

# THÈSE

présentée à

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Marie-Thérèse GROSSE**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPECIALITE : CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENT

---

## **SYNTHÈSE DE POLYSILOXANES MICROCELLULAIRES, APPLICATIONS A L'ANALYSE DE POLLUANTS AROMATIQUES DE L'ATMOSPHÈRE**

---

Soutenue le : 13 Décembre 2006

Après avis de :

M. P. LACROIX-DESMAZES	Chargé de Recherche, Montpellier	Rapporteurs
Mme. V. DESAUZIERS	Maître de Conférences, Ecole des Mines d'Ales	

Devant la commission d'examen formée de :

M. M. MONTURY	Professeur, Bordeaux IV	Président du jury
M. E. VILLENAVE	Professeur, Bordeaux I	Rapporteur de soutenance
M. P. LACROIX-DESMAZES	Chargé de Recherche, Montpellier	Rapporteur
Mme. V. DESAUZIERS	Maître de Conférences Ecole des Mines d'Ales	Rapporteur
M. F. LEAL-CALDERON	Professeur, Bordeaux I	Examineur
M. M. LAMOTTE	Directeur de Recherches, Bordeaux I	Directeur de thèse
M. H. DELEUZE	Maître de Conférences, Bordeaux I	Directeur de thèse



## REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à remercier Hervé Deleuze (Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (LCOO)) et Michel Lamotte (Laboratoire de Physico-Chimie des Systèmes Naturels (LPTC)), mes deux directeurs de thèse, pour m'avoir encadrée durant ces trois années. Ils ont rendu possible cette thèse qui a été effectuée conjointement dans deux laboratoires : le LCOO et le LPTC. Merci Hervé pour le temps que tu as consacré à lire attentivement le manuscrit et à m'inculquer de la rigueur dans l'exercice de l'écriture. Merci à Michel pour toutes les discussions d'ordre professionnel et personnel et pour ton soutien toute au long de la thèse.

Je suis reconnaissante à Marc Birot pour tous les conseils qu'il m'a apporté et pour la relecture du manuscrit ainsi que pour sa disponibilité pour résoudre tous les problèmes d'ordres techniques et scientifiques. Je remercie aussi Fabrice Forlini pour toutes les aides techniques, les réparations de mon ordinateur portable et sa bonne humeur.

J'adresse également mes remerciements à Edith Parlanti qui m'a accueillie dans le groupe S.MOC comme si j'étais sa propre thésarde et qui s'est montrée à l'écoute et disponible pendant ces années de thèse.

J'aimerais par ailleurs souligner la contribution importante apportée par Eric Naillou et Stéphane Rullier, l'un pour ses réalisations techniques en verre et l'autre pour ses montages et bricolages en tous genres. Beaucoup de discussions et d'imagination ont été nécessaires pour mettre en œuvre les différents montages, je les remercie donc pour leur disponibilité et leur écoute.

Mes plus sincères remerciements vont également à Odile Babot qui a réalisé une grande partie des analyses nécessaires à mes travaux de thèse et qui a été disponible et à l'écoute pendant ces trois années passées au LCOO.

Je remercie Héléne Budzinski et Karine Le Menach pour m'avoir permis de réaliser des analyses de gaz par chromatographie. Même si le temps nécessaire au développement du mode opératoire n'a pas été suffisant et n'a pas permis de poursuivre dans ce sens.

Je remercie aussi Sabine Goma pour m'avoir formée à la microscopie électronique à balayage et m'avoir permise d'utiliser l'appareil librement.

Mes remerciements vont aussi à Claire Rivenc pour m'avoir recrutée comme vacataire à l'IUT de Mesures Physiques. Les vacances et les étudiants m'ont apporté une expérience enrichissante.

Je suis reconnaissante à Valérie Desauziers et Patrick Lacroix-Desmazes d'avoir acceptés d'être rapporteurs de ma thèse. Je remercie tous les membres de mon jury de thèse, Valérie Desauziers, Patrick Lacroix-Desmazes, Michel Montury, Fernando Leal-Calderon et Eric Villenave de m'avoir fait l'honneur d'assister à ma soutenance.

Je remercie sincèrement la région Aquitaine et les administrateurs des fonds FEDER (Fonds Européens pour le Développement Régional) pour avoir financé ces trois années de recherches.

Je remercie bien sûr tous les permanents que j'ai côtoyés dans les deux laboratoires pendant les trois dernières années pour leur disponibilité, leur aide et pour tous les échanges que j'ai eu avec eux.

Mes avant-derniers remerciements s'adressent à l'ensemble des étudiants avec qui j'ai partagé, paillasse, bureau, repas, joies et désenchantements. Je ne tiens pas à énumérer l'ensemble de ces personnes, la liste étant trop longue et je risquerais d'en oublier. Je n'en citerai que deux qui sont Olivier et Arnaud, que je remercie de tout cœur pour leur aide, leur humour et toutes les discussions que j'ai pu avoir avec eux.

En dernier, je remercie ma famille, en particulier mes parents qui m'ont supporté et encouragé tout au long de mes études et Pascal qui m'a soutenu tout au long de ces trois années.

Il est actuellement largement accepté que la pollution atmosphérique a un impact important sur l'ensemble des êtres vivants. Les polluants sont présents dans l'atmosphère sous forme particulaire et gazeuse. Ils peuvent être inhalés et causer des affections respiratoires comme l'asthme, mais peuvent aussi engendrer des réactions cutanées et engendrer des cancers.

Parmi les polluants atmosphériques, les composés organiques volatils (COV) comptent parmi les plus toxiques. Comme leur nom l'indique, ces molécules sont volatiles à température et pression ambiantes et présentent donc une pression de vapeur saturante importante. Les COV englobent des composés très variés comme les molécules aromatiques, les oléfines et les aldéhydes. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux composés monoaromatiques (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes (aussi appelés BTEX)), dont la présence dans l'atmosphère est fortement liée à la circulation automobile et dont l'un d'eux, le benzène, est classé comme cancérigène. La réglementation européenne légiférant la qualité de l'air a vu le jour suite à la prise de conscience des dangers liés à la pollution atmosphérique. Cette réglementation consiste notamment au suivi quotidien des concentrations de certains polluants comme l'ozone, les oxydes d'azote, les oxydes de soufre et plus ponctuellement des BTEX.

En France, quelques grandes agglomérations ont développé un suivi horaire automatisé des BTEX par chromatographie en phase gazeuse. Cette analyse nécessite une préconcentration des polluants sur un solide par pompage, les analytes étant ensuite désorbés par chauffage puis séparés par chromatographie et détectés par ionisation de flamme (FID) ou photo ionisation (PID). Cette analyse chromatographique est très sensible, mais nécessite beaucoup d'entretien et un équipement lourd (approvisionnement en gaz vecteur et en hydrogène pour le détecteur). Des unités mobiles permettent d'effectuer des campagnes de mesures ponctuelles en utilisant ce principe. Dans le cas de zones peu accessibles ou de campagnes d'échantillonnage nécessitant un grand nombre de points de mesure, un échantillonnage passif est effectué. Celui-ci consiste à piéger les polluants sur le solide adsorbant de manière statique. La durée du prélèvement peut varier de quelques minutes à quelques semaines. Les composés piégés sont analysés au laboratoire par chromatographie après désorption par chauffage ou par extraction avec un solvant.

Dans ce travail, nous proposons une technique alternative de dosage des BTEX. Cette méthode combine un piégeage sur phase solide, une désorption thermique et une analyse des gaz par spectrophotométrie UV. Des résultats préliminaires d'expériences réalisées au

Laboratoire de Physico- Toxico-Chimie des systèmes naturels (LPTC) de Bordeaux montrent que le polydiméthylsiloxane (PDMS) massif piège les composés monoaromatiques comme le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes<sup>1</sup>. Ces résultats sont encourageants mais les limites de détection obtenues n'atteignent pas encore les concentrations mesurées dans l'air urbain, qui sont de l'ordre du  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . Dans le but d'améliorer les capacités adsorbantes de cette phase, nous avons cherché à préparer des matériaux nouveaux possédant une structure chimique de type siloxane afin de conserver l'affinité de la phase pour les BTEX et dotés d'une porosité permanente contrairement au PDMS massif. Cette porosité en générant une surface spécifique importante devrait nettement améliorer la préconcentration des polluants sur la phase solide. Pour tester ensuite les performances de ces nouveaux matériaux, nous avons développé une méthode d'analyse des BTEX en phase gazeuse par spectroscopie d'absorption UV qui nous est apparue plus simple à mettre en œuvre que la chromatographie gazeuse. Cette démarche s'inscrit dans le cadre d'un des thèmes de recherche du laboratoire consistant à l'élaboration de méthodes d'analyse nécessitant des équipements moins coûteux et plus faciles d'utilisation que les méthodes chromatographiques usuelles.

---

<sup>1</sup> M. Lamotte, *Anal. Bioanal. Chem.*, 372 **2002** 169.

## SOMMAIRE

■	<b>CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>9</b>
I.	<b>LES POLLUANTS ATMOSPHERIQUES ORGANIQUES.....</b>	<b>9</b>
I.1.	La législation .....	9
I.2.	L'omniprésence des polluants aromatiques .....	9
I.3.	Les effets de la pollution sur la santé .....	9
II.	<b>LES TECHNIQUES DE MESURES DES BTEX.....</b>	<b>9</b>
II.1.	Les techniques chromatographiques .....	9
	<i>II.1.a. Les tubes de préconcentration actuellement utilisés .....</i>	<i>9</i>
	<i>II.1.b. Les tubes échantillonneurs passifs.....</i>	<i>9</i>
	<i>II.1.c. Echantillonnage actif.....</i>	<i>9</i>
	<i>II.1.d. La microextraction sur phase solide (SPME).....</i>	<i>9</i>
II.2.	Les techniques spectroscopiques.....	9
	<i>II.2.a. Mesures en milieu aqueux .....</i>	<i>9</i>
	<i>II.2.b. Mesures dans l'air .....</i>	<i>9</i>
III.	<b>LES SILOXANES.....</b>	<b>9</b>
III.1.	Les propriétés chimiques et physico-chimiques des siloxanes .....	9
III.2.	Le polydiméthylsiloxane non réticulé .....	9
	<i>III.2.a. Détermination de la pénétration du triméthylbenzène à l'intérieur d'un parallélépipède de PDMS .....</i>	<i>9</i>
	<i>III.2.b. Détermination de la limite de détection des BTEX par analyse directe sur les phases de PDMS .....</i>	<i>9</i>
III.3.	Les polysiloxanes poreux .....	9
IV.	<b>LES ÉMULSIONS.....</b>	<b>9</b>
IV.1.	Le tensioactif .....	9
IV.2.	La fraction de phase dispersée .....	9

IV.3.	Les phénomènes d'instabilité .....	9
IV.3.a.	<i>Le mûrissement d'Ostwald</i> .....	9
IV.3.b.	<i>La coalescence</i> .....	9
<b>V.</b>	<b>LES POLYHIPES</b> .....	<b>9</b>
V.1.	Etude des polyhipes de poly(styrène-co-divinylbenzène).....	9
V.1.a.	<i>Influence du tensioactif</i> .....	9
V.1.b.	<i>Le rôle du co-tensioactif</i> .....	9
V.1.c.	<i>Connexions et cellules</i> .....	9
V.1.d.	<i>Influence de la réticulation sur la structure poreuse</i> .....	9
V.1.e.	<i>Génération de la mésoporosité à l'aide d'un porogène</i> .....	9
V.2.	Préparation de polyHIPES à partir d'autres systèmes d'émulsions.....	9
V.3.	PolyHIPES formés de réseaux de polymères interpénétrés .....	9
V.4.	Applications des polyHIPES.....	9
V.4.a.	<i>Matériaux ultraporeux</i> .....	9
V.4.b.	<i>Réactions supportées</i> .....	9
V.4.c.	<i>Purification</i> .....	9
V.4.d.	<i>Filtres</i> .....	9
V.4.e.	<i>Supports de culture pour tissus vivants</i> .....	9
<b>■</b>	<b>CHAPITRE II : SYNTHÈSE DE MATÉRIAUX MICROCELLULAIRES PAR</b>	
	<b>L'APPROCHE POLYHIPE</b> .....	<b>9</b>
<b>I.</b>	<b>PRESENTATION</b> .....	<b>9</b>
I.1.	Caractéristiques recherchées .....	9
I.2.	Sélection des réactifs et du catalyseur .....	9
I.3.	Choix de la quantité et de la nature de phase dispersée .....	9
I.4.	Sélection des tensioactifs.....	9
I.5.	Composition de l'émulsion .....	9
<b>II.</b>	<b>ESSAIS DE TENSIOACTIFS</b> .....	<b>9</b>

II.1.	Préparation des matériaux .....	9
II.2.	Caractérisation de la structure poreuse.....	9
<b>III.</b>	<b>VARIATION DE LA TAILLE ET DE LA DENSITE DES INTERCONNEXIONS</b>	
	<b>9</b>	
III.1.	Préparation des matériaux .....	9
III.2.	Caractérisation de la structure poreuse.....	9
<b>IV.</b>	<b>AMELIORATION DE LA TENUE MECANIQUE.....</b>	<b>9</b>
IV.1.	Modification du taux de réticulation .....	9
	<i>IV.1.a. Préparation des matériaux .....</i>	<i>9</i>
	<i>IV.1.b. Caractérisation de la structure poreuse.....</i>	<i>9</i>
	<i>IV.1.c. Tests mécaniques .....</i>	<i>9</i>
IV.2.	Influence de la nature du monomère .....	9
	<i>IV.2.a. Préparation des matériaux .....</i>	<i>9</i>
	<i>IV.2.b. Caractérisation de la structure poreuse.....</i>	<i>9</i>
	<i>IV.2.c. Analyses mécaniques .....</i>	<i>9</i>
<b>V.</b>	<b>GENERATION DE LA MESOPOROSITE.....</b>	<b>9</b>
V.1.	Préparation des matériaux .....	9
V.2.	Caractérisation de la structure poreuse.....	9
<b>VI.</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>9</b>
<b>VII.</b>	<b>PRÉPARATION D'UN POLYHIPE DE POLY(STYRENE-CO-</b>	
	<b>DIVINYLBENZENE) .....</b>	<b>9</b>
<b>VIII.</b>	<b>PREPARATION D'UN POLYHIPE DE P(S/DVB) IMPREGNE AVEC DU</b>	
	<b>POLYDIMETHYLSILOXANE MASSIF.....</b>	<b>9</b>
<b>IX.</b>	<b>CHOIX DES MATERIAUX POUR LE PIEGEAGE DES BTEX.....</b>	<b>9</b>

<b>X.</b>	<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>9</b>
<b>▪</b>	<b>CHAPITRE III: APPLICATION DE MATERIAUX MACROPOREUX A LA DETECTION DU TOLUENE GAZEUX .....</b>	<b>9</b>
<b>I.</b>	<b>PRESENTATION .....</b>	<b>9</b>
	I.1. Présentation de la cellule de mesure.....	9
	<i>I.1.a. Verrerie pour les expériences de piégeage .....</i>	<i>9</i>
	<i>I.1.b. Verrerie pour les expériences de dépiégeage .....</i>	<i>9</i>
	I.2. Préparation des solutions de toluène .....	9
	I.3. Choix des paramètres de mesure .....	9
	I.4. Réalisation d'une mesure .....	9
	I.5. Expériences réalisées.....	9
<b>II.</b>	<b>COMPARAISON DES CAPACITES D'ADSORPTION DES DIFFERENTES PHASES .....</b>	<b>9</b>
	II.1. Principe des mesures d'adsorption.....	9
	II.2. Nature des phases testées .....	9
	II.3. Ensemble des expériences réalisées .....	9
	II.4. Interprétation des résultats .....	9
	II.5. Conclusion.....	9
<b>III.</b>	<b>EXPERIENCES DE DESORPTION.....</b>	<b>9</b>
	III.1. Evaluation de la température minimale de désorption par analyse thermogravimétrique.....	9
	III.2. Détermination de la température opérationnelle de désorption .....	9
	<i>III.2.a. Principe des mesures de désorption.....</i>	<i>9</i>
	<i>III.2.b. Ensemble des expériences réalisées.....</i>	<i>9</i>
	<i>III.2.c. Exploitation des résultats .....</i>	<i>9</i>

▪	<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>9</b>
▪	<b>CHAPITRE IV : PARTIE EXPÉRIMENTALE</b> .....	<b>9</b>
<b>I.</b>	<b>PRODUITS CHIMIQUES</b> .....	<b>9</b>
<b>II.</b>	<b>SYNTHESE DES MATERIAUX</b> .....	<b>9</b>
II.1.	Préparation des matériaux siloxanes .....	9
II.2.	Préparation de polyHIPEs de polystyrène-co-divinylbenzène.....	9
II.2.a.	<i>Préparation des polyHIPEs</i> .....	9
II.2.b.	<i>Imprégnation du polyHIPE S<sub>26</sub> avec du PDMS massif</i> .....	9
II.3.	Techniques de Caractérisation des PolyHIPEs .....	9
II.3.a.	<i>Porosimétrie par intrusion de mercure</i> .....	9
II.3.b.	<i>Adsorption d'azote</i> .....	9
II.3.c.	<i>Microscopie électronique à balayage</i> .....	9
II.3.d.	<i>Détermination des tailles des cellules et des interconnexions sur support photographique</i> .....	9
II.3.e.	<i>Analyses thermogravimétriques (ATG)</i> .....	9
II.3.f.	<i>Tests de compression</i> .....	9
II.3.g.	<i>Chromatographie par exclusion stérique</i> .....	9
<b>III.</b>	<b>PARTIE ANALYTIQUE</b> .....	<b>9</b>
III.1.	Description de la Verrerie utilisée.....	9
III.1.a.	<i>Test d'étanchéité de la verrerie</i> .....	9
III.1.b.	<i>Elaboration des cellules de mesure</i> .....	9
III.2.	Préparation des phases solides .....	9
III.2.a.	<i>Les phases synthétisées : S<sub>13</sub>, S<sub>14</sub>, S<sub>25</sub> et S<sub>27</sub></i> .....	9
III.2.b.	<i>Le PDMS massif</i> .....	9
III.3.	Spectroscopie UV/Vis .....	9
III.4.	Les paramètres de mesure .....	9
III.5.	L'étalonnage.....	9

III.6.	Protocole des mesures .....	9
III.6.a.	<i>Préparation des solutions</i> .....	9
III.6.b.	<i>Lavage des flacons et des bouchons</i> .....	9
III.6.c.	<i>Nettoyage du ballon de mesure</i> .....	9
III.6.d.	<i>Protocole de mesure pour l'étalonnage</i> .....	9
III.6.e.	<i>Processus de traitement des données</i> .....	9
III.6.f.	<i>Mode opératoire pour la cinétique d'adsorption</i> .....	9
III.6.g.	<i>Mode opératoire pour la désorption</i> .....	9
III.6.h.	<i>Exploitation des résultats</i> .....	9
■	<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>9</b>
■	<b>ANNEXES</b> .....	<b>9</b>
<b>I.</b>	<b>TABLEAU DES RESULTATS DES EXPERIENCES D'ADSORPTION</b> .....	<b>9</b>
<b>II.</b>	<b>CLASSES D'OBJETS OBSERVES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A</b>	
	<b>BALAYAGE</b> .....	<b>9</b>
II.1.	Classe 1: Zones polyHIPE.....	9
II.2.	Classe 2 : Zone filandreuse .....	9
II.3.	Classe 3 et 4: Les pores informes et les billes.....	9
II.4.	Classe 5 : Cellules géantes pseudo-polyHIPE.....	9

## ▪ CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

Afin de mieux comprendre le cheminement qui a conduit à ce travail de recherche, nous allons débiter par une brève présentation de la pollution atmosphérique et de la législation qui vise à la réduire. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux BTEX, les concentrations auxquelles ils sont rencontrés et leur nocivité. Puis nous verrons comment ils sont actuellement dosés et quels types de capteurs sont développés ou proposés dans la littérature. Après une description rapide des siloxanes, nous nous intéresserons aux résultats obtenus par Lamotte et coll. avec le polydiméthylsiloxane non réticulé. Ceci nous amènera à déterminer la voie de synthèse que nous avons choisie pour préparer des polysiloxanes à porosité permanente. Le principe des émulsions sera introduit et les matériaux polyHIPEs (polymerized High Internal Phase Emulsion) seront décrits en détail. Nous expliquerons finalement comment des matériaux polysiloxanes peuvent être élaborés par la méthode polyHIPE.

## I. LES POLLUANTS ATMOSPHERIQUES ORGANIQUES

### I.1. LA LEGISLATION

La directive européenne 96/62/CE du 27 septembre 1996 a donné un nouvel élan à la politique environnementale européenne. Elle a permis la mise en place d'un réseau d'évaluation et de gestion de la qualité de l'air en Europe. Cette directive a fixé plusieurs objectifs généraux, tout d'abord en termes de concentrations. Des valeurs limites de concentration ont été fixées pour les dioxydes de soufre et d'azote, les particules en suspension et le plomb<sup>2</sup>, ont suivi les réglementations sur le benzène et le monoxyde de carbone<sup>3</sup>, puis l'ozone<sup>4</sup>, certains métaux et les hydrocarbures aromatiques polycycliques<sup>5</sup>. Un réseau de données a ensuite été créé au niveau européen, permettant de disposer d'informations sur la qualité de l'air au quotidien. L'objectif est de maintenir la qualité de l'air lorsqu'elle est bonne et de l'améliorer dans les autres cas.

---

<sup>2</sup> Directive européenne du 22 avril 1999 fixant les valeurs limites de concentrations dans l'air ambiant pour les dioxydes de soufre et d'azote, les particules en suspension et le plomb. *1999/30/CE 1999*

<sup>3</sup> Directive européenne du 16 novembre 2000 concernant les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant. *2000/69/CE 2000*

<sup>4</sup> Directive européenne du 12 février 2002 fixant les valeurs limites de concentrations de l'ozone dans l'air ambiant. *2002/3/CE 2002*

<sup>5</sup> Directive européenne du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant. *2004/107/CE 2004*

En France, la directive européenne de 1996 a eu pour conséquence l'adoption de la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie (LAURE) en décembre 1996. Cette loi a engendré un réseau de surveillance national de la qualité de l'air, avec la mise en place d'objectifs de qualité de l'air, de seuils d'alerte et de valeurs limites<sup>6,7</sup>. L'atteinte des seuils d'alerte implique la prise de mesures d'urgence qui visent à baisser rapidement les concentrations et/ou à protéger les personnes à risques. Les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), au nombre de 40, communiquent tous les jours des indices de qualité de l'air pour les agglomérations de plus de 100 000 habitants selon une échelle qui va de 1 à 10, 10 correspondant aux conditions atmosphériques les plus mauvaises. Par ailleurs, la loi sur l'air a vu le développement d'outils de planification dans chaque région (Plan Régional de la Qualité de l'Air) et dans les agglomérations de plus de 250 000 habitants (Plan de Protection de l'Atmosphère), mais aussi l'élaboration de Plan de Déplacements Urbains dans les agglomérations de plus de 100 000 habitants, visant à réduire les gaz d'échappement et faciliter le transport des citoyens.

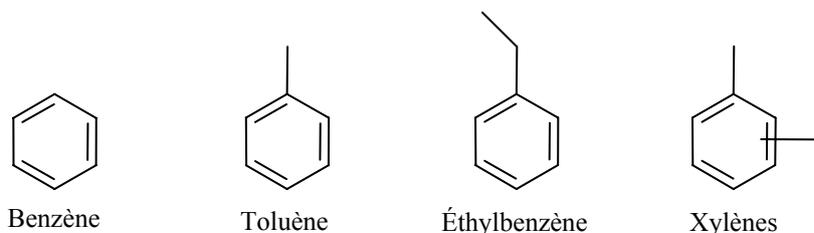
Les composés organiques volatils sont définis par l'arrêté ministériel du 2/02/1998 et regroupent tous les composés contenant du carbone et de l'hydrogène où l'hydrogène peut être remplacé totalement ou partiellement par des halogènes, du soufre ou de l'azote ; ces composés ayant une pression de vapeur inférieure à 0,01 kPa à 293,15 °K. Les études sur les COV montrent que parmi cette famille de composés ce sont souvent les BTEX qui sont présents aux concentrations les plus importantes. Les structures chimiques des BTEX sont données en Remarque : Les xylènes comportent trois composés : l'ortho-, le méta- et le para-xylène

Figure 1. Seul le benzène est soumis à une réglementation dans l'air ambiant, nous nous intéresserons donc plus particulièrement à ce composé dans la suite du texte.

---

<sup>6</sup> Décret n° 98-360 du 6 mai 1998 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites. 98-360 **1998**

<sup>7</sup> Décret n° 2002-213 du 15 février 2002 portant transposition des directives 1999/30/CE du Conseil du 22 avril 1999 et 2000/69/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 novembre 2000 et modifiant le décret no 98-360 du 6 mai 1998 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites. 2002-213 **2002**



**Remarque : Les xylènes comportent trois composés : l'ortho-, le méta- et le para-xylène**

**Figure 1 : Structure chimique des BTEX**

Pour le benzène, deux valeurs seuil, fixées par la directive européenne 2000/69/CE, guident les actions des AASQA. Au-delà de  $3,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , l'installation d'une station fixe de mesure de benzène est préconisée. En dessous de  $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , la directive recommande d'utiliser des techniques de modélisation pour surveiller la qualité de l'air. Entre ces deux valeurs, l'association de techniques statistiques et de mesures ponctuelles est favorisée. Ainsi depuis l'an 2000, des villes comme Paris, Strasbourg et Bordeaux sont dotées de stations fixes de mesure pour le benzène. Pour des mesures ponctuelles ou pour des campagnes de mesures<sup>8</sup>, les AASQA ont à leur disposition des unités de mesures mobiles et aussi des cartouches adsorbantes d'échantillonnages passif et actif.

Intéressons nous maintenant aux sources de benzène et aux niveaux de concentrations auxquels il est rencontré. Le benzène se retrouve dans l'atmosphère soit par évaporation, soit par combustion incomplète de la matière organique. La source principale de benzène en extérieur est le carburant automobile<sup>9</sup>, mais il provient aussi des unités de chauffage individuel et collectif et est utilisé dans l'industrie chimique comme intermédiaire. Dans les carburants, le benzène est utilisé pour ses propriétés antidétonantes et remplace à cet effet le plomb tétraéthyle.

Les concentrations en benzène dans l'air extérieur ont progressivement baissé entre 1994 et 2001 (Figure 2). Les niveaux de concentrations ont été divisés par trois dans les sites urbains et par quatre dans les zones de trafic important. C'est la conséquence d'une réglementation stricte sur les carburants. En effet la teneur en benzène dans les carburants a été abaissée de 5 % (v) à 1% (v) en 2000<sup>10</sup>. Actuellement les concentrations moyennes annuelles relevées par les AASQA sont comprises entre 1 et  $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (Figure 3), avec cependant des moyennes

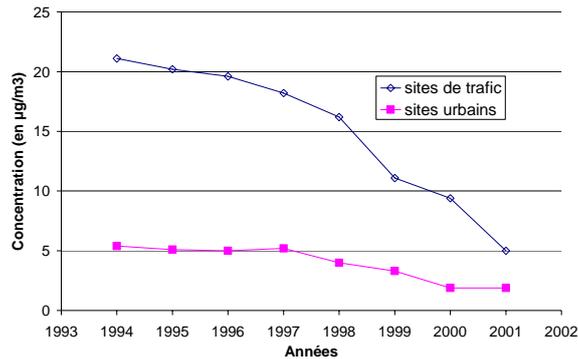
---

<sup>8</sup> AIRAQ, L. Chaix, *ET/TP/04/01*, [www.airaq.asso.fr](http://www.airaq.asso.fr) **2001**

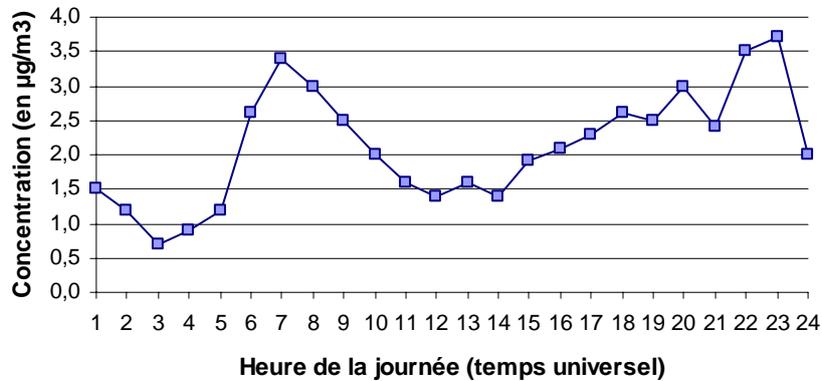
<sup>9</sup> V. Fernandez-Villarrenaga, P. Lopez-Mahia, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodriguez, E. Fernandez-Fernandez, X. Tomas, *Sci. Total Environ.*, 334-335 **2004** 167.

<sup>10</sup> Directive n° 98/70/CE du Parlement et du Conseil du 13 octobre 1998 concernant la qualité de l'essence et des carburants diesel et modifiant la directive 93/12/CEE du Conseil. *98/70/CE* **2000**

horaires pouvant atteindre jusqu'à  $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . L'évolution de la concentration en benzène au cours d'une journée (Figure 3) montre que les pics de pollution sont liés aux pics de trafic, confirmant ainsi l'apport important des automobiles dans la pollution au benzène. La réglementation européenne<sup>7</sup> impose une valeur limite en concentration moyenne annuelle de  $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (qui sera abaissée à  $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  à partir du 1<sup>er</sup> janvier 2010) mais a aussi fixé un objectif de qualité de  $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , qui n'est pas encore atteint pour les sites à proximité de zones industrielles et de zones de trafic important.



**Figure 2 : Variations de la concentration en benzène dans l'air ambiant entre 1994 et 2001 (AASQA 2002)**



**Figure 3 : Concentration moyenne horaire en benzène au cours d'une journée en zone de trafic (Airparif Août 2004)**

## I.2. L'OMNIPRESENCE DES POLLUANTS AROMATIQUES

Les campagnes de mesures effectuées dans des zones géographiques variées et à différentes saisons permettent d'établir des cartes de pollution en BTEX<sup>11,12</sup>. Ces mesures permettent

<sup>11</sup> K. F. Ho, S. C. Lee, H. Guo, W. Y. Tsai, *Sci. Total Environ.*, 322 **2004** 155.

d'évaluer les facteurs influençant la pollution. Il en ressort notamment que les villes méditerranéennes sont caractérisées par des concentrations en BTEX plus élevées que celles retrouvées dans les villes d'Europe du Nord.

Les BTEX sont certes principalement d'origine automobile, mais ils sont aussi favorisés par l'expansion, dans les pays émergeant, des décharges municipales. En effet, une étude réalisée dans des décharges municipales en Chine<sup>13</sup> prouve que les BTEX y sont présents à des concentrations importantes. Ils sont issus de la dégradation des déchets organiques ou sont originellement présents dans ces déchets. Il existe une variation saisonnière des concentrations en BTEX, avec des valeurs plus fortes en été qu'en hiver, la dégradation de la matière organique étant plus importante qu'en hiver. L'augmentation de la population mondiale et le développement d'une économie de consommation va amener à un développement de plus en plus important de ce type de décharge, l'incinération étant trop coûteuse pour les pays en voie de développement.

Il a été constaté assez tardivement que le benzène était non seulement présent en extérieur, mais aussi dans les espaces clos, et ceci à des concentrations nettement plus importantes<sup>14-26</sup>. En 1998, lors des résultats d'une enquête de l'INERIS sur l'exposition au benzène des habitants de Nancy, ce polluant a dû être réévalué. Le rapport exécutif de L'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur de mars 2002<sup>27</sup> montre que le ratio concentration en

<sup>12</sup> D. Brocco, R. Fratarcangeli, L. Lepore, M. Petricca, I. Ventrone, *Atmos. Environ.*, 31 **1997** 557.

<sup>13</sup> S. C. Zou, S. C. Lee, C. Y. Chan, K. F. Ho, X. M. Wang, L. Y. Chan, Z. X. Zhang, *Chemosphere*, 51 **2003** 1015.

<sup>14</sup> H. Guo, S. C. Lee, W. M. Li, J. J. Cao, *Atmos. Environ.*, 37 **2003** 73.

<sup>15</sup> S. C. Lee, W. M. Li, C. H. Ao, *Atmos. Environ.*, 36 **2002** 225.

<sup>16</sup> P. Schneider, I. gi, K. Richter, G. lke, J. Schnelle, H. E. Wichmann, J. Heinrich, P. Cyrus, I. Groß, G. Wolke, G. Sibernagl, U. Gehring, G. rinci, J. Schnelle, G. Schlenvoigt, H. Magnussen, K. Richter, R. rres, B. Brunekreef, J. Douwes, *Sci. Total Environ.*, 267 **2001** 41.

<sup>17</sup> E. Ilgen, N. Karfich, K. Levsen, J. Angerer, P. Schneider, J. Heinrich, H. E. Wichmann, L. Dunemann, J. Begerow, *Atmos. Environ.*, 35 **2001** 1235.

<sup>18</sup> H. Skov, A. B. Hansen, G. Lorenzen, H. V. Andersen, P. Lofstrom, C. S. Christensen, *Atmos. Environ.*, 35 **2001** 2463.

<sup>19</sup> N. Gonzalez-Flesca, M. S. Bates, V. Delmas, V. Cocheo, *Environ. Monit. Assess.*, 65 **2000** 59.

<sup>20</sup> V. Cocheo, P. Sacco, C. Boaretto, E. De Saeger, P. Perez Ballesta, H. Skov, E. Goelen, N. Gonzalez, A. Baeza Caracena, *Nature*, 404 **2000** 141.

<sup>21</sup> A. P. Jones, *Atmos. Environ.*, 33 **1999** 4535.

<sup>22</sup> K. Elke, E. Jermann, J. Begerow, L. Dunemann, *J. Chromatogr. A*, 826 **1998** 191.

<sup>23</sup> T. M. Sack, D. H. Steele, K. Hammerstrom, J. Remmers, *Atmospheric Environment - Part A General Topics*, 26 A **1992** 1063.

<sup>24</sup> L. A. Wallace, *Environ. Health Perspect.*, 95 **1991** 7.

<sup>25</sup> L. Wallace, *Risk Anal.*, 10 **1990** 59.

<sup>26</sup> L. A. Wallace, E. D. Pellizzari, T. D. Hartwell, V. Davis, L. C. Michael, R. W. Whitmore, *Environ. Res.*, 50 **1989** 37.

<sup>27</sup> L. Mosqueron, V. Nedellec, Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, <http://www.air-interieur.org> **2002**

intérieur/concentration en extérieur est de 2 pour le benzène et de 4 pour le toluène, confirmant que les concentrations en espace clos sont supérieures à celles trouvées à l'extérieur. L'exposition en intérieur contribue ainsi à plus de 80 % aux niveaux individuels d'exposition (le temps passé en intérieur étant supérieur au temps passé en extérieur). La difficulté est de localiser les sources d'émissions de benzène. On peut citer comme sources avérées de benzène la fumée de tabac, les peintures, les colles et les produits d'entretien. Des études portent actuellement sur les mesures de la qualité des airs intérieurs, notamment avec le programme Européen MACBETH (Monitoring of Atmospheric Concentration of Benzene in European Towns and Homes)<sup>19,28</sup> qui cherche à évaluer l'exposition des européens au benzène dans leur vie quotidienne. La prise de conscience sur les dangers liés au benzène présent dans la fumée de cigarette a mené au partitionnement des espaces fumeurs et non fumeurs dans les restaurants et bientôt à l'interdiction totale de fumer dans les trains. Depuis le 10 janvier 1991, la Loi Evin interdit de fumer dans les lieux publics et les moyens de transports collectifs. En Irlande depuis le 29 mars 2004, il est interdit de fumer dans les restaurants et les cafés. D'autres pays appliquent le même type de réglementation dans les cafés et restaurants comme l'Italie, la Norvège et la Suède. Aux Pays-Bas, il est même interdit de fumer sur tous les lieux de travail.

### I.3. LES EFFETS DE LA POLLUTION SUR LA SANTE

Les BTEX présents dans l'atmosphère sont en phase gazeuse, leur pression de vapeur saturante étant très importante, ils ne sont pas présents sur la phase particulaire. Les BTEX en phase gazeuse sont dits biodisponibles car ils peuvent être rapidement assimilés par les organismes vivants. Le corps assimile les BTEX biodisponibles et ceux-ci sont finalement retrouvés dans les urines des personnes exposées<sup>29</sup>, comme par exemple chez des travailleurs exposés au toluène et aux xylènes, même à des faibles niveaux de concentrations.

