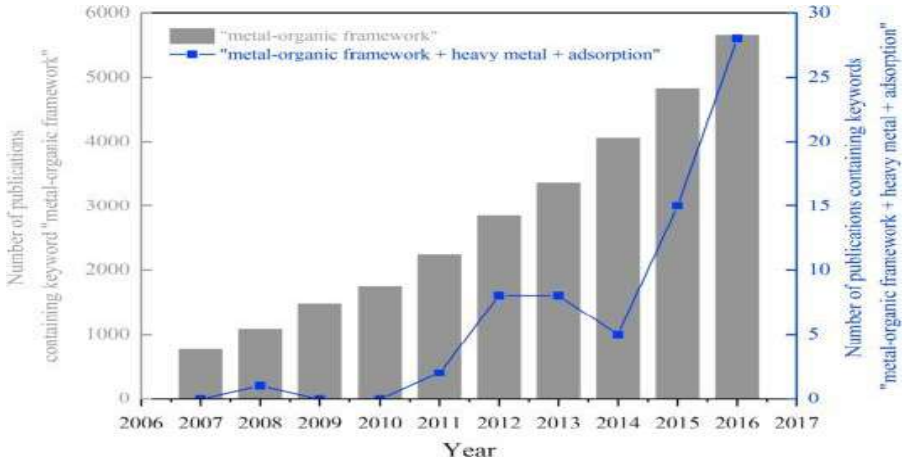


Figure III-1: Nombre d'articles publiés sur lesMOF par année [25]

III.3 DEFINITION

Le concept MOF (Metal–OrganicFrameworks) fait référence aux matériaux poreux cristallins constitués par des unités de base métalliques (des cations métalliques ou briques polyatomiques) basés sur un métal- reliées entre eux par des ligands organiques ou des complexes organométalliques avec des liaisons de coordination fortes. L'entité inorganique peut être composée d'un cation métallique seul, d'un dimère, d'un trimère, d'un tétraèdre ou encore de chaînes ou de plans comme c'est montré dans la **Figure III-2**suivante [6], [7].

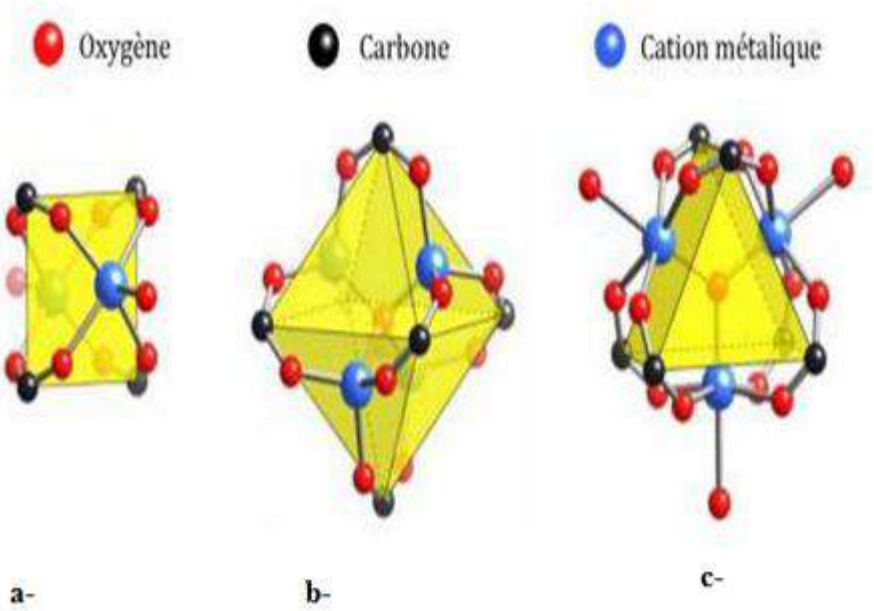


Figure III-2-. : Entités inorganiques (clusters) (a : cation métallique seul ; b : dimères ; c : trimères)[6]

En effet l'assemblage de ces entités inorganiques avec celles organiques se fait dans des sous-réseaux inorganiques 0D, 1D, 2D ou 3D. La **Figure III-3** présente des exemples de la littérature pour les 4 dimensionnalités possibles du sous-réseau inorganique.

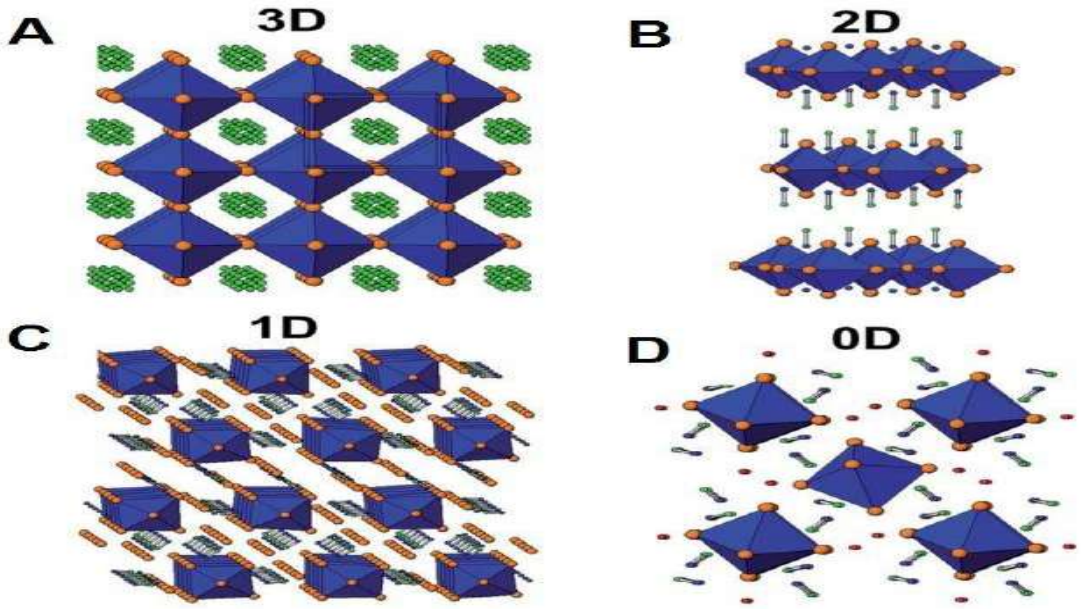


Figure III-3Exemples de matériaux hybrides organiques – inorganiques [7]

III.3.1 SOUS FAMILLE DES MOF

L'aspect le plus important dans la formation des MOF est la modulation de l'assemblage des sous-unités métal-carboxyle, qui constituent les nœuds du réseau, et les ligands organiques. En jouant sur ces paramètres, on peut obtenir des réseaux avec une topologie désirée. Donc, de différentes sous-familles de MOF, parmi ces dernières on peut citer :

III.3.1.1 MOF

Du fait de la simplicité de ses constituants et sa surface spécifique plus élevée, le MOF-5 est le réseau organométallique le plus étudié, et ce dernier est constitué des ions de Zn^{2+} et des ligands 1-4 dicarboxyle de benzène, qui forment des clusters octaédriques positionnés au sommet d'un réseau cubique par des groupes benzéniques. La **Figure III-4** ci-dessous illustre en 3D la constitution du MOF-5.Comme on voit les cations de zinc qui sont en bleu sont arrangés de façon tétraédrique autour d'un atome d'oxygène qui est en rouge formant le centre des sommets du réseau. Les c1usters de zinc ainsi formés sont reliés entre eux par des ligands téréphtalates. La sphère en jaune représente la largeur accessible du pore (~12 Å) formé par la structure cubique, cette dernière peut être légèrement modifiée par la présence d'un invité à l'intérieur du nanoréseau **[**8].

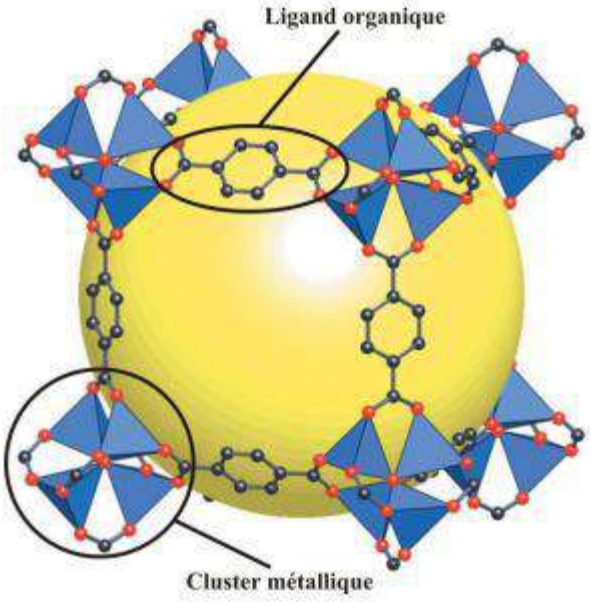


Figure III-4Représentation de la structure tridimensionnelle du MOF-5 [8].

III.3.1.2 ISO–RETICULAR METAL ORGANIC FRAMEWORKS -IRMOF

Les IRMOF (Iso–ReticularMetalOrganicFrameworks) sont une famille de MOF similaire constituée par des tétraèdres de Zn4O centrés sur un atome d'oxygène, alors, chaque tétraèdre est lié à six ligands carboxylés de manière à former un réseau tridimensionnel de symétrie cubique. Les membres de cette famille présentent tous la même topologie et connectivité d'où l'appellation isoréticulaire et ils se différencient seulement par la nature de leurs ligands et leurs longueurs. Si les ligands de cette famille se terminent tous par deux groupes carboxylate (un pour chaque extrémité) ils se différencient néanmoins par la nature de leurs fonctions et des cycles aromatiques. Ils peuvent être fonctionnalisés par des groupes halogénés (–Br), aminés (–NH2) ou organiques (–OC3H7, –OC5H11, –C2H4 et –C4H4) et constitués par un biphényle, un terphényle, un pyrène ou un tetrahydropyrène. Par conséquent, le diamètre des cavités et le volume poreux varient de façon très importante dans la famille (d : de 3,8 Å à 28,8 Å).

Cet exemple illustre très bien la diversité induite par les ligands. En effet la différence de volume poreux, ici représenté par la sphère jaune, provient directement de la distance entre les 2 fonctions différentes. Alors en résumé, l'IRMOF-l peut se transformer en IRMOF-8 puis l'IRMOF-10, IRMOF-12, IRMOF-14 et IRMOF-16, cela est montré dans la **Figure III-5** suivante [7] :

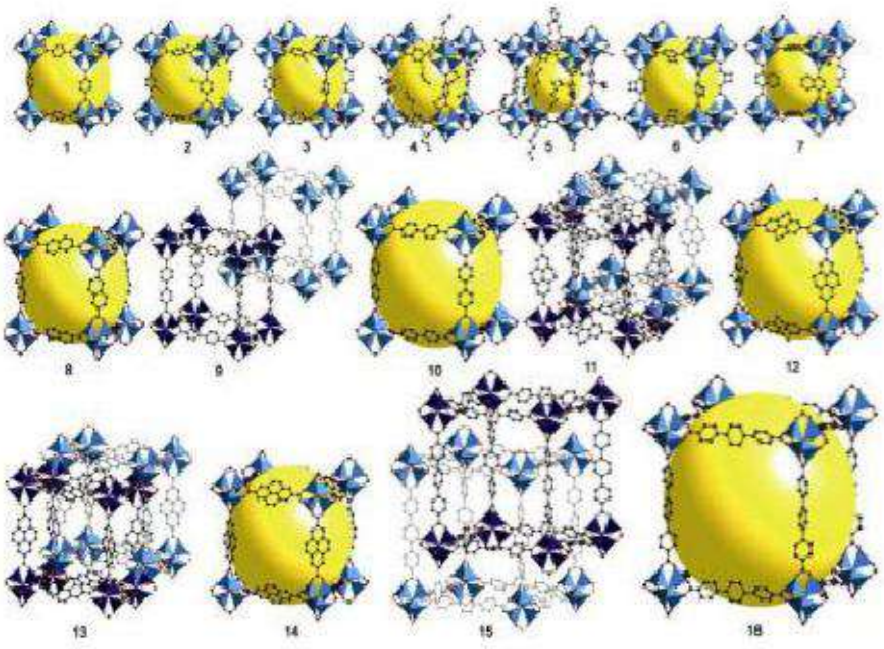


Figure III-5: Exemple de la structure en 3D des composés isoreticulaires (IRMOF)[7].

III.3.1.3 MATERIAUX DE L'INSTITUT DE LAVOISIER-MIL

Une nouvelle famille de MOF solides poreux hybrides cristallins, MIL sont des exemples du type fer carboxylates développées par Dr Serre et Dr Férey [9].

Ces composés sont obtenus par traitement hydrothermal d'un mélange de nitrates métalliques, d'acide carboxylique et d'eau.

Les deux exemples sont le MIL-100 et le MIL-101, ils constituent les premiers exemples de solides hybrides cristallisés mésoporeux avec une taille des pores très large (>1nm).

Deux autres exemples qui sont les plus importants dans cette famille : le MIL-53 et le MIL-88 qui présentent à leur tour un effet de gonflement suite à l'adsorption des molécules.

Ces composés peuvent être décrits comme des chaînes, infinies et transconnectées, des octaèdres métalliques MO4(OH)2 (M = Cr, Al) qui se lient les unes aux autres par des ligands carboxyliques (MIL-53), ou encore comme des unités trinucléaires, de typeμ3-oxo à pont, constituées par des octaèdres métalliques MO5 (H2O) (M = V, Cr, Fe) qui sont isolés les uns des autres par des ligands carboxyliques (MIL-101, MIL-88,MIL-100). Les quatre exemples sont présentés dans la **Figure III-6** suivante **[**9].

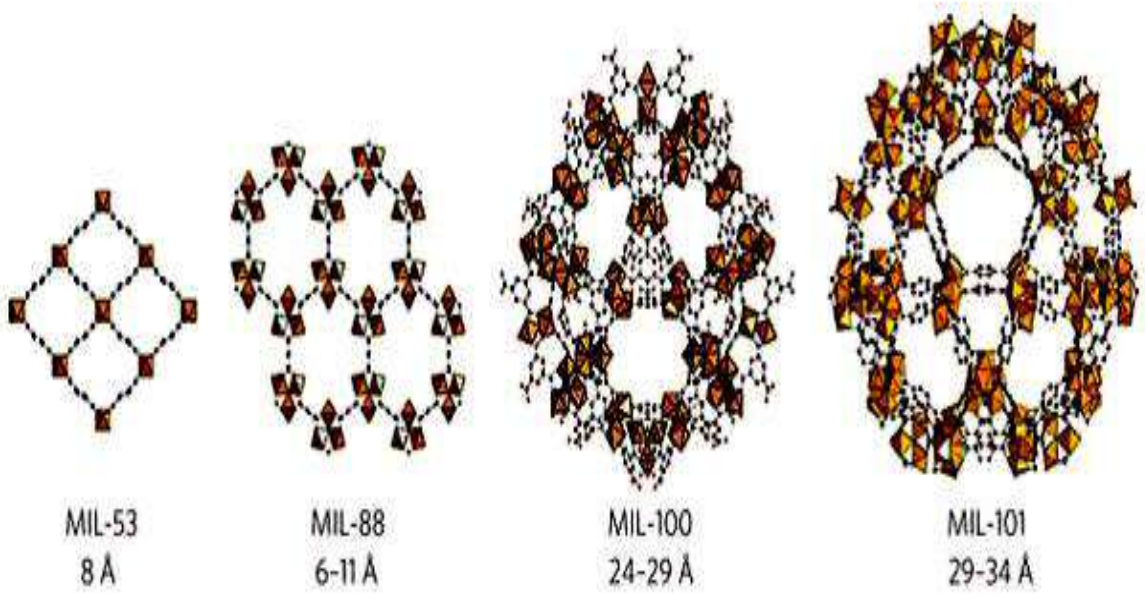


Figure III-6: Les structures des quatre exemples des matériaux de l'Institut de Lavoisier(MIL) [9].

III.3.1.4 ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS- *ZIF*

Le terme de ZIF, ou *Zeolitic Imidazolate Frameworks*, désigne une sous-famille de MOFs découverte indépendamment par les équipes d'O. Yaghi et X.-M. Chen en 2006 .Ces matériaux topologiquement isomorphes aux zéolithes sont composés de métaux de transition divalents de coordinence tétraédrique (M^{2+}), typiquement le zinc ou le cobalt, liés entre eux par des ligands imidazolates (Im−).La valeur d'équilibre de l'angle M-Im-M de 145° est très proche de celle prise par l'angle Si-O-Si des zéolithes, expliquant ainsi la grande similarité structurale de ces deux classes de matériaux (Figure III-7). Comme la plupart des MOFs, les ZIFs présentent une grande variété structurale : on dénombre aujourd'hui plus de 100 ZIFs de structures et de topologies très variées. La **Figure III-8** illustre quelques exemples de matériaux de topologies différentes. La fonctionnalisation des ligands imidazolates permet également la modulation de leurs propriétés physico-chimiques et en particulier leur porosité. De plus, par leur nature chimique et la force de la liaison de coordination Mn-Im, les ZIFs possèdent une exceptionnelle stabilité thermique et chimique. Les applications industrielles des ZIFs sont très prometteuses en raison des leurs remarquables propriétés notamment pour la capture du CO2 et la séparation de fluides [10]. La Figure III-9 présente quelques exemples des ZIF [11].

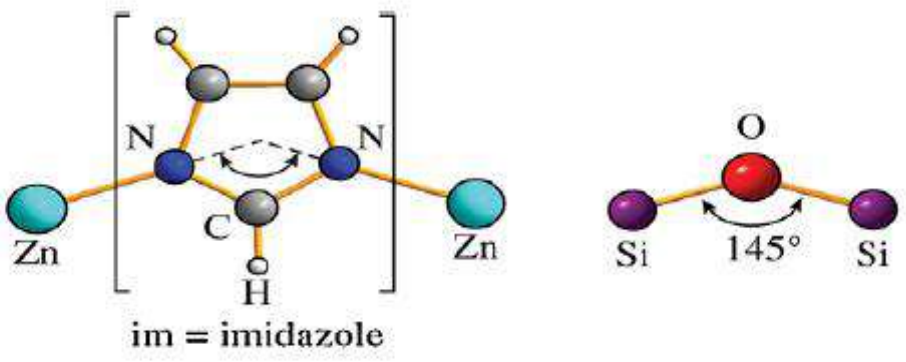


Figure III-7. Analogie entre la coordination des ZIFs et des zéolithes [10].

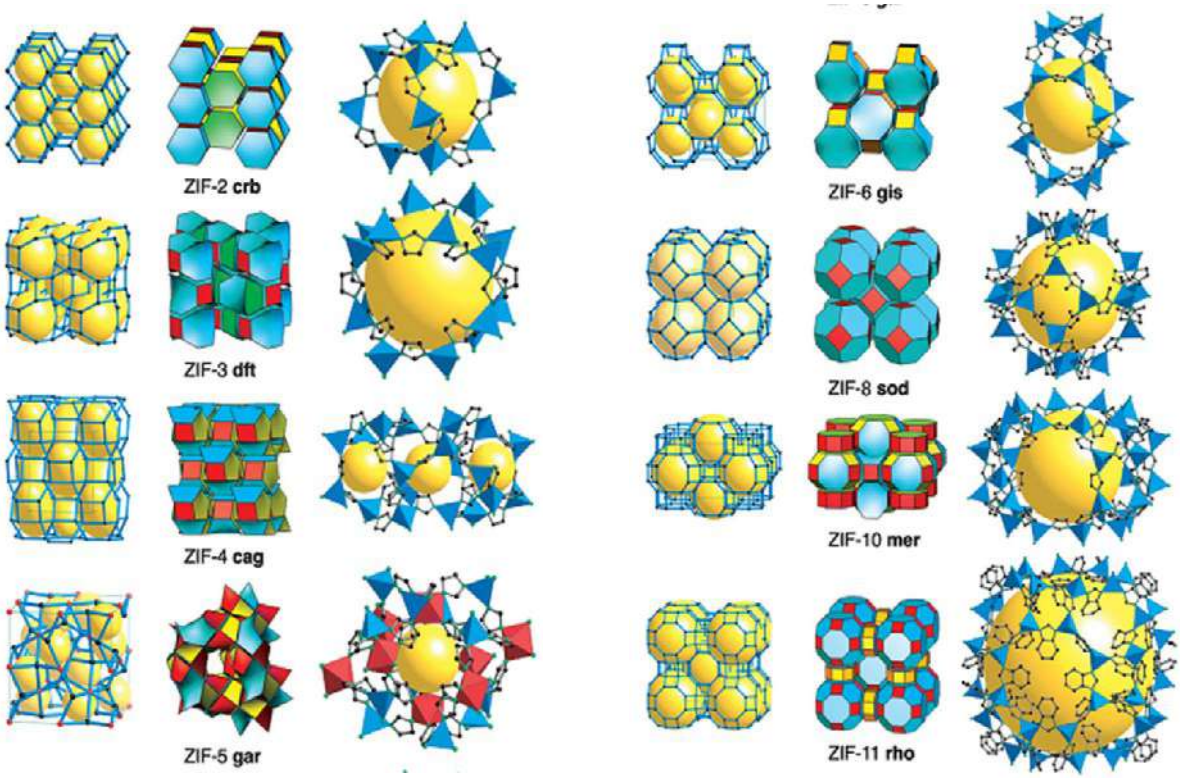


Figure III-8 Représentation 3D des ZIF [10].