Une exposition chronique au benzène peut provoquer une leucémie<sup>30</sup>. Ainsi, depuis 1987, le benzène a été classé « cancérigène prouvé chez l'Homme » par le Centre International de la Recherche sur le Cancer. Une exposition aiguë va entraîner des maux de tête, des états de

---

<sup>28</sup> P. P. Ballesta, R. A. Field, R. Connolly, N. Cao, A. Baeza Caracena, E. De Saeger, *Atmos. Environ.*, **40** **2006** 3355.

<sup>29</sup> A. Takeuchi, T. Kawai, Z. W. Zhang, Y. Miyama, K. Sakamoto, K. Higashikawa, M. Ikeda, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **75** **2002** 387.

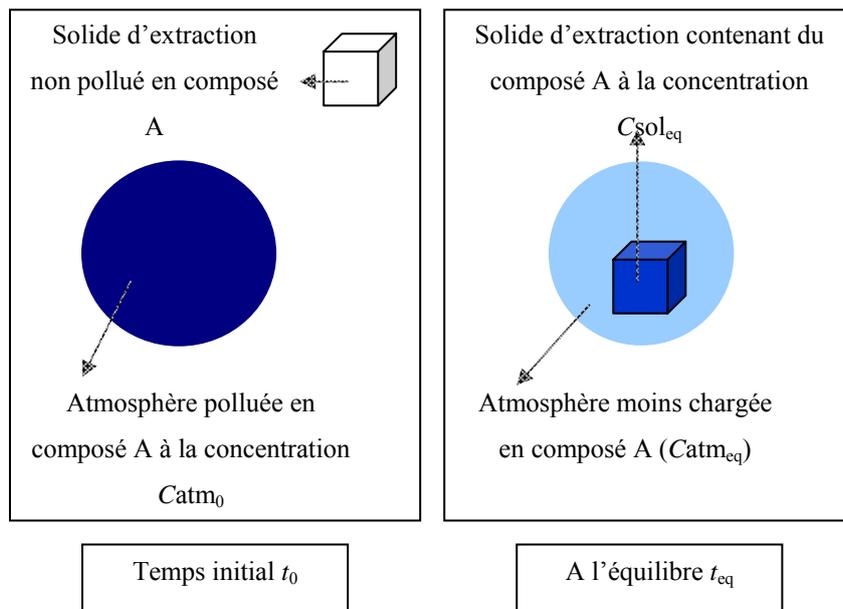
<sup>30</sup> F. Peron, *ET/TP/05/04*, AIRAQ, [www.airaq.asso.fr](http://www.airaq.asso.fr) **2004**

somnolence et d'ébriété, ainsi que des irritations de la peau et des muqueuses. Une exposition prolongée peut conduire à une altération de la mémoire et des capacités psychiques.

Pour le toluène et les xylènes, l'OMS a fixé des valeurs guides. Pour le toluène cette valeur est de  $260 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  sur une semaine d'exposition et  $870 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour les xylènes pour une année d'exposition. Ce qui signifie par exemple pour les xylènes, qu'ils sont considérés comme 50-100 fois moins dangereux que le toluène.

## II. LES TECHNIQUES DE MESURES DES BTEX

Il existe principalement deux classes de méthodes de détection des BTEX, les méthodes chromatographiques et les méthodes spectroscopiques. Quelle que soit la méthode de détection, une étape d'extraction du polluant du milieu gazeux est souvent nécessaire avant analyse, car les appareillages ne sont pas assez sensibles pour quantifier les polluants directement aux concentrations auxquels ils sont présents dans l'atmosphère (sauf dans le cas de la télédétection). La Figure 4 montre le principe de l'extraction dans le cas d'un milieu fermé. Le temps d'extraction est souvent fixé de manière à ce que l'équilibre soit établi entre la phase gaz et la phase solide, mais ce n'est pas nécessairement le cas, notamment lors des mesures en atmosphère ouverte où l'équilibre ne peut être atteint. Dans ce cas on considère que la concentration dans l'atmosphère n'est pas modifiée.



**Figure 4 : Schéma du processus d'équilibre**

Le solide d'extraction est mis en contact avec l'atmosphère contenant le polluant à doser pendant un temps défini, le polluant se fixe sur le solide par des liaisons faibles. L'affinité d'un polluant pour un adsorbant varie en fonction du couple polluant/adsorbant considéré. Elle peut être caractérisée par le coefficient de partage  $K_{part}$ , défini par l'Équation 1 à partir des concentrations en composé A à l'équilibre dans chacun des milieux.

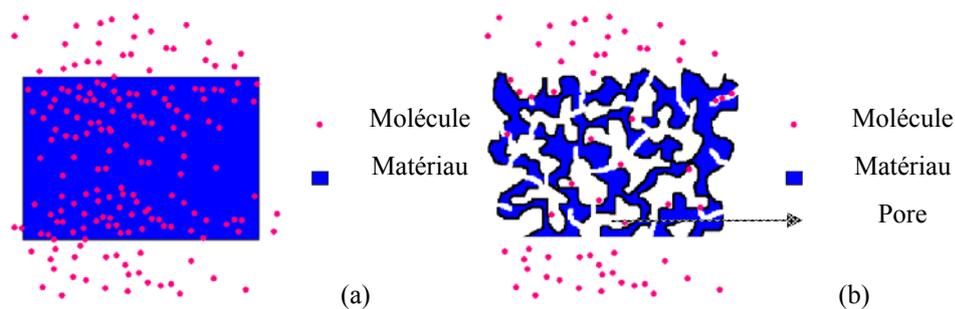
$$K_{part} = \frac{C_{sol(A)_{eq}}}{C_{atm(A)_{eq}}}$$

$C_{sol(A)_{eq}}$ : Concentration de polluant A piégé sur le solide à l'équilibre

$C_{atm(A)_{eq}}$ : Concentration de polluant A résiduel dans l'atmosphère à l'équilibre

**Équation 1 : Définition du coefficient de partage**

Plus le coefficient de partage est grand plus les capacités d'extraction du solide sont bonnes. Le piégeage peut se produire selon deux mécanismes: l'absorption et l'adsorption. Les solides tels que le polydiméthylsiloxane (PDMS) piègent les polluants par un mécanisme d'absorption alors que les charbons actifs piègent par adsorption. L'absorption est un phénomène massif, gouverné par la diffusion, les molécules sont d'abord adsorbées à la surface du matériau puis pénètrent à l'intérieur de celui-ci, alors que l'adsorption est un phénomène uniquement de surface (Figure 5). Pour une même masse de matériau, l'augmentation du coefficient de partage peut être réalisée soit en augmentant l'affinité du solide pour les produits piégés, soit en augmentant sa surface de contact avec les contaminants. L'augmentation de cette surface, dite surface spécifique, est obtenue en générant de la micro et de la mésoporosité, ce qui d'après la nomenclature de l'IUPAC correspond respectivement à des pores inférieurs à 2 nm et compris entre 2 et 50 nm.

**Figure 5 : Représentation schématique des processus d'absorption (a) et d'adsorption (b)**

Une fois que le polluant est retenu sur le solide, il peut être directement analysé ou doit être extrait avant l'analyse. Les méthodes de détection permettant de quantifier les polluants

piégés utilisent la chromatographie ou la spectroscopie. Dans ce paragraphe, nous détaillerons ces deux méthodes. Les méthodes chromatographiques sont classées dans trois groupes, selon leur mode d'extraction sur phase solide: le mode statique, dynamique et la SPME. Cette dernière est une méthode d'extraction statique mais sera traitée à part étant donnée son originalité. Puis nous nous intéresserons aux détections spectroscopiques, qui seront réparties en deux groupes, la télédétection, dont les appareils sont commercialisés et qui ne nécessite aucune préconcentration et les techniques nécessitant une préconcentration, qui n'en sont en général qu'à un stade de développement.

### II.1. LES TECHNIQUES CHROMATOGRAPHIQUES

La mesure des BTEX se fait la plupart du temps au cours de campagnes ponctuelles qui procèdent par échantillonnage passif ou actif. Les analyses sont ensuite effectuées en laboratoire par chromatographie en phase gazeuse (GC) et détection par ionisation de flamme (FID) ou spectrométrie de masse (MS). L'analyse nécessite une étape de désorption, qui peut être réalisée grâce à une extraction par un solvant (disulfure de carbone) ou par désorption thermique directement dans l'injecteur de l'appareil de GC. Il existe aussi des dispositifs de mesure automatisés, le plus souvent dans les grandes agglomérations et à des endroits de trafic routier important. Ces appareillages procèdent de la même manière que pour l'analyse en laboratoire, sauf que l'ensemble de la chaîne d'analyse est automatisé et que la désorption est thermique. Cinq normes portant sur les techniques de mesure du benzène dans l'air ambiant ont été développées par le Comité Européen de Normalisation (CEN). Ces normes sont référencées sur le site de l'AFNOR (Association Française de Normalisation)<sup>31</sup> sous les numéros NF EN 14662-1, NF EN 14662-2, NF EN 14662-3, NF EN 14662-4 et NF EN 14662-5 (le dernier chiffre de la norme correspond au numéro du paragraphe). Toutes les techniques développées dans ces normes sont basées sur une méthode de chromatographie en phase gazeuse. Les techniques développées dans les paragraphes 1 à 3 nécessitent un échantillonnage actif, alors que dans les paragraphes 4 et 5 c'est un échantillonnage passif qui est proposé. Les normes 2 et 5 utilisent une désorption au solvant et les autres utilisent une désorption thermique. L'appareillage décrit dans la norme 3 permet un échantillonnage et une analyse in situ. Ces normes découlent de la mise en place de la directive européenne 96/62/CE du 27 septembre 1996. Il existe aussi une norme française concernant les techniques de

---

<sup>31</sup> Normes ,2006 [www.afnor.fr](http://www.afnor.fr)

mesure de benzène dans l'eau. Cette norme est mise en pratique depuis septembre 1997 et est référencée sous le numéro NF ISO 11423-1.

### II.1.a. Les tubes de préconcentration actuellement utilisés

Comme cela a été expliqué précédemment, l'analyse des BTEX nécessite une étape de préconcentration sur phase adsorbante. Il existe deux méthodes de préconcentration sur phase solide, l'une est dite passive, l'autre active. De la même manière que dans une colonne chromatographique, les polluants vont se fixer sur la phase stationnaire, l'échantillonneur, selon leur polarité. Si le solide est polaire il piègera les composés polaires et s'il est apolaire, il piègera les composés apolaires. L'échantillonnage passif consiste à piéger les analytes en exposant l'adsorbant de manière statique au milieu pollué. L'échantillonnage actif consiste à faire circuler l'air pollué à travers le solide grâce à une pompe. Connaissant le volume d'air filtré, la concentration en polluant dans l'atmosphère est calculée en déterminant la quantité de polluant piégée. L'échantillonnage passif ne se fait souvent qu'avec un adsorbant alors qu'en échantillonnage actif, il est possible d'aligner plusieurs adsorbants de nature chimique différente. Quel que soit le type d'échantillonnage, il est souvent nécessaire de filtrer les particules, pour ne mesurer que les BTEX contenus dans la phase gazeuse, qu'on appellera par la suite toluène libre. Les caractéristiques de quelques phases d'échantillonnage sont décrites dans le Tableau 1. Les principes de l'échantillonnage passif et actif sont décrits plus en détail ci-dessous.

Adsorbant	Tenax TA	Tenax GR	Carbosieve SIII	Carbotrap	Carboxen 569	Chromosorb 106
Nature de l'échantillonneur	oxyde de 2,6-diphényl- <i>p</i> -phénylène	30 % Graphite 70 % Tenax TA	Tamis moléculaire de charbon	Noir de charbon graphitisé	Tamis moléculaire de charbon	Polystyrène réticulé à 1 - 2 % avec du DVB
Stabilité thermique (°C)	350	350	400	400	400	/
Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	35	24	820	100	485	750
Taille des pores	200 nm	200 nm	15-40 Å	/	/	/
Taille des particules (µm)	180-250	180-250	180-250	180-250	360-840	180-250

**Tableau 1 : Caractéristiques de résines d'échantillonnage utilisées pour l'échantillonnage passif et actif ([www.sisweb.com](http://www.sisweb.com))**

### II.1.b. Les tubes échantillonneurs passifs

Les échantillonneurs passifs ont l'avantage de ne pas nécessiter de pompe. Ils sont exposés à l'atmosphère pendant une durée déterminée puis analysés en laboratoire. L'échantillonnage

passif<sup>32,33</sup> est basé sur la libre circulation de molécules d'un milieu à échantillonner vers un milieu collectant, en réponse à une différence des potentiels chimiques entre les deux milieux. Les échantillonneurs passifs sont tous dotés d'une barrière, qui sépare le milieu à échantillonner, du milieu collectant. Elle a pour rôle de fixer la vitesse d'échantillonnage de l'analyte pour une concentration donnée, de telle manière à ce que la quantité d'analyte collectée dépende uniquement de sa concentration dans le milieu à échantillonner et de la durée d'échantillonnage. Elle doit aussi éliminer ou minimiser les effets des facteurs externes, tels que la vitesse du milieu à échantillonner, l'humidité et la température, sur la vitesse d'échantillonnage. La barrière peut être poreuse, auquel cas, le transfert de matière se fera par diffusion, ou non poreuse, dans ce cas le transfert se fera par perméation. Dans les deux cas, le transfert de masse obéit à la première loi de Fick. Celle-ci énonce que la vitesse de diffusion  $j$  d'un gaz à travers une surface  $S$  dépend du gradient de concentration  $C$  existant de part et d'autre de cette surface et du coefficient de diffusion  $D$ .

$$\vec{j} = -D \times \overrightarrow{\text{grad}} C$$

### Équation 2 : Première loi de Fick

Comme exemple, nous présentons les tubes à diffusion Radiello<sup>34-37</sup>, qui sont des échantillonneurs brevetés (Figure 6). Ils sont notamment utilisés par l'AASQA qui porte en Aquitaine le nom d'Airaq. Ces tubes sont constitués de deux cylindres imbriqués l'un dans l'autre. Le cylindre externe en polyéthylène microporeux permet de filtrer les poussières et les impuretés en ne laissant diffuser que les composés gazeux. Il joue donc le rôle de barrière de diffusion et permet donc d'atténuer les mouvements de l'air. Le cylindre interne est constitué d'un tamis cylindrique en acier inoxydable contenant un adsorbant. Les analytes contenus dans l'atmosphère polluée traversent la couche perméable qui filtre les particules, jusqu'à atteindre la couche adsorbante où ils sont piégés.

<sup>32</sup> B. Vrana, I. J. Allan, R. Greenwood, G. A. Mills, E. Dominiak, K. Svensson, J. Knutson, G. Morrison, *Trends Anal. Chem.*, 24 **2005** 845.

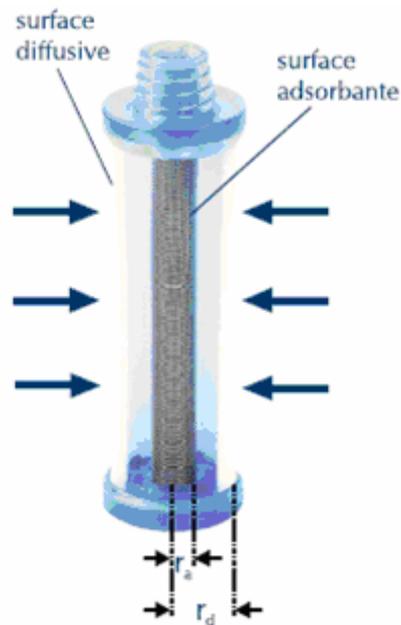
<sup>33</sup> T. Górecki, Jacek Namienik, *Trends Anal. Chem.*, 21 **2002** 276.

<sup>34</sup> L. Angiuli, P. Bruno, M. Caputi, M. Caselli, G. De Gennaro, M. De Rienzo, *Fresenius Environ. Bull.*, 12 **2003** 1167.

<sup>35</sup> A. Pennequin-Cardinal, H. Plaisance, N. Locoge, O. Ramalho, S. Kirchner, J. C. Galloo, *Atmos. Environ.*, 39 **2005** 2535.

<sup>36</sup> A. Pennequin-Cardinal, H. Plaisance, N. Locoge, O. Ramalho, S. Kirchner, J. C. Galloo, *Talanta*, 65 **2005** 1233.

<sup>37</sup> *Echantillonneur passif*, **2006** [http://www.radiello.it/francais/funz\\_fr.htm](http://www.radiello.it/francais/funz_fr.htm)



**Figure 6 : Schéma de l'échantillonneur Radiello**

Ces tubes peuvent être utilisés autant en extérieur qu'en intérieur. Le support (Figure 7) permet de fixer le tube sur les vêtements d'une personne. En extérieur, il faut placer les tubes sous un abri pour les protéger de la pluie (Figure 7).



**Figure 7 : (a) Échantillonneur et support; (b) Abri pour exposition en extérieur**

Deux échantillonneurs Radiello ont été développés pour les COV, l'un pouvant être désorbé avec du disulfure de carbone (Radiello 120), l'autre par désorption thermique (Radiello 120-2). Les caractéristiques des adsorbants pour les deux types de tubes sont données en Tableau 2.

Nom de la cartouche	130	145
Nature de l'adsorbant	Charbon actif	Charbon graphité
Masse (mg)	530	350
Taille des particules ( $\mu\text{m}$ )	300-500	300-500
Diamètre du filet en acier (mm)	5,8	4,8
Désorption	CS <sub>2</sub>	Thermique 320°C pendant 10 min
Quantité de solvant pour l'extraction (mL)	2	/

**Tableau 2 : Caractéristiques des tubes Radiello pour l'analyse de COV**

Il est conseillé d'exposer les tubes pendant une durée comprise entre 8 h et 7 jours. La limite inférieure a été fixée afin d'assurer une quantité piégée qui puisse être détectable par la méthode de dosage. La limite supérieure de temps d'exposition permet vraisemblablement d'éviter la rétrodiffusion, qui se produit lorsque l'échantillonneur est saturé. Dans des endroits très pollués, comme en milieu professionnel par exemple, la durée d'exposition peut être limitée à 15 minutes. La durée maximale conseillée d'exposition est de 30 jours.

Les limites de détection dépendent des appareillages et des conditions analytiques choisies. Néanmoins dans les conditions définies par Radiello, la limite de détection pour les deux adsorbants est de l'ordre de  $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pour les composés BTEX pour une durée d'exposition de 7 jours.

L'adsorbant que nous voulons élaborer reposera sur le même type de fonctionnement que les tubes Radiello, donc en mode statique. Les tubes Radiello sont certes sensibles pour des temps d'exposition long, mais pour un suivi horaire en atmosphère urbaine, ce type de tubes n'est pas encore assez sensible. D'autre part le charbon graphité utilisé pour la désorption thermique nécessite des températures de désorption trop élevées (300-400 °C), alors que nous envisageons plutôt une température de désorption de 150 °C maximum, ceci afin de réduire le coût énergétique de l'étape de désorption.

### II.1.c. Echantillonnage actif

L'échantillonnage actif est réalisé en faisant circuler l'air pollué à travers le solide. Pendant le pompage, les composés sont élués le long du tube. Afin de ne pas atteindre le volume de percée, qui est la saturation du solide en polluant, il faut maîtriser le temps et le débit d'échantillonnage. Les conditions d'analyse en chromatographie sont les mêmes que celles utilisées pour doser les composés piégés par échantillonnage passif<sup>9,13</sup>.

Nous voulons nous affranchir de tout dispositif électrique pour la mise au point de notre capteur. L'échantillonnage actif n'est donc pas adapté à notre méthode d'analyse.

### II.1.d. La microextraction sur phase solide (SPME)

Depuis une dizaine d'années, la SPME (Solid Phase MicroExtraction), couplée à la chromatographie en phase gazeuse, a connu un développement important. C'est un dispositif composé d'une fibre de quelques centaines de microns d'épaisseur sur laquelle est déposée un revêtement, poreux ou non, de moins de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, qui piège les composés. Elle a été développée par Pawliszyn à la fin des années 1980<sup>38,39</sup>. Ce dispositif peut être utilisé pour échantillonner les gaz ou les liquides. Dans ce dernier cas, la fibre peut être immergée dans le liquide ou placée juste au dessus dans un flacon fermé. Cette dernière méthode d'extraction est dite littéralement en "espace de tête" (headspace). Une fois les composés piégés, la fibre est placée dans l'injecteur de la GC. Chauffée à une température supérieure à 100 °C, la fibre libère les composés, qui sont ensuite analysés par chromatographie. Différents revêtements de SPME sont commercialisés, permettant de piéger différents types d'analytes. Ces revêtements fonctionnent soit par absorption, comme le PDMS, soit par adsorption, comme le styrène/DVB poreux ou le PDMS/Carboxen.

Tuduri a développé la SPME pour en faire un outil pour l'analyse de traces de COV dans l'air<sup>40-42</sup>. Il détermine des limites de détection de l'ordre de 1  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  et 100  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  pour des temps d'exposition qui sont respectivement de 1 min et 45 min.

La SPME est une méthode sensible, mais nécessite la détection par chromatographie en phase gazeuse, qui est assez lourde et dont nous voulons nous affranchir.

La méthode de dosage par préconcentration sur phase solide et analyse chromatographique est donc la plus répandue, mais pas forcément la plus flexible.

## II.2. LES TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

Dans ce paragraphe, nous allons décrire les différentes techniques spectroscopiques développées pour permettre des analyses directes sur le terrain. Depuis 1996 et l'existence de la directive européenne régissant la pollution, un certain nombre de capteurs de BTEX ont été développés, que ce soit pour des dosages dans l'eau, dans l'air, dans les sols ou dans les

---

<sup>38</sup> C. L. Arthur, L. M. Killam, K. D. Buchholz, J. Pawliszyn, J. R. Berg, *Anal. Chem.*, 64 **1992** 1960.

<sup>39</sup> R. P. Belardi, J. B. Pawliszyn, *Water Pollut. Res. J. Can.*, 24 **1989**

<sup>40</sup> L. Tuduri, V. Desauziers, J. L. Fanlo, *J. Microcolumn Sep.*, 12 **2000** 550.

<sup>41</sup> L. Tuduri, V. Desauziers, J. L. Fanlo, *J. Chromatogr. Sci.*, 39 **2001** 521.

<sup>42</sup> L. Tuduri, V. Desauziers, J. Louis Fanlo, *Analyst*, 128 **2003** 1028.

carburants<sup>43</sup>. Les approches utilisées pour les capteurs sont très variables, la détection pouvant se faire grâce à un chromophore<sup>44</sup>, un fluorophore<sup>45</sup>, des cristaux liquides<sup>46</sup> ou un biocapteur<sup>47,48</sup>. Les méthodes de détection proposées peuvent nécessiter des techniques spectroscopiques : fluorescence<sup>45</sup>, absorption UV<sup>44</sup>, absorption infrarouge<sup>43</sup>; des micro-balances à quartz<sup>49</sup>; des mesures de résistances<sup>50</sup>; des méthodes électrochimiques<sup>51</sup> ou des ondes acoustiques<sup>52</sup>. Une concentration préalable ou une transformation de l'analyte peut être nécessaire avant le dosage, celui-ci peut aussi être effectué directement sur l'échantillon brut. Dans le paragraphe suivant, nous commencerons par la description des méthodes de détection des BTEX en milieu aqueux car elles précèdent chronologiquement les techniques de détection en milieux gazeux, l'approche étant très similaire. Certains de ces travaux décrivent l'utilisation d'une phase adsorbante de polydiméthylsiloxane (PDMS). Nous nous intéresserons ensuite aux méthodes de détection des BTEX dans l'air en commençant par la télédétection, nous finirons par des méthodes spectroscopiques nécessitant des chemins optiques plus courts. Le principe de chaque capteur est brièvement décrit et les limites de détection sont données lorsqu'elles ont été mesurées.

### II.2.a. Mesures en milieu aqueux

#### II.2.a.1. Détection spectroscopique

Vogt et coll.<sup>53</sup> déterminent la concentration en BTEX d'une eau polluée par spectroscopie d'absorption UV/Vis directement sur les échantillons d'eau. Il améliore la limite de détection en effectuant une transformation mathématique sur les données brutes : la courbe mesurée (transmittance en fonction de la longueur d'onde) est dérivée par rapport à la longueur d'onde. Cette méthode de traitement des données associée à la spectroscopie UV/visible est appelée DDS pour Dynamic Derivative Spectroscopy. Les données obtenues sont ensuite retraitées par des algorithmes de PCR (Principal Component Regression) ou PLS (Partial Least-

<sup>43</sup> E. Ródenas-Torralba, J. Ventura-Gayete, A. Morales-Rubio, S. Garrigues, M. De La Guardia, *Anal. Chim. Acta*, 512 **2004** 215.

<sup>44</sup> I. Leray, M. C. Vernières, C. Bied-Charreton, *Sens. Actuators, B*, 54 **1999** 243.

<sup>45</sup> S. M. Barnard, D. R. Walt, *Environ. Sci. Technol.*, 25 **1991** 1301.

<sup>46</sup> D. A. Winterbottom, R. Narayanaswamy, J. Raimundo, *Sens. Actuators, B*, 90 **2003** 52.

<sup>47</sup> Y. H. Lanyon, G. Marrazza, I. E. Tothill, M. Mascini, *Biosens. Bioelectron.*, 20 **2005** 2089.

<sup>48</sup> Z. Xu, A. Mulchandani, W. Chen, *Biotechnol. Progr.*, 19 **2003** 1812.

<sup>49</sup> C. Fietzek, K. fer, M. Hees, P. Haisch, M. Hanack, W. pel, *Sens. Actuators, B*, 65 **2000** 85.

<sup>50</sup> A. K. Srivastava, *Sens. Actuators, B*, 96 **2003** 24.

<sup>51</sup> Y. Gurbuz, W. P. Kang, J. L. Davidson, D. V. Kerns, *Sens. Actuators, B*, 99 **2004** 207.

<sup>52</sup> N. Barié, M. Rapp, H. J. Ache, *Sens. Actuators, B*, 46 **1998** 97.

<sup>53</sup> F. Vogt, U. Klocke, K. Rebstock, G. Schmidtke, V. Wander, M. Tacke, *Appl. Spectrosc.*, 53 **1999** 1352.

Squares). La combinaison de la dérivation et du traitement statistique permettent de discriminer chaque molécule dans un mélange de BTEX. Les limites de détection atteintes sont de  $120 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour le benzène et  $70 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour le toluène avec un chemin optique de 10 cm.

Nous ne désirons cependant pas appliquer de transformations mathématiques aux données issues des mesures d'absorbance. Dans un premier temps, nous voulons nous contenter d'exploiter directement les valeurs d'absorbance mesurées.

Wittkamp et coll.<sup>54</sup> ont développé une méthode de dosage des BTEX dans les eaux par spectrophotométrie UV/Vis directement à travers le solide d'extraction. Pour cela les BTEX présents dans une eau polluée sont extraits et concentrés sur le solide d'extraction qui est du PDMS. Cette phase absorbante est transparente aux UV et peut donc être utilisée comme support pour mesurer le spectre d'absorption des BTEX. L'avantage de cette méthode est que, d'une part aucun solvant organique n'est utilisé, car l'étape de désorption n'est pas nécessaire et, d'autre part, la spectroscopie UV/Vis est plus rapide et plus souple d'utilisation que la GC/MS ou GC/FID. Les constantes de partage  $K_{\text{part}}$  (cf. p.9) obtenues sont comparées à celles déterminées par Pawliszyn sur des fibres de SPME revêtues de PDMS. Les tendances observées pour les  $K_{\text{part}}$  ne sont pas tout à fait les mêmes mais les valeurs sont du même ordre de grandeur. Le benzène est le moins bien retenu sur le PDMS, alors que p-xylène est le mieux retenu. Les performances de cette méthode, c.à.d. les limites de détection, dépendent donc de l'affinité des analytes pour la phase absorbante mais aussi du coefficient d'extinction molaire qui intervient dans la relation de Beer-Lambert. Les limites de détection indiquées par ces auteurs sont de 97 ppb (env.  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) pour le benzène et 10 ppb (env.  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) pour le toluène.

Lamotte et coll.<sup>1,55</sup> ont montré que la détection directe sur PDMS par spectrophotométrie UV/Vis permet d'obtenir des limites de détection faibles pour le benzène : de l'ordre de 1 ppmv dans l'air et 20 ppb dans l'eau. La phase absorbante est placée directement dans le milieu pollué, eau ou air, pendant un temps d'extraction de 60 min. La quantité piégée sur la phase est ensuite déterminée par mesure directe à travers le matériau. Le polluant absorbe alors dans le matériau de la même manière que dans un liquide ou dans un gaz en suivant la loi de Beer-Lambert.

---

<sup>54</sup> B. L. Wittkamp, S. B. Hawthorne, D. C. Tilotta, *Anal. Chem.*, 69 **1997** 1204.

<sup>55</sup> M. Lamotte, P. Fournier de Violet, Ph. Garrigues, *Spectra analyse*, 30 **2001** 27.

La spectroscopie d'absorbance UV/Vis appliquée à la détection des BTEX dans l'eau est une méthode tout à fait prometteuse. Le solide adsorbant de PDMS possède une bonne affinité pour les composés BTEX. Intéressons nous maintenant aux méthodes développées pour les analyses de BTEX dans l'air.

### II.2.b. Mesures dans l'air

#### II.2.b.1. La télédétection optique

La télédétection optique regroupe l'ensemble des appareillages qui intègrent des résultats de mesure sur une distance importante, de l'ordre de quelques centaines de mètres. L'appareil envoie un rayonnement UV ou IR dans l'atmosphère en direction d'un réflecteur, puis réceptionne le rayonnement réfléchi qui pourra indiquer la nature et la concentration des polluants.

La technologie DOAS<sup>56,57</sup> (Differential Optical Absorption Spectrometry), a été conçue il y a environ 20 ans. Un rayonnement UV ou visible traverse l'atmosphère entre la source de rayonnement et un détecteur pouvant être placé 300 à 800 m plus loin. La limite de détection atteinte avec cette méthode pour le benzène<sup>57</sup> est de  $2,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , cette valeur est proche des concentrations rencontrées dans les atmosphères urbaines, mais encore trop supérieure par rapport aux LD obtenues avec la GC. De plus le trajet optique, de 480 m, ne permet pas de réaliser des mesures au ras du sol à cause de l'encombrement généré par les constructions en ville.

Le Lidar (Light Detection and Ranging ou radar optique), émet des impulsions laser en direction de l'atmosphère<sup>58</sup>. Une partie du rayonnement est absorbée par les particules alors qu'une autre partie est rétrodiffusée. La lumière récupérée est alors analysée selon les longueurs d'ondes d'absorption des polluants étudiés. En fonction du temps de réponse et de la distance, la concentration est établie. Cet appareillage joue à la fois le rôle de récepteur et d'émetteur. Il permet aussi l'analyse simultanée de plusieurs polluants comme l'ozone, le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote, le toluène, le benzène et les particules. Il possède les mêmes inconvénients que la technique DOAS.

---

<sup>56</sup> Y. Yu, *Doktorsavhandlingar vid Chalmers Tekniska Hogskola*, **2004**

<sup>57</sup> R. Volkamer, T. Etzkorn, A. Geyer, U. Platt, *Atmos. Environ.*, **32** **1998** 3731.

<sup>58</sup> R. Bogue, *Sensor Review*, **26** **2006** 98.

La détection du benzène et des autres gaz peut aussi être effectuée avec un spectromètre UV à transformée de Fourier et à chemin ouvert<sup>59</sup>. Un prisme de Wollaston permet de former l'interférogramme dans le domaine spatial, celui-ci est alors enregistré par un réseau de détecteurs. L'instrument a été conçu pour travailler dans le domaine de longueurs d'ondes 200-270 nm. Ceci coïncide avec les domaines de forte absorption de beaucoup de gaz d'intérêt environnemental. Pour une durée de mesure fixée à 5 s, la sensibilité de la mesure intégrée sur la distance vaut 2 ppm.m, ce qui correspond à 20 ppb ( $65 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) sur une distance de 100 m.

Ces techniques ont pour inconvénient de nécessiter un trajet optique sans obstacle de plusieurs centaines de mètres. Ceci est plus aisé à réaliser entre deux toits d'immeubles qu'au niveau du sol. Il est donc intéressant d'utiliser cette technique sur le toit d'une usine pour évaluer la pollution qu'elle rejette dans l'atmosphère, mais elle n'est pas pratique en ville.

#### ***II.2.b.2. Autres détections spectroscopiques***

Di Benedetto<sup>60</sup> décrit une méthode de dosage des BTX utilisant une technique d'adsorption/désorption thermique couplée à une détection spectrophotométrique UV/Vis. Un système de dilution des gaz permet de générer des atmosphères polluées. L'appareillage de mesure possède un trajet optique de 25 cm et permet d'accumuler 1500 spectres en 2 min. La nature de la cartouche d'adsorption n'est pas décrite, ni les conditions d'extraction. Le raisonnement aboutissant à la limite de détection n'est pas clairement expliqué.

Bien que les capteurs exposés ci-dessus présentent un intérêt indéniable pour la détection des BTEX, soit les limites de détection décrites n'atteignent pas encore celles des méthodes chromatographiques, soit la méthode nécessite un chemin optique trop important. Des progrès notables restent donc à faire. Compte tenu des résultats obtenus lors des diverses expériences réalisées avec des gommages de PDMS, il apparaît que le développement de capteurs basés sur les propriétés absorbantes de ce matériau offre des perspectives intéressantes. Les propriétés chimiques du PDMS ainsi que les résultats préliminaires portant sur l'utilisation de gomme de PDMS obtenus au laboratoire par Lamotte et coll.<sup>55</sup> font l'objet du chapitre suivant.

---

<sup>59</sup> B. A. Patterson, J. P. Lenney, W. Sibbett, B. Hirst, N. K. Hedges, M. J. Padgett, *Appl. Opt.*, 37 **1998** 3172.

<sup>60</sup> D. Di Benedetto, P. Breuil, J. C. Marchand, D. Rousson, **1999** 245.

### III. LES SILOXANES

On appelle silicone les polymères possédant un squelette  $-(SiR_2O)-$ . Le composé le plus commercialisé de cette famille est le polydiméthylsiloxane (abrégé PDMS). Les polysiloxanes à chaînes linéaires ont des propriétés élastomériques, ce sont donc a priori des matériaux non poreux. Le PDMS est obtenu à partir du dichlorodiméthylsilane et vendu dans le commerce selon sa viscosité, qui est directement liée à la longueur des chaînes polymères. Lorsque celles-ci sont longues, le matériau se présente sous forme de gomme. Ces polymères possèdent beaucoup de caractéristiques intéressantes comme une bonne tenue thermique, une bonne tenue chimique à pH neutre, la perméabilité aux gaz, une bonne biocompatibilité, des propriétés hydrophobes et apolaires. Les polysiloxanes peuvent être fonctionnalisés avec des groupes vinyle ou silane, téléchéliques ou greffés le long de la chaîne  $-\left(\begin{array}{c} | \\ Si \\ | \end{array} O\right)-$ . Ces polymères fonctionnalisés peuvent alors être réticulés par hydrosilylation.

#### III.1. LES PROPRIETES CHIMIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES DES SILOXANES

Pour étudier les particularités des siloxanes il faut les considérer selon plusieurs points de vue différents<sup>61</sup>. Il faut s'intéresser à la molécule au niveau local, aux liaisons mises en jeu, à leur nature chimique et leur géométrie et ensuite il faut se placer au niveau macromoléculaire et étudier l'influence des paramètres moléculaires à une échelle plus grande.

La spécificité des siloxanes au niveau atomique est la liaison Si-O, qui est une liaison iono-covalente plus forte que la liaison Si-C. C'est le caractère ionique de la liaison (53 %) qui confère aux silicones leurs caractéristiques spécifiques:

- bonne stabilité thermique (250-300 °C)
- sensibilité aux acides et aux bases, leur conférant une stabilité seulement au voisinage du pH neutre. Cependant cette réactivité aux acides et aux bases a aussi l'avantage de faciliter la polymérisation des oligomères, mais aussi leur dépolymérisation, permettant un recyclage

---

<sup>61</sup> G. Schorsch, dans *Formulation des composés siliconés et fluorés*, P. Lanteri, C. Bordes (Ed.), Société Française de Chimie. Groupe Formulation. EDP Sciences (2004) vol. 11.

des polymères. Ces propriétés acido-basiques des siloxanes ont pour inconvénient de conduire à une polymolécularité élevée des chaînes.

Au niveau de sa polarité, l'unité diméthylsiloxane :  $-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si} - \text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)-$ , possède des propriétés

ambivalentes, car au sein même de la macromolécule coexistent:

- des groupes méthyle hydrophobes
- un dipôle local Si-O, de moment diélectrique relativement élevé, mais globalement le moment diélectrique de la macromolécule est faible à cause de sa symétrie et de la grande mobilité des chaînes macromoléculaires.

Au niveau macromoléculaire, on constate que la molécule est très flexible. Trois raisons expliquent ce comportement, d'une part la liaison Si-O est plus longue que la liaison C-C, d'autre part l'angle de valence Si-O-Si (140°) est plus ouvert que l'angle C-C-C (110°) et finalement la chaîne présente un faible encombrement stérique. On peut rajouter à cette flexibilité les propriétés de polarité énoncées plus haut qui conduisent à de faibles interactions intermoléculaires. Il en résulte que la chaîne possède une très grande mobilité. Les propriétés physiques du PDMS qui découlent de ses caractéristiques sont les suivantes:

- température de transition vitreuse ( $T_g$ ) vers -120 °C
- transition hélice/pelote vers -50 °C
- faible viscosité et tension superficielle (21 mN.m<sup>-1</sup>, soit presque 4 fois moins que l'eau)
- bonne tenue mécanique en traction et en compression.

Le polymère est à l'état de liquide macromoléculaire dans la plage de températures allant de la  $T_g$  à la température de décomposition. Dans cette large gamme de température, les constantes physiques changent très peu. Il possède donc une grande stabilité thermique, ce qui explique pourquoi les silicones se sont imposées comme fluides hydrauliques ou diélectriques et sont beaucoup utilisés comme phase stationnaire dans les colonnes de chromatographie en phase gazeuse. Ils sont aussi utilisés comme joints et canalisations dans les automobiles et dans l'aéronautique.

La deuxième utilisation des silicones est celle de revêtements hydrophobes, mais perméables à la vapeur. Ce comportement paradoxal s'explique d'une part par les propriétés apolaires du PDMS qui le rendent hydrophobe et d'autre part par sa grande stabilité conformationnelle qui le rend perméable à la vapeur d'eau. Cette perméabilité est aussi exploitée lorsqu'il est utilisé comme phase stationnaire en GC, il joue alors le rôle d'absorbant pour molécules apolaires.

Pour améliorer les propriétés mécaniques trois voies sont possibles, elles peuvent être utilisées séparément ou simultanément:

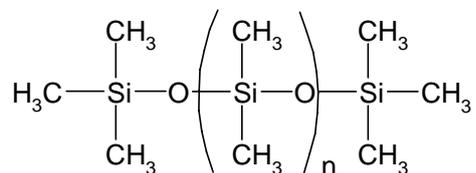
- incorporation de charges de renforcement
- réticulation chimique
- utilisation de résines.

La réticulation chimique peut se faire à froid et à chaud. Pour réticuler à chaud, des peroxydes sont nécessaires. Les polymères obtenus sont appelés les EVC pour Elastomères Vulcanisables à Chaud, aussi appelés en anglais, HCE pour Heat Curable Elastomers. La réticulation peut se faire grâce à l'humidité atmosphérique, c'est le cas des EVF1 (Elastomères Vulcanisables à Froid) utilisés pour les mastics. La réticulation peut aussi nécessiter l'ajout d'eau, c'est le cas des EVF2 utilisés en moulage.

### III.2. LE POLYDIMETHYLSILOXANE NON RETICULE

Les travaux préliminaires, qui sont exposés dans ce paragraphe, ont été effectués au LPTC et ont permis de mettre au point le sujet de recherche de cette thèse.

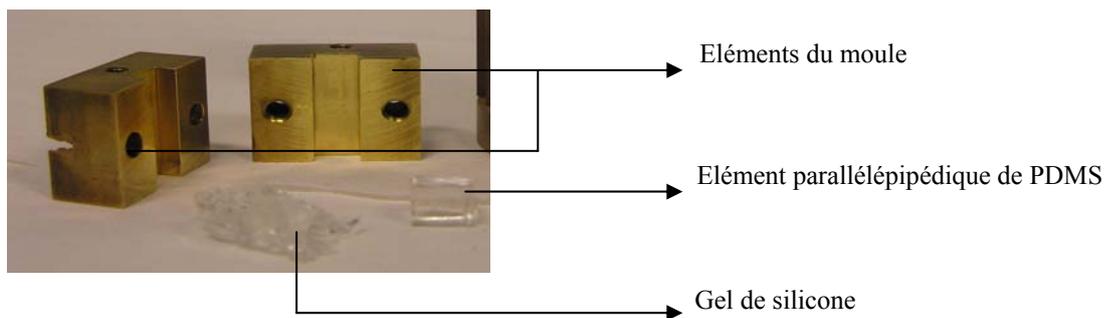
Les matériaux testés au LPTC sont des gommés de polydiméthysiloxane, notamment utilisées comme phases stationnaires en GC et en SPME. La structure chimique du PDMS est donnée en Figure 8 et l'aspect des matériaux en Figure 9.



**Figure 8 : Structure chimique du polydiméthylsiloxane**

#### III.2.a. Détermination de la pénétration du triméthylbenzène à l'intérieur d'un parallélépipède de PDMS

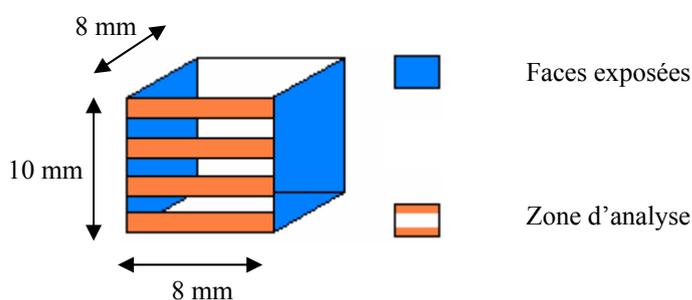
Le PDMS se présente sous la forme d'une gomme transparente (Figure 9) malléable pouvant être moulée à chaud.



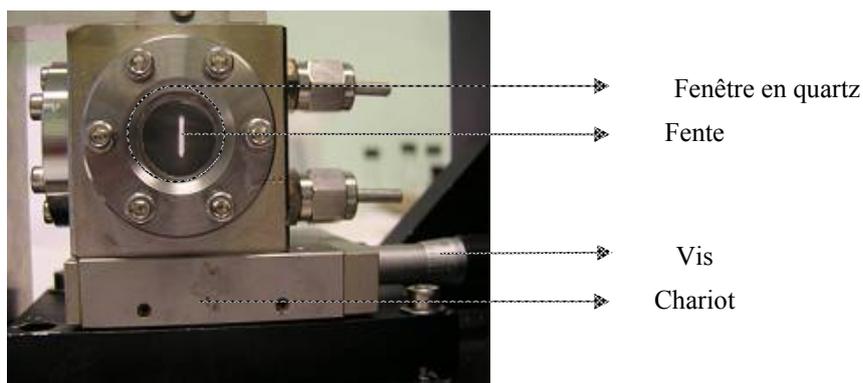
**Figure 9 : Aspect du polydiméthylsiloxane avant et après moulage**

Pour démontrer l'efficacité de ces matériaux dans le cadre de nos travaux, il est utile de savoir si les BTEX pénètrent à l'intérieur du matériau et si un équilibre de piégeage s'établit rapidement. Le taux de pénétration des BTEX dans un parallélépipède de PDMS n'étant pas connu, il est nécessaire de favoriser la détection de la quantité de polluant la plus faible possible. L'une des voies possibles pour augmenter la sensibilité de la mesure d'absorption est de réaliser l'expérience avec une molécule de structure chimique proche des BTEX, mais possédant un coefficient d'extinction molaire plus important. Le triméthylbenzène a donc été choisi pour ces essais.

Deux faces opposées d'un parallélépipède de PDMS de dimension  $8 \times 8 \times 10 \text{ mm}^3$  sont exposées à un milieu pollué en triméthylbenzène (Figure 10) pendant un temps fixé. Ainsi, si le composé a été piégé sur le solide, son signal sera détecté par spectroscopie d'absorption UV. La pénétration du triméthylbenzène pour chaque temps d'exposition est alors suivie en déplaçant une fente de 1 mm de large le long d'une des faces non exposées (Figure 10 et Figure 11).

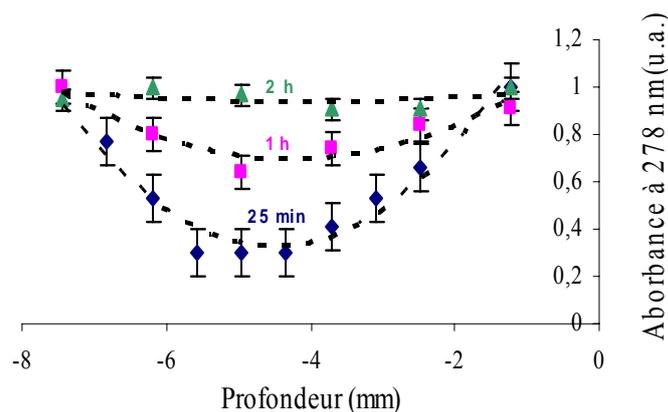


**Figure 10 : Principe de la mesure**



**Figure 11 : Dispositif de mesure avec fente coulissante**

Le profil de concentration en triméthylbenzène dans l'élément de PDMS a été établi après 25 min, 1 h et 2 h d'extraction dans une atmosphère de 1 L artificiellement polluée en triméthylbenzène avec 10  $\mu\text{L}$  de solution à  $60 \mu\text{g.L}^{-1}$  (soluté dans l'acétonitrile). La concentration initialement présente dans le ballon d'extraction s'élève alors à  $0,6 \text{ ng.L}^{-1}_{\text{air}}$ . La mesure de l'absorbance à 278 nm en fonction de la profondeur de piégeage, permet d'établir les profils pour les différents temps d'extraction (Figure 12).

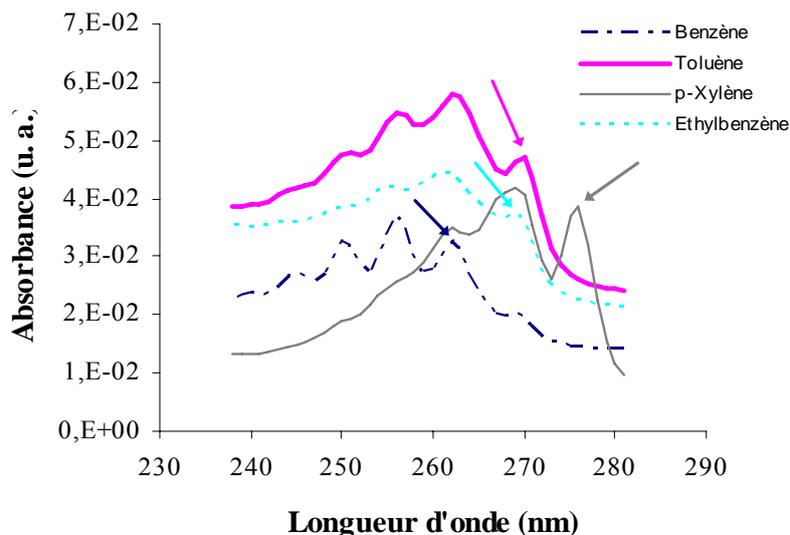


**Figure 12 : Profil de concentration à l'intérieur d'un élément de PDMS après différents temps d'extraction**

Les profils de concentrations montrent que pour un temps d'extraction donné, la concentration décroît lorsque la profondeur de pénétration augmente. Le gradient de concentration est moins marqué après 1 h d'extraction qu'après seulement 25 min et disparaît quasiment après 2 h. Ce résultat prouve que le triméthylbenzène a une bonne affinité pour la gomme de PDMS et pénètre dans le matériau. Cette molécule ayant une structure chimique très proche des BTEX on supposera que ceux-ci ont la même affinité pour le PDMS.

### **III.2.b. Détermination de la limite de détection des BTEX par analyse directe sur les phases de PDMS**

Un bon adsorbant doit piéger sélectivement les analytes, être utilisable sur une large gamme de concentrations sans saturer et piéger chaque analyte proportionnellement à la quantité initialement présente dans l'atmosphère. Cette dernière contrainte se traduit dans le cas d'une détection spectrométrique par: l'absorbance mesurée in situ après un temps d'extraction donné doit varier linéairement par rapport à la concentration de l'atmosphère polluée. Pour vérifier ce comportement de linéarité avec le PDMS, il faut choisir une longueur d'onde d'analyse pour chacun des composés afin de les étudier séparément. Pour cela, les spectres d'absorption des différents BTEX (piégés sur la gomme) ont été tracés (Figure 13). Les composés aromatiques monocycliques absorbent dans le même domaine de longueur d'onde, entre 240 nm et 280 nm. Pour le choix de la longueur d'onde, on privilégie le maximum d'absorption de plus grande longueur d'onde. Les longueurs d'onde choisies sont listées dans le Tableau 3. Les expériences ont été réalisées avec des phases de dimension 17 mm×6 mm ×2 mm en mesurant leur absorbance selon le chemin optique de longueur 2 mm. Les composés ont été étudiés seuls.

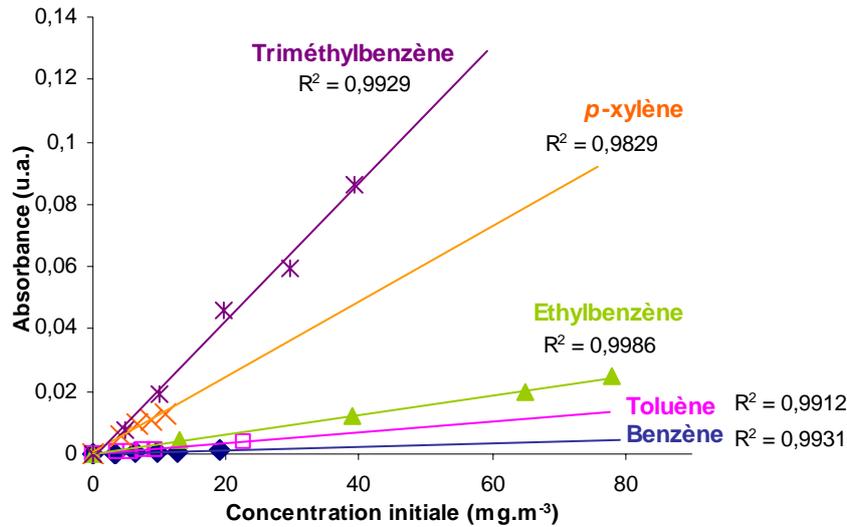


**Figure 13 : Spectre d'absorption des BTEX piégés sur la gomme de PDMS (les longueurs d'ondes choisies sont indiquées par une flèche)**

Composés aromatiques monocycliques	$\lambda$ à laquelle est mesurée l'absorbance (nm)
Benzène	262
Toluène	270
Éthylbenzène	269
<i>p</i> -Xylène	276
Triméthylbenzène	278

**Tableau 3 : Longueur d'onde choisie pour mesurer l'absorbance des différents BTEX**

Les courbes d'étalonnage déterminées pour chacune des 5 molécules benzéniques sont tracées en Figure 14 avec en abscisse la concentration initiale (dans l'atmosphère artificielle) de chacun des polluants et en ordonnée l'absorbance mesurée après 30 min d'extraction aux longueurs d'onde définies dans le Tableau 3.



**Figure 14 : Etalonnage des BTEX effectuée sur une phase d'épaisseur 2 mm pour un temps d'extraction de 30 min**

Pour chacun des 5 composés, l'absorbance mesurée est proportionnelle à la concentration initiale du polluant dans le ballon. L'absorbance mesurée à travers la phase étant proportionnelle à la concentration piégée (loi de Beer-Lambert) et pour un temps d'extraction inchangé, on en déduit que la quantité d'analyte piégée varie linéairement avec la quantité initialement présente dans le ballon. La gomme de PDMS est donc un bon candidat pour être intégrée dans un capteur de BTEX.

A partir de ces courbes d'étalonnage, il est possible de déterminer les limites de détection (LD) pour chacun des composés (Équation 3). Celle-ci est évaluée en divisant 3 fois l'intensité du bruit moyen d'un spectre d'absorption par la pente de la courbe. Plus la pente est importante, plus la détection est sensible. Les limites de détection sont données dans le (Tableau 4).

$$LD = \frac{3 \times \text{intensité moyenne du bruit}}{\text{pente de la courbe d'étalonnage}}$$

**Équation 3: Calcul de la limite de détection**

Composés benzéniques	Limites de détection sous 2 mm et 30 min mg.m <sup>-3</sup>	Concentrations recommandées pour les populations générales par l’OMS mg.m <sup>-3</sup>	Concentrations tolérées en milieu professionnel en France mg.m <sup>-3</sup>
Benzène	3 – 5	0,001	3,25*
Toluène	1 – 2	0,26* 1**	375* 550**
Ethylbenzène	0,3 - 0,6	1* <sup>a</sup> 4,35** <sup>b</sup>	442* 884**
<i>p</i> -xylène	0,2 -0,4	0,87* 4,4**	435* 650**
Triméthylbenzène	0,05-0,1	-	100*

- \*VME : Valeur moyenne d’exposition. Elle correspond au risque toxique à long terme (8 h par jour).
- \*\* VLE : Valeur limite d’exposition. Elle correspond à une exposition de courte durée (15 à 30 minutes) et à un risque toxique immédiat (toxicité aiguë).

<sup>a</sup> valeur proposée par l’EPA (U.S. Environmental Protection Agency)

<sup>b</sup> valeur proposée par l’ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US)

**Tableau 4 : Limites de détection en atmosphère statique comparées à des valeurs limites d’exposition recommandées pour les populations générales et en milieu professionnel**

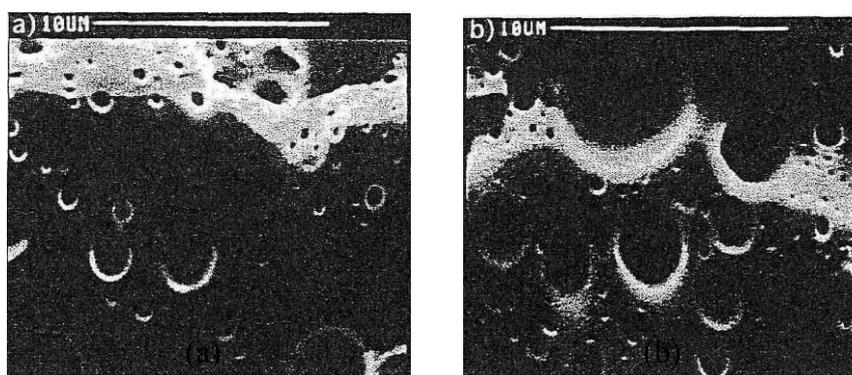
Les limites de détection (LD) comparées aux concentrations recommandées par l’OMS montrent que la technique n’est pas encore assez sensible pour évaluer le benzène dans l’atmosphère. Pour le toluène les valeurs de LD sont à la limite des concentrations recommandées, alors que pour le *p*-xylène et l’éthylbenzène, les LD mesurées permettent d’envisager cette méthode de détection pour ces polluants. Afin d’abaisser les LD pour le benzène et le toluène, deux voies sont envisageables : augmenter le temps d’exposition ou augmenter le coefficient de partage entre la phase solide et la phase gaz (Figure 4 et Équation 1) en le rendant poreux comme évoqué plus haut. Dans ce dernier cas, le piégeage des analytes serait favorisé par l’augmentation de la surface spécifique du matériau et le mécanisme de piégeage serait proche de celui se produisant dans le cas des charbons actifs et graphités.

Nous avons choisi cette deuxième voie, notre objectif est donc de réaliser la synthèse de PDMS possédant une porosité hiérarchisée, plus efficace pour le piégeage des BTEX que le PDMS massif. Dans le prochain paragraphe, nous allons passer en revue les publications traitant des polysiloxanes poreux, ce qui permettra de déterminer la méthode de génération de pores qui sera utilisée par la suite.

### III.3. LES POLYSILOXANES POREUX

La plupart des matériaux polysiloxanes développés dans la littérature ne possèdent pas de porosité permanente. Les matériaux PDMS sont souvent préparés sous forme de films et utilisés pour leur perméabilité. Quelques publications rapportent cependant la préparation de polysiloxanes poreux.

Della Martina<sup>62</sup> génère des polysiloxanes macroporeux par polymérisation de la phase continue d'une émulsion inverse. Les pores obtenus ne sont ni de taille homogène, ni connectés, comme montré en Figure 15.



**Figure 15 : Photos MEB de matériaux préparés avec (a) 10 %<sub>m</sub> eau et 5 %<sub>m</sub> (de la quantité d'eau) de tensioactif (b) 20 %<sub>m</sub> eau et 5 %<sub>m</sub> (de la quantité d'eau) de tensioactif<sup>62</sup>**

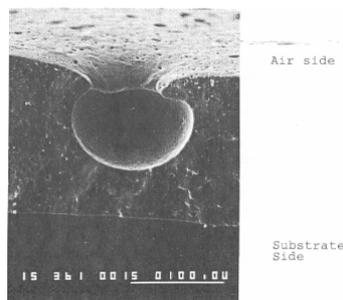
Kobayashi<sup>63,64</sup> a préparé des membranes de polysiloxane poreux par hydrosilylation et ajout d'un solvant polaire. Leur but était d'obtenir des membranes de PDMS poreuses. Pour préparer des polysiloxanes poreux, une réaction secondaire de l'hydrosilylation est exploitée. Par la réaction d'une fonction alcool avec un silane, un alcoxysilane est formé, accompagné d'un dégagement gazeux de dihydrogène. Ce dégagement gazeux, lorsqu'il se produit avant le gel de la structure, forme des pores dans le polymère de polysiloxane résultant. Quatre solvants différents, portant des fonctions hydroxyle ont été évalués : l'eau, l'éthanol, l'éthylène glycol et le 2-méthoxyéthanol.

Des membranes de différentes épaisseurs ont été préparées. Plus leur épaisseur est importante, plus la taille des pores formés est importante, cependant pour une épaisseur de membrane inférieure à 100 μm il ne se forme pas de pores. Par ailleurs les pores sont présents sur le dessus de la membrane, mais pas sur la face en contact avec le substrat (Figure 16).

<sup>62</sup> A. Della Martina, J. G. Hilborn, J. Kiefer, J. L. Hedrick, S. Srimivasan, R. D. Miller, **1997** 8.

<sup>63</sup> T. Kobayashi, H. Saitoh, N. Fujii, Y. Hoshino, M. Takanashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50** **1993** 971.

<sup>64</sup> H. Y. Wang, T. Kobayashi, H. Saitoh, N. Fujii, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60** **1996** 2339.



**Figure 16 : Structure poreuse des films préparés par Kobayashi (barre d'échelle = 100  $\mu\text{m}$ )<sup>63</sup>**

Jaggary et coll.<sup>65</sup> préparent des membranes de PDMS poreuses par le processus de séparation de phase d'un mélange de polymères. Les prépolymères pour former la membrane de PDMS et le polymère qui sert de porogène sont mélangés dans des proportions variables dans du toluène à une concentration massique de 5 à 10 %. La membrane est générée par dépôt par centrifugation de la solution préparée. Le prépolymère de PDMS est ensuite réticulé à 180 °C et finalement le polymère porogène est extrait avec un solvant. Pour obtenir une membrane de PDMS poreuse, il faut que la phase de PDMS forme la matrice et le polymère porogène la phase dispersée. La morphologie du mélange est gouvernée par les tensions de surface des différents polymères. La température de transition vitreuse du polymère est aussi un paramètre important, car pour permettre une bonne mobilité des chaînes des polymères, il faut que le mélange se trouve au-delà de la température de transition vitreuse des deux polymères. Deux polymères précurseurs ont été testés, le polystyrène (PS) et le polybutylacrylate (PBA). Avec le polystyrène, la morphologie désirée n'est pas obtenue. En effet la matrice est le PS dans ce cas et la phase dispersée le PDMS, ce qui ne conduit pas à une membrane de PDMS poreuse après extraction du polymère porogène.

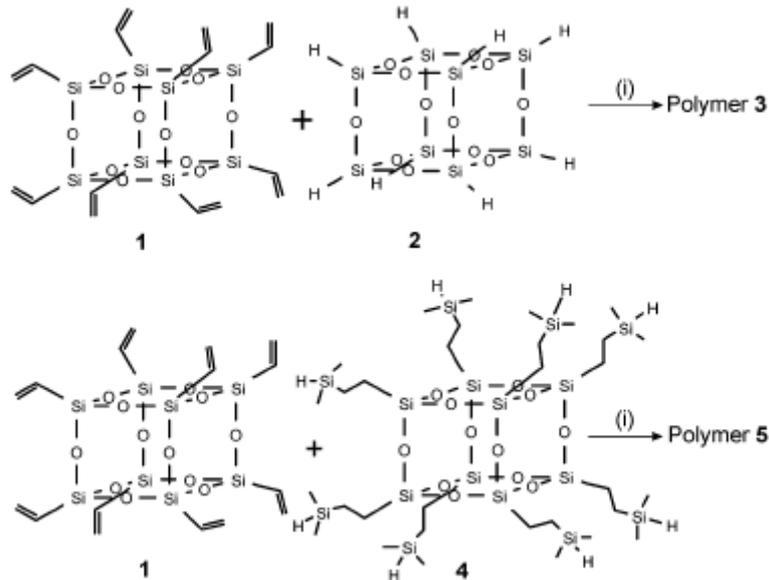
Morrison<sup>66</sup> prépare des polymères poreux de polysilsesquioxane par hydrosilylation de POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) fonctionnalisés. Les surfaces spécifiques obtenues sont de l'ordre de 500  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . La polymérisation est effectuée dans le toluène sans aucun tensioactif. La porosité est donc générée par la structure géométrique de l'oligomère : des cubes dont les arêtes sont formées par une unité  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  (Figure 17). Après hydrosilylation, ces structures se placent aux sommets d'un cube géant, créant ainsi un espace vide au centre

---

<sup>65</sup> K. R. Jaggary, B. Z. Newby, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 2 **2002** 1232.

<sup>66</sup> J. J. Morrison, C. J. Love, B. W. Manson, I. J. Shannon, R. E. Morris, *J. Mater. Chem.*, 12 **2002** 3208.

de l'empilement. Ce vide peut être utilisé par un catalyseur organométallique, permettant de faire de la chimie supportée.



**Figure 17 : Structure en cage des molécules utilisées par Morrison**

En résumé, la préparation de polysiloxanes poreux est rapportée dans la littérature, mais leurs caractéristiques poreuses ne correspondent pas à celles que nous recherchons. Aucun polymère ne possède à la fois des macropores et des micropores. Lorsque des macropores sont présents, ils ne sont pas connectés, ou ils sont trop grands. Aucun matériau monolithique n'a été préparé, il s'agit soit de poudres, soit de films ou de membranes.

Générer des pores hiérarchisés, c'est dans notre cas combiner des macropores et des petits mésopores. Les premiers contribuent à la circulation des vapeurs à l'intérieur du matériau lorsqu'ils sont interconnectés. Les seconds augmentent la surface spécifique du matériau. La génération de deux types de pores différents nécessite l'utilisation de deux procédés différents. Les macropores peuvent être générés par un gaz, un liquide ou un solide, alors que les micropores peuvent être générés par un liquide ou un solide.

L'utilisation d'un gaz comme porogène se fait généralement pendant la polymérisation, en injectant directement dans le milieu du gaz à haute pression. Les dimensions des cavités générées par ce procédé sont en général peu contrôlées. Le gaz peut aussi être un produit de la réaction de polymérisation. Dans ce cas, lorsqu'il n'est pas éliminé du milieu réactionnel avant la solidification du matériau, il forme des pores à l'intérieur du matériau.

L'utilisation d'un liquide pour former des pores est notamment réalisée dans l'approche polyHIPE. Le liquide porogène est éliminé de la structure solide sous forme liquide par

capillarité ou sous forme vapeur (en chauffant ou en abaissant la pression) par diffusion/perméation.

Le porogène « solide » peut être sous forme de molécules, comme pour un tensioactif, ou sous forme de billes de polymère ou de silice. Après solidification de la matrice, le solide est éliminé par lavage ou par calcination pour former des pores à sa place. Les pores formés seront alors des micro- ou mésopores si un tensioactif a été utilisé et des macropores si des billes ont été utilisées.

Les possibilités pour former des pores dans une matrice sont donc variées. Pour obtenir un matériau de porosité hiérarchisée il faut combiner deux procédés compatibles.

Une technique efficace qui permet de générer des pores connectés et une surface spécifique importante est la polymérisation de la phase continue d'une émulsion inverse concentrée, c'est l'approche polyHIPE. Cette méthode est développée au LCOO et a montré son efficacité dans la préparation de polymères styréniques<sup>67-75</sup>.

La polymérisation de la phase continue d'une émulsion inverse concentrée est une méthode efficace pour concevoir des matériaux aux macropores connectés. Cette méthode consiste à préparer une émulsion eau/huile très concentrée en eau et dont la phase organique continue est réticulable. Cette technique a été utilisée pour produire des polymères de poly(styrène-co-divinylbenzène) poreux aussi connus sous le nom déposé par Unilever de polyHIPE<sup>®</sup>. HIPE signifie en anglais High Internal Phase Emulsion, qui se traduit par Emulsion à Phase Interne très Concentrée, le suffixe poly indique qu'il s'agit d'un polymère.

Pour générer des polymères par cette méthode il faut avant tout réussir à obtenir une émulsion stable d'eau dispersée dans un précurseur de type siloxane. Les siloxanes sont fréquemment mis en émulsion, notamment en cosmétiques, mais leur utilisation dans les émulsions inverses concentrées n'a jamais encore été rapportée.

Le paragraphe suivant est consacré aux émulsions et explique comment, à partir d'une émulsion, il est possible de préparer des polymères poreux.

---

<sup>67</sup> H. Deleuze, X. Schultze, D. C. Sherrington, *Polym. Bull.*, **44** **2000** 179.

<sup>68</sup> H. Deleuze, B. Maillard, O. Mondain-Monval, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **12** **2002** 1877.

<sup>69</sup> O. Lépine, M. Birot, H. Deleuze, *Polymer*, **46** **2005** 9653.

<sup>70</sup> A. Mercier, H. Deleuze, O. Mondain-Monval, *React. Funct. Polym.*, **46** **2000** 67.

<sup>71</sup> A. Mercier, H. Deleuze, O. Mondain-Monval, *Actualite Chimique*, **2000** 56.

<sup>72</sup> A. Mercier, H. Deleuze, O. Mondain-Monval, *Actualite Chimique*, **2000** 10.

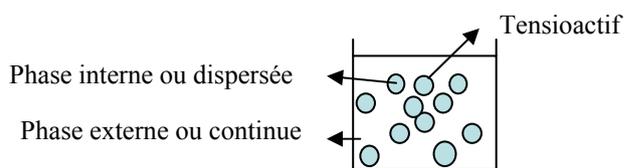
<sup>73</sup> A. Mercier, H. Deleuze, B. Maillard, O. Mondain-Monval, *Adv. Synth. Catal.*, **344** **2002** 33.

<sup>74</sup> L. Moine, H. Deleuze, B. Maillard, *Tetrahedron Lett.*, **44** **2003** 7813.

<sup>75</sup> A. Richez, H. Deleuze, P. Vedrenne, R. Collier, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96** **2005** 2053.

## IV. LES ÉMULSIONS

Une émulsion est constituée de deux liquides non miscibles, l'un étant dispersé dans l'autre. Le liquide dispersé est appelé phase dispersée ou interne, l'autre phase est appelée phase continue ou externe. Une émulsion est dite directe ou huile-dans-eau lorsque la phase continue est de l'eau et la phase dispersée est de l'huile. Dans le cas contraire elle est dite inverse. Les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables. Pour commercialiser des produits émulsionnés ou pour l'utilisation au laboratoire, il est nécessaire que les émulsions soient stables sur une durée de quelques semaines ou de quelques mois. C'est le tensioactif qui va conditionner cette stabilité. Une émulsion est donc un système à trois composants: un liquide qui forme la phase continue, un liquide dispersé et un tensioactif (Figure 18).



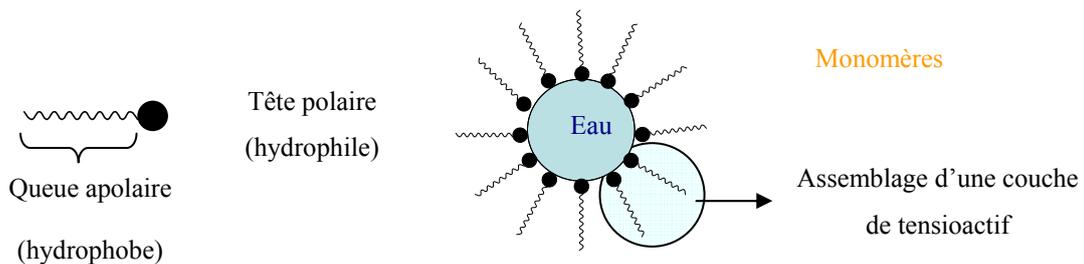
**Figure 18 : Schéma d'une émulsion**

Ce n'est qu'en 1910 qu'Ostwald fit la distinction entre les émulsions directes huile-dans-eau et inverses eau-dans-huile. C'est alors que la relation entre choix du tensioactif et nature de l'émulsion a été faite. Cependant le tensioactif n'est pas le seul à déterminer le système de l'émulsion, d'autres facteurs entrent aussi en ligne de compte, comme les conditions d'émulsification.

Considérons une émulsion inverse. Si la phase continue d'une émulsion inverse est composée de molécules polymérisables, capables de former un réseau, alors il est possible d'obtenir par polymérisation de cette phase continue un monolithe poreux. Si de plus, la phase dispersée représente une proportion très importante (plus de 74 %) du volume total, il a été montré que le matériau obtenu possède des pores ouverts. C'est cette méthodologie que nous avons développé dans cette thèse. Les émulsions concentrées sont aujourd'hui facilement réalisables en laboratoire. Avant de nous intéresser aux matériaux qui découlent de ces émulsions, étudions plus en détail les composants de l'émulsion, ainsi que les phénomènes d'instabilité auxquels elle est soumise.

#### IV.1. LE TENSIOACTIF

Un tensioactif est une molécule dite amphiphile, c'est-à-dire qu'elle comporte une partie plutôt hydrophile et une partie plutôt lipophile (Figure 19). Cette dualité lui permet de stabiliser les émulsions en se plaçant préférentiellement à l'interface des deux phases constituantes de l'émulsion sous la forme d'une couche monomoléculaire. Il réduit ainsi la tension de surface à l'interface des deux phases, d'où son nom de tensioactif. La partie polaire s'oriente alors au contact de la phase aqueuse et la partie non polaire au contact de la phase organique (Figure 19).



**Figure 19 : Schéma du tensioactif et d'une goutte de phase dispersée d'une émulsion inverse**

La loi de Bancroft détermine le système de l'émulsion selon la nature du tensioactif. C'est la phase dans laquelle le tensioactif est soluble qui sera la phase continue. Cette loi empirique est très largement vérifiée dans la pratique. Pour avoir une émulsion directe, huile dans eau, il faut donc utiliser un agent tensioactif hydrosoluble et pour former une émulsion inverse, un tensioactif liposoluble est nécessaire.

Si la surface est un élément important dans une émulsion, c'est tout simplement parce qu'elle en possède beaucoup à cause du nombre important de gouttes de phase dispersée. Plus la quantité des gouttes est importante et plus leur taille est faible, plus la surface est grande et plus la quantité de tensioactif nécessaire pour stabiliser l'émulsion est importante.

Afin de faciliter le choix du tensioactif pour la préparation d'une émulsion, Griffin et Davies ont établi une échelle d'hydrophilie et d'hydrophobie appelée HLB (Hydrophile Lipophile Balance). Bien que d'autres échelles de HLB aient été proposées, l'échelle de Davies est la plus usitée. Cette échelle attribue à chaque groupement de l'agent tensioactif un coefficient positif ou négatif. Ces coefficients sont additifs et permettent d'obtenir un nombre compris entre 0 et 20. Les agents tensioactifs plutôt lipophiles ont un HLB compris entre 0 et 10 et les molécules plutôt hydrophiles ont un HLB compris entre 10 et 20. Il a été constaté expérimentalement qu'un mélange de tensioactifs appartenant à la même classe de HLB conduit à une émulsion plus stable qu'une émulsion préparée avec seulement un tensioactif.