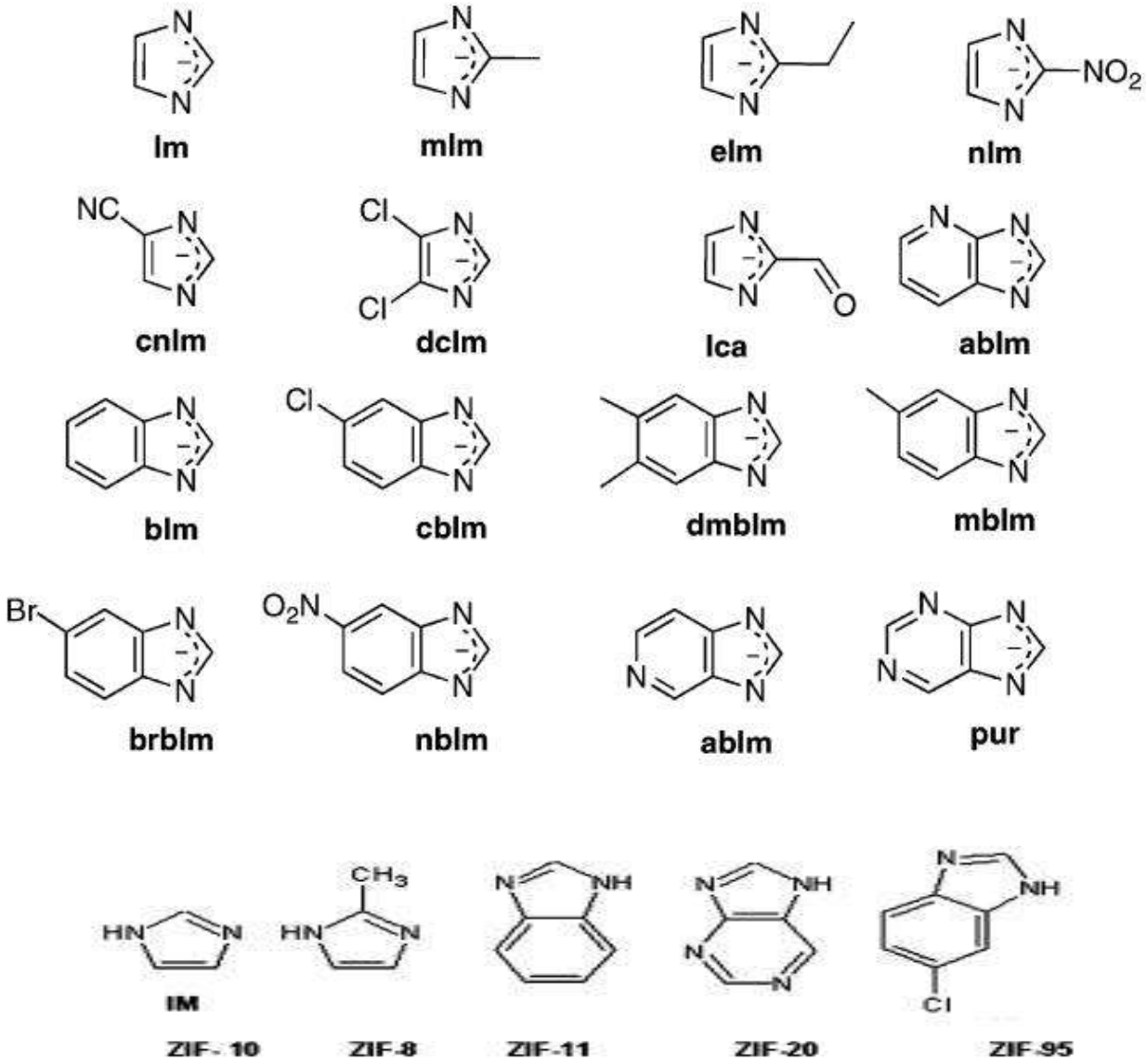


Figure III-9 Exemples de Ligands utilisés dans la préparation des ZIF [11].

III.4 SYNTHESE DES MOFS

D'après les études faites sur le concept MOF, nous déduisons que le procédé de synthèse de ces derniers s'effectue par auto-assemblage selon un mode de polymérisation qui est régie par des liaisons de coordination. Ce qui correspond à la mise en commun d'une paire d'électrons donnée par le ligand, considéré comme base de Lewis, au cation métallique qui est considéré comme acide de Lewis. À cela vient s'ajouter d'autres interactions comme les liaisons hydrogènes provenant du solvant qui peut fortement influencer le polymère obtenu. Différents

protocoles de synthèse ont été développés. Parmi ces derniers, on peut citer les méthodes les plus utilisées **[**12**]** qui sont illustrées dans la Figure III-10 .

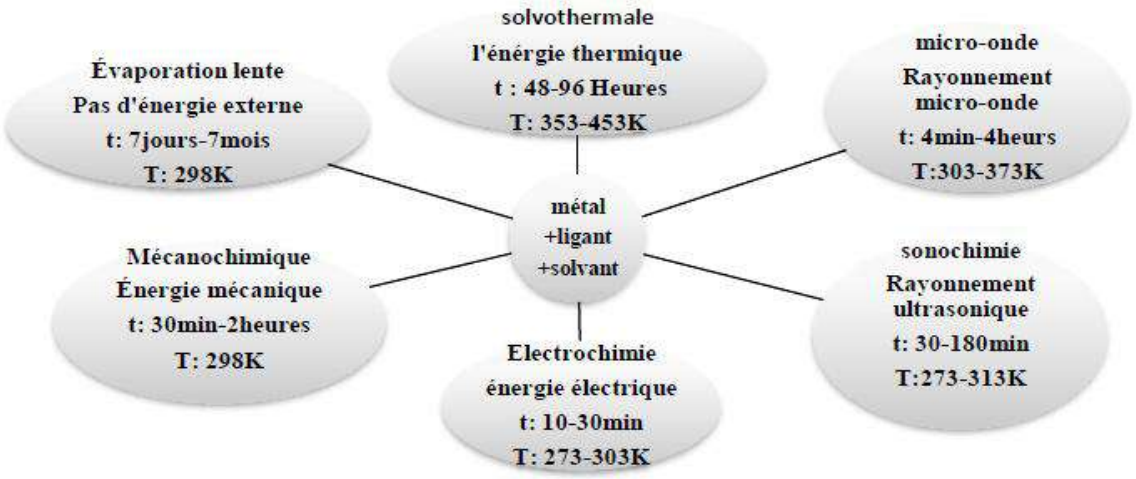


Figure III-10 METHODDE DE SYNTHESES DES MOF [10].

III.4.1 METHODE SOLVOTHERMAL

Les MOFs sont un des produits de la chimie supramoléculaire, et la quasi-totalité d'entre elles, sont synthétisées en solution par voie solvothermale c'est-à-dire dans un solvant organique à haute température (environ 20°C jusqu'à 200°C) et haute pression en l'espace de quelques heures. Généralement, elle se fait directement en utilisant un sel comme source de la composante métallique (par exemple des nitrates, sulfates ou acétates métalliques) dissoute dans une solution organique polaire. Cette solution est constituée fondamentalement par un acide carboxylique, qui est la composante organique des MOF en croissance, et un solvant amine, amide ou formamide. Sous agitation la structure désirée se forme par auto assemblage. Après précipitation et cristallisation, les étapes de filtration et d'échange doivent être réalisées avec soin, car les MOF, en raison de leur porosité et de leur surface spécifique très élevées, peuvent retenir une quantité importante de solvant et d'autres impuretés (jusqu'à 150% de leur poids). Après filtration, intervient l'opération de purification qui doit être effectuée dans des conditions douces de pression et température en plusieurs cycles avant d'activer le matériau à une température supérieure. Cette méthode de synthèse peut être résumée par un schéma (**Figure III-11).**

La méthode la plus efficace et la plus utilisée est la « synthèse hydrothermale » qui consiste à utiliser l'eau comme solvant. Dans ce cas, à cause de l'insolubilité du précurseur organique dans l'eau, les températures utilisées peuvent être plus élevées.

Les solvants aqueux ont l'avantage d'être moins coûteux, mais surtout d'amener moins de produits secondaires [9].

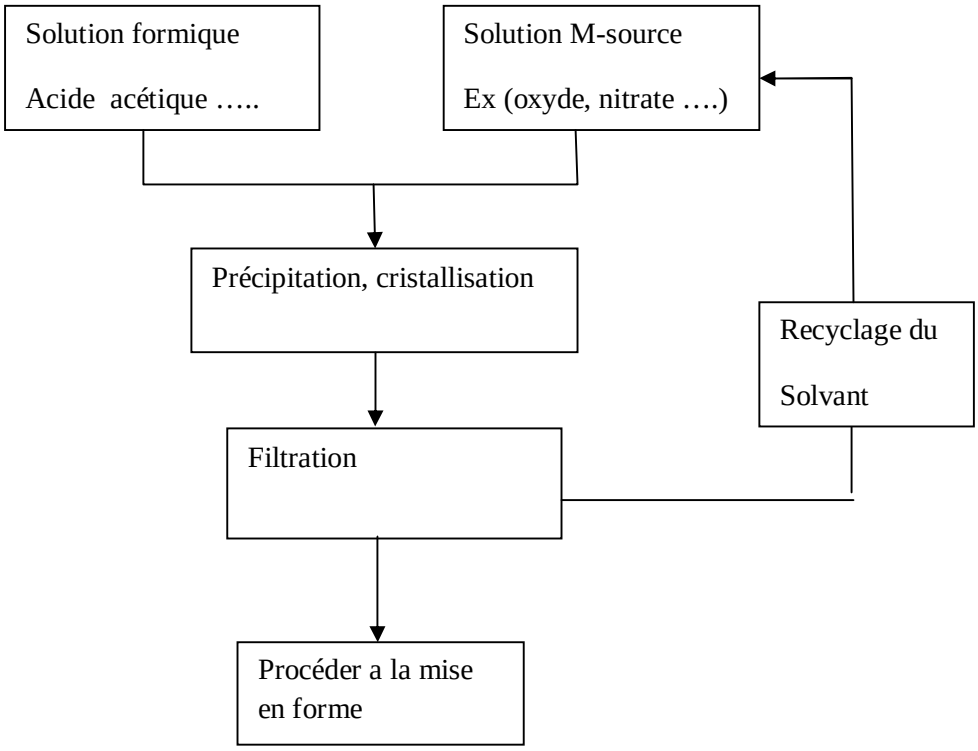


Figure III-11: Schéma résumant la synthèse solvothermale des MOF [9].

III.4.2 DIFFUSION DE LIQUIDE

Dans cette méthode, des couches sont formées par des solvants non miscibles possédant chacun un réactif distinct. La réaction prend place à l'interface entre les couches [12].

III.4.3 DIFFUSION DANS L'AIR

Dans ce cas, l'approche est semblable à la méthode précédente, si ce n'est qu'il y a une barrière physique. Deux béchers contenant un réactif sont placés dans une enceinte fermée, la diffusion dans l'air d'un des réactifs finit par entrer en contact avec les réactifs de l'autre bécher et donne le MOF [12].

III.4.4 METHODE ELECTROCHIMIQUE

Dans les solvants organiques, le moindre changement des conditions de solubilité des deux précurseurs, de la polarité du solvant, de la température ou de la pression peut changer le

produit obtenu. Si cette situation occasionne des problèmes de reproductibilité, elle permet néanmoins d'obtenir de multiples produits. Ce type de synthèse offrirait les avantages de créer des MOF avec moins de défauts et de ne pas laisser de résidus de contre-ion comme les nitrates [9]. Les différentes étapes de cette méthode de synthèse sont résumées dans la **Figure III-12** suivante :

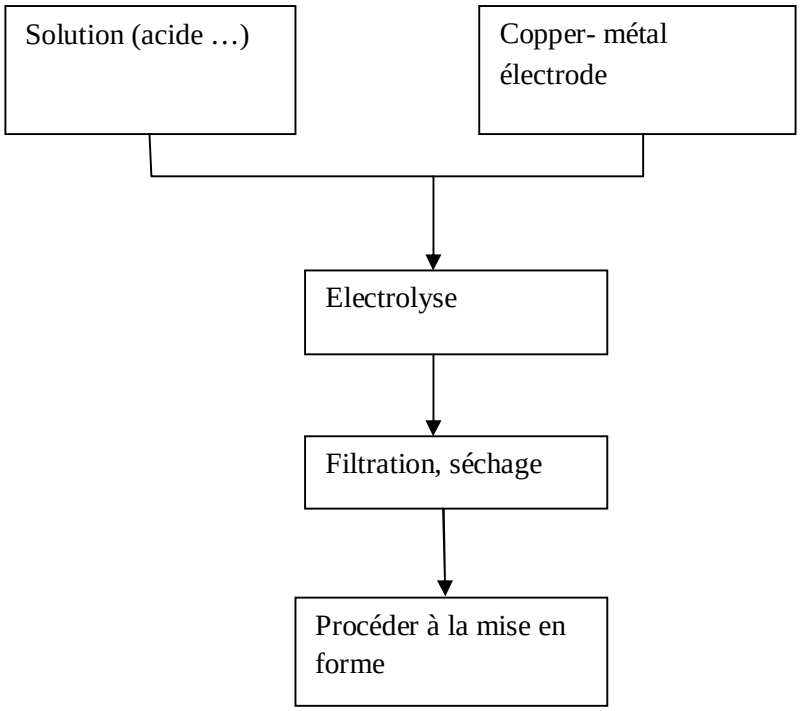


Figure III-12Schéma résumant la synthèse électrochimique des MOF [9].

La Figure III-13 présente le pourcentage des MOF synthétisés par chaque méthode.

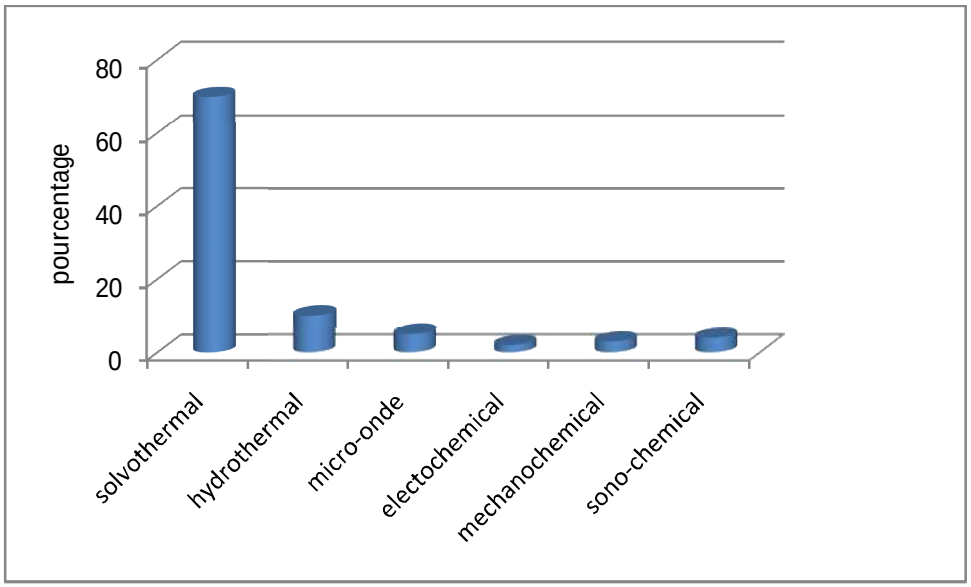


Figure III-13 .Résumé indicatif du pourcentage de MOF synthétisé en utilisant les différents itinéraires de préparation [10].

III.5 CARACTERISATION

Après avoir fait une synthèse bibliographique des matériaux hybrides cristallins, nous allons aborder une autre étape, il s'agit de l'étape de caractérisation, et qui est fondée sur plusieurs techniques sur lesquelles, nous allons donner un aperçu général ainsi que le principe de leurs usages. Ces techniques sont comme suit **[**13**]** :

III.5.1 Diffraction des rayons X

En raison de la nature cristalline des MOF, la technique de routine la plus utilisée pour caractériser la structure et le degré de cristallinité de ces derniers est la diffraction de rayons X. Si la synthèse permet d'obtenir des cristallites de taille suffisante, on utilise la technique sur monocristal sinon sur poudre [13].

Cette technique est utilisée aussi pour avoir la position des atomes, les distances entre les atomes ainsi que les angles formants le réseau cristallin, ces données sont collectées dans un fichier s'appelle « CIF ».

III.5.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Cette technique permet d'étudier la distribution des pores et leur uniformité en taille.

III.5.3 Méthode BET

Pour déterminer le volume poreux et la surface spécifique de l'échantillon, des mesures d'adsorption d'azote à 77 °K, selon la méthode BET, sont également effectuées systématiquement après synthèse [13].

III.5.4 Techniques classiques

Ces techniques permettent d'effectuer des études d'adsorption de gaz d'intérêt stratégique (notamment CO2 et CH4) à basse pression (inférieure à 1 bar).

III.5.5 Diffusion de neutrons

Des isothermes d'adsorption à plus haute pression, ou des caractérisations de sites d'adsorption par diffusion de neutrons sont souvent plus rares, car elles nécessitent des équipements moins courants.

III.5.6 Techniques (EXAFS, XANES et XPS)

C’est les techniques de spectroscopie les plus avancées qui sont les plus utiliséespour déterminer l’arrangement et l’environnement des centres métalliques dans lesmatériaux hybrides [13].

III.5.7 Spectroscopies UV visible, IR etRaman

Ce sont les techniques spectroscopiques les plus classiques, elles sont employéespour étudier les propriétés des molécules adsorbées dans les pores du matériau [13].

III.6 PROPRIETES

Les matériaux poreux cristallins, comme tout système moléculaire complexe, présentent un certain nombre de propriétés qui dépendent de leurs : nature chimique, structure, poids, géométrie et topologie. Parmi elles, on a deux propriétés principales qui sont :

III.6.1 FLEXIBILITE

C'est l'une des propriétés les plus surprenantes de certains MOF, et cela se produit lors de l'application d'une certaine pression d'un gaz spécifique en conduisant à une déformation des paramètres de mailles et donc des propriétés d'adsorption.

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques présentent une grande flexibilité structurale intrinsèque, et c’est principalement au niveau des jonctions entre la partie organique (ligand) et inorganique (fragment métallique) que se font les modifications structurales induites par les contraintes mécaniques **[**14**].**

Cette flexibilité intrinsèque peut se manifester de différentes manières selon les matériaux, soit : extension, rotation, respiration... Ces mécanismes sont rendus possibles par des clivages puis formation de liaisons, des rotations de liaisons, des glissements, etc. les exemples sont schématisés sur la **Figure III-14**. Ces transformations changent la structure du réseau, mais sont parfaitement réversibles s'il y a un retour aux conditions initiales. Elles peuvent se produire de deux manières: transformation cristal à amorphe ou cristal à cristal.

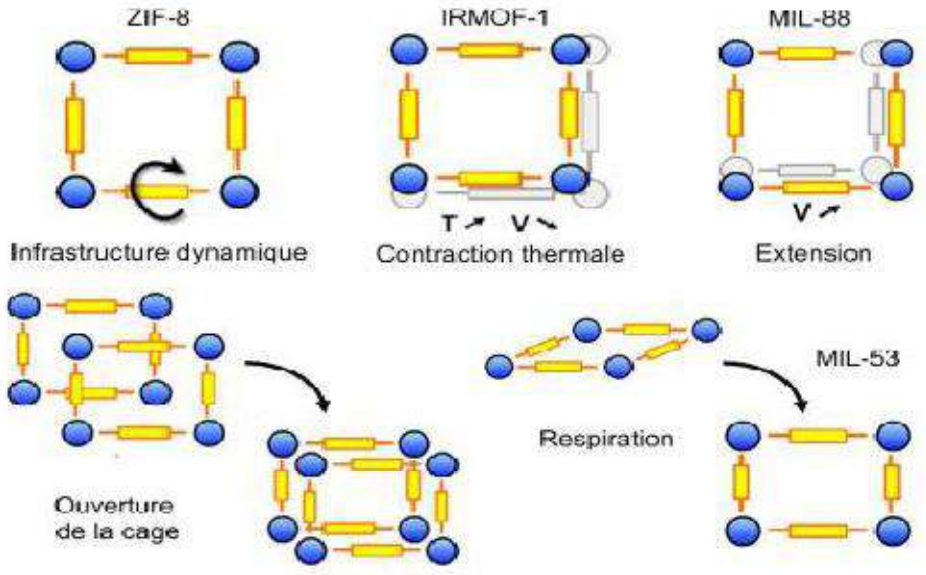


Figure III-14 Différentes manifestations de la flexibilité des MOF [14] .

III.6.2 POROSITE

Lorsque les MOF sont synthétisés, leur cavité interne est inéluctablement remplie de molécules de solvant. Afin d'obtenir des réseaux microporeux, il est inévitablement de libérer les cavités, habituellement par chauffage sous vide pour enfin évaporer ces invités. La plupart des nanoréseaux s'effondrent lorsque cette opération est effectuée, leur structure étant incapable de résister à l'évacuation. Cependant, une proportion de plus en plus grande des MOF synthétisés démontre une porosité permanente. La structure rigide des ligands choisis, leur caractère polydenté ainsi que la rigidité des groupes inorganiques confère à ces MOF assez de solidité pour résister au vide. Si la plupart de ces MOF présentent encore des stabilités faibles, certains d'entre eux sont stables au-delà de 300°C, ce qui les rend très intéressants pour diverses applications [9]. La **Figure III-15** montre la porosité de quelque exemple de MOF.

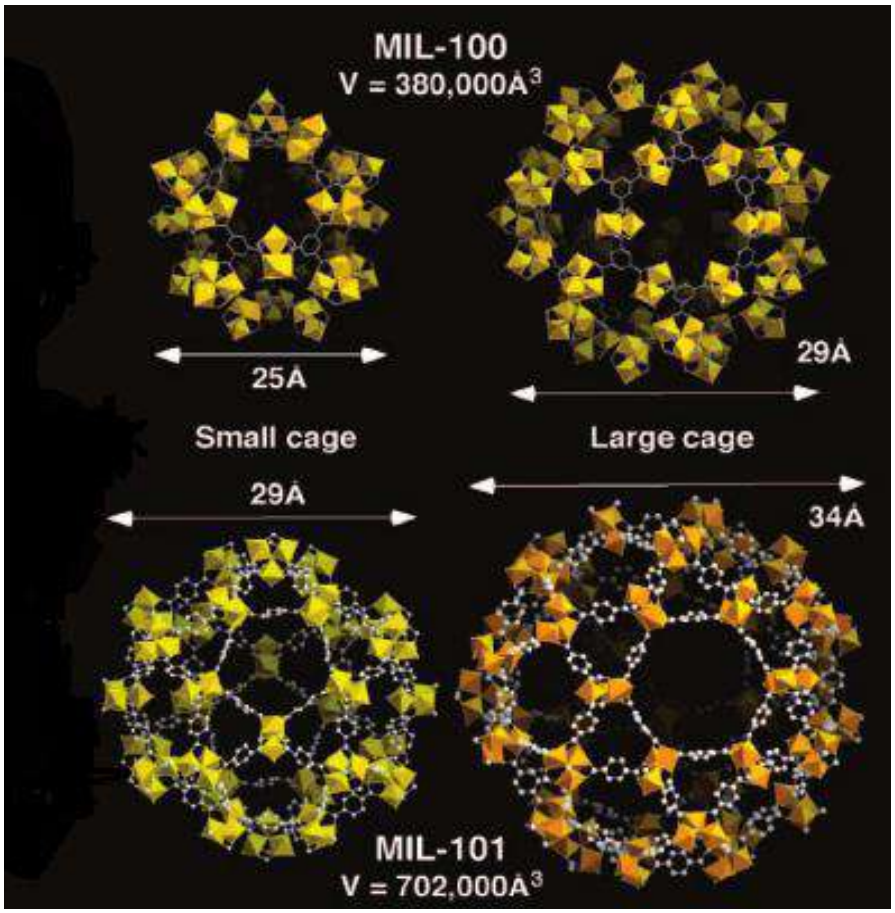


Figure III-15 La porosité de MIL-100 et la MIL-101[9].

III.6.3 AUTRES PROPRIETES

Au–delà même des valeurs de surface spécifique et de volume poreux, qui sont nettement plus importantes que ceux des matériaux aujourd'hui généralement utilisés (zéolithes, oxydes, tamis moléculaires, charbon, sels anioniques), les MOF possèdent des propriétés très sélectives selon les molécules, en fonction de critères de forme, de taille et de nature chimique. Cette sélectivité importante est particulièrement intéressante pour des applications de catalyse et de séparation liquide et gazeuse. Par ailleurs, une autre caractéristique qui différencie les MOF est l'accessibilité complète au volume poreux de leurs structures ; pour la plupart de ces matériaux, il n'y a aucune partie du volume poreux (poches ou canaux) qui ne soit pas accessible. Des propriétés optiques, électroniques ou magnétiques particulières ont aussi été observées. De plus, la structure cristalline régulière des MOF leur confère une distribution de dimension des pores remarquablement uniforme.