Cette règle empirique est largement acceptée et utilisée pour les formulations industrielles. Lorsque plusieurs agents d'émulsification sont utilisés, il se forme un complexe stable entre les agents d'émulsification, donnant une meilleure cohésion au film. Les tensioactifs supplémentaires sont aussi appelés co-surfactants. La formulation d'une émulsion nécessite un contrôle le plus fin possible de tous les paramètres expérimentaux : température, méthode d'émulsification, pureté de l'eau et de tous les composants de l'émulsion, ordre d'ajout des composants lors de l'émulsification... L'addition dans une formulation d'un électrolyte ou une variation de température peuvent influencer significativement la solubilité d'un tensioactif non ionique, ce qui peut conduire à l'inversion de l'émulsion. L'influence de la température sur la nature de l'émulsion est notamment utilisée dans la méthode PIT (Phase Inversion Temperature) qui permet, par un phénomène de modification de la solubilité du tensioactif, d'inverser une émulsion et de diminuer par ce procédé la dispersion de la taille des gouttes.

Il faut garder à l'esprit que dans les émulsions très concentrées, les concentrations de tensioactif sont très importantes par rapport aux émulsions standards, car le film interfacial doit posséder une rigidité importante.

#### **IV.2. LA FRACTION DE PHASE DISPERSÉE**

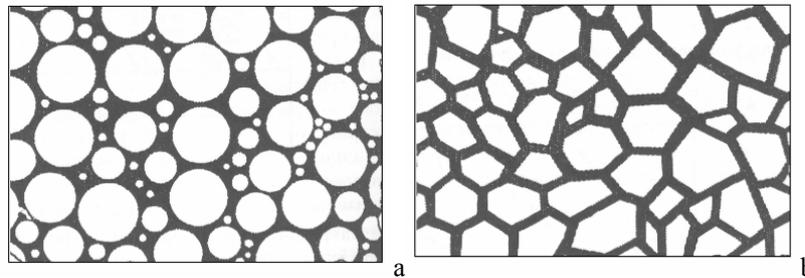
Ostwald<sup>76</sup> dans sa théorie de l'influence de la fraction de phase aqueuse sur la nature de l'émulsion stipulait au début du 20<sup>ème</sup> siècle que lorsque la fraction volumique de phase interne dépassait 74 %, l'émulsion ne pouvait que déphaser ou s'inverser. Autrement dit, pour une fraction volumique de phase interne comprise entre 26 % et 74 % l'émulsion peut être directe ou inverse et qu'en deçà de la valeur minimale et au-delà de la valeur maximale l'émulsion est contrainte d'adopter un seul des deux systèmes.

Cette théorie se base sur un résultat de la géométrie du solide qui dit que des sphères dures de même rayon adoptent un empilement de compacité maximale de 74 %, laissant donc 26 % de vide. Ce résultat mathématique peut être appliqué aux émulsions en posant que la phase dispersée est constituée de gouttes sphériques uniformes, non déformables et que la phase continue occupe l'espace entre les gouttes. Cette approche suppose que l'émulsion étudiée possède des gouttes de taille uniforme, alors qu'en réalité les gouttes sont polydisperses et déformables. Il est donc possible de réaliser des émulsions très concentrées possédant des

---

<sup>76</sup> P. Becher, *Emulsions: Theory and Practice*, New York; Oxford; Athens; Oxford University Press (2001).

fractions volumiques de phase interne supérieures à 74 %. En effet, lorsque la distribution de taille de gouttes est large, les petites gouttes vont combler les espaces entre les grosses gouttes (Figure 20 (a)). Les gouttes adoptent des formes polyédriques (Figure 20 (b)) lorsque la fraction de phase dispersée devient importante comme l'a suggéré Lissant. Ceci est notamment observé pour les mousses.



**Figure 20 : (a) Emulsion polydisperse; (b) Emulsion avec une phase dispersée polyédrique**

La rigidité du film interfacial est le facteur le plus important favorisant la stabilité de l'émulsion concentrée; cette rigidité est conditionnée par la capacité de l'agent d'émulsification à s'adsorber à l'interface. Les autres facteurs sont secondaires, mis à part lorsqu'ils affectent les propriétés des films.

Il est généralement observé qu'une émulsion visqueuse est plus stable qu'une émulsion liquide. La viscosité ne permet cependant pas de prédire la stabilité d'une émulsion. Par contre le phénomène de crémage peut être inhibé par une forte viscosité de la phase externe.

La distribution des tailles de gouttes est rarement gaussienne. En général une distribution log-normale est observée. Ceci signifie que les tailles de gouttes sont distribuées autour de la moyenne géométrique.

Les gouttes de phase dispersée sont soumises au mouvement Brownien, qui se produit sous l'effet de l'agitation thermique, il est plus marqué lorsque les gouttes ont des tailles inférieures à 3  $\mu\text{m}$ . Ce phénomène peut être observé au microscope optique. Il augmente la probabilité de collision entre deux gouttes, il a donc un effet sur la stabilité de l'émulsion en favorisant ou non la coalescence. Dans les émulsions concentrées la liberté de mouvement des gouttes de phase dispersée est limitée.

La plupart des émulsions sont opaques, de couleur blanche ou crème. Ceci résulte du fait que les tailles de gouttes de phase dispersée sont plus grandes que la plus petite longueur d'onde du visible. Cependant lorsque la taille des gouttes est inférieure à cette valeur, comme dans les microémulsions, l'émulsion devient transparente. La transparence peut aussi être obtenue lorsque les deux phases ont des indices de réfraction très proches. Cette transparence serait

souhaitable, car elle conduirait à la transparence du matériau et permettrait de réaliser une analyse directe des polluants piégés. La transparence n'étant pas obtenue, un autre mode opératoire pour la détection des polluants BTEX doit être mis au point.

### IV.3. LES PHENOMENES D'INSTABILITE

Les émulsions sont classées parmi les colloïdes métastables<sup>77</sup>. A ce titre, les gouttelettes d'émulsions sont soumises aux phénomènes suivants:

- mouvement brownien
- transitions de phases réversibles
- transitions de phases irréversibles conduisant généralement à la destruction de l'émulsion

Il existe d'après Becher cinq processus de déstabilisation d'une émulsion qui peuvent agir conjointement ou indépendamment les uns des autres : crémage, inversion, floculation, mûrissement d'Ostwald, coalescence.

Le crémage est la formation à la surface ou au fond de l'émulsion d'une couche crémeuse ayant une concentration plus élevée que le reste de l'émulsion. La floculation est l'agrégation de colloïdes formant des particules de plus grande taille qui peuvent facilement être filtrées. L'inversion est le phénomène par lequel une émulsion directe devient inverse et vice-versa. Les deux derniers phénomènes, le mûrissement d'Ostwald et la coalescence, sont les facteurs dominants à l'origine de la destruction des émulsions considérées. Ils sont décrits plus en détail ci-dessous.

#### IV.3.a. Le mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald est engendré par la diffusion de gouttes de phase dispersée à travers la phase continue. Cet échange continu de matière a pour effet d'augmenter la taille des gouttes tout en réduisant leur nombre. Le mûrissement d'Ostwald est favorisé lorsque la phase dispersée est soluble dans la phase continue. Cela s'explique par l'équation de Kelvin qui est une forme simplifiée de l'équation de Laplace pour les sphères et qui explicite que la pression à l'interface d'une sphère est inversement proportionnelle au rayon de cette sphère. Les petites gouttes ont donc une pression en surface plus importante que les grosses gouttes. L'énergie libre d'un système ayant tendance à se minimiser, les gouttes plus grosses sont favorisées.

---

<sup>77</sup> J. Bibette, F. Leal Calderon, P. Poulin, *Rep. Prog. Phys.*, 62 **1999** 969.

#### **IV.3.b. La coalescence**

Les émulsions concentrées que nous étudions possèdent une fraction volumique de phase interne si importante que le mouvement des gouttes est limité, cependant les gouttes sont soumises au phénomène de coalescence. Celle-ci se produit lorsque le film de phase continue entre deux gouttes se rompt, conduisant à la fusion des deux gouttes. La rupture du film est induite par la formation d'un trou dans le film fin de phase continue séparant deux gouttes. La coalescence se résume donc à la collision entre deux gouttes qui, après la rupture du film qui les entoure, n'en forment plus qu'une seule. La coalescence favorise le grossissement des gouttes de phase dispersée comme le mûrissement d'Ostwald, mais par un mécanisme différent. Dans la littérature, le processus de coalescence est moins bien décrit que celui du mûrissement d'Ostwald, théorie énoncée en 1901<sup>78</sup>.

Intéressons nous maintenant au matériau microcellulaire qui peut être obtenu à partir d'une émulsion concentrée.

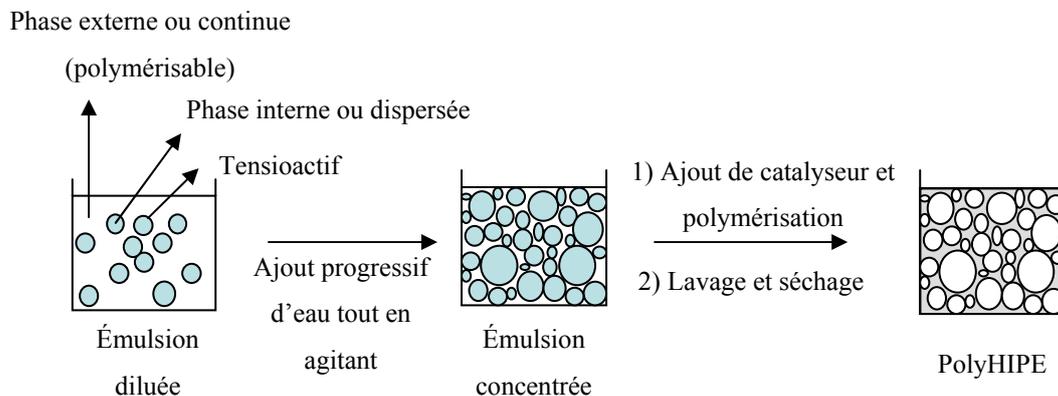
---

<sup>78</sup> Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, 37 **1901** 385.

## V. LES POLYHIPEs

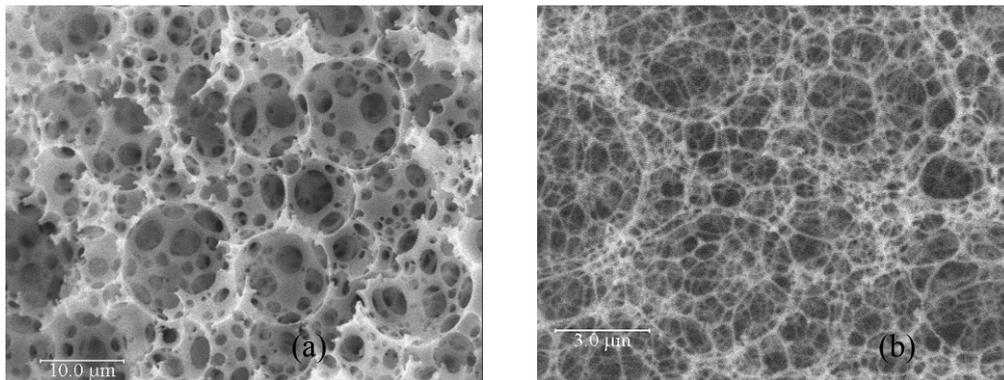
Considérons une émulsion inverse concentrée, sa phase continue est organique alors que sa phase dispersée est aqueuse. Lorsque la phase continue d'une émulsion inverse est constituée de réactifs réticulables il devient possible de former un polymère monolithique reproduisant à l'identique la structure tridimensionnelle de l'émulsion initiale (Figure 21). Si la phase dispersée de l'émulsion, alors piégée dans le polymère, peut être éliminée par séchage, un matériau poreux est obtenu. L'approche polyHIPE permet la création de pores ouverts, c'est pourquoi nous avons choisi de l'appliquer pour préparer des matériaux microcellulaires. Nous décrivons cette stratégie dans ce paragraphe.

L'émulsion inverse est formée en ajoutant la phase dispersée à la phase organique composée des monomères réticulables et du tensioactif. Lorsque la fraction volumique de phase dispersée est importante (fraction supérieure à env. 74 %<sub>vol</sub>) et que la quantité de tensioactif est suffisante, le film de phase organique entre deux gouttes est très fin. Lorsque la réaction de polymérisation est amorcée, le film de phase organique se rétracte, générant une voie de communication entre deux gouttes de phase dispersée voisines. Une fois la phase dispersée éliminée, les pores communiquent entre eux.



**Figure 21 : Le passage de l'émulsion au polyHIPE**

La structure du polyHIPE observée en microscopie électronique à balayage est donnée en Figure 22.



**Figure 22 : Structure de polyHIPE de poly(styrène-co-divinylbenzène) par MEB; (a) polyHIPE préparé avec 90 % d'eau grossissement  $\times$  2000; (b) polyHIPE préparé avec 99 % d'eau grossissement  $\times$  7500**

On distingue (Figure 22 (a)) nettement dans la structure polyHIPE l'emplacement initial des gouttes, qui seront appelées cellules par la suite, des connexions, qui sont les pores dans les murs des cellules, les reliant les unes aux autres. Ces connexions sont appelées interconnexions ou pores dans la suite du texte. Plus la proportion de phase dispersée de l'émulsion augmente, moins les cellules seront distinctes (Figure 22 (b)), la structure du polyHIPE est alors filandreuse.

L'application des émulsions inverses hautement concentrées comme élément structurant pour la préparation de matériaux polymères poreux a été breveté en 1985<sup>79</sup>. L'application principale envisagée à l'époque était l'emploi comme éponge pour les liquides. Le liquide contenu dans l'éponge peut facilement être transporté et son évaporation est limitée. Barby cite dans son brevet deux brevets précédents qui avaient déjà envisagé la technique de polymérisation d'une phase d'une émulsion concentrée, ceux de Will<sup>80</sup> et de Lissant<sup>81</sup>.

Will en 1973<sup>80</sup> s'intéressait à la polymérisation d'émulsions inverses pour produire des matériaux possédant des pores ouverts. La phase continue est polymérisable et la phase dispersée est aqueuse. L'objectif de ce travail était notamment de fabriquer des polymères qui sèchent plus vite grâce à l'existence d'une porosité ouverte. L'émulsion polymérisable contient deux types de tensioactifs, l'un permettant de stabiliser l'émulsion, donc soluble dans la phase organique, l'autre soluble dans la phase aqueuse pour permettre, pendant la polymérisation, de créer des connexions entre les cellules. Le tensioactif soluble dans la phase

---

<sup>79</sup> D. Barby, Z. Haq, *brevet* U.S.A. US 4,522,953 (1985).

<sup>80</sup> G. B. G. P. Will, *brevet* U.S.A. US 3,734,867 (1973).

<sup>81</sup> K. J. Lissant, *brevet* U.S.A. US 3,988,508 (1976).

continue est un dérivé de polyester, il représente de 0,01 % à 3 % de la masse du monomère s'il est très stabilisant, ou plus de 10 % dans le cas contraire. Le monomère polymérisable est constitué d'au moins un groupement éthylénique pour effectuer une polymérisation radicalaire (un des monomères cités en tant qu'exemple est le styrène). Barby a amélioré la méthode de préparation, un seul tensioactif permet d'obtenir des pores ouverts.

Plus d'une centaine de brevets découlent de celui de Barby et aussi beaucoup de publications. Les applications développées dans les brevets concernent les éponges pour les solutions acides, les solutions aqueuses et salines<sup>82</sup>, les fluides corporels comme les urines ou le sang (tampons, serviettes hygiéniques)<sup>83</sup>; mousses isolantes et ignifuges<sup>84</sup>; les vêtements<sup>85</sup>; des microbilles<sup>86</sup>...

### V.1. ETUDE DES POLYHIPES DE POLY(STYRENE-CO-DIVINYLBENZENE)

Les polyHIPES décrits dans la littérature sont principalement préparés par polymérisation radicalaire, à partir d'un mélange de styrène et de divinylbenzène. Williams, Cameron, Sherrington et Busby se sont intéressés au processus de formation des polyHIPES et aux facteurs influençant leur préparation<sup>87-95</sup>. Il en découle que la fraction aqueuse, la nature et la quantité du tensioactif ainsi que le ratio entre le styrène et le DVB sont les facteurs principaux influençant la faisabilité du polyHIPE. D'autres facteurs comme la teneur en sels de la phase aqueuse et l'ajout de solvant inerte porogène dans la phase organique influent fortement sur les caractéristiques poreuses du matériau final. Certains auteurs ont testé d'autres systèmes d'émulsion utilisant d'autres monomères ou une phase dispersée non aqueuse. Les démarches et observations des différentes études sur les polyHIPES sont décrites ci-après.

---

<sup>82</sup> I. R. Cox, Z. Haq, *brevet* US 4,659,564 (1985).

<sup>83</sup> J. C. Dyer, S. N. Lloyd, *brevet* US 5,849,805 (1996).

<sup>84</sup> J. C. Dyer, *brevet* US 6,160,028 (2000).

<sup>85</sup> S. W. Mork, D. P. Green, G. D. Rose, *brevet* U.S.A. 6,147,131 (2000).

<sup>86</sup> N. Li, J. R. Benson, N. Kitagawa, *brevet* US 6,100,306 (1997).

<sup>87</sup> W. Busby, N. R. Cameron, C. A. B. Jahoda, *Biomacromolecules*, 2 **2003** 154.

<sup>88</sup> N. R. Cameron, D. C. Sherrington, *Adv. Polym. Sci.*, 126 **1996** 162.

<sup>89</sup> N. R. Cameron, D. C. Sherrington, L. Albiston, D. P. Gregory, *Colloid Polym. Sci.*, 274 **1996** 592.

<sup>90</sup> N. R. Cameron, A. Barbeta, *J. Mater. Chem.*, 10 **2000** 2466.

<sup>91</sup> N. R. Cameron, *Polymer*, 46 **2005** 1439.

<sup>92</sup> J. M. Williams, D. A. Wroblewski, *Langmuir*, 4 **1988** 656.

<sup>93</sup> J. M. Williams, *Langmuir*, 4 **1988** 4.

<sup>94</sup> J. M. Williams, A. J. Gray, M. H. Wilkerson, *Langmuir*, 6 **1990** 437.

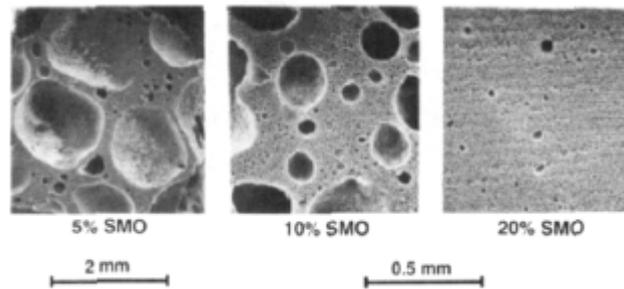
<sup>95</sup> J. M. Williams, *Langmuir*, 7 **1991** 1370.

### V.1.a. Influence du tensioactif

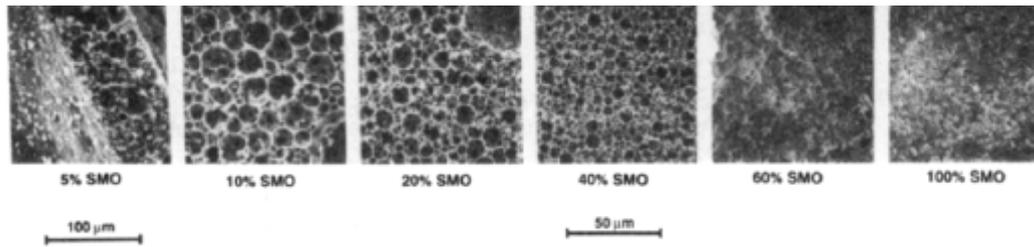
Williams<sup>92</sup> a montré que le tensioactif est nécessaire pour créer des interconnexions entre les cellules et qu'un minimum de 7,5 %<sub>m</sub> (par rapport au monomère) est nécessaire pour qu'il s'en forme. L'interconnexion des cellules a pour effet de diminuer drastiquement le temps nécessaire au séchage du matériau.

Lorsque la quantité de tensioactif est faible, des trous de quelques centaines de microns (Figure 23) se forment dans le matériau. Ceux-ci sont quasiment inexistants lorsque la quantité de tensioactif est augmentée. Par ailleurs l'augmentation de la quantité de tensioactif<sup>94</sup> a pour effet de diminuer la taille des cellules (Figure 24). Bien que le tensioactif soit nécessaire pour former des interconnexions, trop de tensioactif détruit la structure polyHIPE. La structure polyHIPE est détruite lorsque le ratio massique tensioactif/monomère est supérieur à 0,3 pour le styrène et 0,6 pour le divinylbenzène.

Le rôle primordial du tensioactif sur la formation des interconnexions a été confirmé par Cameron<sup>89</sup> qui a effectué des analyses MEB à basse température. En plongeant l'émulsion au cours du processus de polymérisation dans un bain d'azote liquide, elle est figée dans l'état dans lequel elle se trouve à cet instant. L'analyse par cryoMEB permet d'observer la variation de la structure de l'émulsion jusqu'à l'obtention du polyHIPE. Le mécanisme de formation des interconnexions peut alors être déterminé. Le tensioactif est nécessaire à la formation des interconnexions car il amincit l'épaisseur du film entre les gouttes de phase dispersée.



**Figure 23 : Matériaux préparés avec du DVB, 96 %<sub>m</sub> de phase dispersée et des quantités variables de tensioactif<sup>94</sup> (SMO = Monooléate de sorbitan).**



**Figure 24 : Matériaux préparés avec du DVB, 96 %<sub>m</sub> de phase dispersée et des quantités de tensioactif variables<sup>94</sup> (SMO = Monooléate de sorbitan).**

Le tensioactif agit aussi sur la tenue mécanique du polyHIPE<sup>94</sup>. Pour les matériaux préparés avec 100 % de styrène, un maximum du module d'Young, 35 MPa, est atteint pour un ratio massique tensioactif/styrène de 0,05, alors que pour les matériaux préparés avec 100 % de DVB, le module d'Young maximal, 115 MPa, est atteint pour un ratio de 0,1.

### V.1.b. Le rôle du co-tensioactif

Le mélange d'un tensioactif ionique avec un tensioactif amphiphile est connu pour ses propriétés de stabilisation des émulsions. Le film interfacial ainsi obtenu résiste mieux aux phénomènes de coalescence et agit comme une barrière au passage de la phase dispersée dans la phase continue, évitant ainsi le mûrissement d'Ostwald.

Dans les premiers essais de l'influence d'un co-surfactant, Williams<sup>95</sup> a testé 8 tensioactifs et 22 co-tensioactifs. Cependant, seul le Span 80 conduit à une structure homogène et sans défauts. Barbetta<sup>96</sup> ajoute un co-monomère dans la phase organique, le chlorure de 4-vinylbenzyle, et constate que celui-ci agit comme un co-tensioactif, diminuant la tension interfaciale en s'adsorbant à l'interface. L'adsorption à l'interface est rendue possible grâce à la géométrie du Span 80, qui possède une grosse tête hydrophile, facilitant l'intercalation de molécules hydrophiles plus petites. Les cellules du matériau ainsi générées sont plus petites. Grâce au mélange de 3 tensioactifs, Barbetta<sup>97</sup> augmente la surface spécifique générée par un porogène, par comparaison avec un matériau préparé avec seulement un tensioactif. Ceci indique bien que le mélange de tensioactif stabilise le film de phase organique et réduit le mûrissement d'Ostwald.

Le sel joue permet de stabiliser la couche de Span 80 en diminuant la solubilité de la tête polaire du tensioactif dans la phase aqueuse. La présence de sulfate de potassium, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dans la phase aqueuse<sup>94</sup> diminue la taille des gouttes. L'influence du sel est marquée pour une

<sup>96</sup> A. Barbetta, N. R. Cameron, S. J. Cooper, *Chem. Commun.*, **2000** 221.

<sup>97</sup> A. Barbetta, N. R. Cameron, *Macromolecules*, **37** **2004** 3202.

concentration de 0,05 g.L<sup>-1</sup>. D'autres sels ont été testés par la suite comme le chlorure de sodium<sup>75</sup> et le chlorure de calcium<sup>96</sup>.

### V.1.c. Connexions et cellules

Cameron a constaté par cryo-MEB que la formation des interconnexions se produisait précisément au point de gel<sup>89</sup>, lorsque toute la phase continue ne constitue qu'un seul et même réseau. Il semblerait donc que la contraction du film de phase continue, causée par la conversion du monomère en polymère plus dense, soit à l'origine de la formation des interconnexions. Une image de la structure de l'émulsion est faite avant polymérisation puis après 2 h 10, 2 h 40, 4 h et 5 h. Avant polymérisation les gouttes de phase dispersée sont nettement visibles, elles ont une forme polyédrique et sont séparées par un film de phase organique. Après 2 h la structure commence à présenter des interconnexions par endroits et après 4 h les interconnexions sont nettement présentes.

La fraction volumique de phase aqueuse a une influence importante sur la morphologie du polymère<sup>98</sup>, elle détermine l'épaisseur du film de phase continue entre les gouttelettes de phase dispersée. Plus la fraction de phase aqueuse est importante, plus les interconnexions sont grandes. D'après Barbetta et Cameron<sup>89</sup> le rapport  $d/D$  ( $d$  = taille des connexions;  $D$  = taille des cellules) est un bon paramètre pour caractériser l'état de l'émulsion juste avant le point de gel. Cet état dépend essentiellement de la tension interfaciale. Une tension interfaciale faible va favoriser la dispersion de la phase interne de l'émulsion car le travail de cohésion nécessaire pour casser les gouttelettes en gouttelettes plus petites est faible. Il en résulte la formation de cellules plus petites. La surface de contact entre la phase organique et la phase aqueuse sera d'autant plus grande, ce qui implique un amincissement du film entourant les gouttelettes de phase dispersée. Lors de la polymérisation, ces conditions conduisent à la formation d'interconnexions de grande taille relativement à la taille des cellules. Le ratio  $d/D$  est donc lié au degré d'amincissement du film de phase continue séparant les gouttelettes de phase dispersée.

La taille des interconnexions peut être estimée par microscopie électronique à transmission (MET) comme par porosimétrie par intrusion de mercure. Il faut cependant remarquer que plus le volume poreux est important, plus la taille des interconnexions sera surévaluée par porosimétrie au mercure. La fonction qui sert au calcul de la taille des interconnexions,

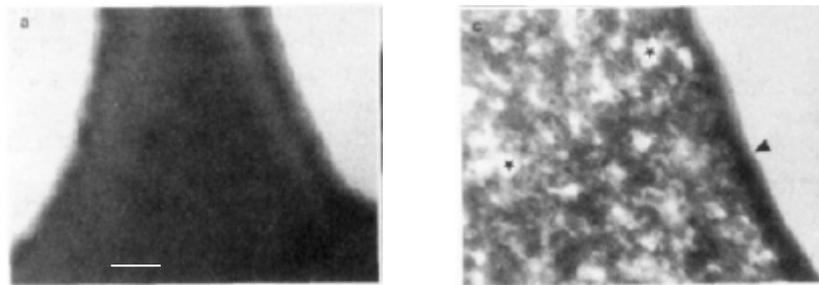
---

<sup>98</sup> A. Barbetta, N. R. Cameron, *Macromolecules*, 37 **2004** 3188.

$dV/d\log(d)$ , est une fonction de distribution en volume, ce qui a pour conséquence que  $d$  diffère de la taille réelle des interconnexions, d'autant plus que le volume poreux augmente.

#### V.1.d. Influence de la réticulation sur la structure poreuse

Le taux de réticulation a lui aussi une influence sur la structure du polyHIPE. Le DVB est un réticulant, lorsqu'il est ajouté au styrène, il permet de diminuer la taille des cellules<sup>94</sup> de la structure polyHIPE. Hainey<sup>99</sup> étudie l'effet du rapport S/DVB sur la texture du squelette polymère et sur la surface spécifique du polyHIPE. Lorsque la quantité de DVB (par rapport au styrène) est augmentée, la surface spécifique augmente. Lorsque le rapport massique entre monomères styrène et divinylbenzène S/DVB est grand, les murs du polyHIPE sont massifs, plastifiés et non poreux (Figure 25). L'ajout de DVB (S/DVB = 4) permet d'introduire une mésoporosité dans le matériau massif, celle-ci n'étant pas forcément accessible à cause de la présence d'une peau dense de polymère plastifiée qui la recouvre (voir flèche Figure 25). Ce n'est que lorsque le DVB est présent en quantité plus importante que les mésopores deviennent accessibles.



**Figure 25 : Texture des murs des cellules S/DVB= 95/5 (gauche) 80/20 (droite) (barre=200 nm)**

#### V.1.e. Génération de la mésoporosité à l'aide d'un porogène

Williams<sup>93</sup> a étudié l'effet de l'incorporation d'un agent porogène dans la phase organique continue. Il constate que pour des quantités importantes de porogène, le matériau est fragilisé, les valeurs de module d'Young en compression diminuent. Il observe aussi qu'en ajoutant beaucoup de porogène, une structure particulière se forme, ce qui lui permet d'établir une théorie sur la ségrégation des molécules dans la phase organique. Les hydrocarbures se localisent préférentiellement aux points de contact entre deux gouttes.

---

<sup>99</sup> P. Hainey, I. M. Huxham, B. Rowatt, D. C. Sherrington, L. Tetley, *Macromolecules*, 24 **1991** 117.

Comme Williams auparavant, Hainey<sup>99</sup> a constaté que l'introduction de porogène fragilise le matériau. Avec ou sans porogène, lorsque la quantité de DVB (par rapport au styrène) est augmentée, la surface spécifique augmente. Le porogène étant inerte vis-à-vis de la réaction de réticulation, lors de la réticulation du monomère, il se crée une séparation de phase entre le polymère formé et le liquide porogène. Cette séparation de phase va générer des trous après élimination du liquide. Hainey fait la distinction entre les porogènes solvant et non-solvant du polymère. Les liquides porogènes étudiés, toluène et éther de pétrole, appartiennent respectivement à ces deux types de porogènes. L'éther de pétrole forme des pores plus grands, de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ .

Hainey est le premier à exploiter les images de MET pour caractériser les matériaux polyHIPES. Il décrit très précisément la méthode de préparation des échantillons pour la microscopie.

L'étude de Barbeta et Cameron<sup>98</sup> suggère que le mûrissement d'Ostwald joue un rôle important dans la formation de la structure poreuse générée par le porogène. En effet, lorsque le solvant porogène est polaire, il a tendance à former des liaisons hydrogène avec l'eau qui est la phase dispersée. Le solvant est alors capable de transporter de l'eau à travers la phase organique continue. Ce phénomène est appelé mûrissement d'Ostwald. Ainsi lorsque le porogène est polaire, il ne favorise plus la formation de micro- et mésopores, mais provoque le mûrissement d'Ostwald de l'émulsion. Certains porogènes comme le toluène permettent d'aboutir à une structure de type polyHIPE où les cellules et les pores connectant les cellules sont nettement visibles, d'autres comme le 1-chloro-3-phénylpropane conduisent à des structures non cellulaires et d'autres encore amènent à des structures intermédiaires comme avec le 1,2-dichlorobenzène.

## V.2. PREPARATION DE POLYHIPES A PARTIR D'AUTRES SYSTEMES D'EMULSIONS

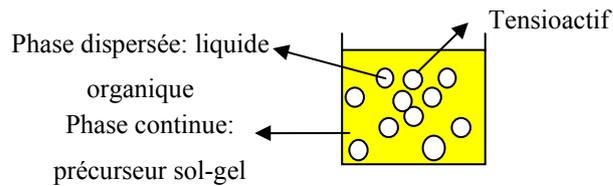
Il est possible d'appliquer la méthodologie polyHIPE à d'autres systèmes d'émulsions<sup>100-102</sup>. Imhof<sup>102</sup> et Carn<sup>100</sup> ont préparés des matériaux hybrides organiques/inorganiques par le procédé sol gel (Figure 26).

---

<sup>100</sup> F. Carn, A. Colin, M. F. Achard, H. Deleuze, E. Sellier, M. Birot, R. Backov, *J. Mater. Chem.*, 14 **2004** 1370.

<sup>101</sup> H. Deleuze, R. Faivre, V. Herrogeuz, *Chem. Commun.*, **2002** 2822.

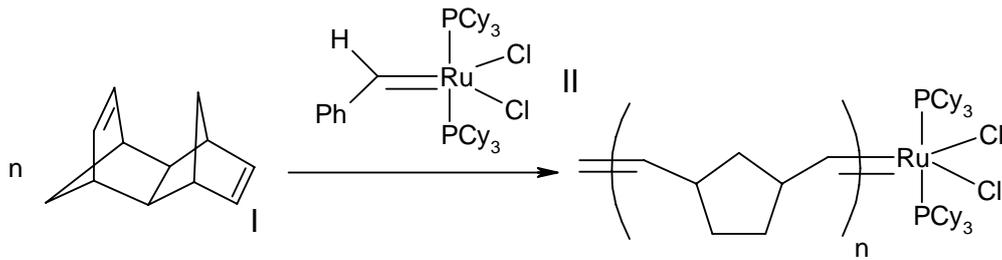
<sup>102</sup> A. Imhof, D. J. Pine, *Nature*, 389 **1997** 948.



**Figure 26 : Schéma des émulsions utilisées par Imhof et Carn**

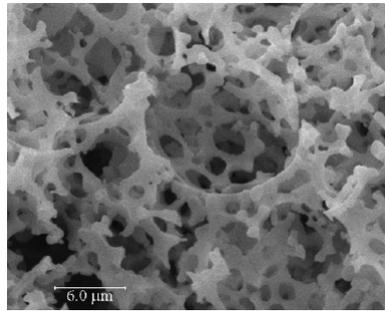
Ces hybrides ont une structure proche de celle des polysiloxanes. Les molécules précurseurs utilisées pour la chimie sol-gel sont hydrosolubles. Or, d'après le principe même de l'émulsion, les deux phases liquides mises en jeu ne doivent pas être miscibles. Il faut donc chercher un autre liquide pour jouer le rôle de la phase dispersée. Imhof utilise une huile, alors que Carn substitue l'eau par le dodécane. Chez Imhof, l'émulsion huile dans formamide est stabilisée par des copolymères à triblocs symétriques d'oxyde d'éthylène est homogénéisée par la méthode de fractionnement de Bibette, alors que Carn utilise un agent de structuration des mésopores, le bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB). Le premier catalyse la réaction sol-gel en milieu basique avec l'ammoniac, alors que le second se place en milieu acide par un ajout d'acide chlorhydrique. Les matériaux de Carn sont préparés avec comme seul tensioactif le TTAB. Celui-ci joue à la fois le rôle de stabilisant de l'émulsion, mais aussi permet de générer une mésoporosité organisée dans le matériau, créant ainsi une surface spécifique de  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Les matériaux sont préparés avec des fractions massiques de phase dispersée comprises entre 67 % et 78 %, les structures obtenues ne ressemblent cependant pas tout à fait à celles classiquement observées dans un polyHIPE, même si elles peuvent y être assimilées. Il n'est donc pas si aisé d'adapter la méthodologie polyHIPE à tous les systèmes d'émulsions. Un réel travail de formulation est nécessaire pour aboutir à la structure recherchée.

Deleuze<sup>101</sup> a envisagé la préparation de polyHIPEs non-styréniques par métathèse par ouverture de cycle (ROMP: Ring Opening Metathesis Polymerization). Le catalyseur de Grubbs est utilisé pour la polymérisation du tétracyclo-[6,2,1<sup>3,6</sup>,0<sup>2,7</sup>]-dodéca-4,9-diène (Figure 27).



**Figure 27 : Structure du monomère (I) et du catalyseur de Grubbs (II)**

A température ambiante la polymérisation est rapide, que le catalyseur soit solubilisé dans la phase continue ou dispersée. Dans les deux cas le polymère obtenu ne possède pas la structure polyHIPE. Lorsque l'émulsion est préparée à -15 °C, la polymérisation est ralentie et le polymère obtenu possède une structure polyHIPE (Figure 28).