Avec toutes ces nouvelles propriétés, les nanoréseaux métallo-organiques ouvrent la voie vers l'amélioration de procédés déjà existants, mais aussi vers diverses applications.

III.7 APPLICATIONS

Les matériaux hybrides poreux cristallisés ou MOF sont des matériaux ayant suscité ces dernières années, un grand engouement de la communauté scientifique et de par leur versatilité et les possibilités de modulation de leurs propriétés physico-chimiques, elles ont été proposées pour un grand nombre d'applications de séparation gazeuse, catalyse, vectorisation de médicaments
Dans la suite on cite quelques exemples des performances de ces systèmes pour leurs principaux domaines d'application qui montrent l'intérêt que ces matériaux ont suscité ces dernières années dans la communauté internationale et d'esquisser leur grand potentiel pour certaines applications ciblées.

III.7.1 PURIFICATION DE GAZ

Les MOF peuvent être utilisés pour enlever dans des flux gazeux des traces de polluants, par exemple les amines, les phosphines, les alcools, les sulfures ou l'eau. Et cela en ce qui concerne des traces pour des quantités qui sont de l'ordre de quelques ppm, soit 10^{-6}à 10^{-5} [9].

III.7.2 SEPARATION GAZEUSE

Contrairement à la purification, où le mélange gazeux présente un composé largement majoritaire et les autres constituants sous forme de traces, les procédés de séparation concernent des mélanges dans lesquels les concentrations sont toutes du même ordre de grandeur. Alors les études antérieures ont utilisé les MOF pour la séparation gazeuse, et en ce qui concerne les études récentes ces MOF sont utilisés pour la séparation de mélange de gaz par adsorption pour deux types de ce dernier qui sont : les gaz rares et le méthane dans le gaz naturel sans oublier certaines tentatives pour la séparation du CO_2 notamment les gaz de combustion produit par les implantations industrielles en utilisant les MOF [9].

III.7.3 STOCKAGE DE GAZ

La spécificité de leurs structures et de l'accessibilité à leurs volumes, les MOF permettent d'atteindre des volumes spécifiques de gaz stockés très grands.
Ces capacités dépendent du gaz (nature, température et pression) comme du matériau (structure, porosité).Actuellement, plusieurs projets qui visent la mise en œuvre du stockage d'hydrogène dans les MOF dans le cadre du développement des piles à combustible transportable, notamment pour les applications automobiles **[**15]**.**

III.7.4 CATALYSE HETEROGENE

Dans l'industrie de nos jours la catalyse hétérogène joue un rôle très important, il est considérable qu'elle dans d'environ 9 procédés chimiques sur 10. La particularité de la surface élevée présente une densité importante de sites actifs par volume de matériau qui devrait se traduire par une meilleure efficacité catalytique par rapport aux catalyseurs traditionnels [16].

D'autre part la plupart des MOFs présentent un volume poreux complètement accessible permettant une bonne diffusion des molécules réactives vers le site catalytique, propriété particulièrement intéressante pour des applications dans le domaine de la catalyse.

Une première approche consiste à utiliser les centres métalliques de la MOF comme site catalytique. Par exemple, MIL-100(Fe) et MIL-100(Cr) présentent une activité catalytique très intéressante pour la réaction de benzylation de Friedel-Crafts qui intervient dans la production d'alkyl benzène linéaire (3 millions de tonnes par an). La dernière stratégie consiste à encapsuler des espèces catalytiques telles que les polyoxometalates (POMs) ou des nano-particules métalliques (Au, Pd, Pt,...). Par exemple, l'introduction des polyanions $[H_3PW_{12}O_{40}]^{-5}$ dans la charpente de la $Cu3(btc)_2$ permet de catalyser efficacement la réaction d'hydrolyse des esters (voir Figure III-16)[10].

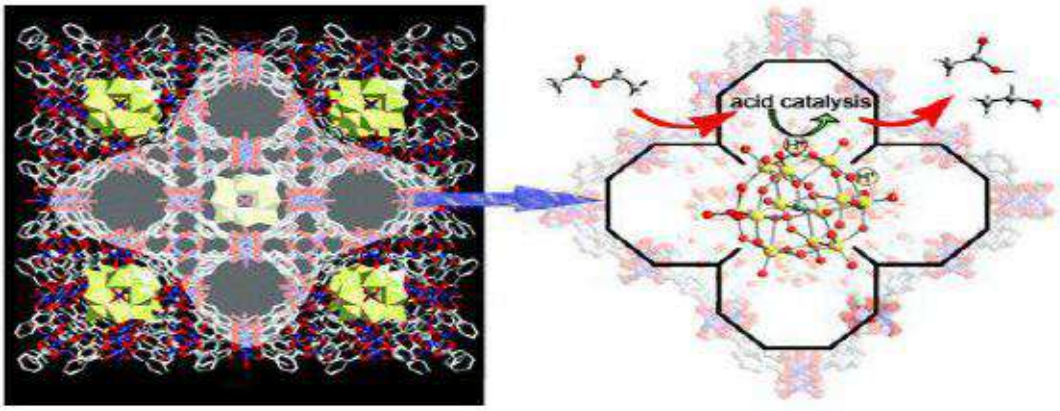


Figure III-16 .Exemple de catalyseur acide formé par encapsulation de composés POMs dans la $Cu\ 3(btc)_2$.

III.7.5 APPLICATIONS BIOMEDICALES

Le développement de nouveaux modes de vectorisation basés sur les MOFs est un domaine de recherche qui a émergé ces dernières années. La grande variété structurale et chimique qu'offrent les MOFs permet d'envisager des applications très prometteuses dans le domaine médical. La stabilité en milieu biologique des MOFs varie généralement de quelques heures à quelques semaines, permettant ainsi de réduire l'accumulation dans le corps du patient.

De plus, la possibilité de moduler les propriétés chimiques et le caractère hydrophile / hydrophobe du matériau, combinée à la grande capacité de chargement en principe actif, en font des vecteurs thérapeutiques très intéressants. La capacité de chargement et la vitesse de délivrance des molécules cargo dépendent de la porosité de la structure et de l'interaction de celles-ci avec la MOF. Les propriétés de flexibilité des MIL-53(Cr,Fe) se sont révélées très intéressantes pour l'encapsulation et la libération de principe actif tel que l'ibuprofène**.**

Les MOFs peuvent également posséder une activité thérapeutique intrinsèque. Le ligand organique peut être une molécule bioactive qui sera relarguée dans l'organisme lors de la dégradation du matériau comme illustré par la bio-MIL-1, MOF bioactive, formée à partir de l'acide nicotinique, principe actif libéré en milieu physiologique (Figure III-17, en bas)**.**Le centre métallique (Gd, Mn, Fe) peut également posséder des propriétés intéressantes notamment pour le diagnostic par imagerie médicale [10].

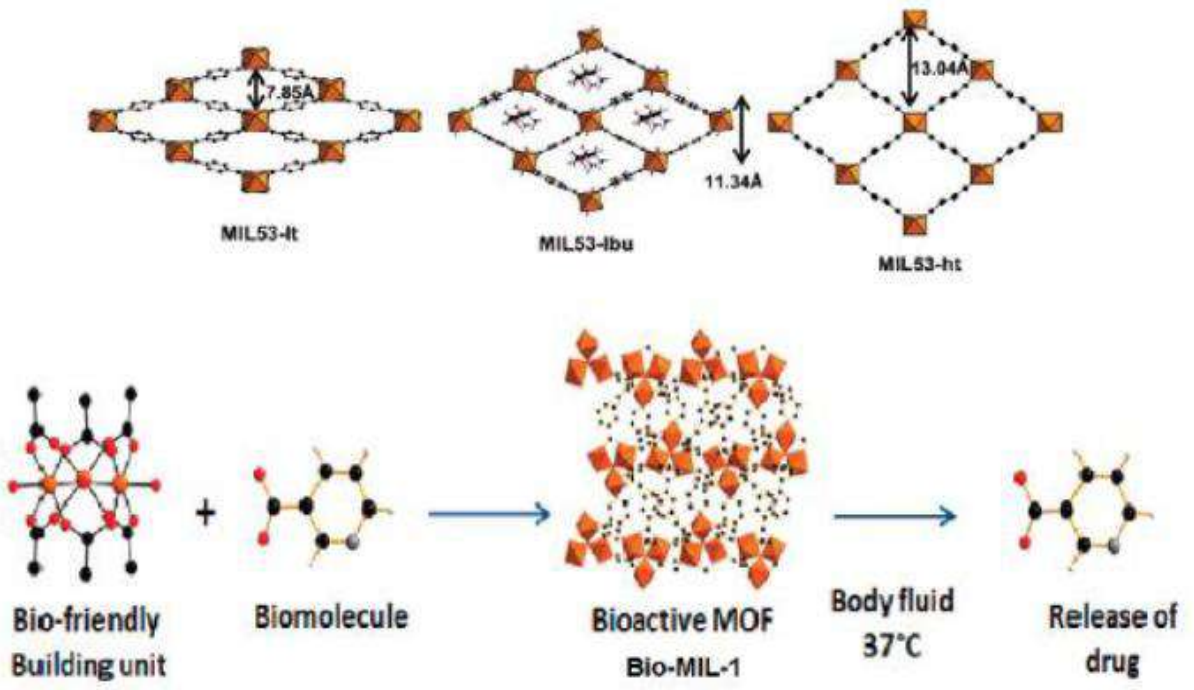


Figure III-17 . Illustration des applications des MOFs comme vecteur thérapeutique. En haut: la MIL-53 et l'ibuprofène. En bas: représentation de la formation de la bio-MIL-1 et de la libération du principe actif dans l'organisme [10].

III.7.6 Capteur

Les composés organiques volatils (COV) posent un danger dans le monde d'aujourd'hui en raison de leur toxicité et de leur utilisation fréquente.

Les MOFs montrent une sensibilité et une intensité faible de changements à l'état solide, leur fluorescence, en conjonction avec d'autres MOFs, créent des spectres de type empreinte digitale pouvant détecter et identifier un analyte particulier. Avec le grand nombre de régions spectrales tirées de la littérature (MOF luminescente), un large éventail de choix existe pour un mélange MOFs. De plus, cette étude montre la viabilité de l'utilisation des MOFs comme capteurs et représente une étape importante vers les applications industrielles [10].

IV PERMEABILITE

Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage (contenant) et le produit emballé (contenu). L'inertie d'un emballage est rarement totale ce qui peut engendrer, par exemple, une altération des propriétés organoleptiques de l'aliment ou éventuellement un problème toxicologique. Ce contact contenant/contenu peut également influencer les propriétés mécaniques de l'emballage. En outre, la perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau des emballages joue un rôle important pour la conservation et la qualité du produit emballé : O2 vers l'aliment, CO2 vers l'extérieur de l'emballage. Une des propriétés limitantes des matériaux polymères dans le domaine de l'emballage alimentaire est donc leur perméabilité inhérente aux molécules de faibles poids molaires, i.e. les gaz, la vapeur d'eau et les aromes volatils. Ainsi, nous allons déposer des couches hybrides de faible épaisseur sur le support polymère pour améliorer ses propriétés barrière. Si les dépôts métallisés restent plus communs, les dépôts hybrides permettent de limiter la perméabilité des emballages traditionnels en répondant en plus à de nouvelles exigences comme la transparence ou encore la compatibilité avec les micro-ondes. Les hybrides améliorent ainsi la conservation du produit emballé et augmentent sa durée de vie [1].

Dans cette partie sera abordé la notion de perméabilité, ces équations et les paramètres qui l'affectent.

IV.1 DEFINITION

On appelle perméabilité (P), la capacité d'une molécule à traverser un milieu solide (i.e. film polymère). La perméabilité consiste à mesurer au cours du temps la quantité d'une espèce qui traverse de part en part un film de polymère soumis à une différence de concentration de l'espèce considérée [1].

En principe, il existe deux modèles pour étudier la perméabilité à travers les membranes neutres :

- Le modèle dit de sorption-diffusion est associé aux membranes denses. Les perméants se dissolvent dans la membrane et diffusent ensuite dans les volumes libres présents entre les chaînes de polymère sous l'effet de leur gradient de concentration **[**17].
- Le "Pore flow model" se base sur la loi de Darcy et il est utilisé pour décrire la perméabilité des membranes poreuses. D'après ce modèle, les perméants sont séparés, selon leur taille, sous l'effet d'un gradient de pression transversal

Dans cette étude, seul le modèle de solution-diffusion sera détaillé.

IV.2 MODELE DE SORPTION-DIFFUSION

La perméation d'un mélange à travers une membrane dense, repose sur un mécanisme dit de « sorption-diffusion » ***(*Figure IV-1**) trois étapes sont généralement prises en compte pour expliquer le transfert de matière [17] :

- **Sélectivité de solvatation**

La membrane gonfle d'une façon sélective face au mélange liquide adjacent. Cette différence de sélectivité est due à l'affinité du matériau formant la membrane avec les différents composés présents dans la charge, ce qui veut dire que la composition du liquide qui entre dans la membrane à la face amont peut être très différente de celle de la charge liquide [17].

- **Diffusion**

Étape cinétique, généralement la plus lente, assurée par le gradient d'activité de chaque espèce entre la face amont et la face aval. En général la diffusivité est considérée comme une fonction de la composition locale [17].

- **Désorption**

Étape finale, les molécules migrantes arrivant à la face aval se désorbent, soit sous l'influence d'une pression réduite (pervaporation sous vide) soit par balayage d'un gaz inerte (pervaporation sous balayage). Cette étape est généralement considérée comme non sélective et sans influence sur les caractéristiques globales du transfert du perméat, si la pression partielle aval tend vers zéro.

Ce modèle de solution-diffusion a été décrit pour la première fois par Graham dans les années 1800 puis repris par Paul et al en 1970[17].

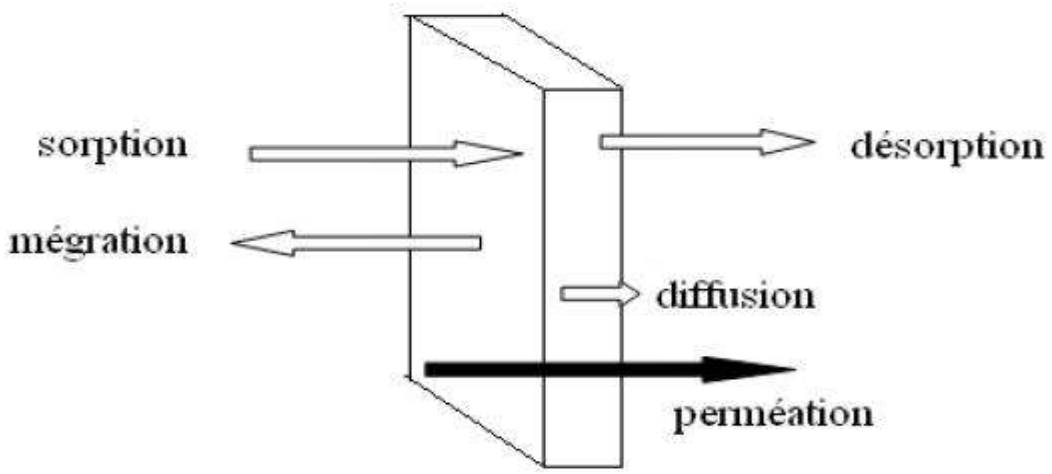


Figure IV-1 schéma du transfert de la matière à travers un film [4].

IV.2.1 DIFFFUSION

La diffusion est le processus par lequel une petite molécule (liquides organiques, vapeurs, gaz, etc.) est transférée dans le système du fait des mouvements aléatoires des molécules. C'est donc un terme cinétique qui reflète la mobilité du pénétrant dans la phase polymérique [4].

IV.2.1.1 Lois de diffusion de Fick

On considère une membrane polymérique (ou un emballage) d'épaisseur *l* de surface à soumise à un fluide, *Q* étant la quantité de pénétrant qui passe à travers la membrane pendant un temps *t*[4]. La quantité de pénétrant, qui traverse le polymère pendant une unité de temps et par unité de surface, est J, le flux diffusif de la molécule pénétrante, donné par:

$$J=Q/At \qquad \textbf{Équation}\textit{IV-1}$$

La première loi de Fick établit une relation proportionnelle entre le flux de substance diffusante à travers la membrane et le gradient de concentration entre les deux côtés de la membrane:

$$J = -D\nabla C \qquad \textbf{Équation IV-2}$$

Où D est le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-2}$), [4]. Cette première loi est applicable à l'état d'équilibre qui est atteint quand la concentration ne varie plus et que le flux est constant.

Quand la diffusion se passe seulement dans une direction x (unidirectionnelle), la relation se réduit à

$$Jx = -D\frac{\partial C}{\partial x} \qquad \textbf{Équation IV-3}$$

La simplification est valide quand l'épaisseur de la membrane considérée est beaucoup plus petite que les autres dimensions (par exemple, au diamètre dans le cas d'une membrane circulaire). Si cette condition n'est pas vérifiée, les phénomènes de diffusion dans les autres directions ne peuvent plus être négligés.

En dynamique, le transfert de matière par diffusion est lié à la concentration du pénétrant dans la matrice polymérique et du temps. La seconde loi de diffusion de FICK décrit cet état de non-équilibre et est donnée (dans le cas unidirectionnel) par:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial Jx}{\partial x} = -\frac{\partial(D\nabla C)}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial x} * \frac{\partial C}{\partial x} + D(C)\frac{\partial 2C}{\partial 2x} \qquad \textbf{Équation IV-4}$$

$C(x, t)$ est la concentration locale de pénétrant à une position *x* et à un temps *t.* Cette équation différentielle peut être intégrée en tenant compte de la condition initiale $(t = 0)$ et des conditions limites $(x = 0, l)$. Elle constitue la référence théorique pour de nombreux problèmes communs de diffusion.

La résolution de cette équation donne le profil de concentration dans la zone de diffusion à différents intervalles de temps. Pour de nombreux systèmes polymères/pénétrants, et dans des conditions définies, *D* peut être considéré comme constant dans toute l'épaisseur de la membrane. L'équation précédente se réduit alors à:

$$\frac{dC}{dt} = D\frac{d2C}{d2x} \qquad \textbf{Équation IV-5}$$

IV.2.1.2 Mécanismes de diffusion:

Pour comprendre les mécanismes de diffusion au niveau microscopique, il est important d'étudier les interactions polymères/solutés. La structure du polymère est un paramètre important à prendre en compte, car les phénomènes de transport dans un polymère vitreux sont totalement différents de ceux qui ont lieu dans un polymère caoutchouteux. La diffusion dans la matrice polymérique peut être classée en trois catégories [4]:

- cas I (ou comportement Fickien): le processus de diffusion s'effectue à une vitesse beaucoup plus faible que ceux des modes de relaxation de la matrice polymérique. L'équilibre de sorption est rapidement atteint, les conditions limites sont indépendantes du temps et ne dépendent pas des cinétiques de gonflement ;
- cas II (ou comportement non Fickien): le processus de diffusion est rapide par comparaison au processus simultané de relaxation du polymère. Dans ce cas, les phénomènes de sorption sont compliqués par une forte dépendance avec les cinétiques de gonflement. Ces déviations par rapport au comportement Fickien sont généralement rencontrées dans le cas de sorption de vapeurs organiques par des polymères et peuvent persister jusqu'à une température de transition vitreuse T_g du polymère de +15°C ;
- La diffusion anormale se réfère à un processus où les taux de diffusion et de relaxation du polymère sont comparables. La sorption et le transport des molécules sont affectés par la présence de micro-vides préexistants dans la matrice, le déplacement de molécules étant influencé par la structure géométrique du polymère.

De nombreux chercheurs Karlsson, Lim et Togawa[4] ont rapporté que le gonflement d'un polymère par un perméant augmente grandement la diffusion. Pendant le processus d'absorption, les molécules sont absorbées dans le volume libre (« trous ») qui est toujours présent dans les régions amorphes. La diffusion et la relaxation lente du polymère, en réduisant les forces inter-chaînes et également en favorisant le gonflement du polymère et contrôle le taux d'absorption. Ceci améliore le taux de diffusion, ce qui influence la relaxation. En conséquence, la perméation d'un composé, par exemple, affecte celle d'un autre composé, c'est-à-dire que l'effet plastifiant devient apparent [4].

IV.2.2 SORPTION

La sorption est le terme généralement employé pour décrire la dissolution des molécules pénétrantes dans la matrice du polymère. Ce terme inclut l'absorption et l'adsorption.

Il est important de noter que dans une même membrane polymérique, les molécules diffusantes peuvent être sorbées de différentes manières. De plus, la distribution du pénétrant selon ces deux modes différents peut changer avec la température, la concentration du soluté/ quantité sorbée, le comportement du gonflement de la matrice et le temps [4].

La quantité de molécules dissoutes dispersées dans la matrice du polymère à l'équilibre et leur mode de sorption, dans des conditions données, sont gouvernées par la thermodynamique du système polymère/pénétrant, en particulier par la nature des interactions. Il existe cinq cas classiques (voir **Figure IV-2**) : loi de Henry, selon Langmuir, les mécanismes «dual sorption», de Florry-huggins et BET (Brunauer-Emmet-Teller).

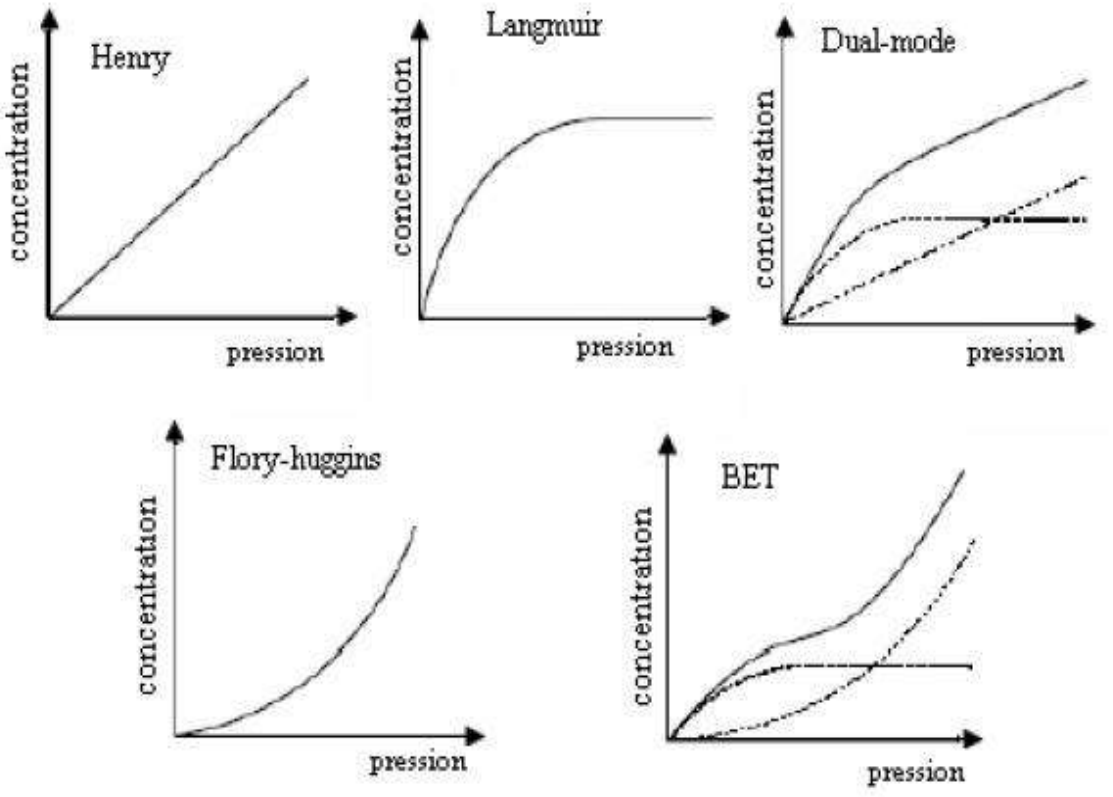


Figure IV-2Isothermes typiques de la concentration de molécules sorbes en fonction de la pression de vapeur [4]

IV.2.3 PERMEABILITE

Quand la loi de Henry est satisfaite ("à température constante et à saturation, la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide"), le flux diffusif à l'état stationnaire est donné par [4]:

$$J = D\,S\,((P_M - P_V)/l) \qquad \text{Équation IV-6}$$

Avec ;l est l'épaisseur de la membrane

P_M et P_v : Les pressions partielles des deux cotés de la membrane ;

D : Coefficient de la Diffusion ;

S : Coefficient de sorption.

D'une manière très générale, la perméabilité d'un composé dépend de la nature du polymère, du composé, des pressions en amont et en aval et de la température. Pour quantifier et caractériser les propriétés d'un film polymère ou d'une membrane, on utilise le plus souvent le coefficient de perméabilité définit par P

$$P = D \times S = \frac{Q \times E}{S \times t \times G} \qquad \text{Équation IV-7}$$

Avec :

Q : Quantité du perméant.
E : Epaisseur du film.
S : Surface.
t: Temps.
G : gradient de pression.

Le coefficient de perméabilité P est une propriété intrinsèque du matériau polymère. Il est indépendant de l'épaisseur du film et de la différence de pression amont/aval (force motrice) [1].

Le coefficient de diffusion D (en $m^2.s^{-1}$) est le paramètre cinétique du transport global. Comme nous l'avons vu, il décrit la mobilité du pénétrant dans la membrane et dépend principalement de la taille de la molécule de pénétrant, des mouvements des segments de chaînes du polymère et du volume libre de celui-ci ainsi que la température et la concentration.

Le coefficient de solubilité S est la grandeur thermodynamique du transport global. Il représente la quantité de molécules de gaz dissoutes dans la membrane dans les conditions d'équilibre. Il est lié aux interactions gaz/polymère et au volume libre de la membrane.

Le coefficient de perméabilité Pe suit en général la loi d'Arrhénius[1]:

$$P = P_0 . \exp(- E_p/RT). \qquad \text{Équation IV-8}$$

Avec P_0 : facteur pré-exponentiel de perméabilité égal à $D_0.S_0$ ($mol.m^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}$)

E_p : énergie d'activation du transport global.

R : La constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

Plusieurs autres grandeurs sont aussi utilisées pour caractériser le passage du gaz à travers un film :

- **Taux de Perméance (Permeation rate)**

C'est le coefficient de perméabilité sans tenir compte de la différence de pression [1].

$$\text{Taux de perméance} = \frac{\text{Quantité}_{\text{permeance}} * \text{Epaisseur}_{\text{film}}}{\text{Aire} * \text{Temps}} \qquad \text{Équation IV-9}$$

- **Perméance**

C'est le coefficient de perméabilité sans tenir compte de l'épaisseur du film. Quand l'épaisseur du film est inconnue, on préfèrera utiliser la perméance plutôt que la perméabilité.

$$\text{Perméance} = \frac{\text{Quantité}_{\text{perméant}}}{\text{Aire} * \text{Temps} * \Delta P_{\text{amont/aval}}} \qquad \text{Équation IV-10}$$

- **Le flux de gaz**

Il est donné par la relation

$$\text{Flux de gaz} = \frac{\text{Quantité}_{\text{perméant}}}{\text{Aire} * \text{Temps}} \qquad \text{Équation IV-11}$$

IV.3 FACTEURS INFLUENÇANT LA PERMEABILITE

IV.3.1 Facteurs liés à la matrice polymérique

Les propriétés d'un polymère affectent le transfert de petites molécules au travers de celui-ci. Trois paramètres dont le rôle est essentiel pour les transferts de masse à travers des matrices polymériques sont généralement décrits. Ce sont [4] :

IV.3.1.1 Température de transition vitreuse et volume libre

Quand le polymère est refroidi en dessous de sa température de transition vitreuse (Tg), il devient dur et fragile, comme le verre. Et lorsque le polymère est utilisé à une température supérieure à sa Tg, il est à l'état caoutchouteux, donc mou et flexible.

Dans les polymères semi-cristallins (PP, PE, PET…), le volume libre est lié à la température de transition vitreuse (Tg) de la partie amorphe. En effet, le volume libre du PE augmente avec la Tg lorsque le polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. En règle générale, la solubilité des gaz, la diffusivité et la perméabilité augmentent avec l'augmentation du volume libre. La diffusivité change de façon importante au niveau de la Tg. À titre d'exemple, la plastification par l'eau, réduit la Tg et provoque une augmentation du volume libre, ce qui entraîne une augmentation des transferts. Inversement, un anti-plastifiant induit une augmentation de la Tg et une diminution du volume libre, qui se traduisent par une diminution des transferts, comme dans les systèmes CO_2/ polysulfone et toluène/polystyrène [4].

IV.3.1.2 Cristallinité

La sorption et la diffusion ont lieu (presque) exclusivement dans les régions amorphes. Les zones cristallines agissent comme des volumes exclus du processus de sorption et sont des barrières imperméables pour le processus de diffusion. Plus exactement, ces zones cristallines ont deux effets sur la diffusion des molécules. D'un côté, elles augmentent la longueur du chemin effectif pour la diffusion et d'un autre côté, elles semblent réduire la mobilité des chaînes de polymère dans la phase amorphe (parce que les terminaisons des chaînes sont piégées dans les lamelles cristallines environnantes), ce qui entraîne donc une énergie d'activation de diffusion plus haute.

Il a été montré que lorsque la cristallinité du polypropylène augmente, la sorption de vapeurs de dichlorométhane diminue. D'une façon générale, la perméabilité, la diffusion et la sorption des gaz et des composés organiques volatils diminuent lorsque la cristallinité augmente [4].

IV.3.2 FACTEURS LIES AUX MOLECULES TRANSPORTEES

L'état des composés volatils transportés (liquide ou vapeur) ainsi que les propriétés physico-chimiques telles que le poids moléculaire, la polarité, l'hydrophobicité ont un effet sur les phénomènes de sorption et de diffusion. La concentration des molécules peut également moduler ces phénomènes de transfert.

IV.3.2.1 Poids moléculaire

La diffusion est influencée par le poids moléculaire et le volume molaire des molécules : plus le poids moléculaire et le volume molaire sont faibles, plus la diffusion est importante. La sorption est également influencée par le poids moléculaire des molécules qui sont transportées, mais de façon inversée à la diffusion : au sein d'une même famille chimique, plus elles présentent un poids moléculaire important, plus leur sorption est grande, mais cet effet peut être lié à la modification de la polarité par augmentation de la taille de la partie hydrophobe.

Les molécules linéaires sorbent plus facilement dans la matrice du polymère que les molécules cycliques parce que leur volume molaire est plus petit [4].

IV.3.2.2 Polarité et hydrophobicité

Le comportement de sorption des molécules dans un film polymérique dépend fortement de leur polarité et de leur hydrophobicité qui sont toutes les deux liées.

L'hydrophobicité d'une molécule peut être évaluée par une valeur sans dimension représentant le coefficient de partage P de la molécule entre l'Octanol et l'eau dont le résultat est exprimé en échelle logarithmique $(\log P)$. Les molécules hydrophiles ont des valeurs de$(\log P)$ négatives alors que les molécules hydrophobes ont des valeurs de $(\log P)$ positives, supérieures à 2[4]. La polarité peut être estimée par la distribution des charges électriques dans une molécule et est caractérisée par sa constante diélectrique [18].

Les composés sont plus facilement sorbés si la polarité ou la constante diélectrique (ε) du composé et du polymère sont proches.

IV.3.3 FACTEURS LIES A L'ENVIRONNEMENT

IV.3.3.1 Température

Les variations des coefficients de diffusion, de sorption et de perméabilité avec la température sont décrites par la relation d'Arrhenius ci-après :

$$D = D_0 \exp\left(-E_D / RT\right) \qquad \text{ÉquationIV-12}$$

$$S = S_0 \exp\left(-\Delta H_S / RT\right) \qquad \text{Équation IV-13}$$

$P = P_0 \exp(-E_p/RT)$ Équation IV-9

ΔH_S Est l'enthalpie de sorption, D_0, et S_0 sont les facteurs pré-exponentiels. E_D et E_P sont l'énergie d'activation de diffusion et de perméabilité, respectivement.

$E_p = E_D + \Delta H_s$ Équation IV-14

E_D est toujours positif, alors que le signe de l'E_P dépend de l'E_P et ΔHs. Dans le cas où, la valeur résultante de l'E_P est positive, la perméabilité augmente avec l'augmentation de température. Dans le cas contraire, où l'enthalpie de sorption dépasse largement l'énergie d'activation de diffusion, la valeur résultante de l'Ep ; est négative et dans ce cas-là, la perméabilité diminue avec l'augmentation de température.

IV.3.3.2 Humidité

L'influence de l'humidité relative sur le transfert des composés d'arômes a été largement étudiée. Les polymères hydrophiles peuvent être plastifiés par la sorption d'eau, ce qui entraîne une augmentation des coefficients de diffusion et de perméabilité des composés d'arôme lorsque l'HR (Humidité relative) augmente**.** Un effet une compétition peut également se produire entre la vapeur d'eau et les gaz pour la sorption dans le film, mais sans effet de plastification [4].

Le Tableau IV-1suivant résume l'influence de quelques paramètres sur la perméabilité.

Tableau IV-1Influence du système gaz/polymère et de la température sur D, S, et P [1].

Paramètre influent	Effet sur D	Effet sur S	Effet sur P
Taille du gaz	--	+	-
Condensabilité du gaz	0	+	+
Réticulation	-	0	-
Cristallinité	-	-	-
Flexibilité des chaines	+	0	+
Température	++	-	+

Partie 2

Modélisation

V. MODELISATION

V.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre le travail a pour but d'illustrer les outils d'une optimisation statistique des entrées permettant d'améliorer sensiblement les capacités prédictives d'un modèle basé sur l'analyse quantitative structure propriétés (QSPR).

Ce chapitre est devisé en trois parties :

La première partie, est consacrés à la collection des donnés à partir de la bibliographie concernant une famille de polymère hybride de classe II, prometteurs pour la séparation et la séquestration des gaz à effet de serre. Ces matériaux possèdent une structure charpente qui découle de leur structure cristalline bien ordonnée et dotée d'une nanoporosité semblable aux tectosilicates et zéolites pour le tamisage et le criblage des molécules gazeuse pénétrante.

La deuxième partie, qui constitue l'essentiel de ce travail, est consacrée à la description et la numérisation des structures moléculaires des polymères hybrides et en particulier les MOFs et Les ZIFs et l'optimisation géométrique de leurs structures 3D en jouant sur la taille du modèle super cellule. Cette étape est primordiale dans le calcul des descripteurs moléculaires qui constitue les entrés de la base de données dans d'éventuel élaboration de modèle de prédiction de la perméabilité aux gaz de ces structures charpentes.

La troisième partie comprend une tentative de calculs des descripteurs moléculaires par des différents logiciels et la réduction de leur nombre.

La Figure V-1 résume notre démarche dans ce travail.

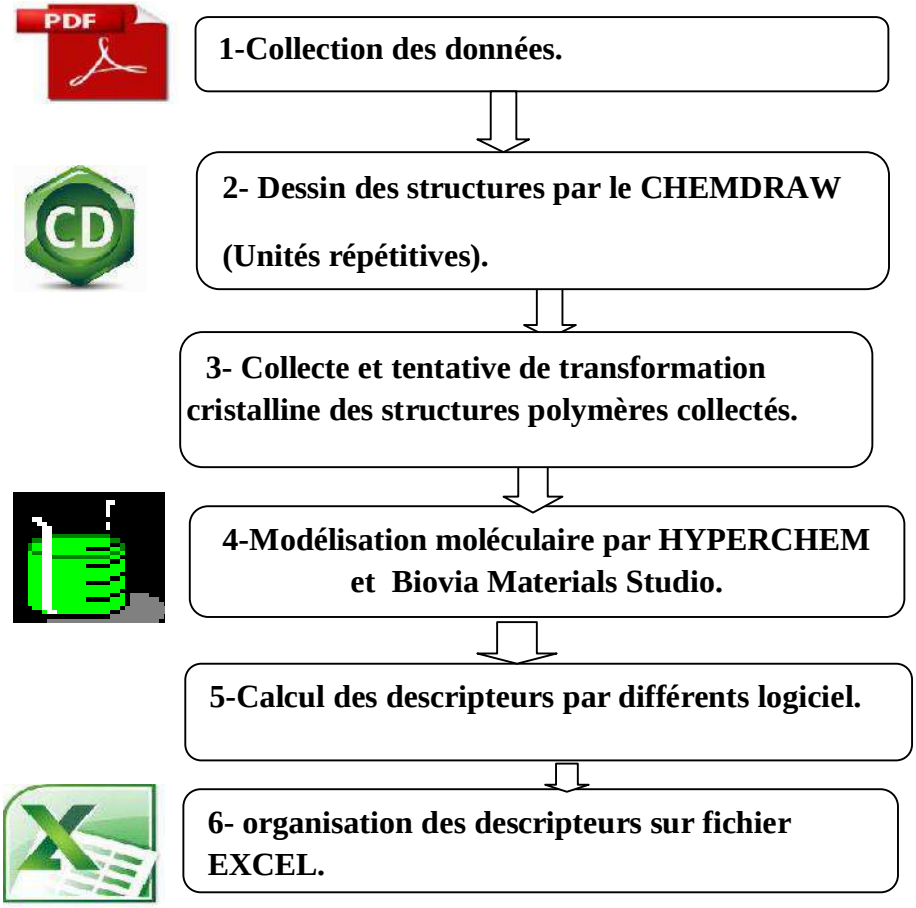


Figure V-1 Etapes à suivre pour préparer la base de données.

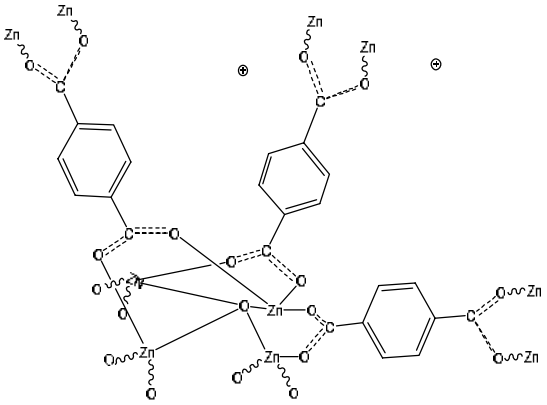
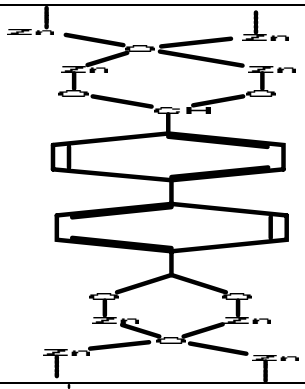
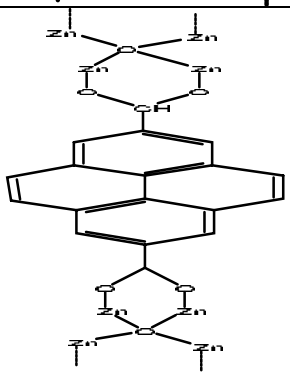
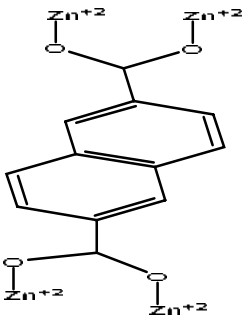
V.2 Collecte des polymères hybrides type II à structure cristalline :

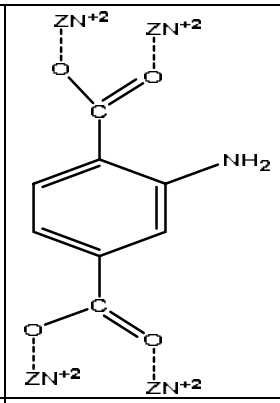
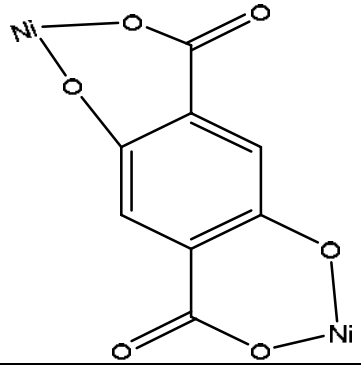
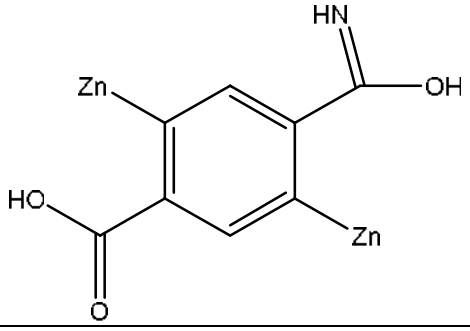
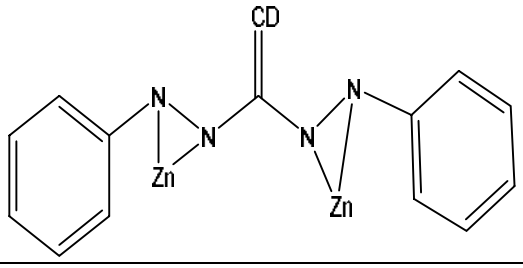
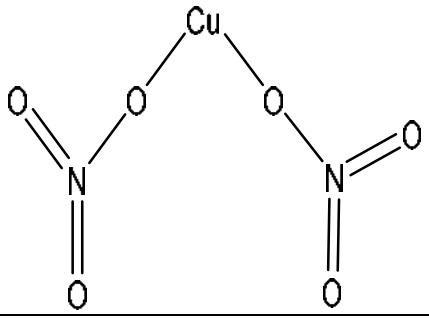
Pour préparer cette base de donne nous avons dans une première étape collecté des publications sur les polymères hybrides type II et en particulier ceux ayant une structure réseaux métal-organiques MOF. Dans une seconde étape nous n'avons sélectionné que les matériaux utilisés comme membrane dans des séparations gazeuse du système contient du CO2 par exemple système CO2/N2 ou bien système CO2/H2.

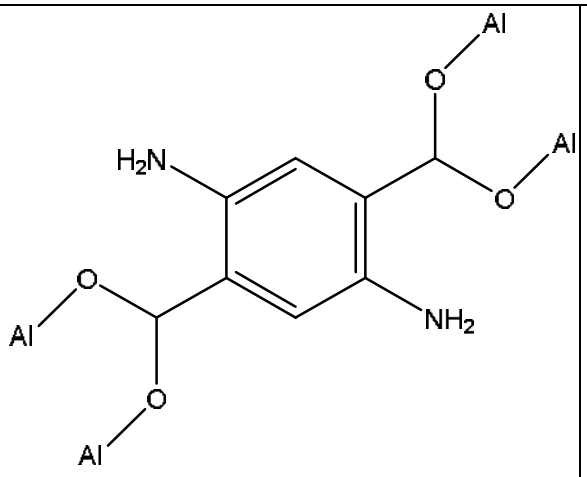
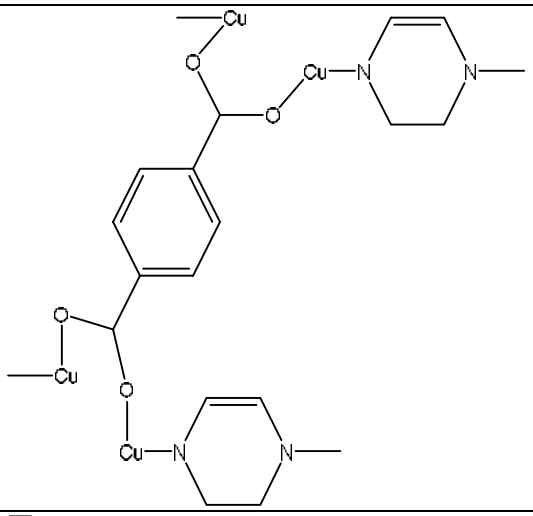
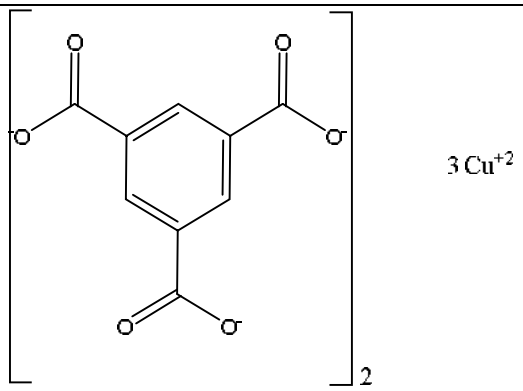
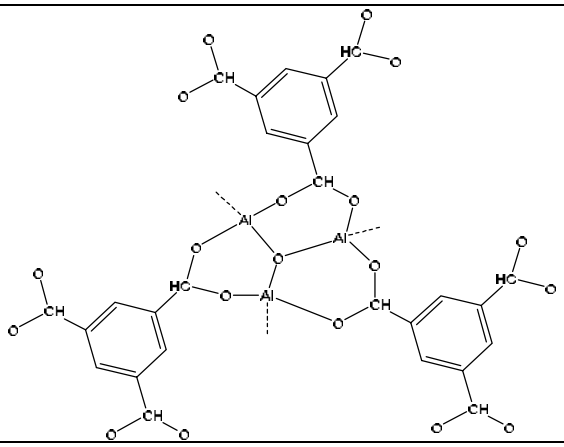
Nous avons constaté que la majorité des MOFs sont utilisés d'une manière combinée avec d'autres polymères dans des structures mixtes MMx (mixed matrix). Pour simplifier l'étude nous avons retenu uniquement les structures ou la membrane est constituée uniquement de MOF.