**Figure 28 : Structure par MEB du polyHIPE préparé par ROMP**

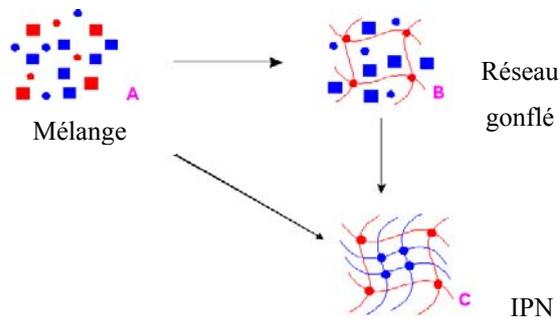
L'ajout de solvant porogène ne permet pas d'obtenir une surface spécifique importante. Le caractère vivant de la polymérisation permet de fonctionnaliser le matériau.

Il existe donc des études concernant les polyHIPEs non styréniques, mais elles restent marginales quand on considère le nombre de publications qui traitent des polyHIPEs styréniques. On retiendra qu'il est possible d'adapter la méthode polyHIPE à d'autres voies de réticulation et d'autres systèmes d'émulsions.

### V.3. POLYHIPEs FORMES DE RESEAUX DE POLYMERES INTERPENETRES

Lorsqu'un polymère ne confère pas au matériau final l'ensemble des propriétés recherchées, une solution efficace est de réaliser un réseau de polymères interpénétrés. Ce réseau permet d'apporter conjointement les propriétés des deux matériaux. Ce procédé est souvent utilisé pour moduler la tenue mécanique du matériau.

Les réseaux de polymères interpénétrés<sup>103</sup> (IPN) sont constitués d'au-moins deux réseaux de polymères entrelacés au niveau moléculaire mais qui ne sont pas liés de façon covalente et qui peuvent être séparés seulement si des liaisons chimiques sont rompues (Figure 29).



**Figure 29 : Schéma de préparation d'un réseau de polymères interpénétrés**

En Figure 29 sont représentées les deux voies d'obtention d'un IPN. En passant du mélange de monomères à l'IPN c'est la voie directe qui est effectuée. Une autre voie de synthèse consiste à polymériser d'abord un réseau de polymère puis le second.

Des réseaux de polymères interpénétrés ont été synthétisés avec du styrène et de l'acrylate de 2-éthylhexyle<sup>104</sup>, avec comme réticulant le divinylbenzène. Les IPNs sont obtenus par une première synthèse d'un polyHIPE suivie par le gonflement de celui-ci avec le second monomère qui permet après réticulation de former le deuxième réseau. Le polymère est ensuite testé en contrainte-déformation pour une application comme matériau amortisseur.

Les filtres d'aérosols nécessitent une certaine tenue mécanique car le solide est soumis à une pression importante et ne doit pas céder sous son effet. Les polyHIPEs de poly(styrène-co-divinylbenzène) ne présentent pas une résistance mécanique suffisante, il est donc nécessaire de les rigidifier. Lépine<sup>69</sup> a préparé des polyHIPEs constitués de réseaux interpénétrés de polyuréthane et de poly(styrène-co-divinylbenzène), tantôt connectés (les deux réseaux sont liés par des liaisons covalentes) ou non. Les réseaux non connectés n'améliorent que très peu la rigidité du matériau, comparés au polyHIPEs classiques de poly(styrène-co-divinylbenzène). Les IPNs connectés (module d'Young = 40 MPa) permettent d'améliorer le module d'Young d'un facteur 5 par rapport aux polyHIPEs classiques (module d'Young = 9 MPa) à volume poreux constant.

L'application que nous voulons développer pour les polyHIPE de polysiloxane ne nécessite pas une tenue mécanique d'un tel ordre de grandeur. En effet, un échantillonneur passif n'est

<sup>103</sup> Y. S. Lipatov, *Progress in Polymer Science*, 27 **2002** 1721.

<sup>104</sup> H. Tai, A. Sergienko, M. S. Silverstein, *Polym. Eng. Sci.*, 41 **2001** 1540.

pas soumis à de l'air sous pression comme le serait un échantillonneur actif. Les IPN peuvent cependant être une bonne solution si la tenue mécanique du polyHIPE que nous voulons synthétiser n'est pas suffisante.

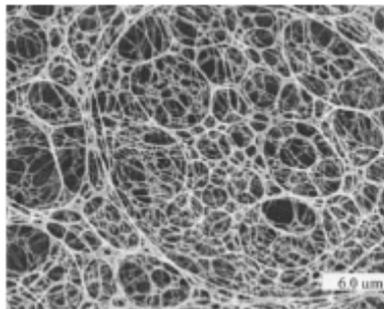
#### V.4. APPLICATIONS DES POLYHIPEs

Les polyHIPEs connaissent depuis leur invention des applications très variées. Initialement ils ont été conçus comme éponges pour les liquides, notamment en tant que réservoirs de deutérium et de tritium pour la fusion nucléaire. Leurs atouts principaux sont leur légèreté et leurs pores connectés. Ces propriétés ont valu aux polyHIPEs d'être appliqués comme supports pour la culture de tissus vivants, filtres aérosols, amortisseurs, supports pour la chimie organique... Un certain nombre d'applications sont détaillées ci-dessous.

##### V.4.a. Matériaux ultraporeux

Richez<sup>75</sup>, comme Williams, ont tenté de développer des matériaux cibles pour la fusion inertielle par confinement. Pour cela le cahier des charges impose de préparer des matériaux uniquement constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène, et très peu denses, de l'ordre de  $10 \text{ mg. cm}^{-3}$ . Pour cela les matériaux polyHIPEs de poly(styrène-co-divinylbenzène) sont de bons candidats. Néanmoins pour aboutir à des densités très faibles, il faut un minimum de matière, ce qui se traduit au niveau de l'émulsion de départ par l'incorporation d'un maximum de phase dispersée. Richez réussit à préparer des matériaux possédant 99 % de volume poreux. Il utilise par ailleurs un amorceur différent du persulfate de potassium, le dihydrochlorure de 2,2'- azobis(2-méthylpropanamide), permettant de polymériser à plus basse température (40-50 °C contre 60 °C pour le persulfate de potassium).

La structure des matériaux ultraporeux est filandreuse (Figure 30), les cellules caractéristiques du polyHIPE sont reconnaissables.



**Figure 30 : Photo MEB d'un polyHIPE préparé avec 98 % de phase dispersée et un poly(ester de glycérol) comme tensioactif (grossissement  $\times 5000$ )**

#### V.4.b. Réactions supportées

La structure de pores interconnectés du polyHIPE offre une surface de contact importante, permettant d'envisager des supports pour les réactions chimiques en plaçant, soit le catalyseur sur le support, soit l'un des réactifs, les autres réactifs pouvant être mis en contact avec le substrat sous forme vapeur ou liquide. Ce nouveau support pourrait se substituer aux résines : en effet, il est possible de le récupérer plus facilement car il se présente sous la forme d'un bloc. Une variété de réactions a été testée sur ce type de supports<sup>105,106,70,68</sup>.

La polymérisation par la technique polyHIPE d'un mélange styrène/divinylbenzène (1/1<sub>m</sub>) ne consomme pas toutes les fonctions vinyliques du DVB. Les groupes vinyle résiduels peuvent servir de sites fonctionnels. Les polymères ainsi fonctionnalisés peuvent servir de support pour des réactions chimiques. Mercier<sup>70</sup> utilise les groupes vinyle résiduels pour fonctionnaliser les polyHIPEs par deux voies : l'une continue et l'autre discontinue. La teneur en vinyle varie entre 3,1 mmol.g<sup>-1</sup> et 4,4 mmol.g<sup>-1</sup> selon la quantité de DVB présente dans l'émulsion de départ. Il étudie l'addition de groupes hydroxyle, de thiols et d'acide bromohydrique conduisant à des taux de fonctionnalisation importants.

Deleuze<sup>68</sup> a proposé une addition anti-Markovnikov de thiol pour fonctionnaliser le polymère avec notamment des groupes alcool, amine, ester ou acide. Le taux de fonctionnalisation varie selon le précurseur de 10 à 60 % des fonctions vinyle initiales. Le polyHIPE fonctionnalisé peut ensuite servir de support en chimie organique. Deleuze propose une alternative à la réaction de déhalogénéation par l'hydrure de tributylétain avec ses polyHIPEs fonctionnalisés. Il obtient des rendements de 100 % pour des conditions optimisées.

Desforges<sup>106</sup> a préparé des billes de polyHIPE par polymérisation en suspension de gouttes de HIPE. Les billes ont l'avantage par rapport au monolithe de présenter une surface active encore plus accessible à cause de l'augmentation de la surface de contact. Pour obtenir des billes non déformables de taille homogène par la méthode décrite par Desforges, l'émulsion ne doit pas être trop visqueuse pour être délivrée goutte à goutte par la seringue et non pas en flux continu. L'éther de pétrole a été évalué comme diluant, mais ne permettait pas d'obtenir des billes de bonne qualité. En revanche, l'augmentation de la quantité de DVB par rapport au styrène, S/DVB= 20/80, s'est avérée une solution efficace pour diminuer la viscosité de l'émulsion et former des billes de forme et taille régulière et de bonne tenue mécanique. Les

---

<sup>105</sup> M. Ottens, G. Leene, A. A. C. M. Beenackers, N. Cameron, D. C. Sherrington, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 **2000** 259.

<sup>106</sup> A. Desforges, M. Arpontet, H. Deleuze, O. Mondain-Monval, *React. Funct. Polym.*, 53 **2002** 183.

billes sont ensuite fonctionnalisées, non pas en utilisant les groupes vinyle résiduels comme Mercier et Deleuze précédemment, mais directement par copolymérisation avec le styrène et le divinylbenzène de monomères fonctionnels comme le chlorométhylstyrène, ou le 3-isopropényl- $\alpha,\alpha'$ -diméthylbenzyl isocyanate. Les taux de fonctionnalisation dans des conditions de préparation optimisées atteignent respectivement 5,8 mmol.g<sup>-1</sup> et 4,2 mmol.g<sup>-1</sup> pour les monomères fonctionnalisés utilisés.

#### V.4.c. Purification

Moine<sup>74</sup> a évalué les polyHIPE comme substituts des résines pour purifier des solvants ou des réactifs. Le support d'extraction doit être sélectif vis-à-vis de la molécule à extraire. Pour cela des chaînes de poly(glycidylméthacrylate) sont greffés sur un polyHIPE de poly(DVB-co-chlorure de 4-vinylbenzyle) afin d'extraire la 1-hexylamine dissoute dans le THF. L'amine est piégée par complexation sur le support, celui-ci pouvant être ainsi facilement régénéré.

#### V.4.d. Filtres

Walsh<sup>107</sup> a préparé des polyHIPEs de 95 % de volume poreux, à partir de styrène et de divinylbenzène avec un rapport S/DVB=1/8. Avant polymérisation, l'émulsion est agitée pendant un temps variable, allant de 15 à 60 min. Le monolithe obtenu présente des tailles moyennes de pores décroissantes en fonction du temps d'agitation. En effet, des tests de filtration montrent que la perte de charge est d'autant plus importante que l'émulsion de départ a été agitée longtemps. Les photos de MEB corrélaient très bien ces résultats ainsi que des tests de filtration de particules, qui montrent que plus l'émulsion de départ est agitée longtemps, plus la taille des particules retenues est faible.

#### V.4.e. Supports de culture pour tissus vivants

Un des grands défis du 21<sup>ème</sup> siècle est la culture de tissus vivants pour la transplantation. Ce type de procédé nécessite un support permettant l'acheminement de nutriments mais aussi l'élimination des déchets produits par la culture. Le polymère doit être biocompatible, se dégradant au fur et à mesure de la croissance des tissus en formant des produits non toxiques, qui peuvent être éliminés facilement. Les polyHIPEs biocompatibles sont une solution intéressante dans ce domaine. Des polyHIPEs préparés à partir d'un mélange de poly( $\epsilon$ -caprolactone) et de styrène<sup>87</sup> ont été testés comme supports pour la croissance de fibroblastes

---

<sup>107</sup> D. C. Walsh, J. I. T. Stenhouse, L. P. Kingsbury, E. J. Webster, *J. Aerosol Sci.*, 27 **1996** S629.

humain. Des images MEB montrent que les cellules se sont fixées sur le support et s'y sont multipliées. Le polyHIPE est donc compatible au milieu cellulaire et favorise son développement.



▪ **CHAPITRE II : SYNTHÈSE DE MATÉRIAUX  
MICROCELLULAIRES PAR L'APPROCHE POLYHIPE**

Notre objectif est de fabriquer des matériaux microcellulaires de polysiloxane par l'approche polyHIPE. Ceux-ci devront piéger les composés aromatiques monocycliques tels que le benzène et le toluène, puis les libérer facilement afin de pouvoir les analyser. Cette application s'approche de celle d'un filtre sauf que le but ici n'est pas d'épurer un liquide ou un gaz, mais d'analyser une partie des composés contenus dans l'atmosphère urbaine. L'approche polyHIPE, nécessite la formulation préalable d'une émulsion. C'est en faisant varier la formulation de l'émulsion qu'il est possible de modifier la structure du polyHIPE. La première partie des travaux sera donc consacrée à l'optimisation des paramètres de l'émulsion.

## I. PRESENTATION

Comme indiqué en introduction, l'objet de ce travail est le développement d'un capteur permettant la détection des polluants atmosphériques tels que les BTEX. A cet effet nous avons fixé comme premier objectif de ces travaux, de synthétiser de nouveaux adsorbants appartenant à la famille des siloxanes.

Les études précédentes réalisées au LPTC<sup>1,55</sup> et dans d'autres laboratoires<sup>54</sup>, ont montré que le PDMS massif permettait le piégeage des BTEX sans toutefois être assez performant pour effectuer leur détection aux concentrations rencontrées dans l'environnement.

La structure chimique du PDMS massif utilisé (OV1) est représentée en Figure 8 (p. 9), nous l'appellerons  $S_0$  car il est le matériau de référence.

Les caractéristiques du polydiméthylsiloxane massif que nous avons utilisé, sont données dans le Tableau 5.

$M_w$ (g.mol <sup>-1</sup> )	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Densité
$1,027.10^6$	0,12	0,98

**Tableau 5 : Caractéristiques du PDMS  $S_0$**

La masse molaire moyenne en poids a été déterminée par chromatographie par exclusion stérique, la surface spécifique a été déterminée par adsorption d'azote et la densité provient de la fiche technique du PDMS. Les caractéristiques de ce matériau indiquent que sa surface spécifique est très faible, ce qui peut limiter ses capacités de piégeage.

Afin d'améliorer ses capacités de piégeage, nous nous sommes fixés comme objectif de trouver une voie de synthèse satisfaisante permettant de générer une porosité permanente.

### **I.1. CARACTERISTIQUES RECHERCHEES**

Ce matériau devra posséder les caractéristiques suivantes:

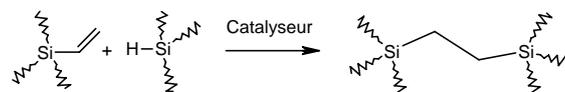
- le matériau devra posséder une structure chimique de type polysiloxane (Figure 8) qui a été choisie pour sa faible polarité et son affinité pour les BTEX.
- le matériau devra posséder des caractéristiques homogènes, de manière à ce que des éléments prélevés sur un même monolithe ou issus d'un lot de synthèse différent piègent de façon identique les polluants BTEX.
- le matériau devra être constitué de macropores interconnectés, représentant un volume important par rapport au volume total du matériau. Leurs dimensions devront être homogènes et les plus grandes possibles. D'après les normes fixées par IUPAC, les macropores ont un diamètre supérieur à 50 nm.
- la structure microscopique du matériau devra être de type polyHIPE
- le matériau devra posséder une surface spécifique importante grâce à la présence de mésopores qui d'après les normes fixées par l'IUPAC devront avoir un diamètre compris entre 2 et 50 nm. La surface spécifique devra être supérieure à  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .
- le matériau devra être rigide afin de préserver à la fois sa forme macroscopique et sa structure poreuse.

Pour synthétiser ces matériaux poreux, nous avons choisi l'approche polyHIPE. Cette approche consiste à polymériser la phase continue d'une émulsion concentrée. Elle permet de générer des macropores grâce aux gouttes de phase dispersée et aussi une surface spécifique importante en ajoutant un solvant porogène à l'émulsion de départ<sup>93,98,99</sup>. Le principe de préparation d'un polyHIPE est illustré dans la Figure 21 (Chapitre I p. 9). La première étape de la génération du matériau est la préparation de l'émulsion. Une des méthodes de préparation les plus couramment utilisées consiste à d'abord mélanger les constituants de la phase continue : les monomères organiques et le tensioactif, puis, en maintenant une agitation continue, à ajouter la phase dispersée par petites fractions. Lorsque l'émulsion concentrée est obtenue, la réticulation est amorcée. Après lavage et séchage, le polymère macroporeux est obtenu. La première étape de notre étude consiste à déterminer la réaction de réticulation qui permet d'obtenir un réseau polysiloxane et les constituants de l'émulsion.

### **I.2. SELECTION DES REACTIFS ET DU CATALYSEUR**

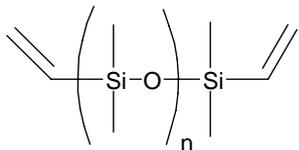
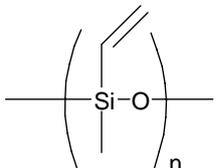
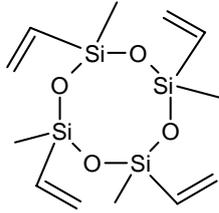
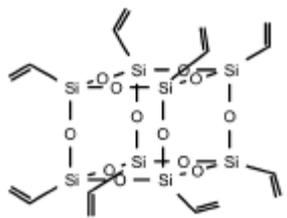
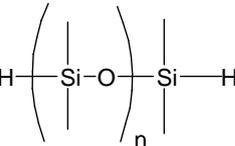
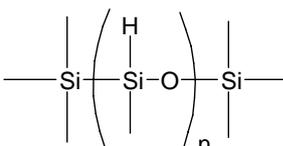
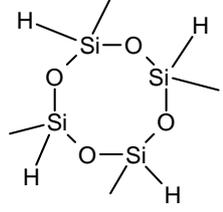
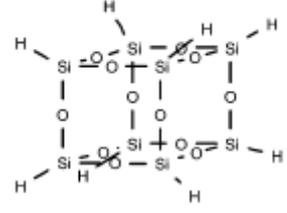
A notre connaissance, trois voies sont possibles pour générer le réseau polysiloxane : l'hydrolyse/condensation, la réaction radicalaire à partir de fonctions vinyles et

l'hydrosilylation. La première voie, l'hydrolyse/condensation, peut être éliminée d'office, en effet, pour des raisons écologiques et économiques, nous avons choisi de réaliser les émulsions de départ avec une phase dispersée aqueuse; pour cela, les réactifs siloxanes ne doivent pas être hydrosolubles, ce qui est le cas des précurseurs sol-gel. La réaction radicalaire vinylique est une réaction couramment utilisée pour faire des polyHIPEs de polystyrène, cette voie est donc peu originale. L'hydrosilylation est compatible avec le type d'émulsion choisi, par ailleurs, les réactifs disponibles dans le commerce sont assez variés pour y trouver des réactifs adaptés. Nous avons donc choisi d'utiliser l'hydrosilylation comme réaction de réticulation. Le schéma de la réaction est illustré dans la Figure 31.



**Figure 31 : Schéma de la réaction d'hydrosilylation**

Cette réaction met en jeu deux réactifs, l'un portant des fonctions vinylique, l'autre portant des fonctions silane. Les réactifs disponibles dans le commerce peuvent être classés en trois groupes: les molécules linéaires, les cycliques et les molécules de géométrie cubique, faisant partie de la famille des polysilsesquioxanes. Les structures de ces réactifs sont représentées dans la Figure 32.

	Réactifs linéaires	Réactifs cycliques	Réactifs cubiques
Réactifs vinyles	<p>a</p>  <p>b</p> 	<p><math>D_4^V</math></p> 	<p>c</p>  <p>polysilsesquioxane T8</p>
Réactifs silanes	<p>d</p>  <p>e</p> 	<p><math>D_4^H</math></p> 	<p>f</p>  <p>polysilsesquioxane T8</p>

**Figure 32 : Représentation de la structure des réactifs siloxanes**

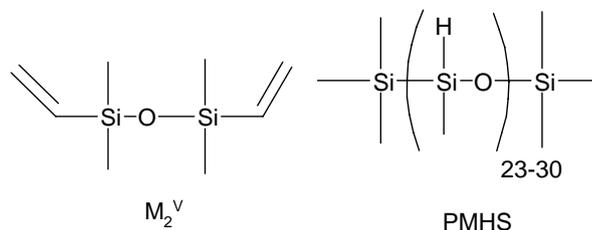
Le premier critère de choix du monomère est sa viscosité, car plus il est visqueux, plus la préparation de l'émulsion sera difficile. Les réactifs sont alors choisis de manière à ce qu'ils soient faciles à manipuler et à peser. Dans la formulation, le composé le plus visqueux devra être le tensioactif. Le deuxième critère est la rigidité du matériau final : celle-ci dépend du taux de réticulation, qui dépend lui-même du nombre de fonctions réactives portées par les molécules.

Les réactifs linéaires vinyle et silyle disponibles portent les fonctions réactives, soit aux extrémités de la chaîne (Figure 32 (a) et (d)), soit branchées le long du squelette Si-O (Figure 32 (b) et (e)). Les réactifs linéaires ont pour inconvénient d'être polymoléculaires, contrairement aux monomères cycliques et cubiques.

Les monomères cycliques les plus couramment utilisés dans la littérature sont le 1,3,5,7-tétraméthyl-1,3,5,7-tétravinylcyclotétrasiloxane abrégé  $D_4^V$  et le 1,3,5,7-tétraméthylcyclotétrasiloxane abrégé  $D_4^H$  (Figure 32). Ces molécules sont formées par un cycle contenant 4 unités Si-O et chaque silicium porte un groupe méthyle et un groupe vinyle (ou silane). Ces monomères portent chacun quatre fonctions réactives.

Les monomères cubiques appartiennent à la famille des polysilsesquioxanes. Leur formule brute peut s'écrire  $\text{RSiO}_{1,5}$  avec R un groupe alkyle. Peu de monomères différents sont disponibles. Ceux représentés dans la Figure 32 ne possèdent pas de groupes méthyle, or ce sont ces groupes qui confèrent aux siloxanes les propriétés apolaires que nous recherchons. Ces monomères ne seront donc pas utilisés pour la synthèse des polysiloxanes poreux. Ils pourront néanmoins être utilisés comme réticulants.

Nous avons donc le choix entre les réactifs linéaires et les réactifs cycliques. Dans un premier temps, nous choisissons le tétraméthyldivinylsiloxane ( $\text{M}_2^{\text{V}}$ ) et un polyméthylhydrosiloxane terminé triméthylsiloxy (PMHS) de masse molaire comprise entre 1400 et 1800  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Figure 33).

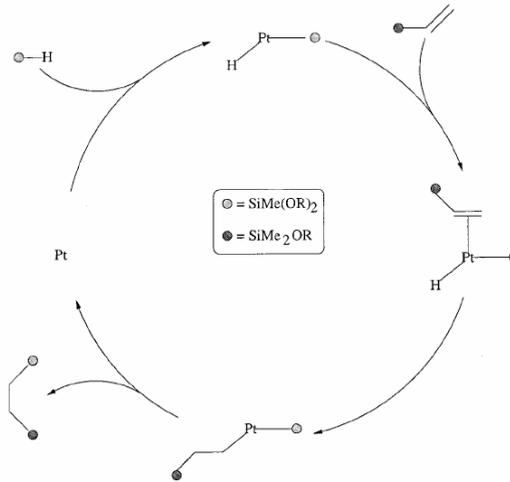


**Figure 33 : Structure des monomères choisis**

Une représentation du réseau obtenu avec les monomères  $\text{M}_2^{\text{V}}$  et PMHS est montrée en Figure 34. Cette représentation a été réalisée en deux dimensions, alors qu'en réalité le réseau est tridimensionnel.



Le cycle du catalyseur de Karstedt n'est pas établi avec certitude. Nous avons représenté en Figure 36 le mécanisme proposé par Lewis<sup>108</sup>. Celui-ci suppose que l'hydrure s'insère sur le platine métal, selon une addition oxydante. Le produit alors formé s'associerait au ligand vinyle. L'hydrogène serait ensuite transféré sur la double liaison -C=C- pour donner un alkylsiloxane coordonné. Une élimination réductrice permet de libérer la molécule formée et de régénérer le catalyseur qui peut participer à un autre cycle.



**Figure 36 : Cycle catalytique du catalyseur de Karstedt : mécanisme proposé par Lewis<sup>108</sup>**

La quantité de catalyseur est fixée de la manière suivante : 25  $\mu$ L de complexe de platine-divinyltétraméthylidisiloxane dans le xylène contenant 2,1 à 2,4 %<sub>m</sub> Pt pour 2,5 g de mélange M<sub>2</sub><sup>V</sup> / PMHS.

### I.3. CHOIX DE LA QUANTITE ET DE LA NATURE DE PHASE DISPERSEE

La phase dispersée est l'agent qui génère les macropores, ses composants et ceux de la phase continue de l'émulsion ne doivent pas être miscibles. L'eau est la phase dispersée la plus utilisée pour la préparation des HIPEs, l'eau est polaire alors que les siloxanes sont faiblement polaires; les deux composés ne sont donc pas miscibles. Une solution aqueuse peut alors être mise en œuvre pour la préparation d'émulsions inverses concentrées. Comme expliqué dans la partie bibliographie, la fraction volumique de phase dispersée doit être importante pour pouvoir produire un polyHIPE. Une valeur seuil théorique est définie, elle est fixée à 74 %<sub>v</sub>. La fraction de phase dispersée est alors fixée à 77 % (m/m) dans notre cas, sauf indication contraire. Nous avons choisi de raisonner tout le long de l'étude en fractions massiques, car la

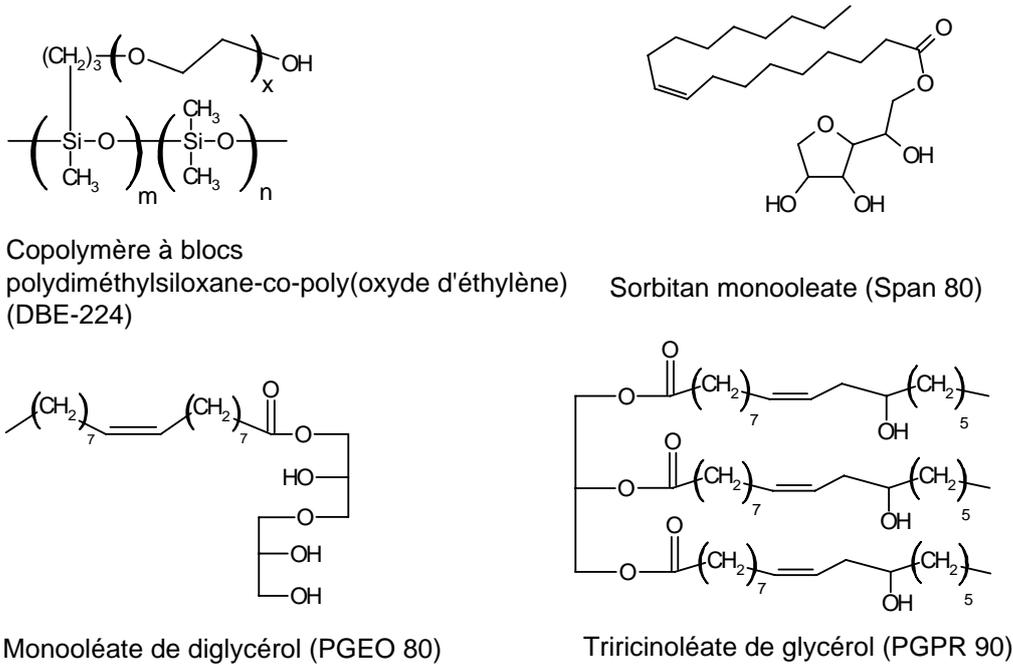
densité des siloxanes et de l'eau sont proches de 1, on peut alors assimiler fractions massiques et volumiques. La phase dispersée est additionnée d'un sel, ici le chlorure de sodium, afin de stabiliser l'émulsion.

#### I.4. SELECTION DES TENSIOACTIFS

Les émulsions inverses concentrées sont une classe particulière d'émulsions où le tensioactif joue un rôle très important. La fraction volumique de phase dispersée est tellement importante que l'émulsion doit être surchargée en tensioactif pour éviter qu'elle ne déphase ou ne s'inverse. Le tensioactif doit être soluble dans la phase continue de l'émulsion. Les silicones à substituants poly(oxyéthylène), le monooléate de sorbitan, le monooléate de glycérol et le monoricinoléate de glycérol sont cités dans un brevet<sup>109</sup> comme tensioactifs potentiels pour la préparation de HIPE. Les trois derniers tensioactifs cités sont couramment utilisés pour la préparation de polyHIPE. Nous avons choisi de tester les performances de ces quatre tensioactifs. Leurs structures moléculaires sont représentées dans la Figure 37. Pour le tensioactif DBE-224, les valeurs de  $x$ ,  $n$  et  $m$  ne sont pas données par le fabricant. A partir de la masse molaire du tensioactif, ces valeurs ont pu être approximées :  $1 < x < 5$ ,  $10 < m < 25$ ,  $80 < n < 100$ .

---

<sup>109</sup> K. Thunhorst, M. D. Gehlsen, R. E. Wright, E. W. Nelson, S. D. Koecher, D. Gold, *brevet* US 6,759,080 (2004).



**Figure 37 : Structure moléculaire des tensioactifs utilisés**

**I.5. COMPOSITION DE L'EMULSION**

Finalement, il est possible d'élaborer la composition type de l'émulsion. Celle-ci est fixée dans le Tableau 6.

Phase dispersée 77 % <sub>m</sub>	Solution de chlorure de sodium 0,02 M
Phase continue 23 % <sub>m</sub>	Composé vinylique M <sub>2</sub> <sup>v</sup>
	Composé silylé PMHS
	Porogène
	Tensioactif
	Catalyseur de Karstedt

**Tableau 6 : Composition type de l'émulsion**

L'étude qui suit consiste à faire varier les paramètres intervenant dans la préparation de l'émulsion de manière à obtenir un matériau possédant les caractéristiques recherchées décrites plus haut. Les caractéristiques du polyHIPE sont directement déterminées par la formulation de l'émulsion. Nous étudierons donc l'influence du tensioactif, de la quantité de phase dispersée, du taux de réticulation, de la nature du monomère et du porogène. Pour

chaque expérience, l'aspect de l'émulsion et celui du monolithe obtenu après polymérisation sont évalués. L'émulsion doit être blanche, visqueuse (de la consistance d'une mayonnaise) et homogène pour être soumise à la réticulation. Elle doit garder cet aspect le temps de sa préparation et du moulage. Si au cours du moulage un déphasage est observé (phase organique qui suinte de l'émulsion) l'émulsion ne sera pas soumise à la réticulation. Le monolithe ne doit pas se déformer lors du démoulage, ni après lavage et séchage. Il doit aussi garder les dimensions originelles du moule après lavage et séchage. S'il supporte le démoulage sans se déformer, le monolithe est considéré suffisamment rigide pour les applications ultérieures.

## II. ESSAIS DE TENSIOACTIFS

La formulation d'une émulsion passe d'abord par le choix du tensioactif adéquat. Il joue le rôle de stabilisant de l'émulsion et doit, pour être efficace, se placer à l'interface des deux phases de l'émulsion. Il doit donc être soluble dans la phase continue et doit posséder un groupe soluble dans la phase dispersée. Ces contraintes révèlent le caractère amphiphile des tensioactifs ainsi que les difficultés rencontrées pour formuler une émulsion.

L'indicateur HLB permet de guider le choix du tensioactif, selon le type d'émulsion désiré. Les émulsions HIPEs de silicones sont cependant peu étudiées, et ces indicateurs ne sont pas adaptés à notre cas. Il faut donc évaluer expérimentalement des tensioactifs pour savoir s'ils sont adaptés à notre application.

### II.1. PREPARATION DES MATERIAUX

Nous avons testé quatre tensioactifs (Figure 37) : trois tensioactifs couramment utilisés dans les émulsions inverses et un tensioactif silicone. Pour ce faire, les émulsions ont été préparées de la façon suivante : les composants de la phase continue, tensioactif, PMHS et  $M_2^V$ , sont directement pesés dans un mortier. Ce mélange est ensuite homogénéisé avec le pilon en agitant pendant quelques secondes. La solution saline (eau distillée + NaCl 0,02 mol.L<sup>-1</sup>) est pesée dans un bécher de 25 mL puis ajoutée à la phase continue par aliquotes de 1 mL en début d'addition, puis par aliquotes de 0,1 mL en fin d'addition. L'eau est dispersée dans la phase continue avec le pilon. Le temps nécessaire à la préparation de 15 g d'émulsion est d'environ 15 min. Le catalyseur de platine (cf. p.9) est ajouté à l'émulsion finie, il est mélangé à l'émulsion avec le pilon. Après l'ajout du catalyseur, la préparation est versée dans

des moules en PTFE (représentés en partie Matériel et Méthodes p. 9). La phase continue de l'émulsion est réticulée 24 h dans une étuve réglée à 60 °C. Les cylindres sont ensuite démoulés puis lavés 24 h au Soxhlet avec un mélange eau/éthanol (1/1, volume) puis, selon la même procédure, avec de l'acétone. Les solides sont ensuite mis à sécher sous hotte à température ambiante pendant une semaine. Toutes les analyses effectuées sur les solides le sont après lavage et séchage.

Les tensioactifs non siloxane sont des esters dérivés d'un acide gras. Le PGEO 80 et le Span 80 sont dérivés de l'acide oléique, alors que le PGPR 90 est dérivé de l'acide ricinoléique. Le PGEO 80 et le PGPR 90 sont tous deux dérivés du glycérol. Ils sont utilisés dans l'agroalimentaire, le premier pour la préparation de gâteaux et le second pour fluidifier le chocolat<sup>110</sup>. Ils peuvent tous trois être regroupés dans les tensioactifs de classe IIIB à liaison ester selon Becher<sup>76</sup>. Becher cite brièvement les dérivés siliconés et fluorés comme deux classes de nouveaux tensioactifs, sans en décrire les caractéristiques.

La composition des émulsions est donnée dans le Tableau 7. La qualité des émulsions et des monolithes après lavage et séchage est décrite dans le Tableau 8.

Emulsions		S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>
Tensioactif		PGEO 80	PGPR 90	SPAN 80	DBE-224
Phase organique	M <sub>2</sub> <sup>V</sup> (g)	1,1	1,1	1,1	1,6
	PMHS (g)	1,6	1,6	1,6	0,9
	Tensioactif (g)	0,4	0,4	0,4	0,4
	Catalyseur (μL)	25	25	25	25
Phase aqueuse	Eau salée 0.02M (g)	10	10	10	10

**Tableau 7 : Composition des émulsions**

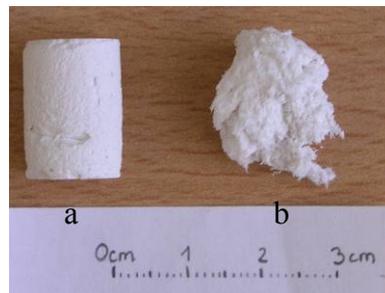
<sup>110</sup> *Utilisation des tensioactifs PGPR 90 et PGE O 80*, 2006  
<http://www.rikenvitamin.jp/int/emulsifier/basic/kind.html#PGE>

Emulsion	Stabilité	Propriétés mécaniques des monolithes évaluées lors du démoulage
S <sub>1</sub>	Emulsion directe	/
S <sub>2</sub>	Stable	S'effrite facilement
S <sub>3</sub>	Stable	S'effrite facilement
S <sub>4</sub>	Stable	Rigide

**Tableau 8 : Stabilité des émulsions et aspect des monolithes pour les différents tensioactifs utilisés**

L'émulsion S<sub>1</sub> est un liquide opaque peu visqueux, il s'agit d'une émulsion directe. Les émulsions des expériences S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub> et S<sub>4</sub> sont blanches, visqueuses et homogènes.

L'émulsion directe obtenue avec le PGEO 80 (S<sub>1</sub>) montre que celui-ci n'est pas adapté pour réaliser des émulsions silicones inverses concentrées. Les émulsions S<sub>2</sub> et S<sub>3</sub> ne conduisent pas à des monolithes autoporteurs contrairement à l'émulsion S<sub>4</sub>. La Figure 38 montre l'aspect des monolithes S<sub>3</sub> et S<sub>4</sub>. L'aspect du polymère S<sub>2</sub> est semblable à S<sub>3</sub> (Figure 38). L'émulsion S<sub>4</sub> n'a pas déphasé pendant la polymérisation, conduisant à un bloc cylindrique possédant les dimensions originelles du moule.



**Figure 38 : Aspect des monolithes préparés avec le DBE-224 (S<sub>4</sub>) (a) et avec le Span 80 (S<sub>3</sub>) (b)**

## II.2. CARACTERISATION DE LA STRUCTURE POREUSE

Les caractéristiques de la structure poreuse du monolithe S<sub>4</sub> sont présentées dans le Tableau 9.

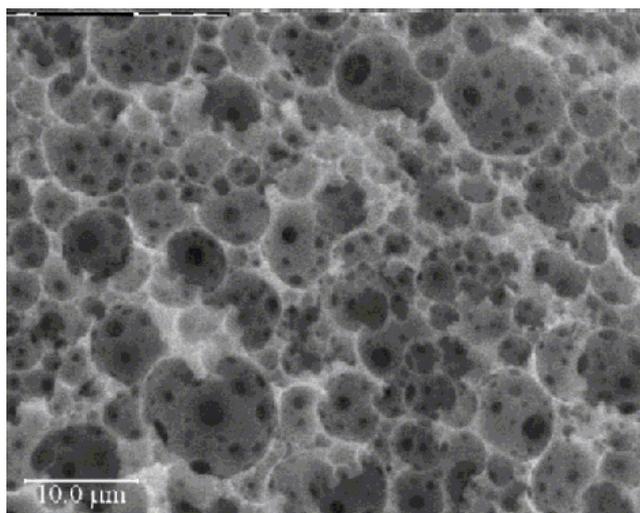
Echantillon	Porosité attendue <sup>a</sup> (% <sub>v</sub> )	Porosité mesurée <sup>b</sup> (% <sub>v</sub> )	Surface spécifique (BET) (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Taille moy. des connexions <sup>b</sup> (µm)
S <sub>4</sub>	77	84	10	0,6

<sup>a</sup>correspond à la fraction de phase aqueuse; <sup>b</sup>calculé par intrusion de mercure (4V/A).

#### Tableau 9 : Caractéristiques de l'échantillon S<sub>4</sub>

La porosité représente le volume de macropores par rapport au volume total du matériau. La porosité attendue correspond à la fraction d'eau de l'émulsion initiale, car c'est elle qui génère les macropores. La porosité mesurée est supérieure à la porosité théorique, alors qu'on pourrait s'attendre au contraire à une porosité plus faible, à cause de la présence de pores inaccessibles ou d'un effondrement des pores. Une explication possible est que, lors de la polymérisation, le monomère se convertit en polymère plus dense, réduisant le volume occupé par la phase organique et augmentant ainsi le volume poreux. La différence de volume poreux correspond au volume occupé par les interconnexions entre les cellules. La taille moyenne des macropores est évaluée à 0,6 µm, mesurée par intrusion de mercure. La surface spécifique est de l'ordre de celles obtenues par Hainey<sup>99</sup> pour les polyHIPE de styrène-co-divinylbenzène préparés sans porogène. Cette surface faible est néanmoins 100 fois plus importante que celle de la gomme de PDMS qui est de 0,12 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Cette valeur de surface spécifique obtenue par adsorption d'azote peut être faussée à cause de la compression possible du matériau lorsqu'il est soumis à des pressions importantes d'azote. Si on calcule la surface spécifique d'un parallélépipède de PDMS de dimensions 8 \* 8 \* 16 mm, qui pèse environ 1 g, on montre que la surface de l'échantillon S<sub>4</sub> est 10 000 fois supérieure à celle de l'échantillon de référence.

Le polyHIPE préparé avec le tensioactif silicone permet d'obtenir un matériau cohésif qui, d'après les analyses de porosimétrie à mercure, possède des macropores connectés de diamètre moyen 0,6 µm. La dernière étape de caractérisation avant de valider ce tensioactif pour la préparation de polyHIPE de polysiloxane est de vérifier la structure poreuse par MEB (Figure 39). L'ensemble des structures observées par MEB sur tous les échantillons réalisés dans ces travaux sont répertoriées en Annexe 2.



**Figure 39 : Photo MEB de l'échantillon S4 prise au grossissement  $\times 2000$**

On distingue (Figure 39) les cellules, qui sont les emplacements occupés par les gouttes d'eau dans l'émulsion, ainsi que les interconnexions, qui sont les pores reliant les cellules entre elles.

Echantillon	Taille des cellules <sup>a</sup> ( $\mu\text{m}$ )	Taille des connexions <sup>a</sup> ( $\mu\text{m}$ )
S <sub>4</sub>	3,2 (2,1)	0,3 (0,4)

<sup>a</sup>comptage à partir des clichés MEB (moy. (écart type)).

#### **Tableau 10 : Dimensions des cellules et des interconnexions**

Les tailles des cellules et des interconnexions sont évaluées par comptage manuel (la méthode de comptage est expliquée dans le Chapitre IV p. 9). Les tailles de cellules sont comparables à celles obtenues par Williams<sup>94</sup>. Les tailles moyennes des interconnexions calculées par comptage et par porosimétrie à mercure peuvent être comparées. Celle obtenue par pénétration de mercure est légèrement supérieure car cette valeur correspond à une moyenne calculée en volume, qui favorise les grandes cellules plutôt que les petites, alors que par comptage manuel, la moyenne est calculée en nombre. Le matériau S<sub>4</sub> présente les caractéristiques des matériaux de type polyHIPE tel qu'ils sont préparés par Williams<sup>94,95</sup> ou Deleuze<sup>68,72</sup>.

Bien que les tensioactifs PGEO 80, PGPR 90 et Span 80 soient utilisés avec succès pour préparer des polyHIPEs de polystyrène, ils ne sont pas adaptés à la préparation de polyHIPE de polysiloxane. Le DBE-224 est le seul tensioactif qui permette d'obtenir des monolithes

stables en dimensions. Ce sera donc le tensioactif mis en œuvre pour la préparation des polyHIPEs de polysiloxane.

### III. VARIATION DE LA TAILLE ET DE LA DENSITE DES INTERCONNEXIONS

Les matériaux préparés possèdent les caractéristiques recherchées, les interconnexions observées par MEB (Figure 39) pourraient encore être élargies ou multipliées pour faciliter la circulation des vapeurs à l'intérieur du solide et favoriser la diffusion gaz-solide. Un des moyens les plus commodes pour augmenter le nombre d'interconnexions et/ou leur taille est d'ajouter une quantité de phase dispersée plus importante à l'émulsion de départ.

#### III.1. PREPARATION DES MATERIAUX

Pour cela, des formulations d'émulsions contenant des quantités de phase dispersée croissantes ont été préparées selon le même mode opératoire que celui décrit dans le §II p. 9. Les formulations des émulsions sont présentées dans le Tableau 11.

Echantillon		S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>	S <sub>6</sub>
Phase organique	M <sub>2</sub> <sup>V</sup> (g)	1,60	1,15	0,82
	PMHS (g)	0,90	0,65	0,46
	DBE-224 (g)	0,38	0,31	0,22
	Catalyseur (μL)	25	18	13
Phase aqueuse	Eau salée 0,02M (g)	10	10	10

**Tableau 11 : Compositions des émulsions préparées avec différentes fractions de phase aqueuse.**

Toutes les émulsions préparées sont stables le temps du moulage et conduisent à des blocs autoporteurs. Les émulsions S<sub>5</sub> et S<sub>6</sub> nécessitent un temps de préparation plus long que S<sub>4</sub>. La limite d'incorporation d'eau par préparation de l'émulsion au mortier semble atteinte avec l'échantillon S<sub>6</sub>. Ceci rend la préparation des émulsions peu reproductible.

#### III.2. CARACTERISATION DE LA STRUCTURE POREUSE

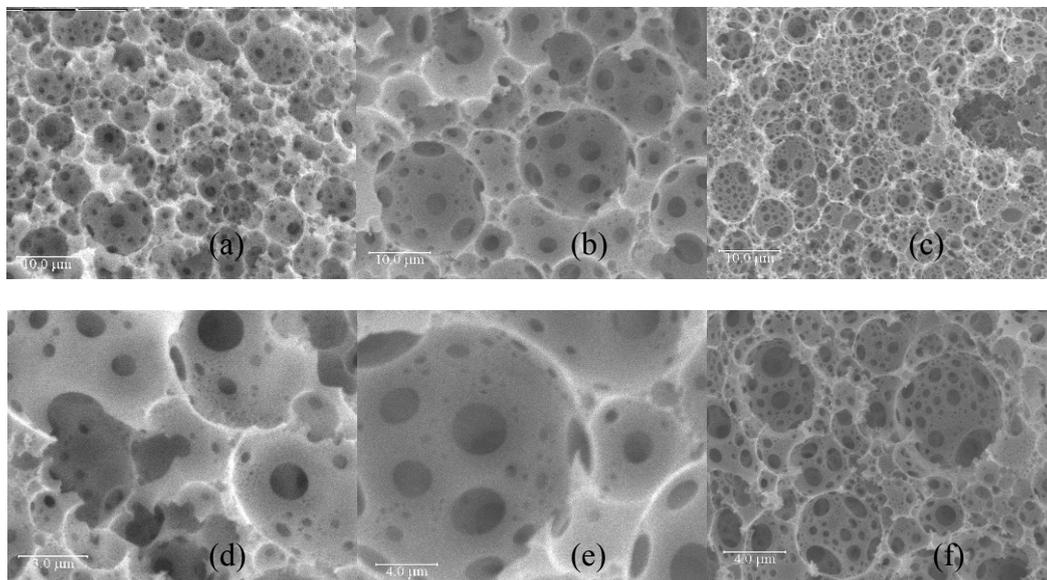
Les caractéristiques des matériaux obtenus sont représentées en Tableau 12.

Echantillon	Porosité attendue <sup>a</sup> (% <sub>v</sub> )	Porosité mesurée (% <sub>v</sub> )	Surface spécifique (BET) (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Taille des cellules <sup>b</sup> (μm)	Taille des connexions <sup>b</sup> (μm)	Taille moy. des connexions <sup>c</sup> (μm)
S <sub>4</sub>	77	84	10	3,2 (2,1)	0,3 (0,4)	0,6
S <sub>5</sub>	83	91	5	10,3 (6,1)	1,2 (1,1)	2,2
S <sub>6</sub>	87	95	15	3,4 (2,0)	0,2 (0,2)	1,2

<sup>a</sup>correspond à la fraction de phase aqueuse; <sup>b</sup>comptage à partir des clichés MEB (moy. (écart type)); <sup>c</sup>calculé par intrusion de mercure (4V/A)

**Tableau 12 : Caractéristiques des monolithes préparés avec différentes fractions de phase aqueuse**

Comme précédemment pour l'échantillon S<sub>4</sub>, la porosité mesurée est supérieure à la porosité attendue, l'explication retenue est la même. La surface spécifique ne présente pas de variation significative. La taille des cellules et des interconnexions augmente en passant de S<sub>4</sub> à S<sub>5</sub>, puis diminue en passant de S<sub>5</sub> à S<sub>6</sub>. Les valeurs de tailles d'interconnexions obtenues par intrusion de mercure sont supérieures à celles obtenues par comptage, de la même manière que décrit dans le paragraphe précédent. Les tailles de cellules et d'interconnexions peuvent être observées sur les photos prises par MEB en Figure 40. Les trois monolithes possèdent les caractéristiques d'une structure de type polyHIPE.



**Figure 40 : Evolution de la taille des cellules et des interconnexions en fonction de la fraction de phase interne. (a) et (d) S<sub>4</sub>; (b) et (e) S<sub>5</sub>; (c) et (f) S<sub>6</sub>; grossissement : (a), (b) et (c) ×2000; (d) ×7500; (e) et (f) ×5000**

S<sub>4</sub> et S<sub>6</sub> possèdent des tailles de cellules et de connexions comparables, alors que pour S<sub>5</sub>, ces tailles sont plus importantes. S<sub>6</sub> possède une densité de connexions plus importante que S<sub>4</sub> et S<sub>5</sub> : le nombre de pores de connexion par cellule est plus important.

Les modules d'Young des phases  $S_4$  et  $S_5$  ont été évalués par compression. Les résultats sont reportés dans le Tableau 13.

Echantillon	Porosité mesurée (%)	Module d'Young $E$ (MPa)
$S_4$	84	3,9
$S_5$	91	1,7

**Tableau 13 : Module d'Young  $E$  pour des monolithes présentant différentes porosités**

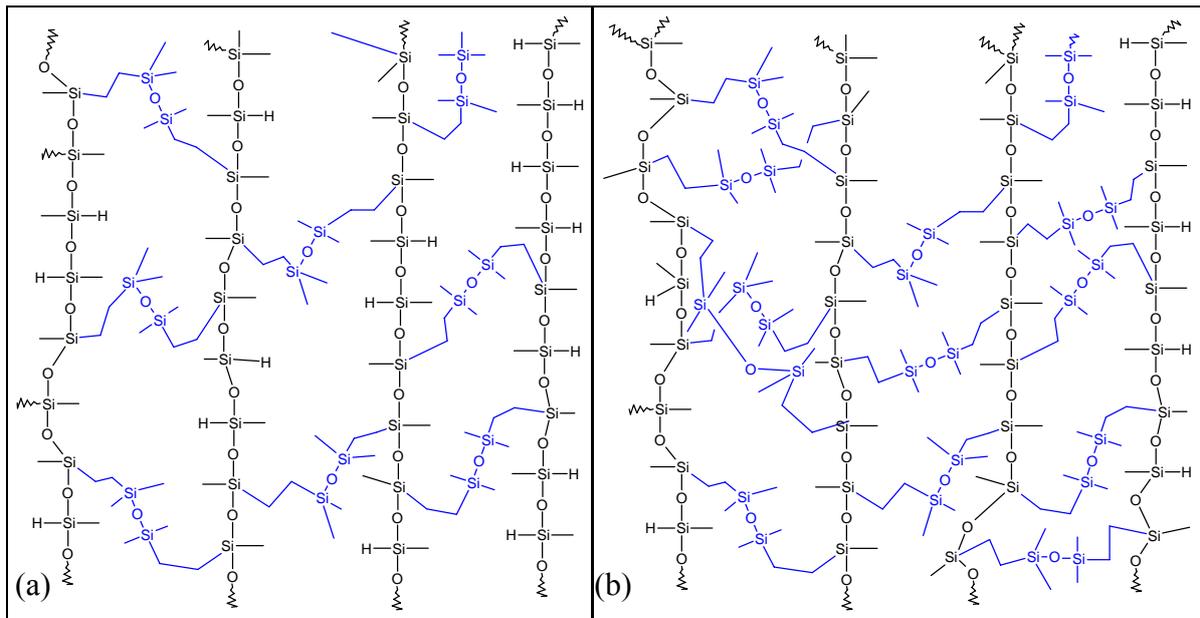
Le Tableau 13 montre qu'en passant de l'échantillon  $S_4$ , plus dense, au matériau  $S_5$ , le module d'Young diminue. Pour un matériau de même nature, plus le matériau est dense, plus il va supporter une contrainte importante.

Les trois polyHIPEs de polysiloxane préparés possèdent les caractéristiques recherchées. En augmentant la quantité de phase dispersée, il a été possible d'augmenter la densité d'interconnexions par cellule. Les matériaux possédant une densité d'interconnexions plus importante sont toutefois moins rigides et la préparation des émulsions de départ est plus délicate. Nous retenons donc le polyHIPE de formulation  $S_4$ . Nous allons tenter de rigidifier ce matériau par deux voies, d'une part en augmentant le taux de réticulation et d'autre part en changeant le monomère vinyle de départ.

## IV. AMELIORATION DE LA TENUE MECANIQUE

### IV.1. MODIFICATION DU TAUX DE RETICULATION

Le monomère hydrosiloxane (PMHS) se présente sous la forme de chaînes oligomériques, qui après l'hydrosilylation sont reliées entre elles par les courtes chaînes de vinylsiloxane ( $M_2^V$ ). En faisant varier la quantité relative de PMHS et de  $M_2^V$ , le taux de réticulation varie. Soit  $f$  le rapport entre le nombre total de fonctions hydrure et le nombre total de fonctions vinyle, qui peut s'écrire  $f = \frac{\equiv\text{SiH}}{-\text{CH}_2=\text{CH}}$ . En Figure 41 le réseau est dessiné pour deux valeurs de  $f$  différentes, ce qui correspond en fait à deux taux de réticulation différents. Les unités des molécules  $M_2^V$  sont dessinées en bleu alors que les molécules de PMHS sont en noir.



**Figure 41 : Représentation de réseaux ayant différents taux de réticulation**

**IV.1.a. Préparation des matériaux**

Dans ce paragraphe nous nous sommes intéressés à l'influence du taux de réticulation sur la rigidité du polyHIPE. Pour ce faire des matériaux possédant différents taux de réticulation ont été préparés. Le procédé utilisé pour la fabrication des cylindres est le même que celui décrit dans le §II. Les composants de la phase organique sont le  $M_2^V$ , le PMHS, le tensioactif DBE-224 et le catalyseur de platine. Les émulsions ont été préparées avec 77%<sub>m</sub> de phase dispersée.

Echantillon		S <sub>7</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>8</sub>	S <sub>9</sub>	S <sub>10</sub>	S <sub>11</sub>	S <sub>12</sub>
R		0,34	0,79	0,91	0,99	1,09	1,17	2,15
Phase organique	$M_2^V$ (g)	2,1	1,6	1,6	1,5	1,4	1,4	1,1
	PMHS (g)	0,5	0,9	1,0	1,1	1,1	1,2	1,6
	DBE-224 (g)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	Catalyseur (μL)	25	25	25	25	25	25	25
Phase aqueuse	Eau salée 0,02M (g)	10	10	10	10	10	10	10

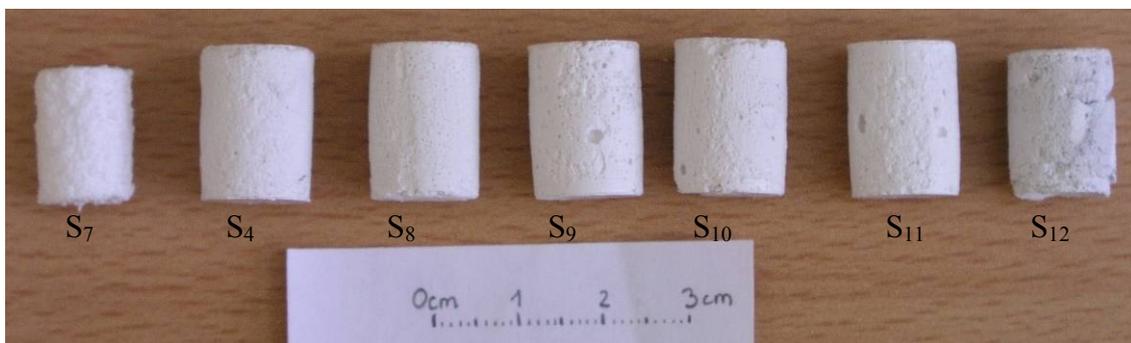
**Tableau 14 : Composition des émulsions pour lesquelles le rapport  $\equiv SiH/-CH_2=CH$  varie**

Toutes les formulations conduisent à des émulsions stables le temps du moulage. En Figure 42, sont représentés les blocs après lavage et séchage. Les cylindres S<sub>4</sub>, et S<sub>8</sub> à S<sub>9</sub> ont gardés les dimensions initiales des moules, contrairement aux cylindres S<sub>7</sub> et S<sub>12</sub>.

**IV.1.b. Caractérisation de la structure poreuse**

Les caractéristiques des pores sont reportées dans le Tableau 15. La porosité théorique est de 77 %<sub>v</sub> et les porosités mesurées sont supérieures à cette valeur pour les mêmes raisons que

celles invoquées dans la première partie de ce chapitre. Les différences de 1 % mesurées sur les porosités ne sont pas significatives. Les comptages de photos prises par MEB n'ont pas pu être réalisés pour tous les échantillons, soit à cause de la mauvaise qualité des photos au niveau de la mise au point, soit pour des raisons plus détaillées dans la partie Matériel et Méthodes.



**Figure 42 : Aspect des monolithes obtenus avec des rapports [SiH]/[vinyle] variables  $r$ : 0,34 (S<sub>7</sub>); 0,79 (S<sub>4</sub>); 0,91 (S<sub>8</sub>); 0,99 (S<sub>9</sub>); 1,09 (S<sub>10</sub>); 1,17 (S<sub>11</sub>); 2,15 (S<sub>12</sub>)**

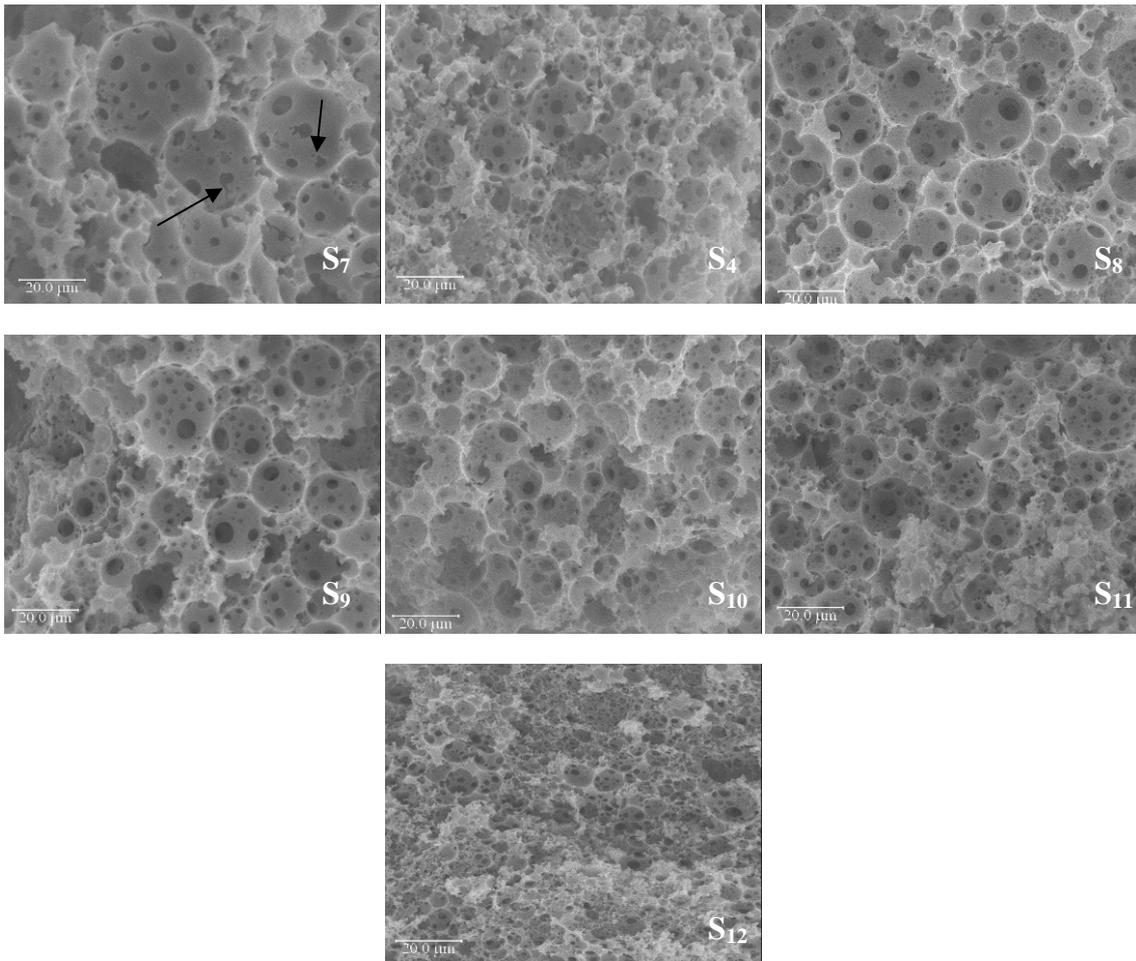
Echantillon	Rapport molaire [SiH]/[vinyle]	Porosité mesurée <sup>a</sup> (% <sub>v</sub> )	Taille des cellules <sup>b</sup> (μm)	Taille des connexions <sup>b</sup> (μm)	Taille moy. des connexions <sup>c</sup> (μm)
S <sub>7</sub>	0,34	85	/	/	11,6
S <sub>4</sub>	0,79	84	3,2 (2,1)	0,3 (0,4)	0,6
S <sub>8</sub>	0,91	82	8,8 (7,4)	0,9 (1,2)	2,4
S <sub>9</sub>	0,99	84	10 (6,7)	0,9 (1,2)	1,9
S <sub>10</sub>	1,09	84	/	0,9 (0,9)	2,4
S <sub>11</sub>	1,17	84	5,9 (4,9)	0,9 (0,9)	1,8
S <sub>12</sub>	2,15	82	4,2 (2,8)	/	0,7

<sup>a</sup>correspond à la fraction de phase aqueuse; <sup>b</sup>comptage à partir des clichés MEB (moy. (écart type)); <sup>c</sup>calculé par intrusion de mercure (4V/A)

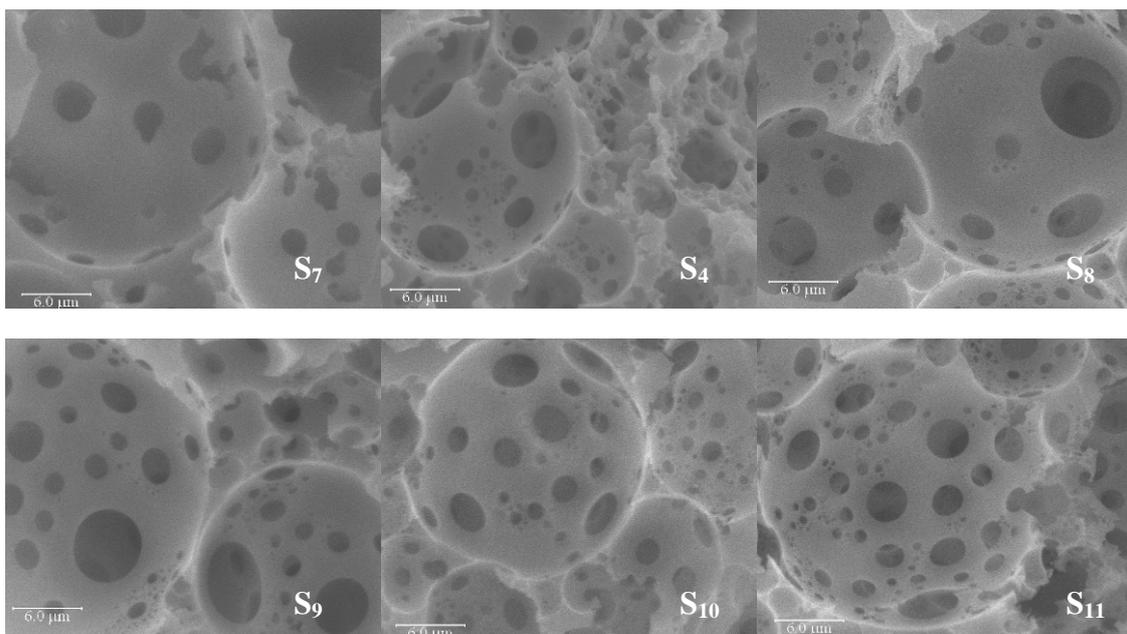
**Tableau 15 : Caractéristiques des monolithes préparés avec des quantités relatives variables de monomères**

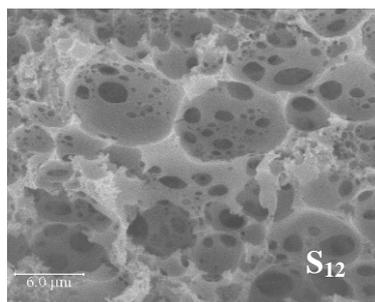
Les tailles de cellules données en Tableau 15 montrent que la taille des plus petites cellules varie peu, d'une composition à l'autre alors que la taille maximale diminue lorsque R augmente, on peut en conclure que la taille des cellules tend à s'homogénéiser lorsque R augmente. L'émulsion peut alors être considérée plus stable. Les tailles de connexions obtenues par comptage sont plus petites que celles obtenues par porosimétrie à mercure comme observé dans les précédentes caractérisations. Mis à part pour les deux échantillons extrêmes, le taux de réticulation n'a pas d'influence sur la taille des interconnexions. Les résultats de tailles de cellules et d'interconnexions par comptage sur photos MEB ont été obtenus à partir des photos représentés en Figure 43 et Figure 44. Sur la Figure 43 le grossissement a été choisi de manière à mieux distinguer la taille des cellules, alors que sur la

Figure 44 il a été choisi pour observer les tailles d'interconnexions. Les échantillons extrêmes  $S_7$  et  $S_{12}$  présentent des tailles de cellules très différentes par rapport aux échantillons intermédiaires dont les cellules ont des tailles similaires (Figure 43). Les cellules de l'échantillon  $S_{12}$  n'ont pas des formes régulières et sont allongées. La taille moyenne des interconnexions (Figure 44) varie peu mis à part pour les échantillons extrêmes  $S_7$  et  $S_{12}$ , pour lesquels les tailles d'interconnexions sont respectivement plus grandes et plus petites que celles des autres échantillons  $S_4$ - $S_{11}$ . La densité d'interconnexions est faible pour l'échantillon  $S_8$  et les murs entre les interconnexions semblent fragiles car on distingue des ruptures de murs entre deux interconnexions (voir flèches Figure 44), ruptures qui ne sont pas présentes sur les photos des autres échantillons. Les images MEB montrent que les échantillons  $S_8$  et  $S_{14}$  ne présentent pas des structures régulières.



**Figure 43 : Photos MEB (grossissement  $\times 1000$ ) des monolithes obtenus avec des rapports  $[SiH]/[vinyle]$  variables  $r$ : 0,34 (S7); 0,79 (S4); 0,91 (S8); 0,99 (S9); 1,09 (S10); 1,17 (S11); 2,15 (S12)**





**Figure 44 : Photos MEB (grossissement  $\times 3500$ ) des monolithes obtenus avec des rapports [SiH]/[vinyle] variables  $r$ : 0,34 (S<sub>7</sub>); 0,79 (S<sub>4</sub>); 0,91 (S<sub>8</sub>); 0,99 (S<sub>9</sub>); 1,09 (S<sub>10</sub>); 1,17 (S<sub>11</sub>); 2,15 (S<sub>12</sub>)**

#### IV.1.c. Tests mécaniques

Des tests mécaniques de compression ont été effectués sur certains cylindres afin de déterminer leur module d'élasticité. Les résultats de ces tests sont donnés dans le Tableau 16.

Echantillon	Rapport molaire [SiH]/[vinyle]	Module d'Young $E$ (MPa)
S <sub>4</sub>	0,8	4,0
S <sub>9</sub>	1,0	6,5
S <sub>10</sub>	1,1	7,5
S <sub>11</sub>	1,2	8,0

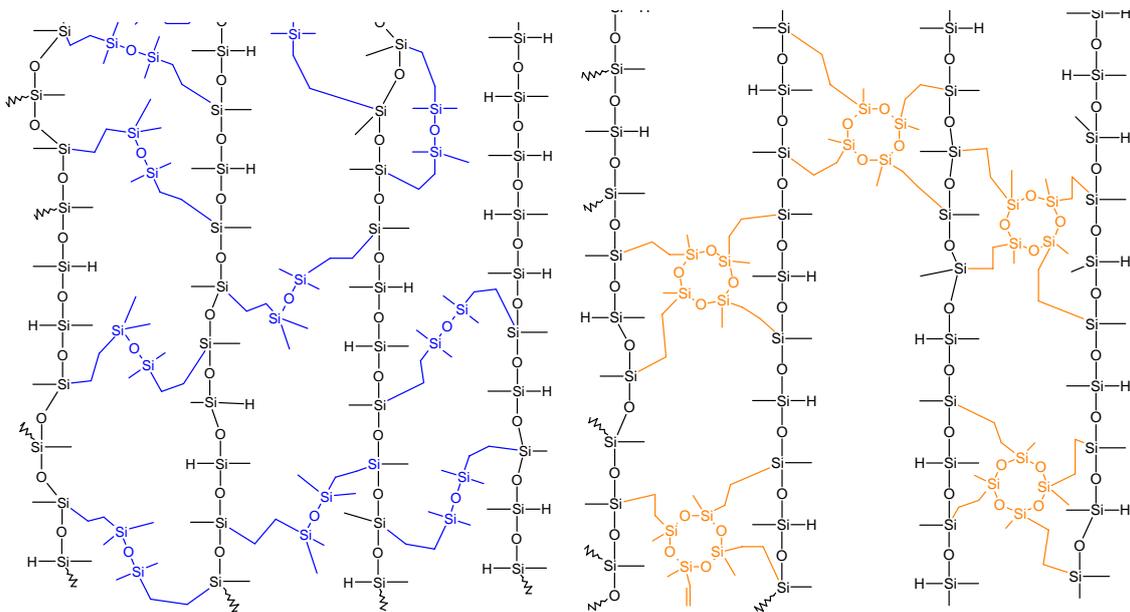
**Tableau 16 : Module d'Young  $E$  pour des monolithes préparés avec différents taux de réticulation**

Le module d'Young est plus important lorsque les fonctions silane sont en excès, alors qu'on s'attendrait plutôt au contraire. En effet d'après la Figure 41 plus les ponts de  $M_2^V$  entre les chaînes de PMHS sont nombreux, plus la rigidité devrait être importante. Ceci laisse supposer que pour des raisons d'encombrement stérique le monomère vinyle a peu de probabilité de réagir avec une fonction silane lorsque la fonction voisine a déjà réagi. Il faut donc mettre un excès de fonctions silane pour avoir une réticulation optimale,  $f$  avoisinant 1,2 (S<sub>11</sub>). La rigidité du matériau a pu être améliorée en faisant varier le taux de réticulation, la rigidité obtenue n'est toutefois pas encore satisfaisante. Nous explorons donc dans le prochain paragraphe une autre voie qui permettrait de renforcer encore le matériau, pour cela nous avons choisi d'utiliser un monomère vinyle différent, le  $D_4^V$  (Figure 32).

#### IV.2. INFLUENCE DE LA NATURE DU MONOMERE

Les monomères vinyle lient après hydrosilylation les chaînes PMHS entre elles en formant des ponts. En changeant la fonctionnalité des précurseurs vinyle, il est possible de modifier la cohésion du réseau et agir sur la tenue mécanique du matériau. Pour illustrer les types de

réticulation induits par deux monomères vinyle différents, les structures des réseaux obtenus avec le  $M_2^V$  et le  $D_4^V$  sont représentées en Figure 45.



**Figure 45 : Représentation de la structure réticulée pour deux monomères vinyle différents**

Puisque  $M_2^V$  est linéaire et difonctionnel, les chaînes des matériaux réticulés avec le  $M_2^V$  ont plus de liberté de mouvement que celles des matériaux préparés avec le  $D_4^V$ . A priori, le matériau préparé avec le  $D_4^V$  serait donc plus rigide. Pour vérifier quel est l'impact de la structure moléculaire des matériaux sur les propriétés macroscopiques telle que la rigidité, un monolithe a été préparé avec le  $M_2^V$  et l'autre avec le  $D_4^V$ .

#### IV.2.a. Préparation des matériaux

Les monolithes ont été préparés de la même manière que décrite dans le §II. Les monomères utilisés sont le  $M_2^V$ , le  $D_4^V$  et le PMHS, le tensioactif est le DBE-224 et le catalyseur est celui de Karstedt. Les compositions des émulsions sont données dans le Tableau 17.