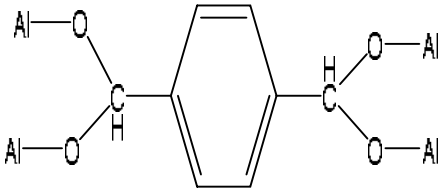
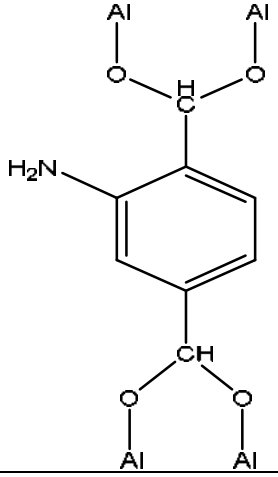
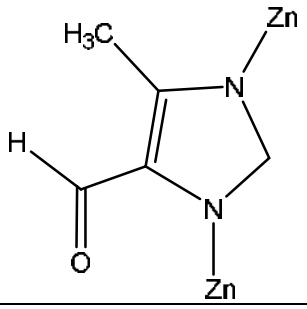
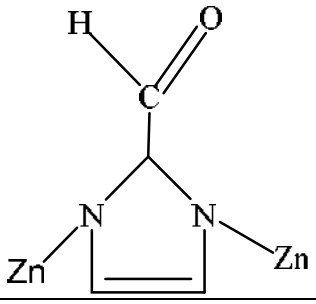
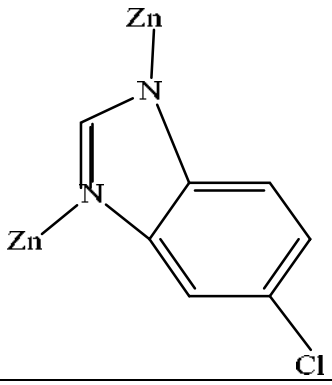
Ainsi, nous avons retenu 26 structures polymères à partir les différents articles disponibles. Les structures collectées et leurs perméabilités expérimentales respectives aux gaz CO2 sont présentées dans le Tableau V-1

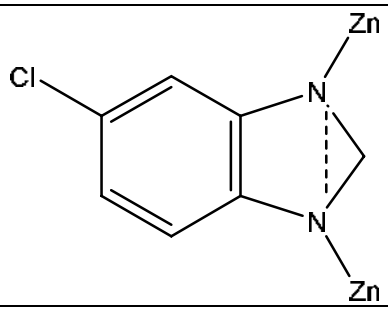
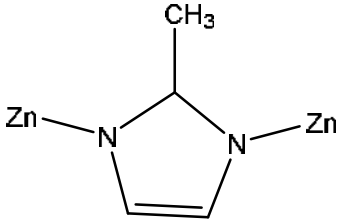
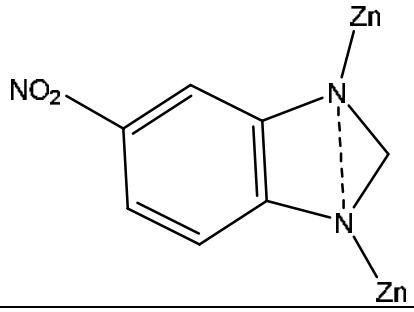
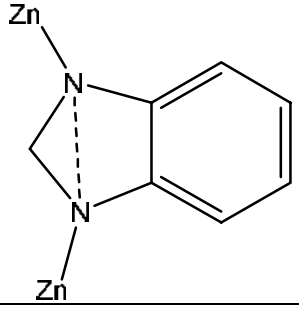
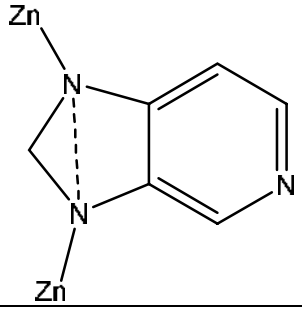
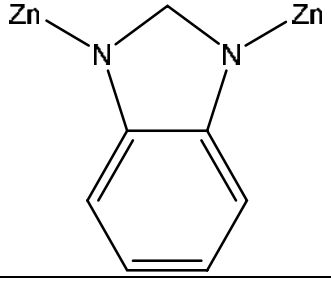
Tableau V-1 la perméabilité de CO2 dans les MOF.

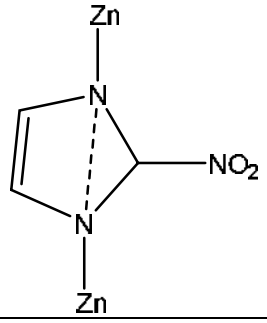
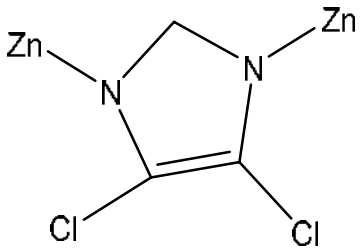
MOF	Structure	Perméabilité (Barrer)	T°C	REF
MOF5		**2.29e+005**	**25**	**[**19**]**
IRMOF10		**15.7651**	35	[20]
IRMOF14		**12.093**	**35**	**[20]**
IRMOF8		**20.5523**	**35**	**[20]**

IRMOF3		**1,88E+04**	**25**	**[21]**
Ni-MOF-74		**7,43E+04**	25	[19]
Zn(BDC)(TED)0.5		**1,75E+04**	180	[21]
Zn-CD		**2,18E+02**	25	[21]
MMOF		**2,20E+02**	25	[21]

CAU-1		**7,88E+03**	25	[21]
[Cu2(BMEbdc)2(dabco)]n		**8,53E+03**	25	[21]
CuBTC		**5,86E+04**	25	[21]
MIL-96		**1,25E+04**	25	[21]

MIL-53 AL		**7.70e+005**	25	[19]
NH2-MIL-53 (Al)		**4,38E+03**	15	[21]
SIM-1		**2,60E+03**	30	[21]
ZIF90		**1,70E+03**	25	[19]
ZIF95		**1,36E+03**	25	[19]

ZIF69		**1,29E+04**	25	[19]
ZIF8		**1,19E+03**	25	[21]
ZIF78		**7,45E+02**	25	[21]
ZIF7		**4,92E+01**	200	[21]
ZIF22		**2,84E+03**	50	[21]
ZIF-11		**3,88E+01**	25	[22]

ZIF77		**8,80E+04**	25	[22]
ZIF71		**6,11E+04**	25	[22]

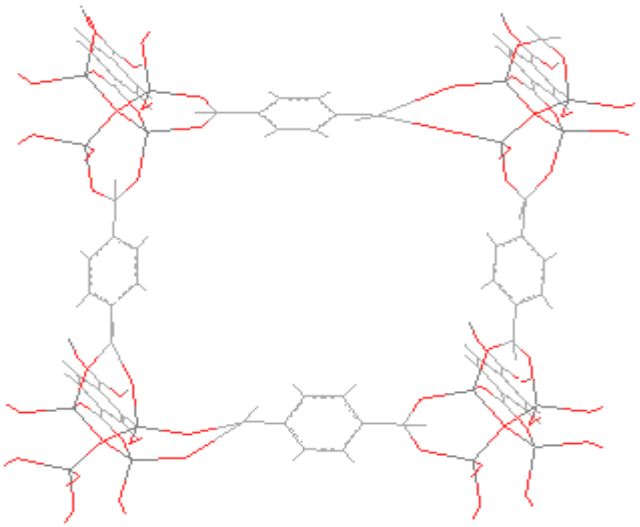
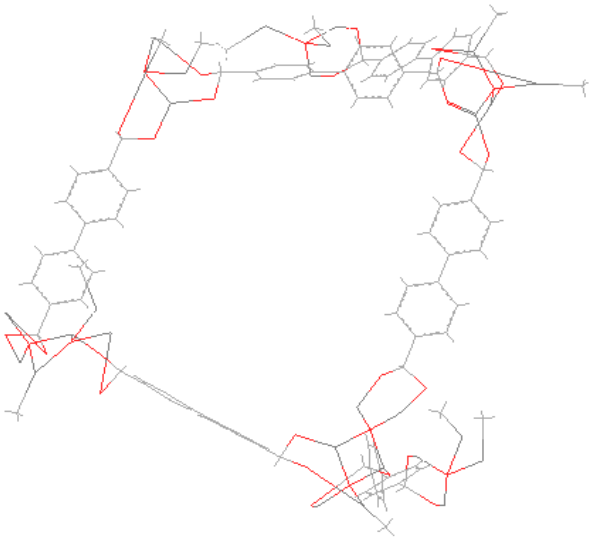
V.3 Représentation des structures

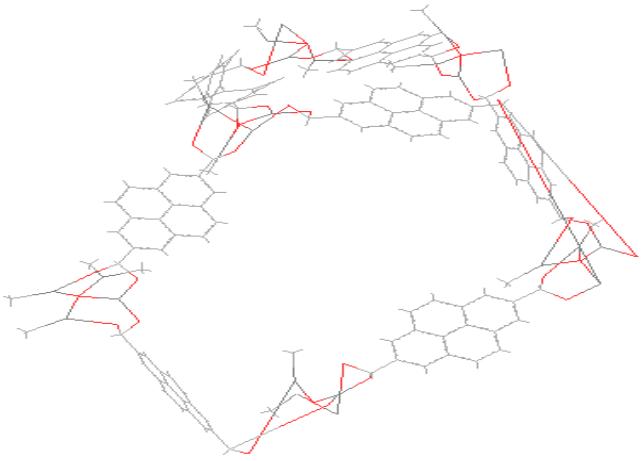
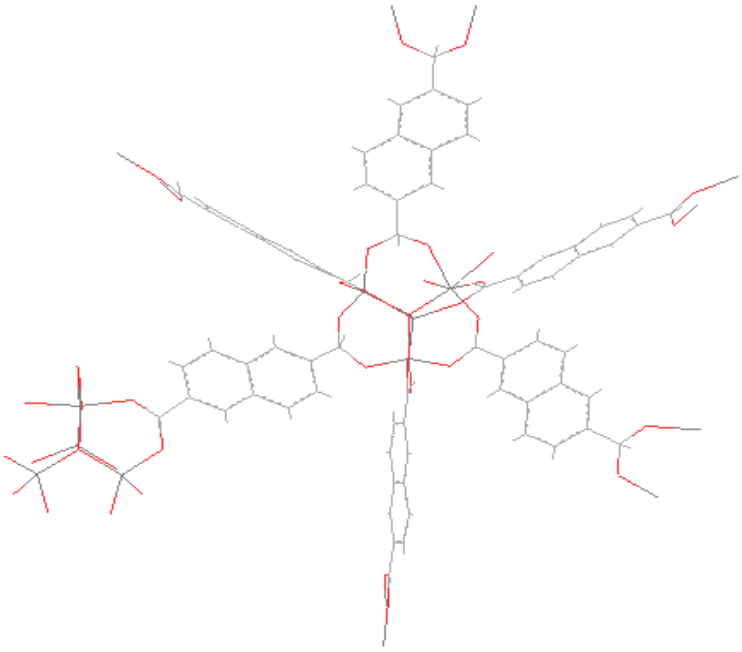
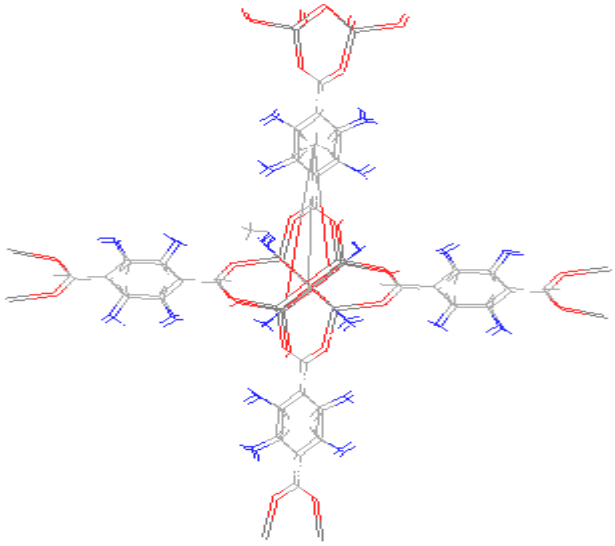
V.3.1 Représentation 2D des structures

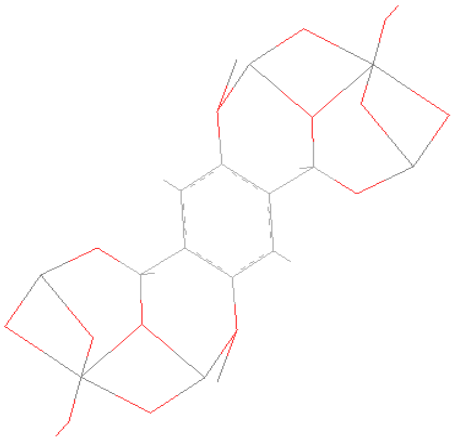
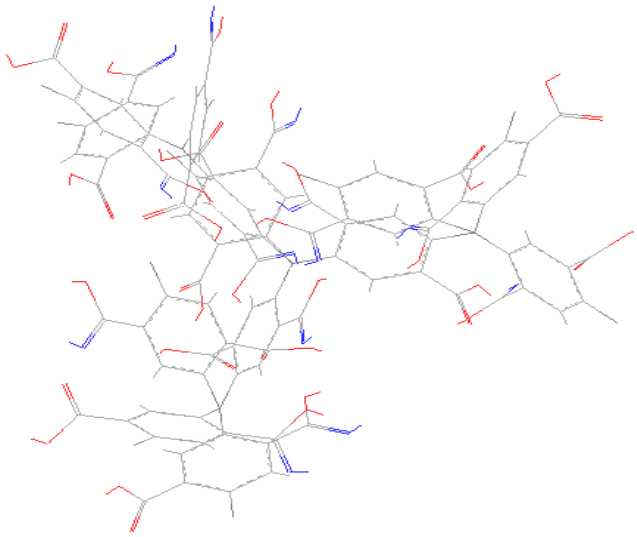
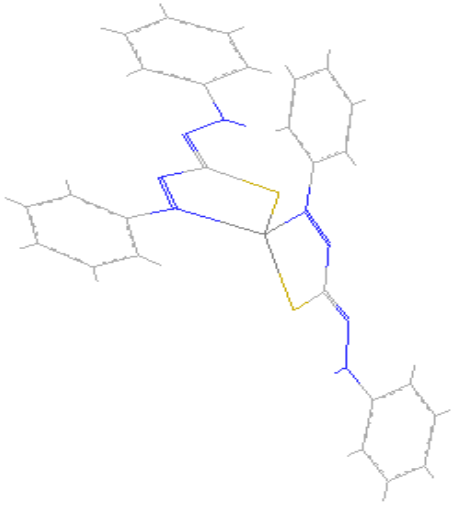
Cette étape consiste à dessiner les structures des MOF citées dans le Tableau V-1en utilisant le logiciel **ChemBioDraw Ultra 14.0.**

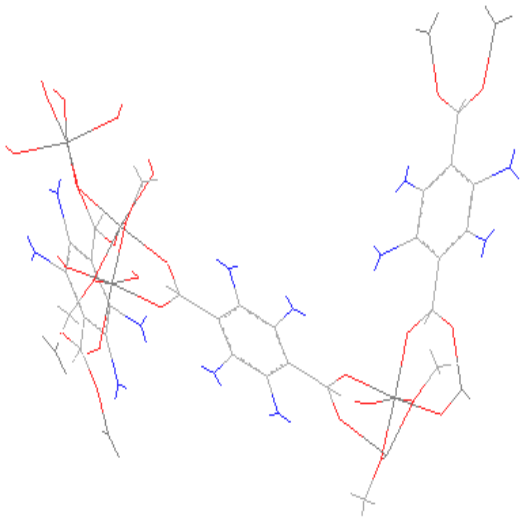
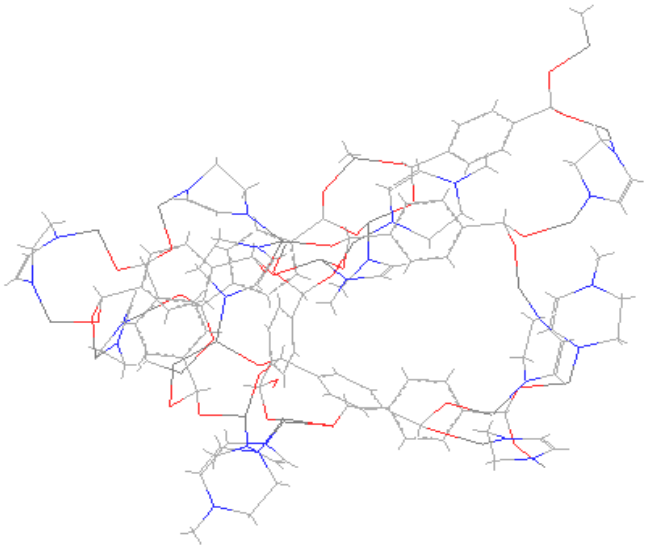
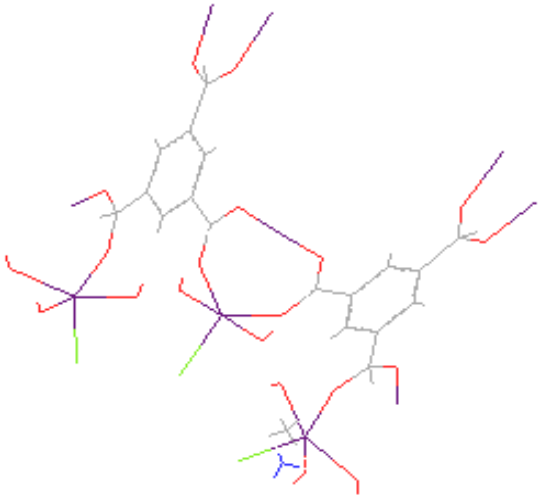
Nous avons numérisé les structures des polymères sélectionnées. Nous avons tout d'abord dessiné l'unité répétitive puis nous l'avons transformé sous forme de réseaux 2D pour les MOFs uniquement en utilisant le logiciel Chembio3D, Voir Tableau V-2.

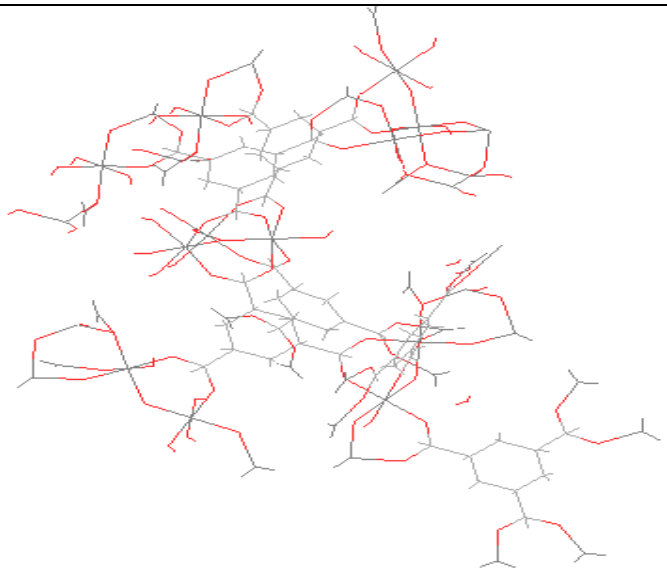
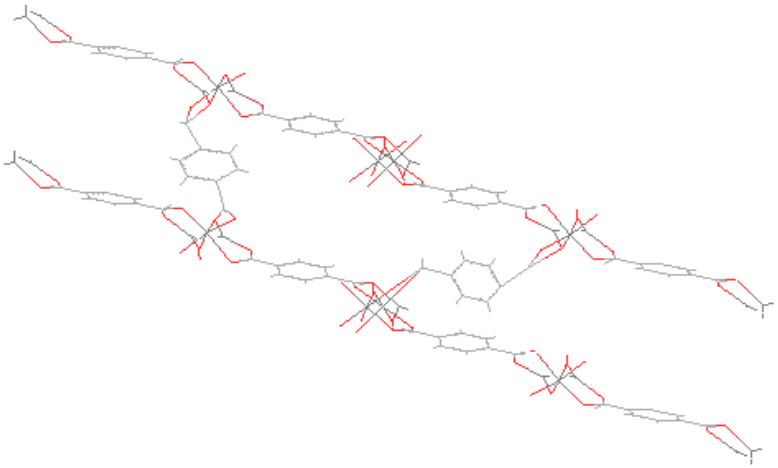
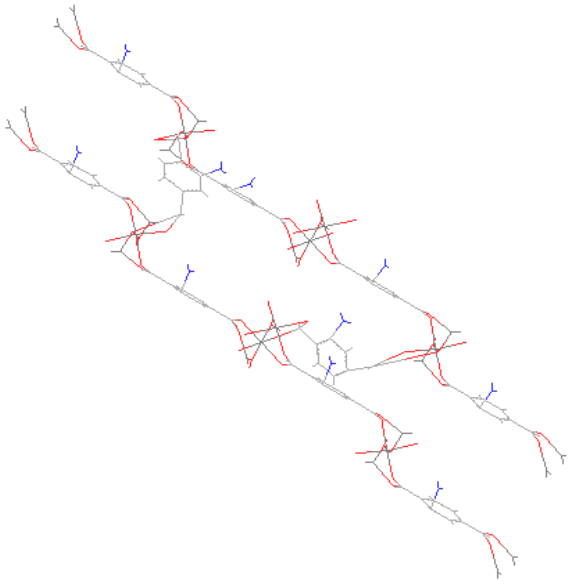
Tableau V-2 structures 2D des MOF.