Echantillon		S <sub>13</sub>	S <sub>14</sub>
<i>f</i>		1,4	2
Phase organique	M <sub>2</sub> <sup>V</sup> (g)	1,30	/
	D <sub>4</sub> <sup>V</sup> (g)	/	1,00
	PMHS (g)	1,20	1,50
	DBE-224 (g)	0,37	0,37
	Catalyseur (μL)	25	25
Phase aqueuse	Eau salée 0,02M (g)	10	10

**Tableau 17 : Composition des émulsions préparées avec différents monomères**

Les monolithes obtenus sont représentés en Figure 46, ils ont gardé les dimensions du moule et sont facilement démoulables. L'échantillon S<sub>13</sub> est légèrement plus rugueux sur la surface extérieure du cylindre que l'échantillon S<sub>14</sub>.



**Figure 46 : Aspect visuel des monolithes préparés avec le M<sub>2</sub><sup>V</sup> (S<sub>13</sub>) et le D<sub>4</sub><sup>V</sup> (S<sub>14</sub>)**

#### IV.2.b. Caractérisation de la structure poreuse

La structure poreuse des échantillons S<sub>13</sub> et S<sub>14</sub> a été caractérisée par porosimétrie par intrusion de mercure, adsorption/désorption d'azote et MEB. Les résultats sont donnés dans le Tableau 18 et les photos MEB sont représentées en Figure 47.

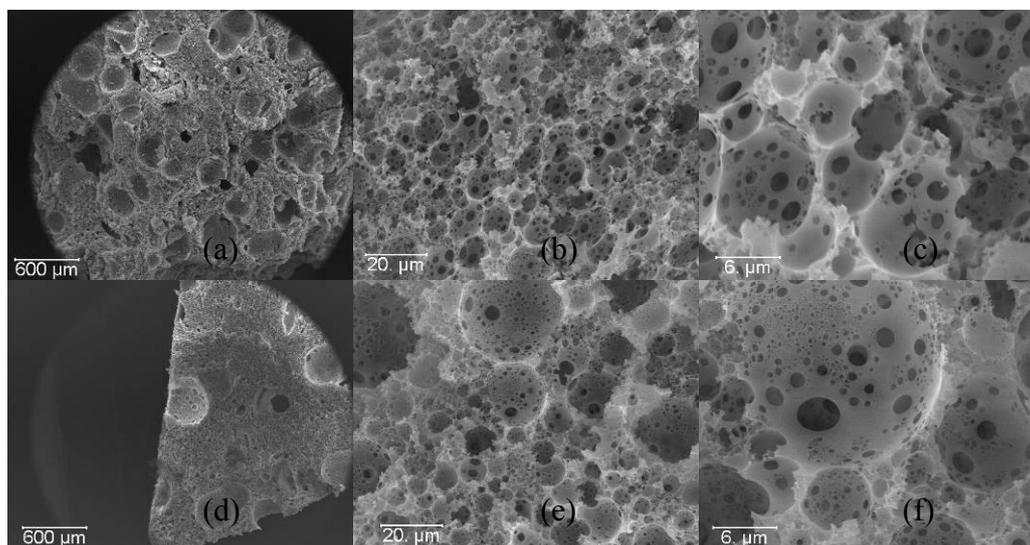
Echantillon	Porosité attendue <sup>a</sup> (% <sub>v</sub> )	Porosité mesurée (% <sub>v</sub> )	Surface spécifique (BET) (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Taille des cellules <sup>b</sup> (μm)	Taille des connexions <sup>b</sup> (μm)	Taille moy, des connexions <sup>c</sup> (μm)
S <sub>13</sub>	77	78	8	4,3 (3,4)	0,45 (0,7)	0,8
S <sub>14</sub>	77	80	17	4,3 (5,4)	0,3 (0,4)	0,3

<sup>a</sup>correspond à la fraction de phase aqueuse; <sup>b</sup>comptage à partir des clichés MEB (moy. (écart type)); <sup>c</sup>calculé par intrusion de mercure (4V/A)

**Tableau 18 : Caractéristiques des monolithes préparés avec différents monomères**

Les caractéristiques poreuses données dans le Tableau 18 indiquent que les matériaux S<sub>13</sub> et S<sub>14</sub> possèdent une structure poreuse similaire, que ce soit en terme de volume poreux, de surface spécifique ou de taille des cellules et des interconnexions. Les photos MEB en Figure 47 montrent qu'au grossissement 35, des pores de l'ordre du millimètre sont présents

sur les deux solides, mais en quantité moins importante pour l'échantillon S<sub>14</sub> que pour l'échantillon S<sub>13</sub>. Les tailles de cellules de l'échantillon S<sub>14</sub> (Figure 47 (e)) sont moins homogènes que celles de S<sub>13</sub> (Figure 47 (b)) cependant les cellules de S<sub>13</sub> (Figure 47 (c)) ont des formes plus allongées que celles de S<sub>14</sub> (Figure 47 (f)), suggérant que les gouttes de phase dispersée ont été soumises à un cisaillement important.



**Figure 47 : Photos MEB des échantillons S<sub>13</sub> (a, b, c) et S<sub>14</sub> (d, e, f); grossissements ×35 (a, d), ×1000 (b, e) ×3500 (c, f)**

#### IV.2.c. Analyses mécaniques

Les résultats d'analyse de la tenue mécanique par compression des échantillons S<sub>13</sub> et S<sub>14</sub> sont donnés dans le Tableau 19.

Echantillon	Monomère vinyle	Module d'Young $E$ (MPa)
S <sub>13</sub>	M <sub>2</sub> <sup>V</sup>	8
S <sub>14</sub>	D <sub>4</sub> <sup>V</sup>	13

**Tableau 19 : Modules d'Young des échantillons préparés avec différents monomères**

Les analyses mécaniques des échantillons (Tableau 19) montrent que S<sub>14</sub> possède un module d'Young supérieur à celui de S<sub>13</sub>. Il est vrai que S<sub>14</sub> possède un taux de réticulation plus grand que S<sub>13</sub>, mais c'est bien le monomère qui fait la différence, car l'échantillon S<sub>12</sub> (§IV.1.a Tableau 14), ayant un taux de réticulation quasi identique à S<sub>14</sub>, mais préparé avec du M<sub>2</sub><sup>V</sup>, s'effritait facilement (Figure 42).

En modifiant le monomère vinyle, nous avons réussi à améliorer les propriétés mécaniques du monolithe. Cette tenue mécanique est suffisante pour pouvoir manipuler les échantillons sans les détruire ou les déformer. Nous sommes parvenus à préparer un matériau microcellulaire réalisé en polysiloxane possédant une bonne tenue mécanique. Pour augmenter les capacités

d'adsorption de ce matériau, il est maintenant nécessaire de générer une surface spécifique importante. C'est ce à quoi l'étude décrite dans le paragraphe suivant est consacrée.

## V. GENERATION DE LA MESOPOROSITE

Les phénomènes d'adsorption sont des phénomènes de surface. Augmenter les capacités d'adsorption d'un matériau revient alors à créer un maximum de surface, ce qui peut être réalisé en générant des méso- et micropores. Ce sont les mesures d'adsorption d'azote qui permettent d'informer sur la quantité et la nature des mésopores, informations auxquelles on accède grâce respectivement à la surface spécifique et au diamètre moyen des pores.

L'une des méthodes utilisées pour augmenter la surface spécifique des polyHIPEs de poly(styrène-*co*-divinylbenzène), est l'ajout d'un solvant porogène dans la phase continue de l'émulsion<sup>90,97-99</sup>. Le solvant porogène et la phase organique constituée des monomères et du tensioactif doivent être miscibles. Une fois la réticulation amorcée, il se produit une séparation de phase entre le réseau polymère et le solvant. Lorsque la génération du réseau est achevée et que le solvant est éliminé par lavage, des pores sont apparus à l'emplacement initial du solvant porogène. L'ajout d'un solvant organique porogène devrait donc améliorer la surface spécifique des polysiloxanes réticulés.

### V.1. PREPARATION DES MATERIAUX

Nous avons donc testé une série de solvants organiques. Ces solvants ont été choisis de manière à ne pas être solubles dans la phase dispersée. Le porogène modifie l'équilibre de l'émulsion, la quantité d'eau incorporable facilement est alors modifiée. C'est pourquoi la composition des phases organiques des émulsions préparées avec les différents porogènes sont maintenues identiques (sur la base de la phase organique de S<sub>14</sub>), la quantité de phase aqueuse ajoutée est ajustée par l'expérimentateur. L'ajout de phase aqueuse est arrêté lorsque son incorporation manuelle dans l'émulsion devient difficile. Cette limite d'incorporation s'observe lorsque l'eau ajoutée ne se mélange plus à l'émulsion et reste au fond du mortier, malgré l'agitation manuelle avec le pilon. Les émulsions sont préparées comme précédemment, le porogène étant mélangé à la phase organique. Les monomères utilisés sont le D<sub>4</sub><sup>V</sup> et le PMHS, le tensioactif est le DBE-224 et le catalyseur celui de Karstedt. Les compositions des émulsions sont données dans le Tableau 20.

Echantillon	Solvant porogène	Phase organique					Phase aqueuse
		D <sub>4</sub> <sup>V</sup> (g)	Porogène (g)	PMHS (g)	DBE-224 (g)	Catalyseur (μL)	Eau salée 0,02M(g)
S <sub>15</sub>	Cyclohexane	1,01	0,76	1,51	0,43	25	6,9
S <sub>16</sub>	Chloroforme	1,02	0,76	1,52	0,43	25	7,3
S <sub>17</sub>	Pentane	1,01	0,76	1,51	0,44	25	7,1
S <sub>18</sub>	Isopropanol	1,01	0,76	1,52	0,43	25	5,4
S <sub>19</sub>	Hexaméthylidisiloxane	1,01	0,75	1,52	0,44	25	7,6
S <sub>20</sub>	Acétate d'éthyle	1,01	0,76	1,52	0,43	25	7,1
S <sub>21</sub>	D <sub>4</sub>	1,03	0,76	1,52	0,43	25	10
S <sub>22</sub>	Dichlorométhane	1,01	0,76	1,52	0,43	25	8,1
S <sub>23</sub>	PDMS terminé SiMe <sub>3</sub>	1,01	0,77	1,52	0,43	25	8,6
S <sub>24</sub>	Toluène	1,03	0,76	1,52	0,42	25	8,8

**Tableau 20 : Composition des émulsions préparées avec un solvant porogène**

Toutes les émulsions préparées sont stables le temps du moulage. Les monolithes obtenus sont autoporteurs et possèdent les dimensions originelles du moule.

## V.2. CARACTERISATION DE LA STRUCTURE POREUSE

Les résultats des analyses de la structure poreuse des matériaux obtenus après les traitements usuels sont donnés dans le Tableau 21.

Echantillon	Porogène	Porosité attendue <sup>a</sup> (%)	Porosité mesurée (%)	Surface spécifique (BET) (m <sup>2</sup> ,g <sup>-1</sup> )	Taille des cellules <sup>b</sup> (μm)	Taille des connexions <sup>b</sup> (μm)	Taille moy, des connexions <sup>c</sup> (μm)
S <sub>4</sub>	Aucun	77	80	17	4,3 (2,1)	0,3 (0,4)	0,3
S <sub>15</sub>	Cyclohexane	65	73	9,5	2 (1,4)	/	0,2
S <sub>16</sub>	Chloroforme	66	80	12	1,3 (0,9)	/	0,2
S <sub>17</sub>	Pentane	66	77	10	2,4 (1,7)	0,35 (0,3)	0,3
S <sub>18</sub>	Isopropanol	59	77	12	/	/	0,2
S <sub>19</sub>	Hexaméthylidisiloxane	67	77	19	/	/	0,4
S <sub>20</sub>	Ethyl acétate	66	74	11	/	/	0,3
S <sub>21</sub>	D <sub>4</sub>	73	78	11	2,9 (1,8)	0,3 (0,3)	0,35
S <sub>22</sub>	Dichlorométhane	73	82	13	1,8 (2,1)	0,35 (0,4)	0,3
S <sub>23</sub>	PDMS terminé Me <sub>3</sub> Si≡	70	82	8	10 (13)	/	0,4
S <sub>24</sub>	Toluène	70	77	10	1,2 (0,8)	0,25 (0,3)	0,45

<sup>a</sup> correspond à la fraction de phase aqueuse; <sup>b</sup> comptage à partir des clichés MEB (moy. (écart type)); <sup>c</sup> calculé par intrusion de mercure (4V/A)

**Tableau 21 : Structure poreuse des échantillons S<sub>17</sub>-S<sub>24</sub> préparés en utilisant des solvants porogènes dans la phase continue**

Les porosités mesurées restent supérieures aux porosités attendues comme observé précédemment (§II). Le solvant porogène ne permet pas d'obtenir de gain de surface spécifique. Il est possible que le porogène ait généré des pores fermés, qui de ce fait ne sont

pas accessibles à la technique d'analyse par adsorption d'azote. Il est aussi envisageable que les pores formés par le porogènes se soient effondrés, le réseau n'étant peut être pas encore assez rigide. Il serait donc nécessaire de renforcer encore la structure du réseau avant de pouvoir générer la mésoporosité.

## VI. CONCLUSION

La synthèse de polyHIPEs de polysiloxane poreux a été réalisée. L'utilisation des tensioactifs conventionnellement appliqués aux émulsions inverses concentrées s'est révélée infructueuse, seul le tensioactif siliconé DBE-224 a permis l'obtention de matériaux autoporteurs. Des polyHIPEs possédant des macropores de taille variable ont pu être synthétisés en faisant varier la fraction volumique de phase dispersée de l'émulsion. Les matériaux préparés ont pu être rigidifiés en modifiant le taux de réticulation et en utilisant un monomère plus fonctionnalisé. Cette rigidité n'est cependant pas suffisante pour générer des matériaux mésoporeux dont les pores sont maintenus ouverts. Les matériaux microcellulaires synthétisés possèdent une porosité de l'ordre de 83 %, des interconnexions de tailles comprises entre 0,3 et 0,5  $\mu\text{m}$  et une surface spécifique d'une dizaine de  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Les solides possédant les caractéristiques qui répondent au mieux au cahier des charges sont les échantillons S<sub>13</sub> et S<sub>14</sub>. Les caractéristiques de piégeage de ces matériaux vis-à-vis des BTEX seront évaluées dans le Chapitre III.

Pour identifier les facteurs déterminants qui entrent en compte dans le piégeage des polluants sur le solide adsorbant, le rôle de la surface spécifique, l'influence de la diffusion gaz-solide à l'intérieur du monolithe et de la nature chimique du matériau dans le phénomène de piégeage seront étudiés. Pour ce faire, nous avons préparé d'autres matériaux poreux. Ces matériaux doivent posséder des propriétés apolaires. Nous avons alors choisi de préparer un solide poreux de poly(styrène-co-divinylbenzène) et un matériau possédant cette matrice et qui sera recouvert d'une couche de PDMS massif. Ce dernier a été préparé pour présenter une surface spécifique plus importante par rapport aux éléments moulés en parallélépipèdes (III.2. Le polydiméthylsiloxane non réticulé p. 9). Nous utilisons l'approche polyHIPE pour préparer ces matériaux.

## VII. PRÉPARATION D'UN POLYHIPE DE POLY(STYRENE-CO-DIVINYLBENZENE)

Les matériaux microcellulaires de poly(styrène-co-divinylbenzène) (P(S/DVB)) préparés par l'approche polyHIPE sont largement étudiés dans la littérature. Les raisons de ce succès sont liées à la disponibilité des monomères styrène et divinylbenzène, à la facilité de réalisation et de maîtrise de la réticulation par polymérisation radicalaire et à la large gamme de fonctionnalisations qui peuvent être appliquées au matériau fini. L'émulsion de S/DVB préparée est composée à 90 %<sub>m</sub> de phase aqueuse et contient du styrène et du DVB en proportions 1<sub>m</sub>/1<sub>m</sub>. La méthode de préparation utilisée est celle décrite dans le paragraphe précédent, à deux différences près qui sont que dans ce cas l'amorceur est mélangé à la solution saline et non ajouté à l'émulsion finie et le temps de polymérisation est de 48 h à 60 °C. La composition de l'émulsion pour la préparation du polyHIPE de poly(styrène-co-divinylbenzène) est donnée dans le Tableau 22.

Composants	S <sub>25</sub>
Tensioactif PGEO 80 (g)	0,45
Styrène (g)	2,3
Divinylbenzène (g)	2,3
Amorceur persulfate de potassium (g)	0,06
Eau salée 0,4M (g)	45

**Tableau 22 : Composition de l'émulsion pour la préparation d'un polyHIPE poly(styrène-co-divinylbenzène) S<sub>25</sub>**

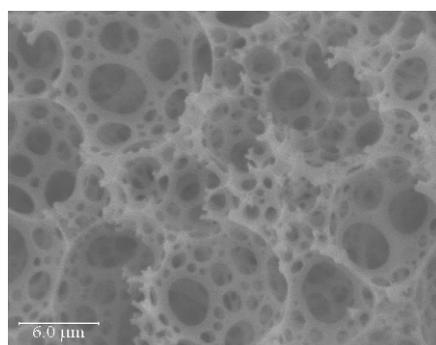
Le lavage et le séchage du polyHIPE sont réalisés selon le mode opératoire décrit pour les polyHIPEs de PDMS. Avant de pouvoir être utilisé pour les tests de dosage, tout solvant résiduel doit être éliminé, pour cela le séchage à l'air libre n'est pas suffisant, c'est pourquoi les solides sont mis à l'étuve pendant 24 h à 150 °C. Les caractéristiques poreuses du solide microcellulaire données dans le Tableau 23 ont été mesurées une fois le prétraitement effectué.

Echantillon	Porosité attendue <sup>a</sup> (% <sub>v</sub> )	Porosité mesurée (% <sub>v</sub> )	Surface spécifique (BET) (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Taille moy, des connexions <sup>b</sup> (μm)
S <sub>25</sub>	90	94	145	3,2

<sup>a</sup>correspond à la fraction de phase aqueuse; <sup>b</sup>calculé par intrusion de mercure (4V/A).

### Tableau 23 : Caractéristiques poreuses de S<sub>25</sub>

Le matériau synthétisé possède une surface spécifique et une taille moyenne des interconnexions 10 fois plus importante que celles des polyHIPEs de polysiloxane. Sa structure macroporeuse obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) est représentée en Figure 48.



**Figure 48 : Structure poreuse de S<sub>25</sub> observée par MEB. Grossissement × 3500**

La structure déterminée par MEB montre des cellules de tailles homogènes et une quantité importantes d'interconnexions à la surface des cellules comparativement aux polyHIPEs de polysiloxanes (Figure 47).

## VIII. PREPARATION D'UN POLYHIPE DE P(S/DVB) IMPREGNE AVEC DU POLYDIMETHYLSILOXANE MASSIF

Nous avons tenté de préparer un polyHIPE de poly(styrène-*co*-divinylbenzène) (P(S/DVB)) dont le squelette serait recouvert d'une couche homogène de PDMS qui ne colmate pas les macropores du matériau cellulaire. La méthode consiste à préparer tout d'abord le polyHIPE de P(S/DVB), puis à l'imprégner avec une solution de PDMS.

Le P(S/DVB) utilisé a été préparé au pousse-seringue. Dans cette méthode, l'émulsion est formée par cisaillement. L'ensemble des composants de l'émulsion, phase continue et phase dispersée, est introduit dans une seringue de capacité 60 mL. Celle-ci est reliée à son extrémité à une autre seringue de même capacité par un tube de longueur 3 cm. Le mélange liquide est forcé à travers le passage du tube par des pistons, dont la fréquence de va et vient peut être réglée. Cette technique d'émulsification a été développée par Lépine au LCOO et permet d'émulsifier facilement des émulsions eau/(styrène-DVB) très concentrées jusqu'à 99 %<sub>m</sub> de phase aqueuse. Le temps de mélange a été fixé à 12 min au pousse seringue dont le moteur a été réglé à 5 va et vient par minute<sup>69</sup>. Une fois préparée, l'émulsion a été introduite dans les moules cylindriques puis polymérisée dans une étuve pendant 48 h à 60 °C. Les étapes de lavages et de séchage sont les mêmes que celles décrites dans le §II.1. La composition de l'émulsion pour la préparation du polyHIPE de poly(styrène-*co*-divinylbenzène) est donnée dans le Tableau 24.

Composants	S <sub>26</sub>
Tensioactif PGEO 80 (g)	0,45
Styrène (g)	2,3
Divinylbenzène (g)	2,3
Amorceur persulfate de potassium (g)	0,06
Eau salée 0,4M (g)	45

**Tableau 24 : Composition de l'émulsion S<sub>26</sub>**

Les caractéristiques du polyHIPE P(S/DVB) (S<sub>26</sub>) obtenus sont données dans le Tableau 25.

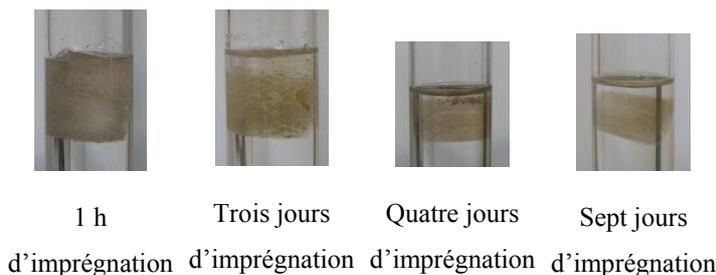
Echantillon	Porosité attendue <sup>a</sup> (% <sub>v</sub> )	Porosité mesurée (% <sub>v</sub> )	Surface spécifique (BET) (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Taille moy, des connexions <sup>b</sup> (μm)
S <sub>26</sub>	90	90	15	0,66

<sup>a</sup>correspond à la fraction de phase aqueuse; <sup>b</sup>calculé par intrusion de mercure (4V/A).

**Tableau 25 : Caractéristiques poreuses de S<sub>26</sub>**

Pour imprégner le polyHIPE S<sub>26</sub> avec du PDMS, il est tout d'abord nécessaire de le dissoudre dans un solvant adéquat. Ce solvant ne doit pas être trop volatil pour garantir une bonne homogénéité de la solution et une reproductibilité des expériences d'imprégnation. Pour cela, nous avons choisi le chloroforme. Les premières solutions ont été préparées à 2,5, 5 et 10 % (masse) de PDMS dans le chloroforme, dans des tubes à essais en alternant le chauffage au bain marie à 50 °C et une agitation à l'aide d'un Vortexer. Ces solutions présentaient toutefois une viscosité trop importante pour permettre une imprégnation sans colmater les macropores de S<sub>26</sub>. La concentration des solutions a alors été abaissée à 0,7 %<sub>m</sub>. Ces solutions ont été préparées avec une méthode plus efficace que la précédente, sans chauffage. Le mélange est préparé dans un flacon de 5 mL (capsulé avec un capuchon de polyéthylène) dans lequel l'imprégnation a directement été effectuée. La dissolution du PDMS se fait par agitation à l'aide d'un agitateur magnétique.

L'imprégnation est efficace si toute la surface interne du matériau est recouverte d'une couche homogène de PDMS, qui n'obstrue pas les connexions des cellules du polyHIPE. Mais il est difficile de savoir si la solution d'imprégnation pénètre le matériau en profondeur, car rien ne permet d'apprécier de façon visuelle l'évolution de l'imprégnation! Il a été observé qu'un polyHIPE polysiloxane (référéncé S<sub>14</sub> dans le §IV.2.a p. 9), plongé dans une solution de PDMS à 0,45 %<sub>m</sub> devenait transparent au fur et à mesure de l'imprégnation (Figure 49). Le polyHIPE, initialement blanc, devient en partie transparent au bout de trois jours. Des bulles encore visibles au bout de quatre jours indiquent que le matériau est presque totalement imprégné. Au bout de sept jours, l'imprégnation est totale. On peut supposer que la durée de l'imprégnation dépend de la taille des connexions, mais est indépendante de la nature chimique de la structure du polyHIPE. La structure poreuse entre les deux types de polyHIPEs étant proche, on admettra que le temps nécessaire pour imprégner un polyHIPE P(S/DVB) est le même que celui nécessaire pour un polyHIPE polysiloxane. Le temps d'imprégnation est donc fixé à 7 jours.



**Figure 49 : Tests d'imprégnation avec un polyHIPE polysiloxane S<sub>14</sub>**

Le solide est pesé avant imprégnation puis après imprégnation et séchage, ce qui permet de connaître la quantité de PDMS déposé sur le monolithe.

L'imprégnation de S<sub>26</sub> avec une solution de PDMS massif à 0,7 %m dans du chloroforme conduit au polyHIPE imprégné S<sub>27</sub> contenant 13 % en masse de PDMS, 1 g de phase S<sub>27</sub> est donc chargé avec 0,13 g de PDMS.

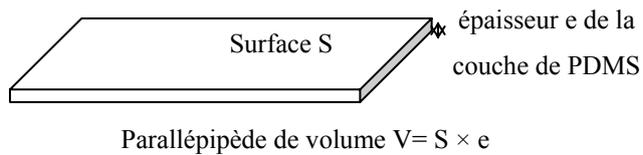
Les caractéristiques poreuses déterminées pour S<sub>27</sub> sont reportées dans le Tableau 26.

Echantillon	Porosité S <sub>26</sub> (% <sub>v</sub> )	Porosité mesurée (% <sub>v</sub> )	Surface spécifique (BET) (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Taille moy, des connexions <sup>a</sup> (μm)
S <sub>27</sub>	90	87	14	0,66

<sup>a</sup>calculé par intrusion de mercure (4V/A).

**Tableau 26 : Caractéristiques poreuses de S<sub>27</sub>**

La taille moyenne des connexions est supérieure à celle déterminée pour S<sub>26</sub>, car le revêtement de PDMS a recouvert les pores de plus petite taille. La porosité mesurée est inférieure à celle du monolithe précurseur S<sub>26</sub>, la différence correspond à la couche de polydiméthylsiloxane déposée. Pour évaluer l'épaisseur cette couche, on suppose que l'épaisseur déposée est homogène sur l'ensemble de l'échantillon et que toute la surface de l'échantillon a été recouverte. On schématise alors cette couche par un parallélépipède (Figure 50).



**Figure 50 : Représentation schématisée de la couche de PDMS**

Le volume de polysiloxane peut être calculé en connaissant la masse de polymère déposé et sa densité. La surface déposée est assimilable à la surface spécifique de  $S_{27}$ , déterminée par la méthode BET (Tableau 26). Le PDMS massif possède une densité de 0,98, l'épaisseur  $e$  de la couche de PDMS peut alors être calculée avec l'Équation 4.

$$e = m / (d \times S)$$

**Équation 4 : Calcul de l'épaisseur de la couche de PDMS**

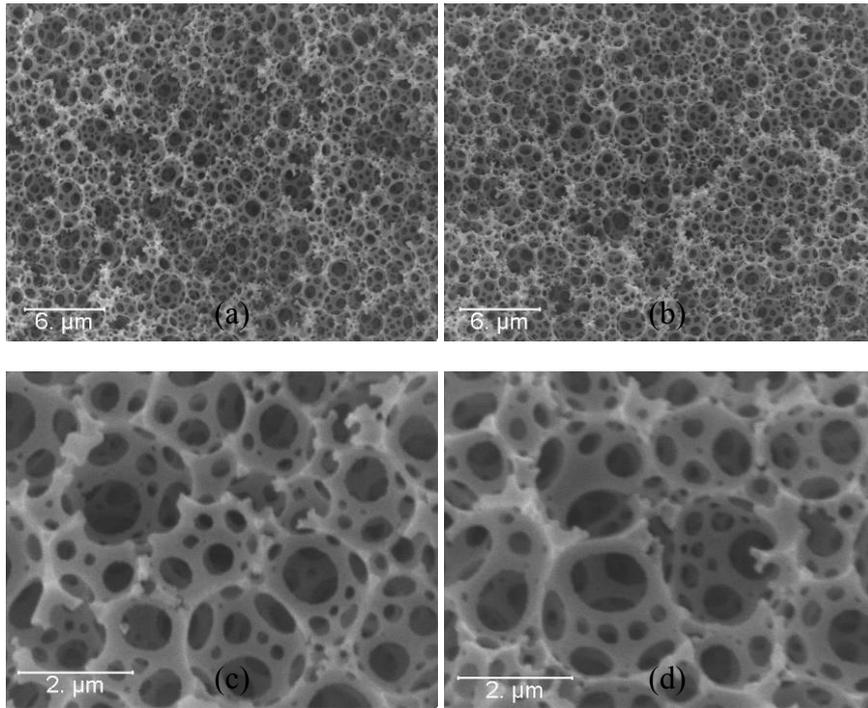
$m$ : masse de PDMS sur 1 g de phase

$d$ : densité du PDMS

$S$ : surface spécifique de la phase  $S_{27}$

L'épaisseur de la couche est estimée à 100 Å.

Les structures poreuses des échantillons  $S_{26}$  et  $S_{27}$  observées par microscopie électronique à balayage sont représentées en Figure 51.

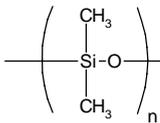
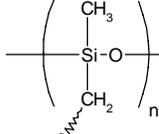
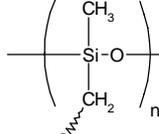
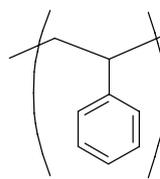
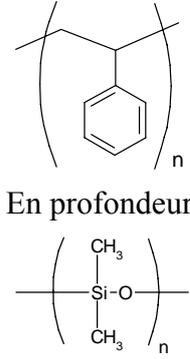


**Figure 51 : Structure poreuse de S<sub>26</sub> (a) et (c) et S<sub>27</sub> (b) et (d) observée par MEB. Grossissements: (a) et (b) × 3500; (c) et (d) × 15000.**

La comparaison des photos de MEB Figure 51 (c) et (d) montre qu'aucune obturation des pores ne s'est produite lors de l'étape d'imprégnation. En comparant les structures poreuses des échantillons S<sub>25</sub> (Figure 48) et S<sub>26</sub> (Figure 51 (a)), on constate que les cellules et connexions du premier échantillon sont nettement plus importantes que celles du second, ceci est lié à la méthode de préparation, d'une part l'émulsification dans un mortier et d'autre part celle dans le pousse seringue. Dans la méthode du pousse-seringue, l'émulsion est forcée à travers le passage de la seringue qui possède un diamètre de 2 mm. Ce cisaillement très important tend à diminuer les tailles de gouttes de phases dispersées comparativement à la méthode du mortier. Les matériaux obtenus possèdent donc des cellules et des interconnexions de plus petites tailles.

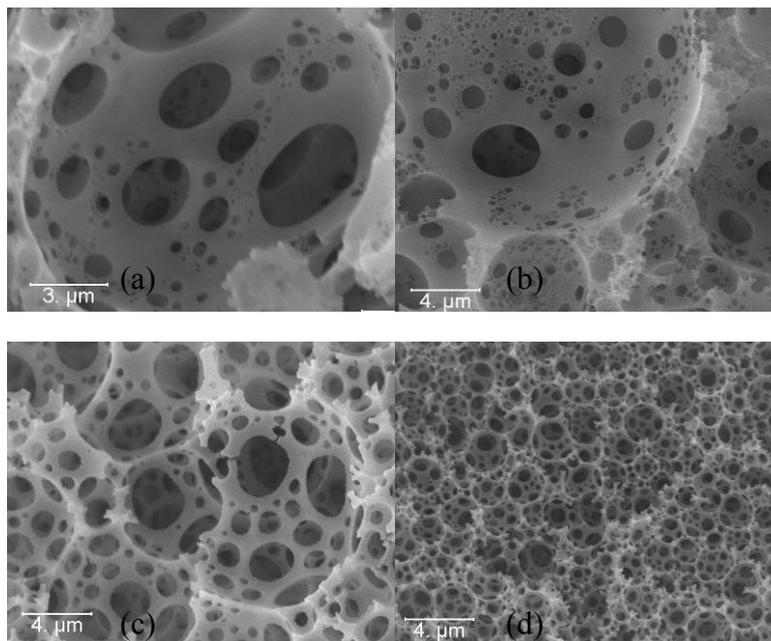
## IX. CHOIX DES MATERIAUX POUR LE PIEGEAGE DES BTEX

Pour réaliser les tests de piégeages nous avons sélectionnés 5 phases dont les structures chimiques simplifiées sont représentées dans le Tableau 27, ainsi que quelques données concernant leurs structures poreuses. En Figure 52 sont reproduites les structures poreuses observées par MEB.

	S <sub>0</sub>	S <sub>13</sub>	S <sub>14</sub>	S <sub>25</sub>	S <sub>27</sub>
Structure chimique simplifiée des phases	 PDMS OV <sup>®</sup> 1	 Préparé avec les récatifs M <sub>2</sub> <sup>V</sup> et PMHS	 Préparé avec les récatifs D <sub>4</sub> <sup>V</sup> et PMHS		 En profondeur En surface Couche d'une épaisseur de 100 Å
Porosité (%)	0	78	79	94	87
Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	0	8	9	145	14
Taille des interconnexions <sup>a</sup> (µm)	0	0,8	0,3	3,2	0,6

<sup>a</sup>calculé par intrusion de mercure (4V/A).

**Tableau 27 : Schéma simplifié de la structure chimique des matériaux et résumé de leurs caractéristiques poreuses**



**Figure 52 : Structure poreuse des polyHIPE (a) S<sub>13</sub>, (b) S<sub>14</sub>, (c) S<sub>25</sub> et (d) S<sub>27</sub>. Photos prises par Microscopie Electronique à Balayage aux grossissements  $\times 5000$  (b, c, d) et  $\times 7500$  (a)**

Les matériaux choisis possèdent des structures chimiques (polystyrène ou polysiloxane) et des tailles d'interconnexions différentes ainsi que des surfaces spécifiques variables. Le Chapitre III sera consacré à l'élaboration d'une méthode analytique permettant de doser les BTEX en phase gazeuse. Il sera ainsi possible de comparer les propriétés de piégeage des différentes phases et de confirmer ou d'infirmer si l'introduction de porosité dans la phase PDMS a permis de synthétiser des matériaux possédant une meilleure capacité de piégeage. L'influence de la structure chimique et de la structure poreuse sur les capacités de piégeage sera également étudiée. Avant de pouvoir utiliser les solides pour les tests de dosage, tout solvant résiduel doit être éliminé, pour cela le séchage à l'air libre n'est pas suffisant, c'est pourquoi les solides sont mis à l'étuve pendant 24 h à 150 °C.

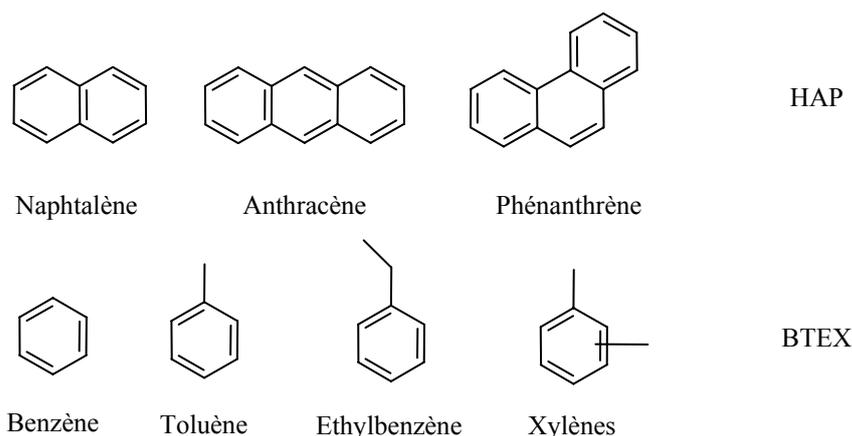
## X. CONCLUSIONS

Des polymères de polysiloxanes poreux possédant une structure polyHIPE, une tenue mécanique suffisante et une surface spécifique plus importante que le PDMS massif ont été synthétisés. Il s'agit, à notre connaissance, des premiers polyHIPEs préparés par hydrosilylation. Les matériaux qui répondent le mieux au cahier des charges fixé au début de l'étude sont les échantillons S<sub>13</sub> et S<sub>14</sub>.

▪ **Chapitre III: APPLICATION DE MATERIAUX  
MACROPOREUX A LA DETECTION DU TOLUENE  
GAZEUX**

## I. PRESENTATION

Notre objectif était de développer un capteur permettant de quantifier la pollution en composés BTEX présents dans l'atmosphère. Pour ce capteur, nous avons choisi de procéder à une extraction des polluants atmosphériques sur phase solide suivie, après désorption, d'une analyse des gaz par une méthode spectroscopique. Dans la partie bibliographique nous avons établi un état des lieux des techniques de mesures des BTEX couramment utilisées et rapportées dans la littérature. Des études effectuées dans l'air concernant les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) ont montré que le PDMS massif piège efficacement ces molécules<sup>1,55</sup>. Cependant les limites de détection atteintes n'étaient pas encore compatibles avec les concentrations rencontrées dans l'environnement. Les structures moléculaires des HAP étant proches de celles des BTEX, le PDMS est potentiellement un bon extracteur de ces molécules (Figure 53).