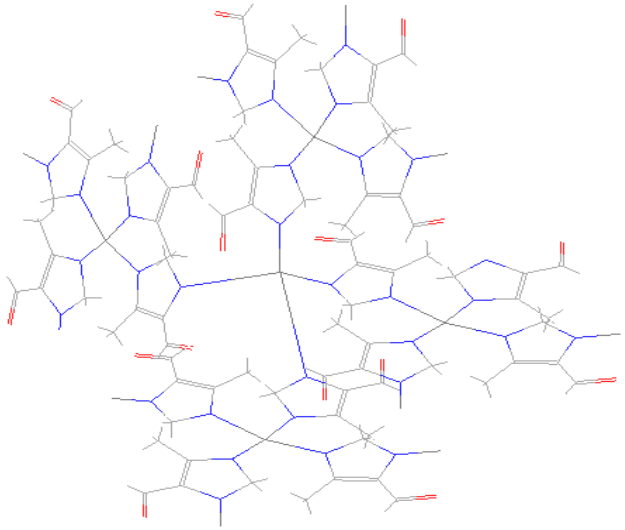
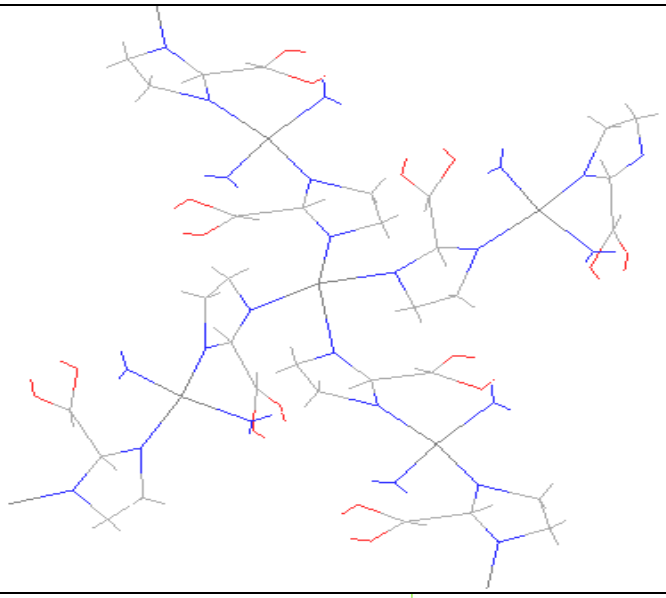
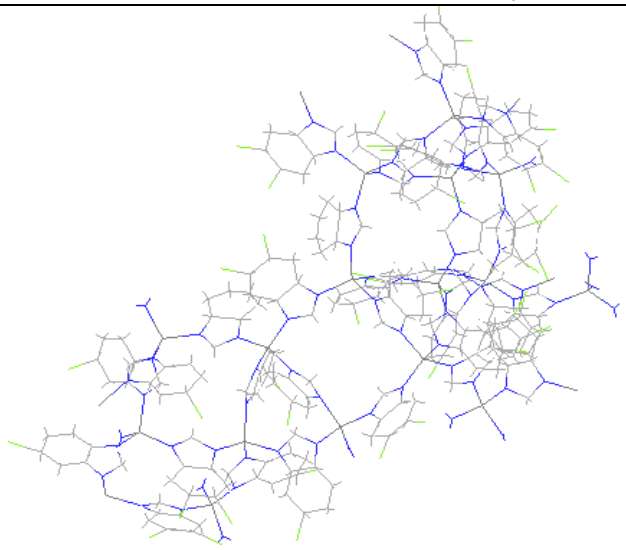
MOF	**Structure 2D**
MOF5	
IRMOF10	

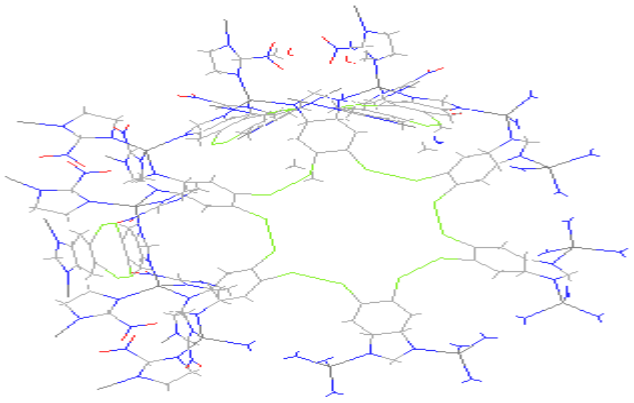
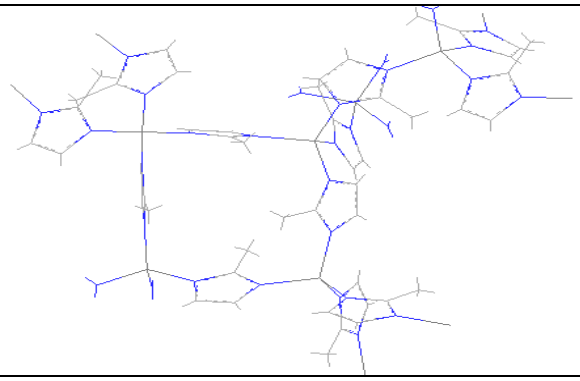
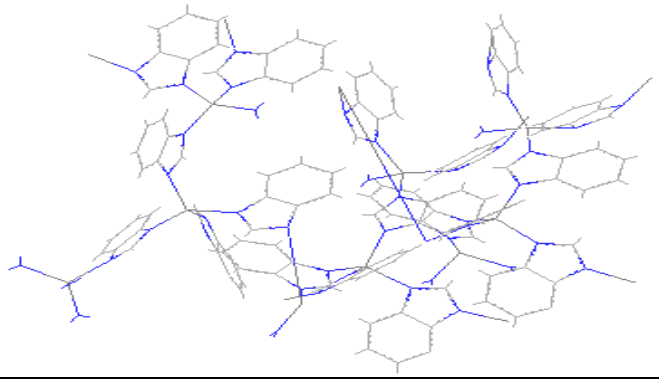
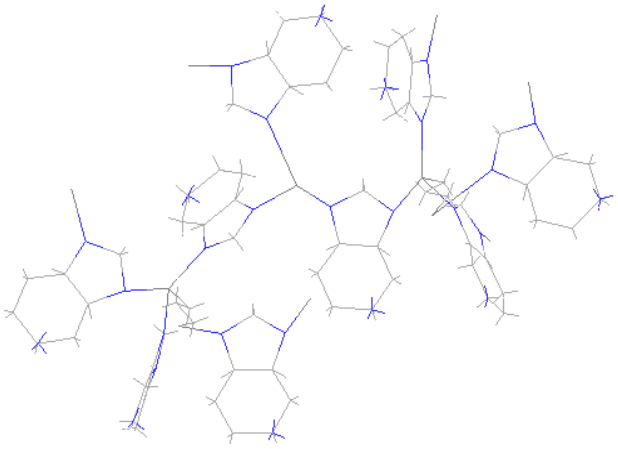
IRMOF14	
IRMOF8	
IRMOF3	

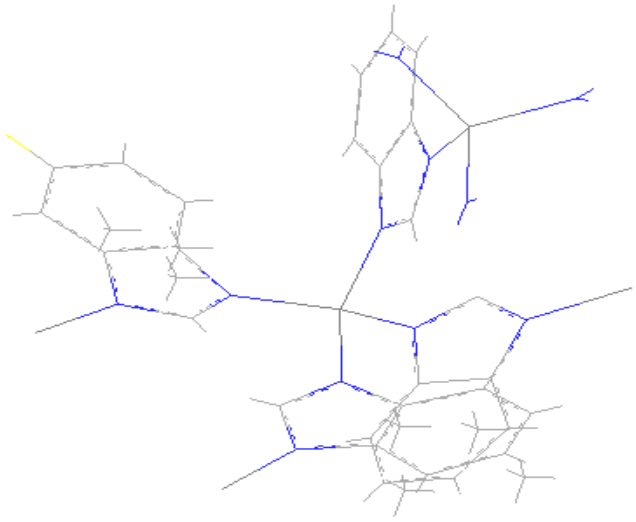
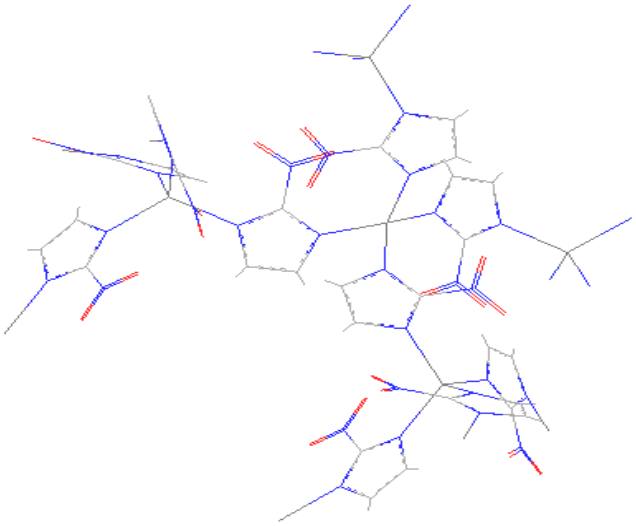
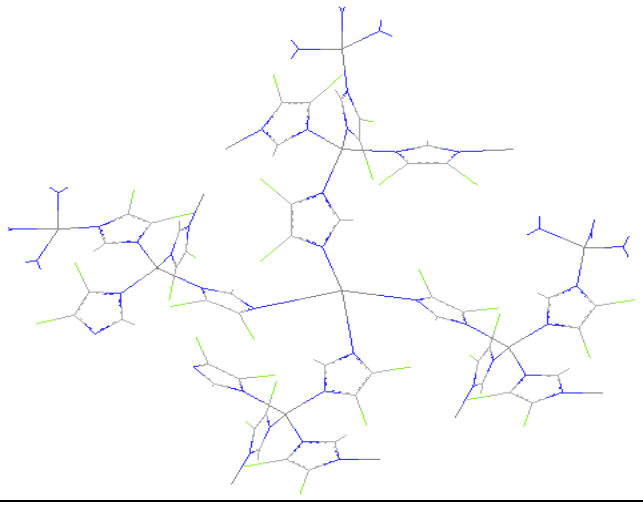
Ni-MOF-74	
Zn(BDC)(TED)0.5	
Zn-CD	

CAU-1	
[Cu2(BMEbdc)2(dabco)]n	
CuBTC	

MIL-96	
MIL-53 AL	
NH2-MIL-53 (Al)	

SIM-1	
ZIF90	
ZIF95	

ZIF69	
ZIF8	
ZIF7	
ZIF22	

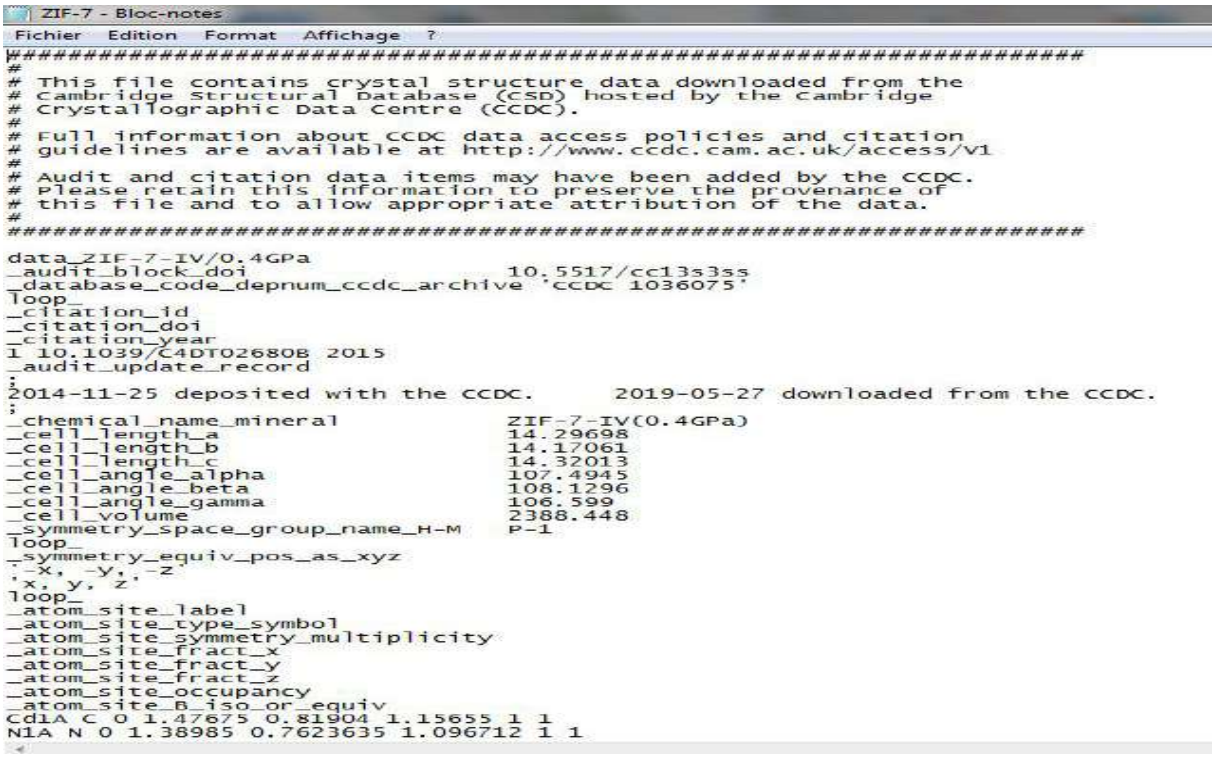
ZIF-11	
ZIF77	
ZIF71	

V.3.2 Etude cristallographie des structures

Les structures dessinées par le CHEMDRAW, ne nous permettent pas de calculer les descripteurs car les MOF ont des structures cristallines, à cet effet nous étions obligés de passer par une étape de collection des structures cristallines pour chaque MOF sélectionnée. Ainsi, Nous avons consulté la base de données « the Cambridge Cristallophique Data Centr » sous l'abréviation CDCC, pour le recueil des fichiers « CIF ».

Le fichier CIF « Crystallographique Information File » est un format de fichier texte standard pour échanger des informations sur la structure des cristaux prescrit par l'Union internationale de cristallographie (IUCr).

Sur un fichier CIF on trouve la formule chimique, le positionnement des atomes, le nombre, l'unité répétitive ainsi on trouve les distances entre les atomes, les angles, mais la difficulté sur ces fichiers réside aux types de liaison existés dans les matrices, la Figure V-2 présente un exemple d'un fichier « CIF ».



ZIF-7 - Bloc-notes

Fichier Edition Format Affichage ?

```
##############################################################################
#
# This file contains crystal structure data downloaded from the
# Cambridge Structural Database (CSD) hosted by the Cambridge
# Crystallographic Data Centre (CCDC).
#
# Full information about CCDC data access policies and citation
# guidelines are available at http://www.ccdc.cam.ac.uk/access/V1
#
# Audit and citation data items may have been added by the CCDC.
# Please retain this information to preserve the provenance of
# this file and to allow appropriate attribution of the data.
#
##############################################################################

data_ZIF-7-IV/0.4GPa
_audit_block_doi                 10.5517/cc13s3ss
_database_code_depnum_ccdc_archive 'CCDC 1036075'
loop_
_citation_id
_citation_doi
_citation_year
1 10.1039/C4DT02680B 2015
_audit_update_record
;
2014-11-25 deposited with the CCDC.      2019-05-27 downloaded from the CCDC.
;
_chemical_name_mineral           ZIF-7-IV(0.4GPa)
_cell_length_a                   14.29698
_cell_length_b                   14.17061
_cell_length_c                   14.32013
_cell_angle_alpha                107.4945
_cell_angle_beta                 108.1296
_cell_angle_gamma                106.599
_cell_volume                     2388.448
_symmetry_space_group_name_H-M   P-1
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'-x, -y, -z'
'x, y, z'
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_B_iso_or_equiv
C1A C 0 1.47675 0.81904 1.15655 1 1
N1A N 0 1.38985 0.7623635 1.096712 1 1
```

Figure V-2 exemple d'un fichier CIF

L'obtention de ces fichiers ce fait par la technique de caractérisation 'Rayon X ' pour positionner les atomes.

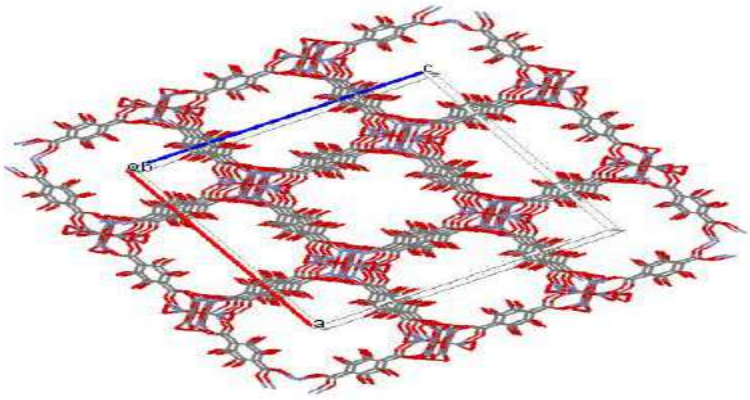
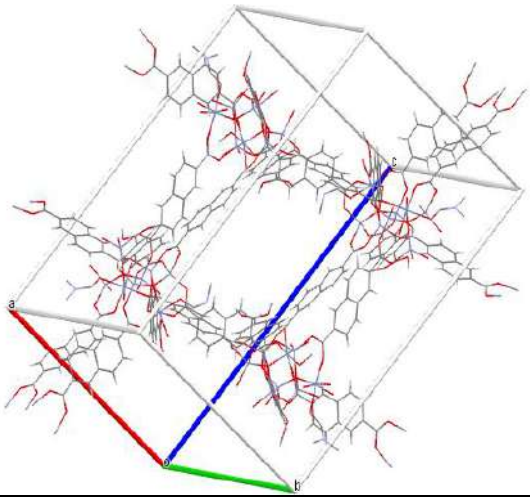
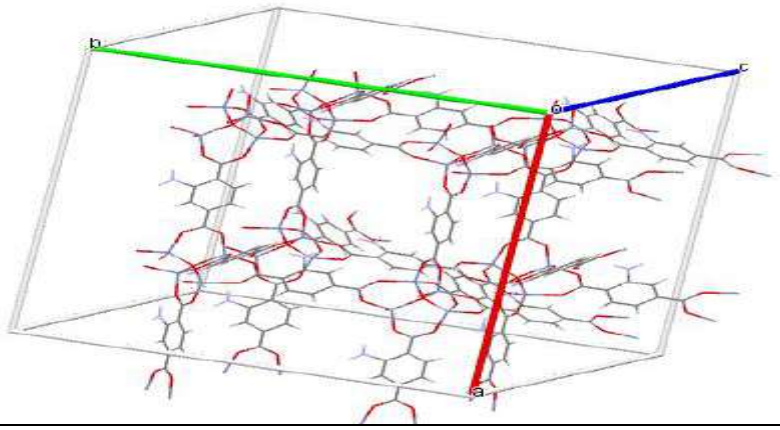
Ces fichiers sont visualisés par plusieurs logiciels informatiques (ChemBio 3D, hyperChem ,Mercury, et Cristallographie) .

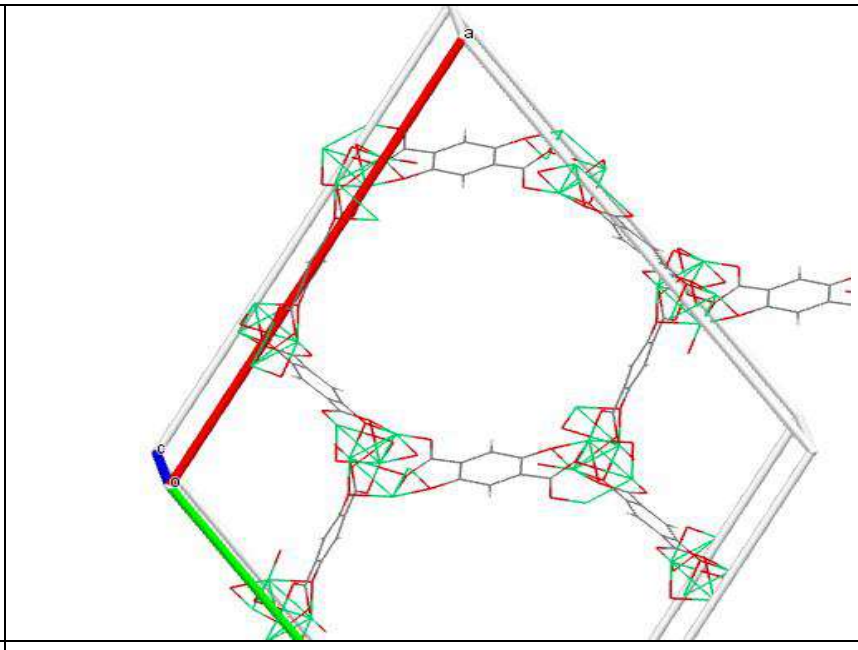
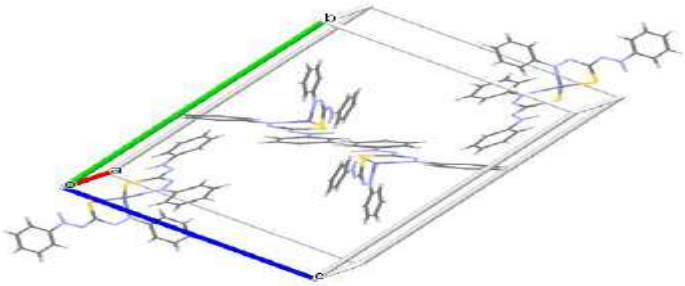
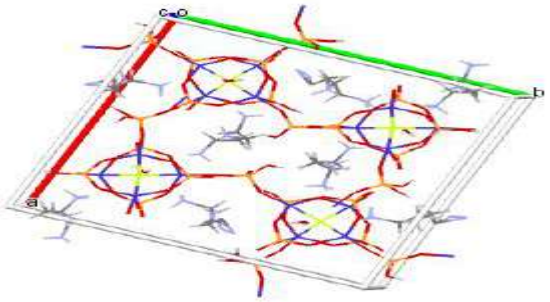
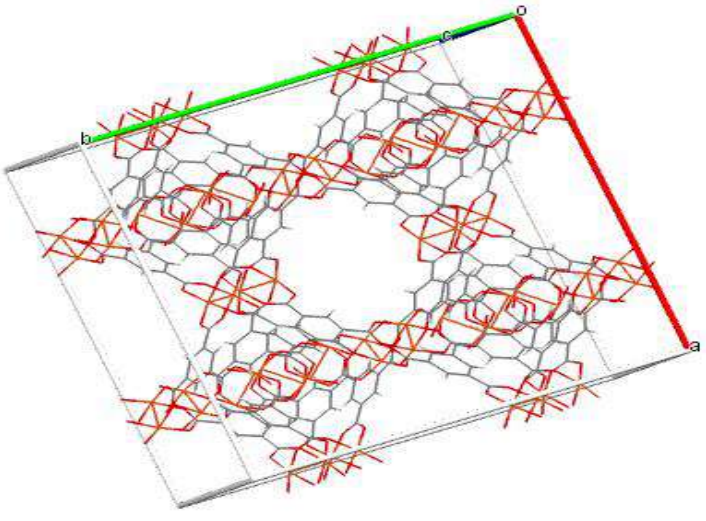
Le meilleur parmi ces logiciels qui permet de visualiser correctement les liaisons entre les atomes c'est **Mercury 4.1.2**, **cristallographie**.

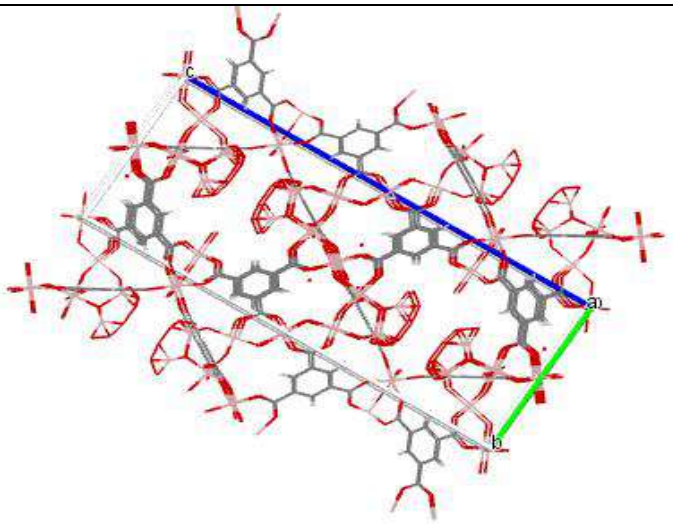
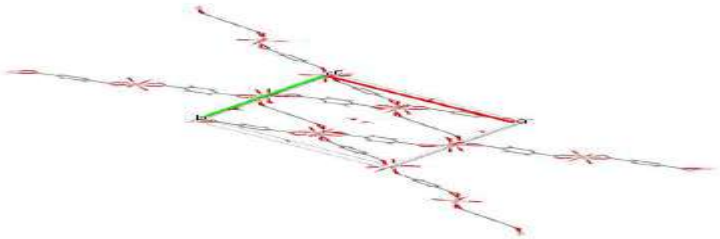
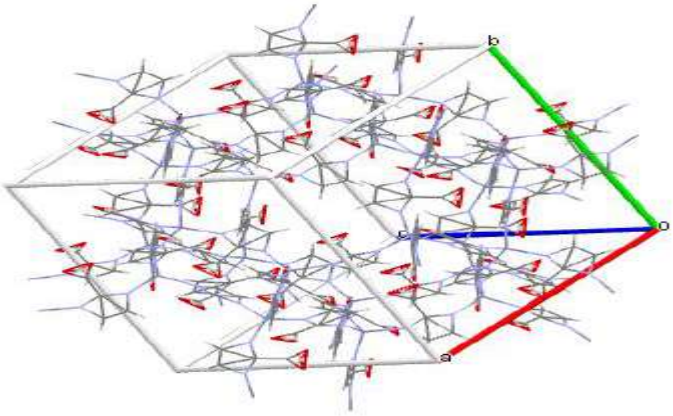
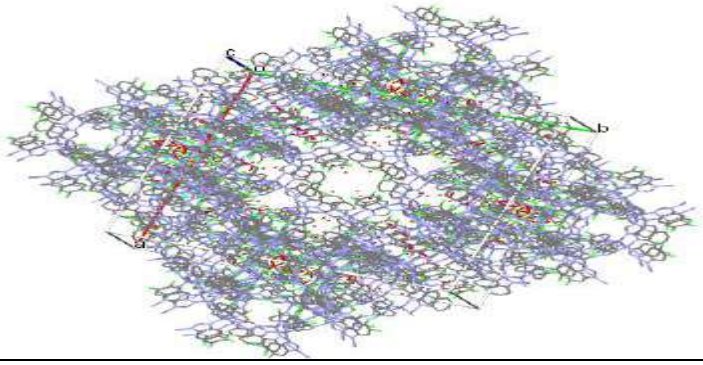
Nous avons visualisé les fichiers par le logiciel puis on utilise le « packing » pour nous donner la structure cristalline.

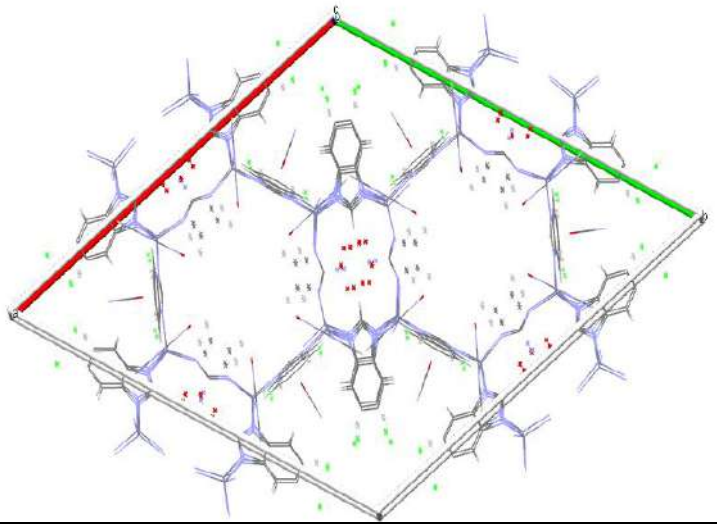
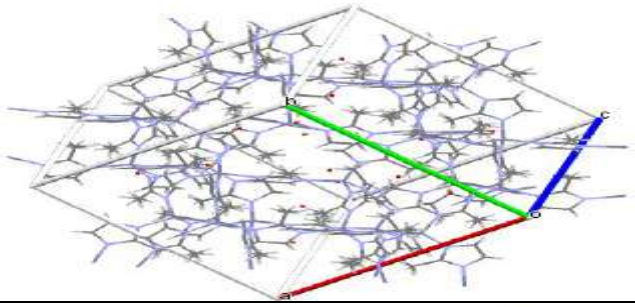
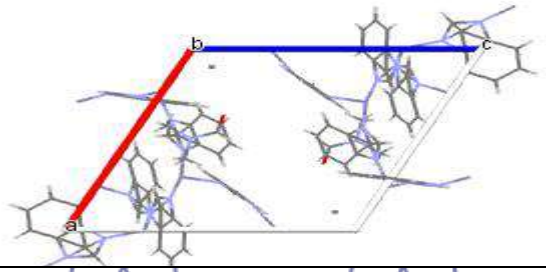
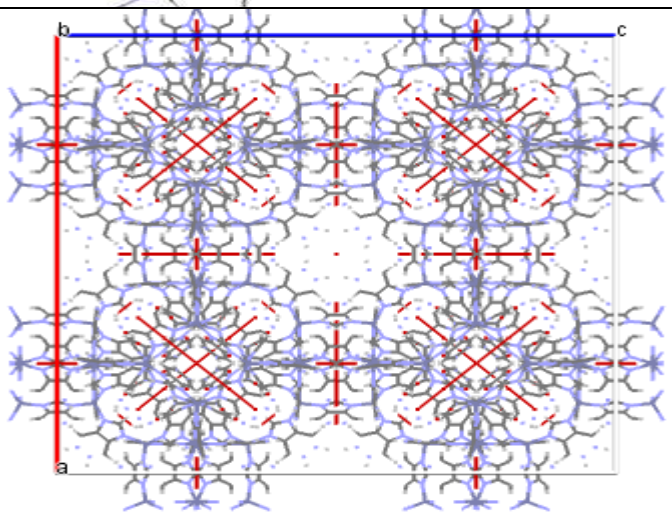
Les résultats sont présentés dans le Tableau V-3 .

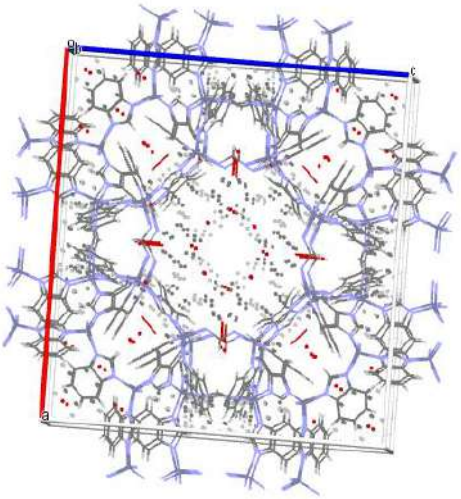
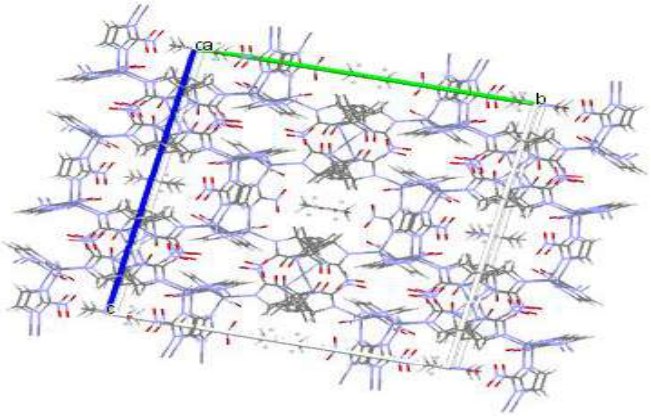
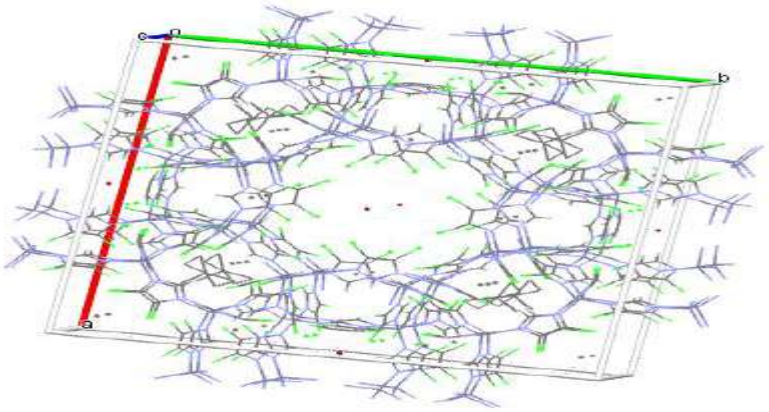
Tableau V-3Structure cristalline des MOF

MOF	Structure
MOF5	
IRMOF8	
IRMOF3	

Ni-MOF-74	
Zn-CD	
CAU-1	
CuBTC	

MIL-96	
MIL-53 AL	
ZIF90	
ZIF95	

ZIF69	
ZIF8	
ZIF7	
ZIF22	

ZIF-11	
ZIF77	
ZIF71	

V.4 MODELISATION MOLECULAIRE PAR HYPERCHEM

Cette étape consiste à optimiser les structures la géométrie des structures 3D en utilisant deux logiciels Hyperchem Professional et Materials studio.

Pour les MOFs nous avons utilisé l'optimisation géométrique sur les structures 2D, le logiciel utilisé à cet effet est le **HyperChemProfessional.**

Cette modélisation est réalisée comme suite :

Setup ⟶ Molecular mechanics ⟶ MM+ ⟶ compute ⟶ Geometry optimisation⟶ gradient: 0.01kcal-1mol-1 ⟶ conjugate gradient : Polak Ribière. Puis on sauvegarde les structures 3D obtenues.

Les étapes sont montrées dans la Figure V-3 (l'ouverture des fichiers des structures enregistrés sous le format (*.CHM)) puis la Figure V-4 (d'effectuer la modélisation moléculaire) et enfin la Figure V-5 (les enregistrés sous le format (*.HIN)).

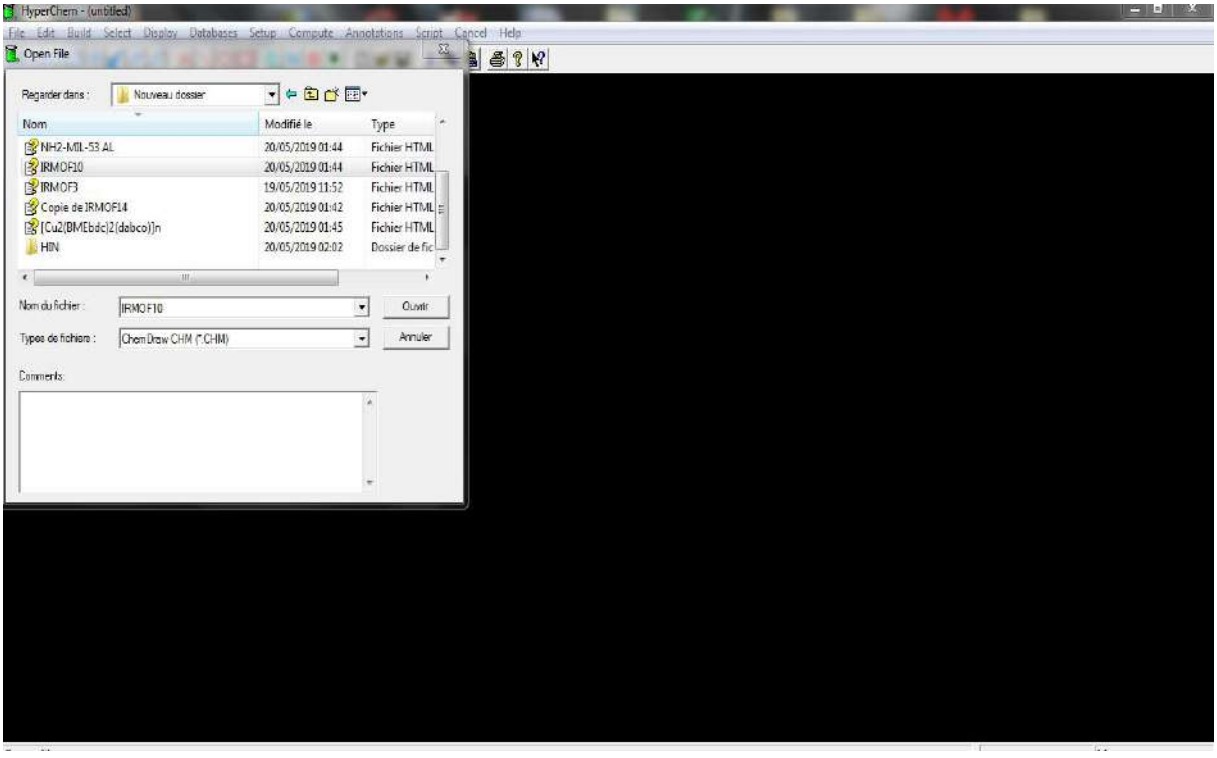


Figure V-3 l'ouverture des fichiers (*.CHM).

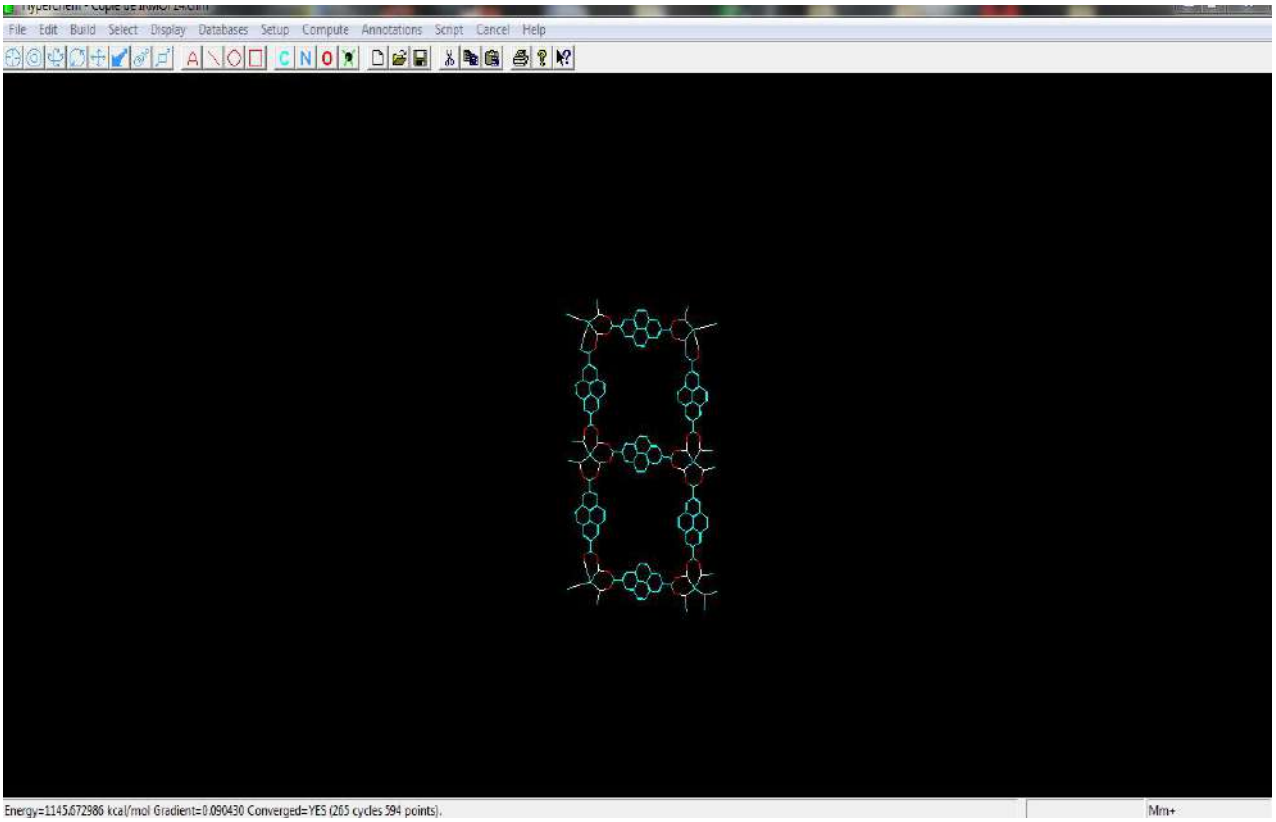


Figure V-4. Modélisation moléculaire des structures.

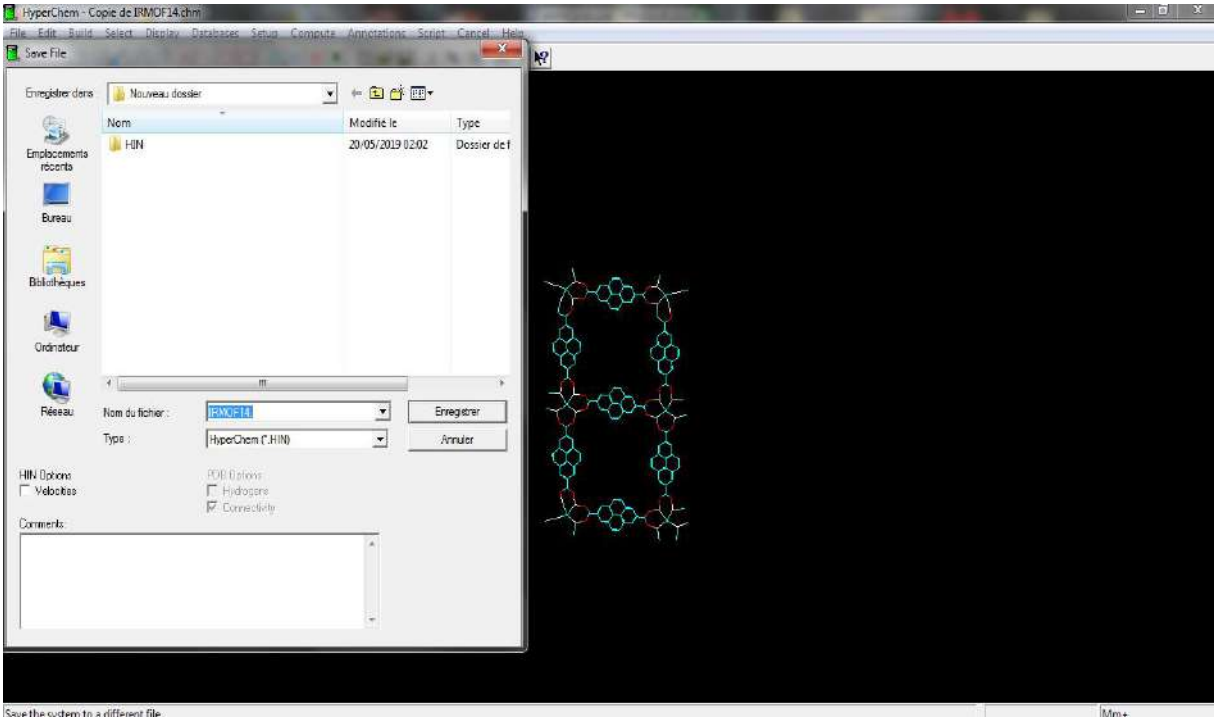


Figure V-5.Enregistrement des fichiers sous format (*.HIN).

Pour les ZIF nous avons passé par le logiciel Mercury pour sauvegarder les fichiers sous format « *pdb » puis nous avons suivi même démarche utilisée pour l'optimisation des MOF (voir Figure V-6 et Figure V-7).

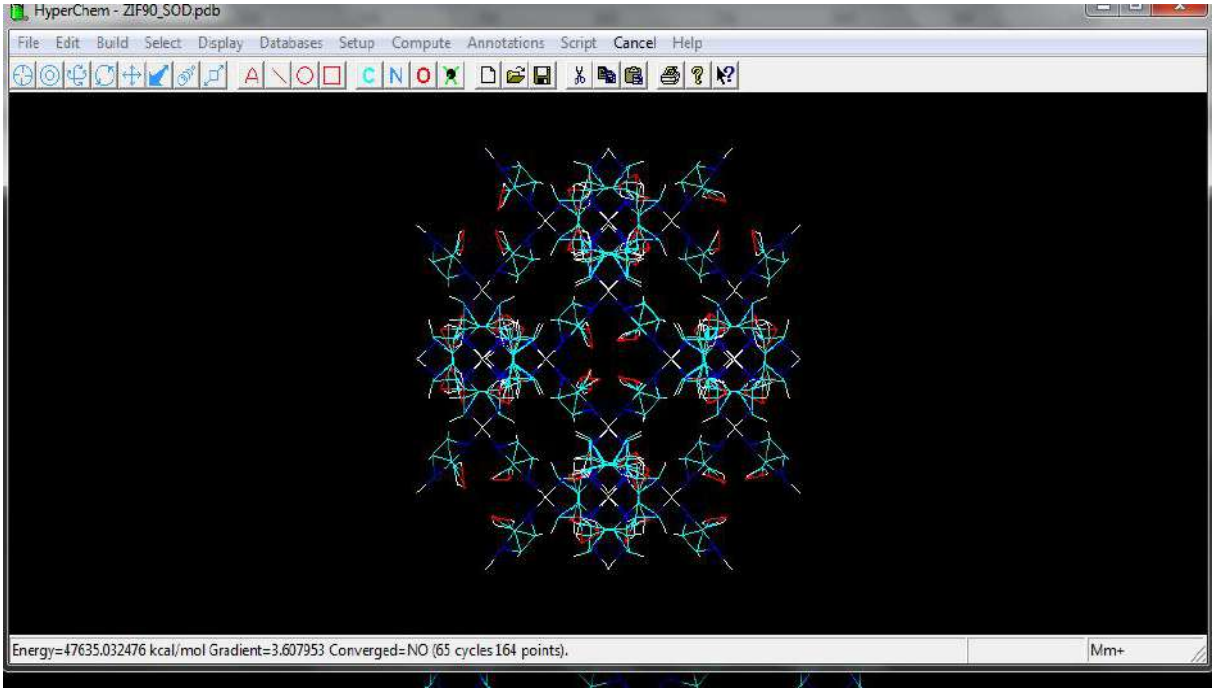


Figure V-6 Exemple de l'optimisation moléculaire « Geometry Optimisation » des ZIF.

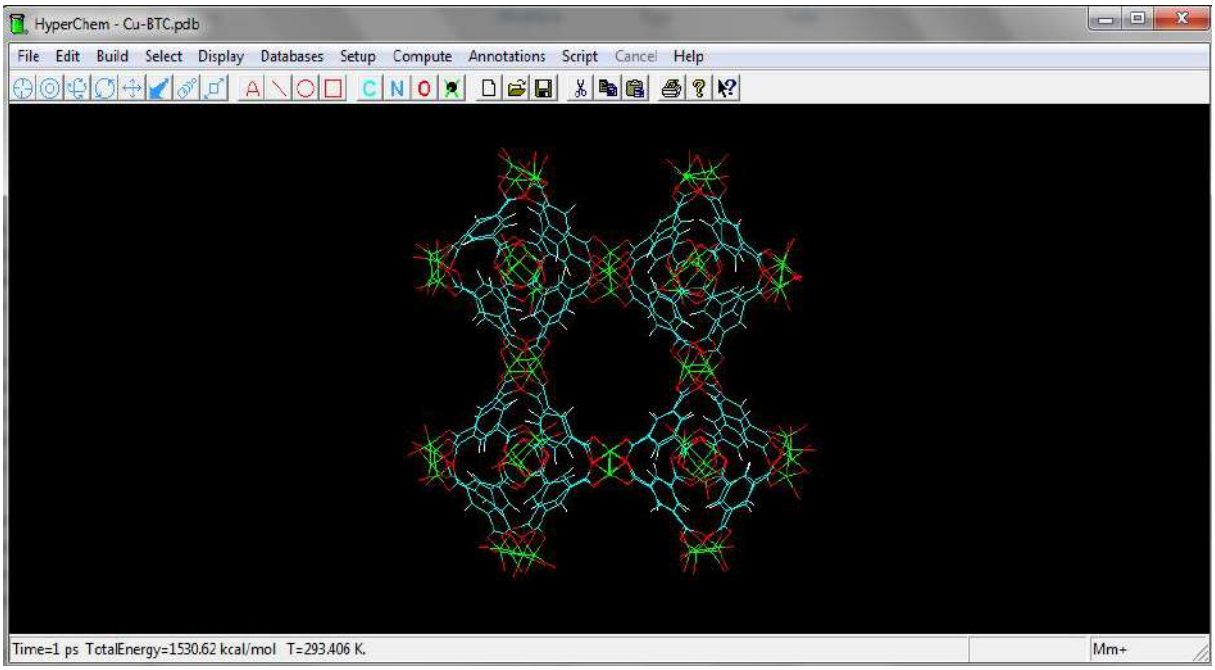


Figure V-7Exemple de l'optimisation « moleculair dynamics ».

V.4.1 CALCUL DES DESCRIPTEURS PAR LE DRAGON

Après l'étape de modélisation, elle vient l'étape de calcul de descripteurs, nous avons utilisé le logiciel Dragon (version 5.5-2007) comme il est indiqué à la Figure V-8

Pour calculer les descripteurs des molécules, on choisit tous les 22 blocs de descripteurs pour les structures (1D ,2D ,3D), la méthodologie de calcul des descripteurs par le logiciel DRAGON est résumés ci-dessous :



Figure V-8 L'interface du logiciel DRAGON.

Pour le calcul des descripteurs, on a suivi les étapes :

- On clique sur la fenêtre de ‘calcul de descripteur’’ voir **Figure V-9** .
- En deuxième étape on ouvre le dossier qui contient les fichiers modélisé par le HyperChem et enregistrés sous le format (*.HIN). voir **Figure V-10.**
- la troisième étape consiste à exécuter le calcul en couchant sur les 22 types de descripteurs et on appuyer sur la fenêtre ‘RUN’ voir **Figure V-11**



Figure V-9.Première étape pour calcul des descripteurs.

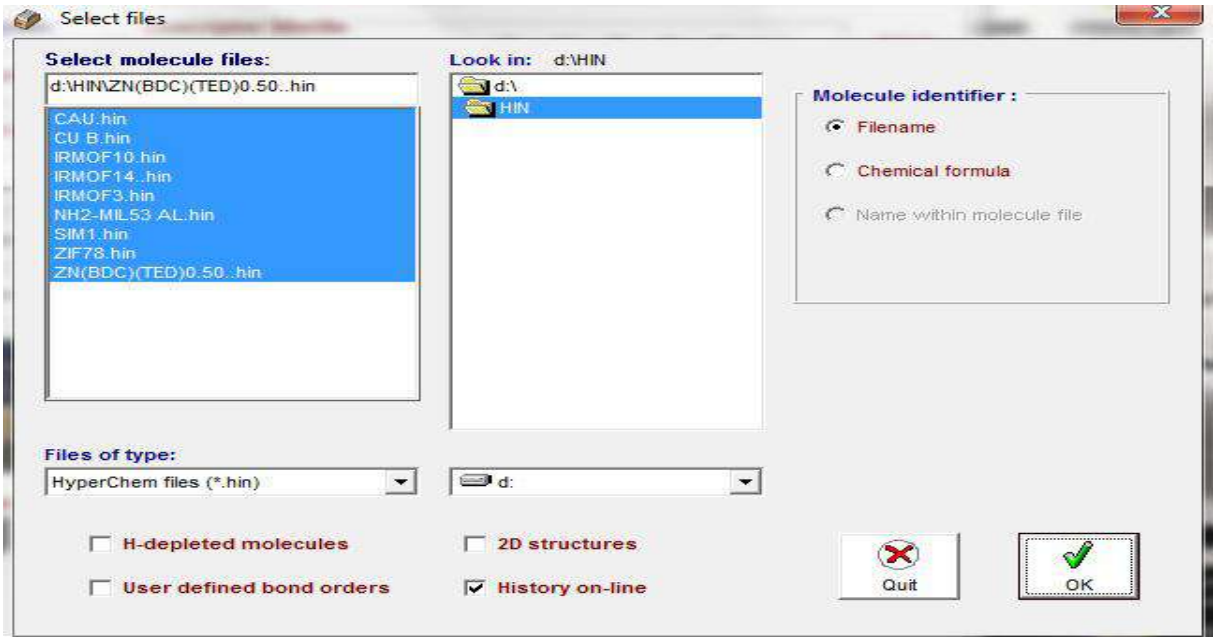


Figure V-10. Deuxième étape pour le calcul de descripteurs.

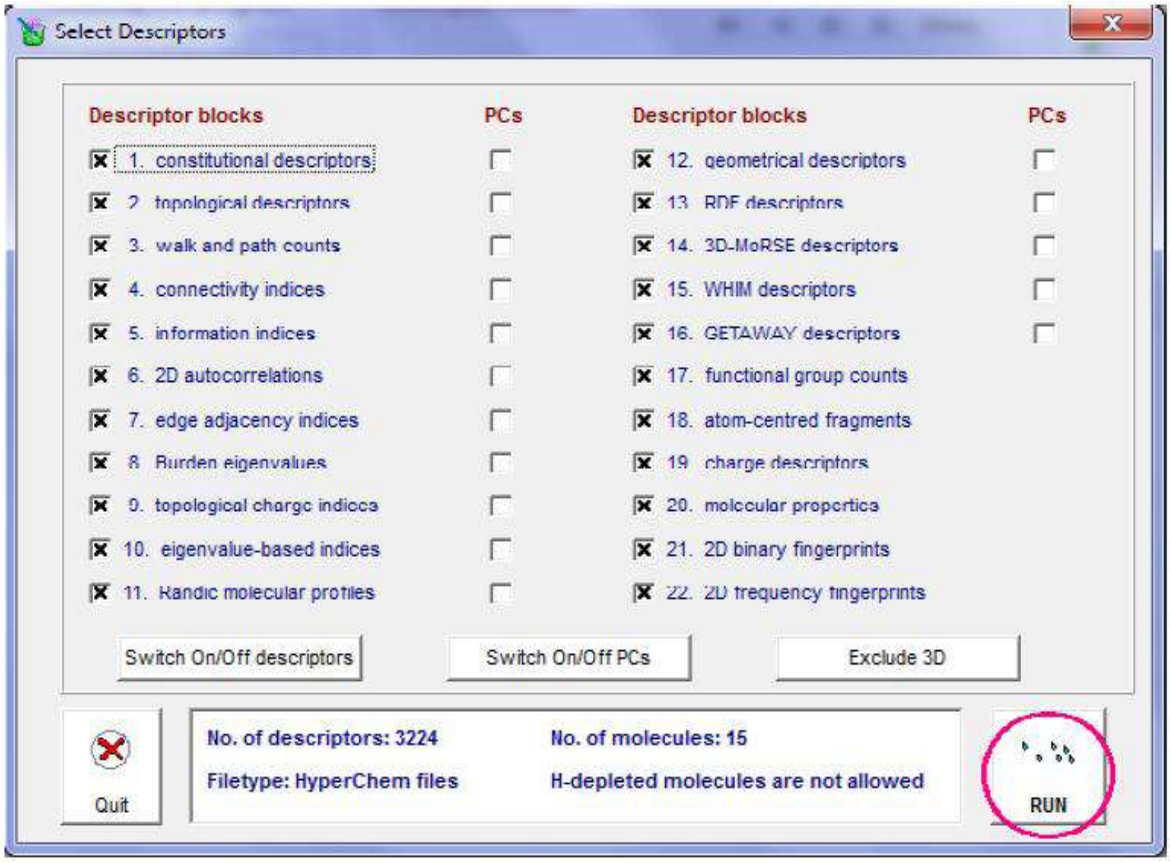


Figure V-11 . Troisième étape pour calcul des descripteurs.

A notre surprise ce logiciel n'est pas capable de calculer les descripteurs des structures possédants des liaisons autres que les liaisons covalentes (ionique, de coordination etc.) et il affiche que la valence des atomes n'est pas correcte (Figure V-12).

Après une recherche non fructueuse sur des alternatives avec d'autres logiciels, nous avons opté pour un logiciel récent Alvadesc 1.0 développé par la société Kode Chemometric spécialisé dans ce domaine de logiciels. Il a été reçu le 18/06/2019 (à travers avec un accord de partenariat avec l'université de Lorraine).

Les premiers tests calcul des structures MOFs et ZIFs sont heurtés à des difficultés de lecture des fichiers d'extension .cif. Certains ne sont pas ouvert même après une période 24h (. Ses difficultés sont renvoyées aux développeurs des logiciels pour les prendre en considération.

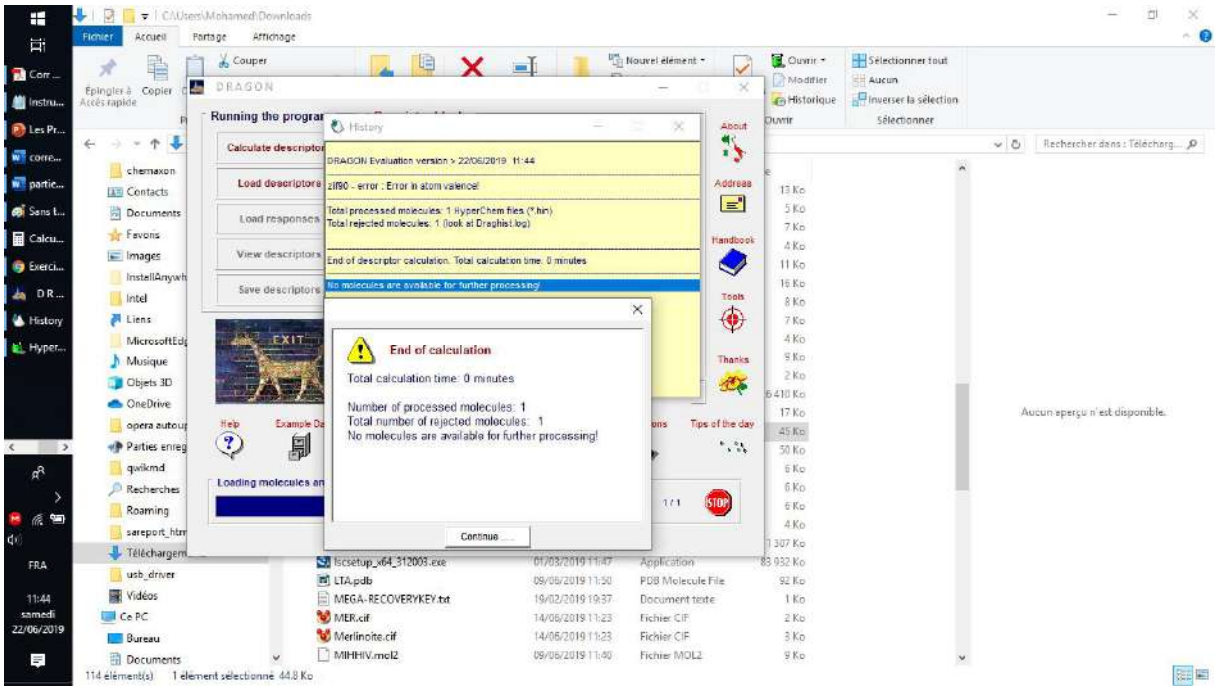


Figure V-12 .erreur retourné par Dragon pour le calcul des descripteurs pour une structure MOF

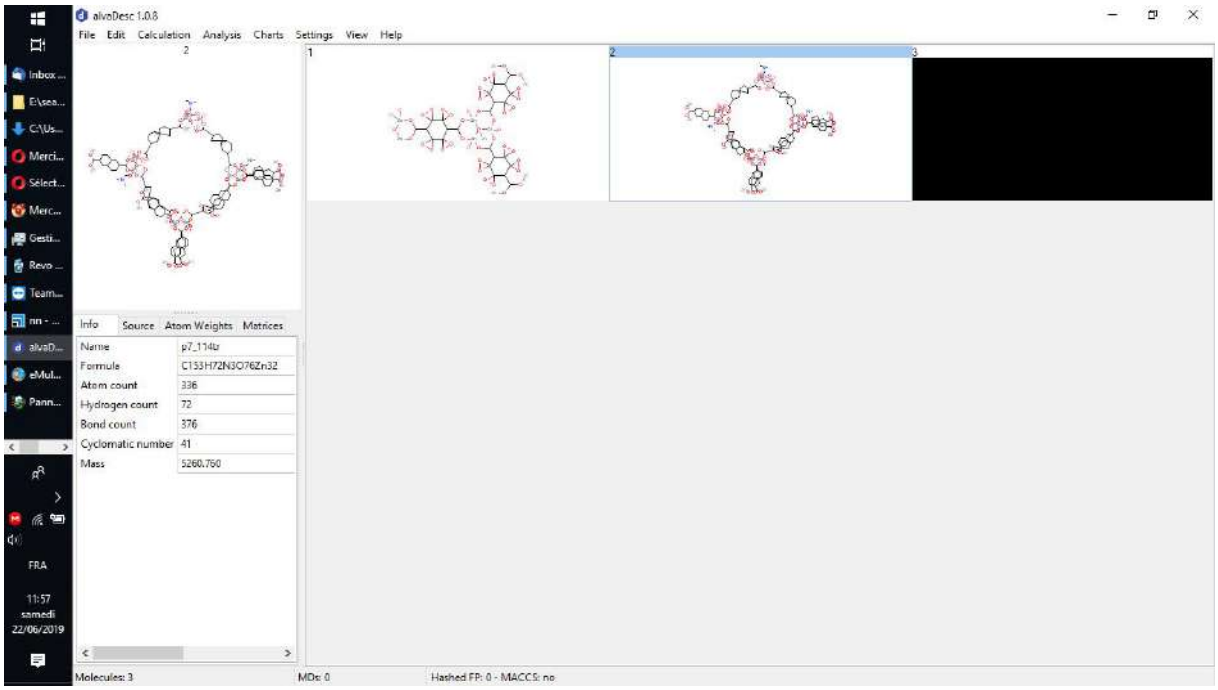


Figure V-13 Difficulté d'ouvrir les structures MOFs par Alvadesc pour le calcul de leurs descripteurs.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Les matériaux hybrides font l'objet d'un nombre important de recherches actuelles en raison de leurs propriétés intrinsèques qui donnent une variété importante d'utilisation dans divers domaines ; ces propriétés sont le produit des différentes possibilités d'obtenir des nanostructures ayant des compositions et des architectures diversifiées donnant lieu à des matériaux dotés de propriétés très intéressantes dans le domaine des séparations membranaires.

La prédiction des relations entre la structure moléculaire et les propriétés de perméabilité de ces matériaux est un sujet d'actualité, car les modèles de la prédiction basés sur les relations quantitatives structure -propriété QSAR donnent une compréhension sur l'utilisation de ces matériaux et l'interprétation des résultats obtenus.

L'objectif principal de ce travail était de collectionner des matériaux hybrides type II publiés sur les travaux de séparation des gaz à effet de serre. Parmi une panoplie de plusieurs structures complexes rassemblées, nous avons retenu 26 structures constitués soit de réseaux métal-organique MOF soit des architectures semblables aux zéolites ZIF.

La modélisation de la prédiction de la perméabilité des matériaux sélectionnés a été heurtée à la difficulté de numériser les structures collectionnées et d'obtenir leurs structures cristallines à partir des bases de données et en particulier de celle de Cambridge Structural Data base. Ainsi, l'étape de la maitrise des structures cristallines des polymères hybrides a pris l'essentiel de ce travail.

Plusieurs aspects de l'architecte des structures cristallines de ces matériaux ont été traités notamment :

- L'architecture des clusters des blocs inorganiques;

- Le ligand organique et leur influence sur la maille cristalline ;
- Le fichier d'information cristallographique « CIF » ;
- Les logiciels utilisés pour visualiser et convertir ces fichiers entre le dessin (chemdraw), la visualisation en 3D (Mercury) et l'optimisation de ces structures (Hyperchem).

La tentative de calcul des descripteurs avec le logiciel disponible n'était pas DRAGON 5.5 fructueuse, car cette version ne permit pas de lire des structures possédant des les liaisons non covalentes.

Pour surmonter à ces difficultés, le laboratoire est en phase d'acquérir un autre logiciel en développement pour calculer les descripteurs moléculaires Alvadesc 1.0.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIES

1- Ouissem TRABELSI "ETUDE DES MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES ELABORES PAR LE PROCEDE SOL-GEL" Thèse pour l'obtention du grade docteur de l'université, université de Reims Champagne –Ardenne. 2011.

2- Michel FONTANILLE & Yves GNANOU « CHIMIE ET PHYSICO-CHMIQUE DES POLYMERES » LIVRE 3eme édition, DINOD PARIS 2013.

3- **ZOUBIR Ibtissam** «ELABORATION ET CARACTERISATION D'UN MATERIAU COMPOSITE POLYMERE-ZNO», mémoire master, université de TLEMCEN ,02 juillet 2017.

4- **H.HASNAOUI**, «UTILISATION DES RÉSEAUX DE NEURONES DANS LA PRÉDICTION DE LA PERMÉABILITÉ DES POLYMÈRES AUX GAZ ET AUX VAPEURS», Thèse de Doctorat, Département de génie des procédés et de l'environnement, Université de Médéa, 2017-2018.

5- **C. Larabi**, « SURFACE ORGANOMETALLIC CHEMISTRY ON METAL ORGANIC FRAMEWORKS (MOF): SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THEIR APPLICATION IN CATALYSIS». Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, (2011).

6- **S. Ma**, «GAS ADSORPTION APPLICATIONS OF POROUS METAL-ORGANIC FRAMEWORKS», Pureappl.Chem, 81: 2235–2251, (2009).

7- **R. Sibille**, «SOLIDES HYBRIDES ORGANIQUE – INORGANIQUE A BASE DE MOLECULES DICARBOXYLATES ET D'ELEMENTS DE TRANSITION 3D OU 4F : RELATIONS STRUCTURE – PROPRIETES MAGNETIQUES, EFFETS DE DIMENSIONNALITE», thèse doctorat, Université de Lorraine, (2012).

8- **D. Liu a,b , J.J. Purewala,b , J. Yang a, A. Sudik a , S. Maurer c , U. Mueller c , J. Ni b,D.J. Siegel b**, «MOF-5 COMPOSITES EXHIBITING IMPROVED THERMAL CONDUCTIVITY», I. J. of Hydrogen Energy, 37: 6109-6117, (2012).

9- **M. De Toni**, « SIMULATION MOLECULAIRE DE L'INTERACTION DE MOLECULES POLAIRES AVEC DES MATERIAUX DE LA FAMILLE DES MOFS», thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, (2012).

10- **A. HAMMADI, K . BENALLAL**« SYNTHESE ET CARACTÉRISATION DE MOFS DÉRIVES DE Zr (IV)/Ti(IV) FUMARATE», mémoire de Master, Université de Tlemcen .2016.2017.

11- **B .ASSFOUR, S. LEONI et G. SEIFERT**«HYDROGEN ADSORPTION SITES IN ZEOLITE IMIDAZOLATE FRAMEWORKS ZIF-8 AND ZIF-11» journal de physique –chimie 22 avril 2010.

12- **U. Ravon**, « THE DEVELOPMENT OF NEW MATERIALS SUCH MOFS FOR CO2 CAPTURE AND ALKYLATION OF AROMATIC COMPOUNDS», thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, (2010).

13- **N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi**, « HYDROGEN STORAGE IN MICROPOROUS METAL-ORGANIC FRAMEWORKS », Science, 300: 1127–1129 (2003)..

14- **T. Lescouet, E. Kockrick, G. Bergeret, M. Pera-Titus, S. Aguado and D. Farrusseng,**«HOMOGENEITY OF FLEXIBLE METAL–ORGANIC FRAMEWORKS CONTAINING MIXED LINKERS», J. of Materials Chemistry, 47:1562-1564, (2011).

15- **L.E. Kreno, K. Leong, O.K. Farha, M. Allendorf, R.P. Van Duyne, J.T. Hupp**, «METALORGANIC FRAMEWORK MATERIALS AS CHEMICALSENSORS», Chem. Rev, 112: 1105 – 1125 (2012).

16- **L. Borchardt, F.Hasché, M. R. Lohe, M. Oschatz, F. Schmidt, E. Kockrick, C. Ziegler, T. Lescouet, A. Bachmatiuk, B. Bsüchner, D. Farrusseng, P. Strasser, S. Kaskel**, «TRANSITION METAL LOADED SILICON CARBIDE-DERIVED CARBONS WITH ENHANCED CATALYTIC PROPERTIES», J. homepage, 50 : 1861-1870, (2012).

17- **Charbel KANAAN**«CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA PERMEABILITE DES MATERIAUX POLYMERES MULTICOUCHES POUR L'OPTIMISATION DES RESERVOIRS POUR CARBURANTS», thèse présentée pour obtenir le titre de Docteur de l'INPL. Institut national polytechnique de Lorraine, 17 Octobre 2006.

18- https://www.pslc.ws/french/inorg.htm#silox.

19- **Hilal Daglar . Seda Keskin,** «COMPUTATIONAL SCREENING OF METAL−ORGANIC FRAMEWORKS FOR MEMBRANE-BASED CO2/N2/H2O SEPARATIONS: BEST MATERIALS FOR FLUE GAS SEPARATION KOC» Université Istanbul TURKEY publié en 2018 at the journal of physical chimestry .

20- **Seda Keskin ,David S. Sholl** «SELECTING METAL ORGANIC FRAMEWORKS AS ENABLING MATERIALS IN MIXED MATRIX MEMBRANES FOR HIGH EFFICIENCY NATURAL GAS PURIFICATION» publié le 28 janvier 2010 comme un article avancé sur le site de l' Energy & Environmental Science.

21- **Elda Adatoz, Ahmet K. Avci, Seda Keskin** «OPPORTUNITIES AND CHALLENGES OF MOF-BASED MEMBRANES IN GAS SEPARATIONS» 4 May 2015 Koc University Istanbul, Turkey .

22- **Aaron W. Thornton,*a David Dubbeldam,b Ming S. Liu,c Bradley P. Ladewig,d Anita J. Hilla and Matthew R. Hil** «FEASIBILITY OF ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORK MEMBRANES FOR CLEAN ENERGY APPLICATIONS» publieé le 23Avril 2012 sur le site de l' Energy & Environmental Science.

23- **Hanaa Hasnaoui, Mohamed Krea, Denis Roizard** «NEURAL NETWORKS FOR THE PREDICTION OF POLYMER PERMEABILITYTO GASES» Journal of Membrane Science, Volume 541, 1 November 2017, Pages 541-549.

24- **Anissa HABIRECHE** « MODELING THE PREDICTION OF THE PERMEABILITY OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID POLYMERS **»**. mémoire master, université de Médéa 2017/2018.

25- **Jia WEN, Yeng FANG Guangming ZENG**, «PROGRESS AND PROSPECT OF ADSORPTIVE REMOVAL OF HEAVY METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTION USING METAL–ORGANIC FRAMEWORKS: A REVIEW OF STUDIES FROM THE LAST DECADE **»,** Journal of Volume 201, June 2018, Pages 627-643.