**Figure 53 : Structure chimique des BTEX et des HAP**

Afin d'améliorer les capacités d'extraction du PDMS massif, nous avons choisi de synthétiser des polysiloxanes poreux. En effet, un matériau massif piège les molécules par un mécanisme de diffusion gaz-solide appelé absorption, alors qu'un matériau poreux piège les molécules en surface par adsorption. En combinant ces deux types de mécanismes de piégeage, nous pensons pouvoir augmenter les capacités d'extraction de la phase. C'est pourquoi nous avons tenté de synthétiser des matériaux possédant une porosité hiérarchisée par l'approche polyHIPE. Dans la partie précédente, nous avons présenté les résultats de cette approche. Dans cette partie nous décrivons la mise au point d'une méthode analytique permettant d'évaluer les capacités de piégeage des différents matériaux ainsi obtenus vis-à-vis des

BTEX. Nous avons choisi d'utiliser un composé de la famille des BTEX, le toluène, comme composé modèle en vue d'évaluer les capacités de piégeage des matériaux synthétisés.

### I.1. PRESENTATION DE LA CELLULE DE MESURE

L'analyse des gaz a nécessité l'élaboration d'une cellule de mesure car il n'existe pas dans le commerce, à notre connaissance, des cellules de mesures pour les gaz adaptées à l'analyse par spectrophotométrie UV/Vis.

Ces cellules doivent posséder des fenêtres en quartz, transparentes à l'ultraviolet, une entrée pour introduire le solide d'extraction et pour la cellule d'adsorption, une entrée pour l'injection de liquides. Les dimensions de la cellule ne doivent pas dépasser celles de la chambre de mesure du spectrophotomètre utilisé : un modèle Jasco V-560 (Figure 54): 10 cm hauteur × 12 cm largeur × 24 cm profondeur. Par ailleurs, la cellule ne doit pas gêner le passage du faisceau de référence. Des photos du spectrophotomètre ainsi que de la façade amovible sont données en Figure 54.



**Figure 54 : Le spectrophotomètre Jasco V-560**

Deux types de mesures ont été effectués, des mesures qui ont permis de suivre la cinétique et le taux de piégeage et à partir desquelles ont été tracées les isothermes d'adsorption et des mesures de désorption qui ont permis de suivre la désorption des substances. Pour ce faire, trois types de ballons ont été conçus, la cellule d'adsorption, le ballon d'extraction pour les expériences de désorption et la cellule de désorption. Les ballons utilisés dans ce chapitre sont décrits dans le Tableau 28. Ils sont décrits plus en détail dans les paragraphes suivants.

Code de la cellule	Type de verrerie	Volume (cm <sup>3</sup> )
VEX	Verrerie d'extraction avec vanne Mininert (Figure 57)*	2226,5
BAD1	Ballon d'adsorption 1 (Figure 56)*	305,2
DES1	Ballon de désorption 1 (Figure 58)*	312,6

\* Photo représentant la verrerie

**Tableau 28 : Verrerie développée pour la méthode analytique**

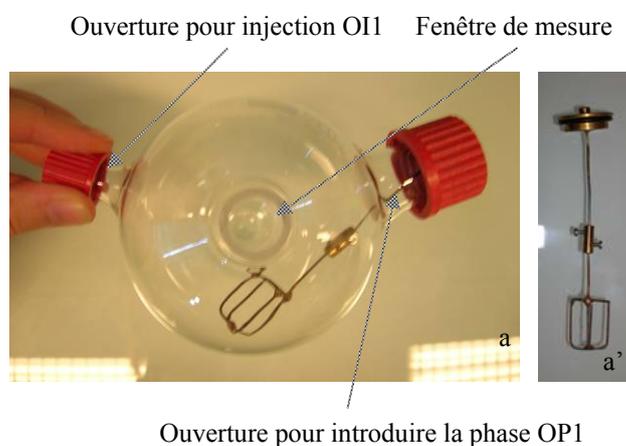
Pour insérer la verrerie (BAD1 et DES1) dans le spectrophotomètre un support a été fixé sur le module frontal démontable du spectrophotomètre. Ce support, ainsi que le module sont représentés en Figure 55.



**Figure 55 : Support et module adaptés au spectrophotomètre**

### **I.1.a. Verrerie pour les expériences de piégeage**

Pour les expériences de piégeage, une verrerie spéciale a été élaborée. Elle comporte une entrée pour l'injection du toluène OI1 (Figure 56) et une entrée pour insérer le solide OP1 (Figure 56). Cette cellule a été conçue à partir d'un ballon en verre de 250 mL : deux ouvertures diamétralement opposées ont été créées afin de permettre le passage du faisceau d'acquisition du spectrophotomètre. Ces deux ouvertures sont fermées avec des fenêtres en silice Suprasil II transparentes aux UV. Le trajet optique, déterminé par la distance entre les deux fenêtres vaut 11,05 cm.



**Figure 56 : Conception de la cellule d'adsorption BAD1 avec le porte échantillon**

### **I.1.b. Verrerie pour les expériences de dépiégeage**

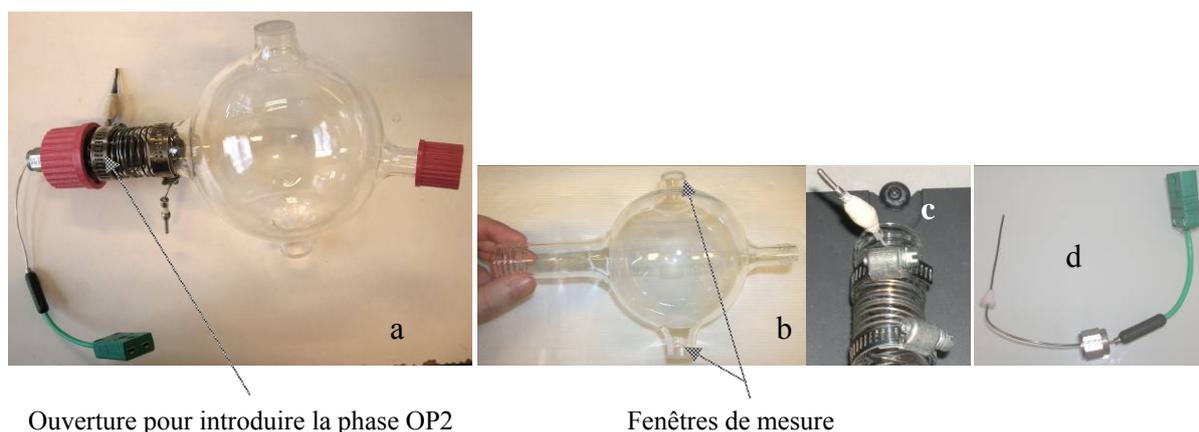
Deux cellules sont nécessaires pour les expériences de désorption, une verrerie d'extraction VEX qui remplit le même rôle que la cellule d'adsorption précédemment décrite et une cellule d'analyse pour la désorption DES1. La verrerie d'extraction permet de charger le solide en toluène. Le ballon VEX est représenté en Figure 57, il possède une entrée pour l'injection du

toluène et une entrée pour la phase solide. Cette verrerie a été conçue à partir du ballon possédant déjà la valve d'injection.



**Figure 57 : Ballon VEX pour l'extraction préliminaire avec valve Mininert®**

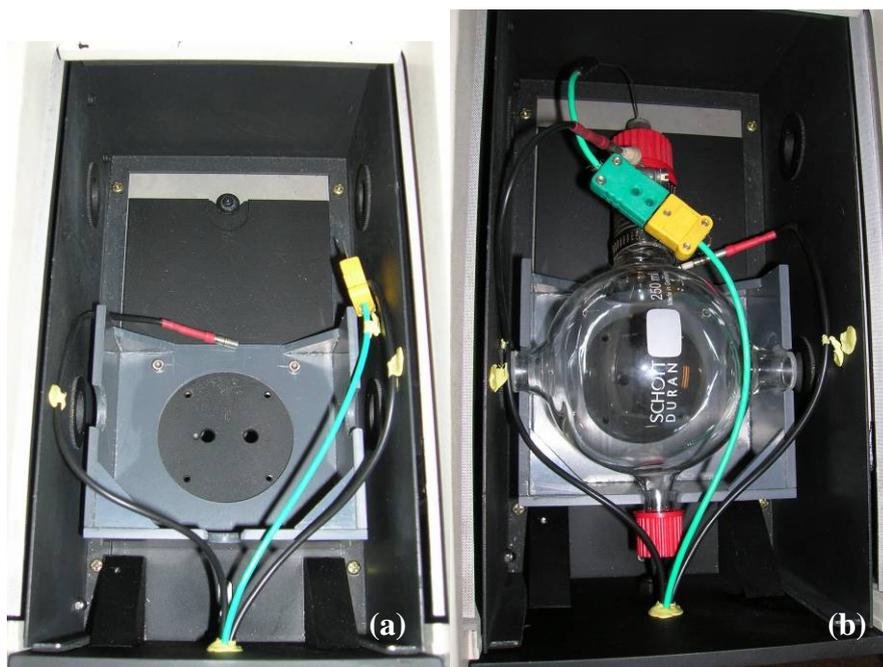
La cellule de désorption DES1 (Figure 58) ressemble fortement à la cellule d'adsorption BAD1. Ces deux cellules possèdent le même trajet optique et quasiment le même volume. L'entrée pour la phase solide OP2 est un tube de 5 cm de long (Figure 58 (b)) sur lequel une résistance chauffante (Figure 58 (c)) est enroulée, permettant ainsi de désorber le toluène piégé. Le porte échantillon en acier inoxydable de DES1 (Figure 59) est différent de celui de BAD1 (Figure 56) car la phase solide doit, pour cette nouvelle cellule, être centrée dans l'enroulement de la résistance chauffante. Le chauffage de cette dernière est régulé par un générateur qui est relié à un thermocouple.



**Figure 58 : Cellule de désorption DES1 avec résistance chauffante et thermocouple**



**Figure 59 : Porte-échantillon pour la cellule de désorption**



**Figure 60 : Cellule insérée dans le spectrophotomètre**

La Figure 60 (a) montre le support de la cellule avec à droite et à gauche les encoches pour laisser passer le faisceau d'analyse et les câblages qui permettent la liaison entre le générateur et le thermocouple (fil vert) et entre le générateur et la résistance chauffante (fils noirs). La Figure 60 (b) montre la cellule DES1 insérée dans l'enceinte du spectrophotomètre.

## **I.2. PREPARATION DES SOLUTIONS DE TOLUENE**

Pour déterminer les conditions de piégeage des molécules BTEX nous avons choisi le toluène comme molécule modèle. Les concentrations en toluène en phase gazeuse testées, varient de 2 à 15 mg.L<sup>-1</sup>. Leur introduction dans le ballon a nécessité l'utilisation d'un solvant. L'hexane a été choisi à cet effet. Ce solvant est transparent aux UV, il possède par ailleurs une pression de vapeur saturante importante sans toutefois être trop volatil, il convient donc à la préparation de solution mères de toluène permettant de générer des atmosphères de toluène gazeux. Il existe vraisemblablement une compétition d'adsorption entre les deux composés.

Le solvant doit cependant répondre aux critères précédemment énumérés qui sont essentiels pour mener à bien les expériences. Des méthodes de génération des atmosphères polluées ne nécessitant aucun solvant existent, mais elles sont nettement plus coûteuses. Il sera nécessaire d'envisager la mise en œuvre de telles méthodes pour des études ultérieures.

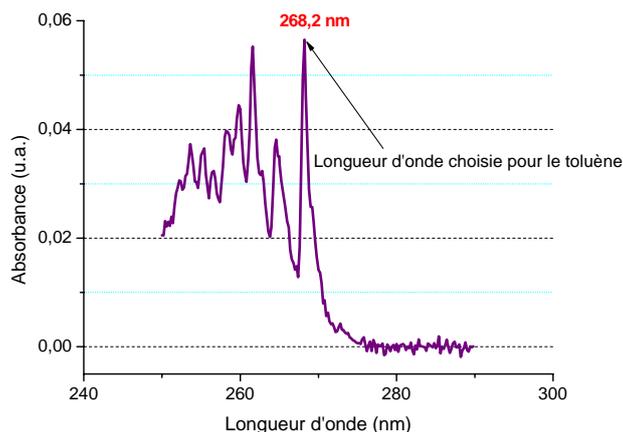
### **I.3. CHOIX DES PARAMETRES DE MESURE**

Il existe deux modes d'acquisition des mesures, le mode dynamique qui permet un balayage des longueurs d'onde et aboutit à un spectre et le mode statique qui permet de relever l'absorbance à une longueur d'onde donnée.

Il a été choisi de réaliser la mesure de spectres d'absorption sur une gamme de longueurs d'ondes et non pas de se limiter à une longueur d'onde donnée pour éviter les erreurs liées à la variation de la ligne de base. L'acquisition des spectres a été effectuée entre 290 nm et 240 nm à une vitesse de balayage de  $200 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ , avec une vitesse de réponse de l'appareil de 0,06 s (Quick) et une largeur de fente de 0,5 nm. Le laboratoire s'est doté d'un logiciel (Macrocommand) permettant une acquisition automatisée des spectres à des intervalles de temps définis par l'utilisateur.

### **I.4. REALISATION D'UNE MESURE**

Le spectre d'absorbance brut mesuré est corrigé en soustrayant la mesure du blanc (cellule de mesure seule). Un spectre d'absorption ayant subi ce traitement est représenté en Figure 61. Le toluène absorbe entre 250 et 275 nm. Afin de limiter les erreurs dues aux fluctuations de la ligne de base, les mesures ont été effectuées sur la première bande d'absorption, en tenant compte d'une estimation de la ligne de base. La cinétique de piégeage sera donc évaluée en suivant l'évolution de la bande d'absorption à 268,2 nm.



**Figure 61 : Spectre d'absorption du toluène en phase gaz pour une concentration de 2mg.L<sup>-1</sup>**

La gamme de concentrations en toluène a été définie de manière à détecter un signal d'absorbance satisfaisant tout au long du suivi cinétique. Quatre concentrations ont été testées: 2 mg.L<sup>-1</sup>, 5 mg.L<sup>-1</sup>, 10 mg.L<sup>-1</sup> et 15 mg.L<sup>-1</sup> (les concentrations sont exprimées en mg de polluant par litre d'air).

Les résultats en absorbance obtenus lors de l'étalonnage (absorbance en fonction de la concentration de toluène dans le ballon) sont donnés dans le Tableau 29.

Concentration en toluène libre (mg.L <sup>-1</sup> )	Absorbance à 268,2 nm (u.a.)
2,05	0,0573
4,84	0,1296
9,72	0,2455
14,54	0,3479

**Tableau 29 : Résultats de la courbe d'étalonnage**

### I.5. EXPERIENCES REALISEES

Parmi les matériaux synthétisés, les matériaux S<sub>13</sub> et S<sub>14</sub>, préparés respectivement avec les monomères M<sub>2</sub><sup>V</sup> et D<sub>4</sub><sup>V</sup> ont été évalués, leurs propriétés d'adsorption ont été comparées à celles du PDMS S<sub>0</sub>, d'un polyHIPE de poly(styrène-co-divinylbenzène) (P(S/DVB)) (S<sub>25</sub>) et d'un polyHIPE P(S/DVB) recouvert d'une couche de PDMS massif (S<sub>27</sub>).

Dans une première partie les capacités de piégeage de ces matériaux ont été évaluées par des expériences d'adsorption. Dans une deuxième partie les conditions de désorption ont été définies avec la phase S<sub>14</sub> pour évaluer le potentiel du capteur.

## II. COMPARAISON DES CAPACITES D'ADSORPTION DES DIFFERENTES PHASES

Les isothermes d'adsorption ont été tracées, afin de déterminer les capacités d'adsorption gaz/solide des différents matériaux et de les comparer entre elles. Ces isothermes représentent la concentration à l'équilibre d'un composé adsorbé sur le solide en fonction de sa concentration libre (phase gaz). Les concentrations en toluène à l'équilibre en phase gaz et solide sont évaluées en effectuant un suivi cinétique de la concentration du composé en phase gaz lors de l'adsorption du toluène sur chacune des phases solides considérées, et ce pour différentes concentrations initiales. Toutes les mesures ont été faites à température ambiante.

### II.1. PRINCIPE DES MESURES D'ADSORPTION

Le principe de l'analyse est illustré par la Figure 62.

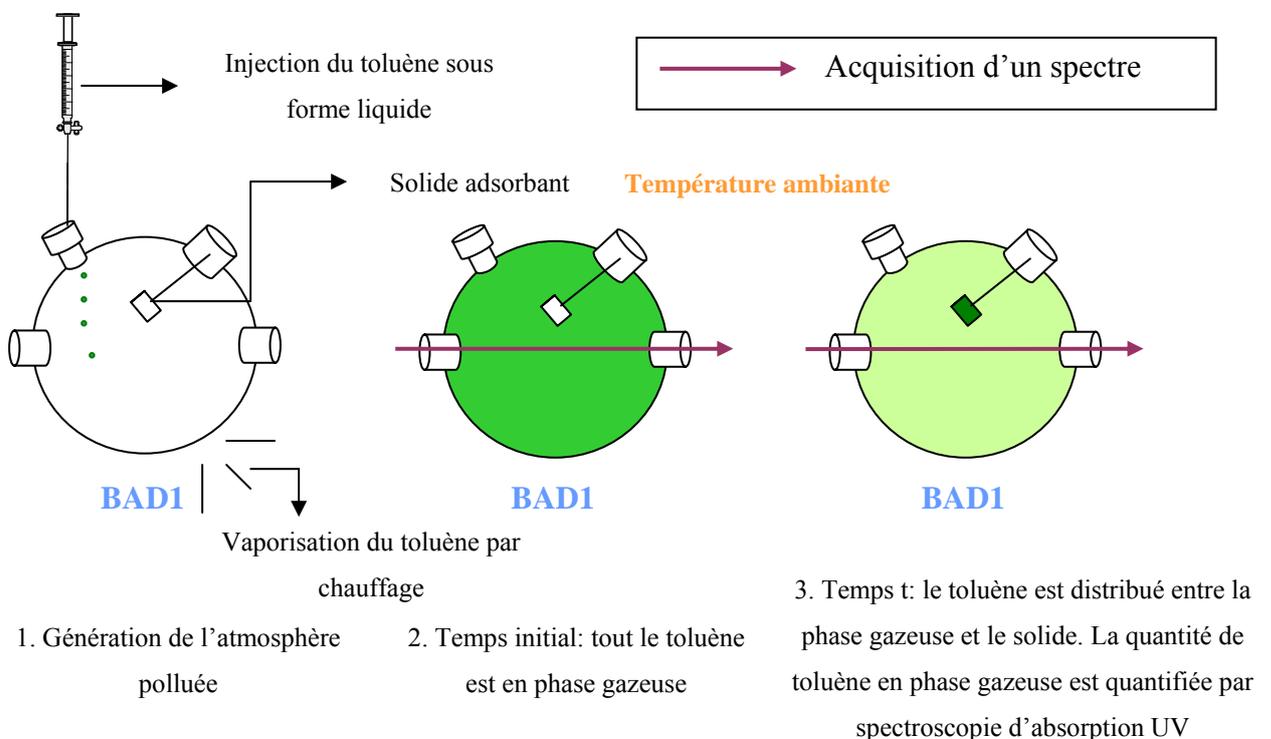


Figure 62 : Mode opératoire pour l'adsorption

Dans la cellule de mesure contenant le solide adsorbant, le toluène est injecté sous forme liquide puis vaporisé. A l'instant initial, tout le toluène est sous forme gazeuse : c'est le toluène libre (une explication plus détaillée du mode opératoire est donnée p. 9). Pour quantifier le toluène libre au cours du piégeage, une analyse par spectrométrie d'absorption UV est réalisée à intervalles de temps réguliers. A l'équilibre, les concentrations en toluène libre et en toluène adsorbé sont constantes et permettent d'accéder au coefficient de partage. Lorsque les expériences sont réalisées avec différentes concentrations initiales, il est possible de tracer l'isotherme d'adsorption. Les mesures ont été réalisées à température ambiante (18°C). Comparer les capacités d'adsorption des différents matériaux revient alors à comparer leurs isothermes d'adsorption.

## II.2. NATURE DES PHASES TESTEES

La nature chimique des phases est donnée dans le Tableau 27. Un récapitulatif est donné dans le Tableau 30.

	Structure chimique des phases
S <sub>0</sub>	PDMS non réticulé
S <sub>13</sub>	Polysiloxane réticulé par hydrosilylation
S <sub>14</sub>	Polysiloxane réticulé par hydrosilylation
S <sub>25</sub>	Poly(styrène-co-divinylbenzène) (P(S/DVB))
S <sub>27</sub>	<i>En profondeur</i> : poly(styrène-co-divinylbenzène) (P(S/DVB)) <i>En surface</i> : couche de PDMS S <sub>0</sub> non réticulé d'épaisseur 100 Å

### Tableau 30 : Récapitulatif de la structure chimique des phases testées

La phase S<sub>0</sub> (PDMS massif commercial) est la phase de référence, c'est le matériau dont nous recherchons à améliorer les capacités. Elle est composée de chaînes linéaires de polydiméthylsiloxane enchevêtrées. C'est un élastomère qui ne présente pas de surface spécifique et qui se présente sous la forme d'une gomme transparente. Cette phase a été comparée à deux phases de même nature chimique, les phases S<sub>13</sub> et S<sub>14</sub>, une phase de nature chimique différente, la phase P(S/DVB), plus proche chimiquement des polluants BTEX, car elle possède des noyaux benzéniques et la phase S<sub>27</sub> qui est un polyHIPE de P(S/DVB) recouvert d'une couche de PDMS massif S<sub>0</sub>. La synthèse des phases est détaillée dans le Chapitre II.

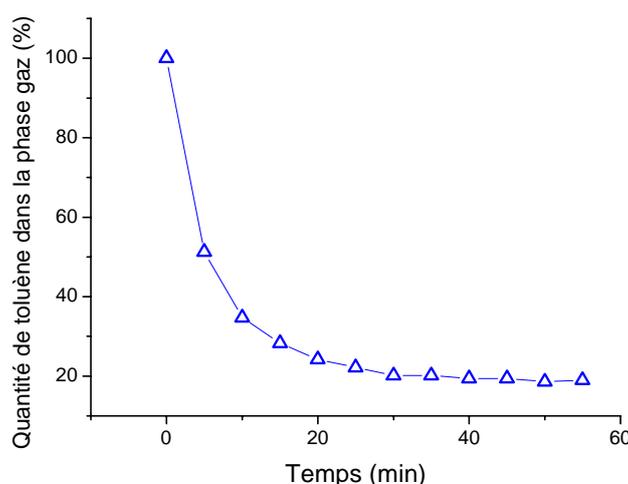
### II.3. ENSEMBLE DES EXPERIENCES REALISEES

Au total 65 cinétiques d'adsorption ont été réalisées avec 5 phases solides différentes et 4 concentrations initiales de toluène différentes. Pour chaque concentration, au moins 3 essais ont été effectués, sauf pour la phase  $S_{25}$  à  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  pour laquelle il ne restait plus assez de matériau. Pour la phase  $S_0$ , un seul élément a été utilisé, celui-ci a été régénéré par passage pendant 2 h dans une étuve à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pour la phase  $S_{27}$ , certains éléments ont été générés, selon le même procédé que pour  $S_0$ , voir Annexe 1. Les expériences sont récapitulées dans le Tableau 31.

Concentration initiale $C_0$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$S_{13}$	$S_{14}$	$S_{25}$	$S_0$	$S_{27}$
2	3	6	3	3	4
5	3	3	2	3	3
10	3	3	3	3	3
15	3	3	3	3	6

**Tableau 31 : Récapitulatif du nombre d'expériences réalisées par phase et par concentration initiale**

A partir des valeurs d'absorbance à  $268,2 \text{ nm}$  relevées pour chaque courbe, la quantité de toluène présent dans la phase gaz est calculée grâce à la courbe d'étalonnage de la cellule, puis exprimée en pourcents. Un exemple de cinétique d'adsorption est présenté en Figure 63. La quantité de toluène piégé est calculée par soustraction par rapport à la quantité initialement présente.



**Figure 63 : Courbe cinétique pour l'essai  $S_{14\_2a}$  (concentration initiale de  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ )**

La Figure 63 montre que le piégeage par la phase S<sub>14\_2a</sub> est rapide et qu'à l'équilibre, atteint en 30 min, 19 % de toluène subsistent en phase gazeuse, donc 81 % sont piégés sur le solide. Pour chaque expérience les quantités piégées sont mesurées, l'ensemble des résultats pour la phase S<sub>14</sub> est consigné dans le Tableau 32. Les résultats concernant les autres phases sont donnés en Annexe 1 (p. 9).

Expérience	Concentration initiale mg.L <sup>-1</sup>	Masse phase (g)	Pourcentage de toluène piégé à l'équilibre sur le solide (%)	Concentration libre à l'équilibre en mg.L <sup>-1</sup>	Concentration piégée à l'équilibre en mg.g <sup>-1</sup>
S <sub>14_2a</sub>	2	0,2110	81	0,37	2,41
S <sub>14_2b</sub>	2	0,1854	87	0,25	2,94
S <sub>14_2c</sub>	2	0,1797	83	0,33	2,90
S <sub>14_2d</sub>	2	0,2496	84	0,32	2,10
S <sub>14_2e</sub>	2	0,2295	89	0,22	2,42
S <sub>14_2f</sub>	2	0,2699	92	0,17	2,12
S <sub>14_5a</sub>	5	0,1606	61	1,95	5,73
S <sub>14_5b</sub>	5	0,1155	51	2,41	6,73
S <sub>14_5c</sub>	5	0,1106	49	2,50	6,77
S <sub>14_10a</sub>	10	0,1752	63	3,71	11,22
S <sub>14_10b</sub>	10	0,2062	69	3,06	10,52
S <sub>14_10c</sub>	10	0,1325	48	5,25	11,21
S <sub>14_15a</sub>	15	0,1720	72	6,94	15,01
S <sub>14_15b</sub>	15	0,1647	71	7,55	14,52
S <sub>14_15c</sub>	15	0,1553	73	6,59	17,31

**Tableau 32 : Résultats des tests pour la phase S<sub>14</sub>**

Le Tableau 32 donne pour chaque expérience la masse de phase utilisée, la concentration initiale de toluène libre, les concentrations à l'équilibre de toluène libre et adsorbé et le pourcentage de toluène adsorbé à l'équilibre. Pour une même concentration initiale, plus la masse de solide est importante, plus la quantité de toluène piégé à l'équilibre est importante.

Les isothermes<sup>111-118</sup> représentent la concentration de toluène piégé à l'équilibre,  $q_{eq}$ , (en mg<sub>toluène</sub>/g<sub>solide</sub>) en fonction de la concentration de toluène vapeur à l'équilibre dans le

<sup>111</sup> E. Galarneau, T. Harner, M. Shoeib, M. Kozma, D. Lane, *Atmos. Environ.*, 40 **2006** 5734.

<sup>112</sup> K. U. Goss, *Environ. Sci. Technol.*, 30 **1996** 2135.

<sup>113</sup> K. U. Goss, *Environ. Sci. Technol.*, 26 **1992** 2287.

<sup>114</sup> B. T. Mader, J. F. Pankow, *Atmos. Environ.*, 34 **2000** 4879.

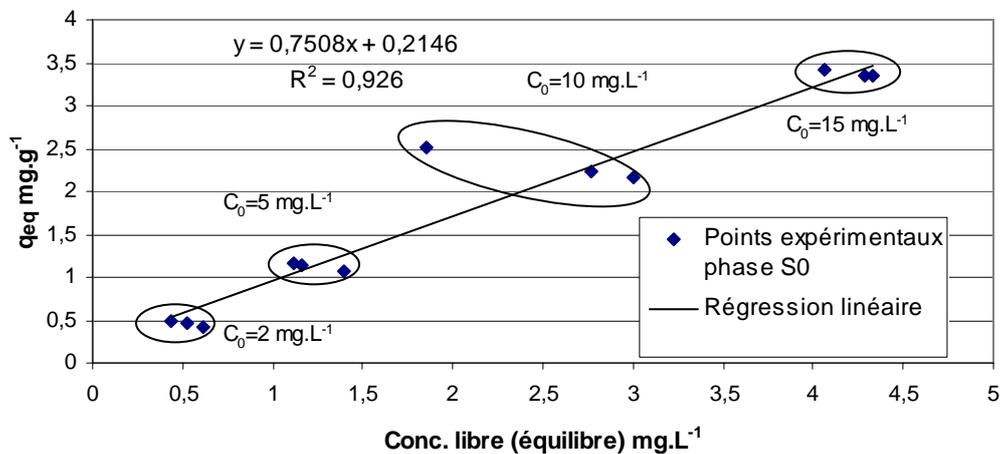
<sup>115</sup> B. T. Mader, J. F. Pankow, *Atmos. Environ.*, 35 **2001** 1217.

<sup>116</sup> M. Odabasi, B. Cetin, A. Sofuoglu, *Chemosphere*, 62 **2006** 1087.

<sup>117</sup> G. Savary, E. Guichard, J. L. Doublier, N. Cayot, *Food Res. Int.*, 39 **2006** 372.

<sup>118</sup> R. F. Gallant, J. W. King, P. L. Levins, J. F. Pieciewicz, *brevet U.S. Environmental Protection Agency (1978)*.

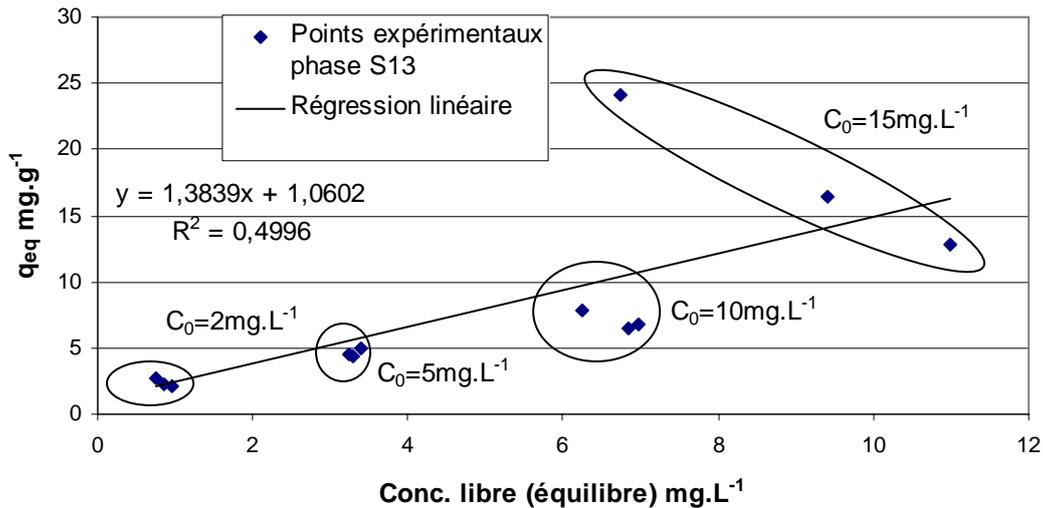
ballon (en  $\text{mg}_{\text{toluène}}/\text{L}_{\text{air}}$ ). Ce sont ces concentrations qui définissent le coefficient de partage (Équation 1 p. 9). Le matériau possédant le coefficient de partage le plus important offre les meilleures capacités d'adsorption. L'ensemble des isothermes de Langmuir<sup>119</sup> est tracé dans les Figure 65 à Figure 68 où ont été indiquées les droites de régression et les coefficients  $R^2$  caractérisant la dispersion des points de mesure. Les concentrations initiales  $C_0$  ont également été précisées pour chaque essai. Les masses de phase utilisées pour chaque essai étant proches, les concentrations à l'équilibre pour les essais réalisés à partir de la même concentration initiale, sont regroupés dans la même zone du graphique. Les pentes des droites de régression donnent une estimation du coefficient de partage ( $K_{\text{part}}$ ) et permettent d'évaluer les capacités adsorbantes respectives des phases testées.



**Figure 64 : Isotherme d'adsorption pour la phase  $S_0$**

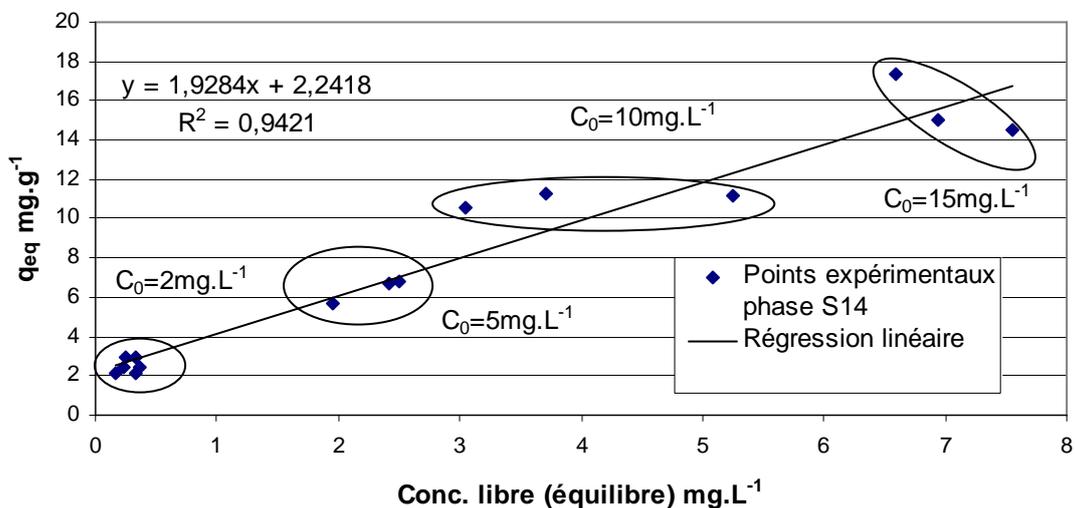
La Figure 64 montre que l'ensemble des points de mesures des différentes concentrations testées est peu dispersé.

<sup>119</sup> J. Avom, J. Ketcha Mbadcam, M. R. L. Matip, P. Germain, *Afr. J. Sc. Technol. , Science and Engineering Series*, 2 **2001** 1.



**Figure 65 : Isotherme d'adsorption pour la phase S<sub>13</sub>**

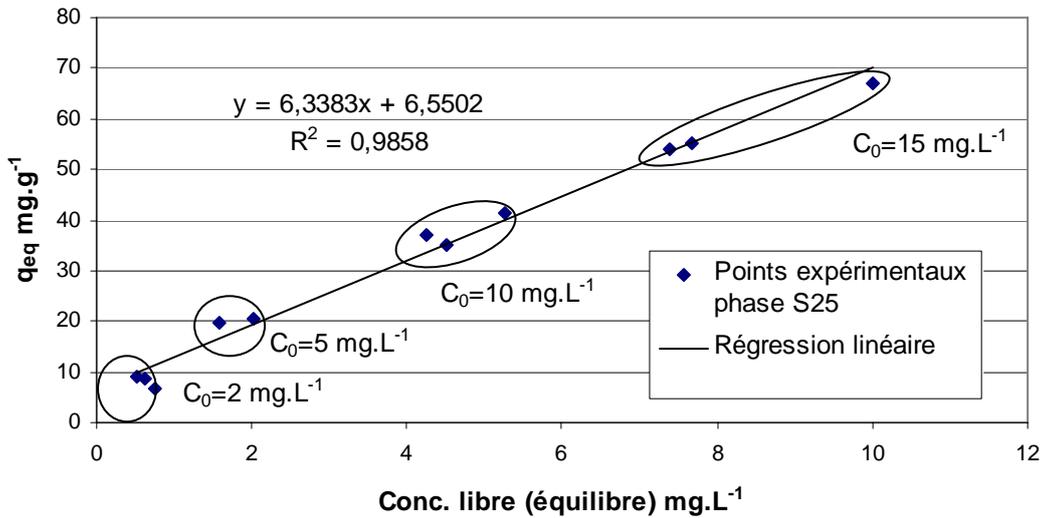
La Figure 65 montre que les points correspondant aux mêmes concentrations initiales sont regroupés pour les concentrations les plus faibles (C<sub>0</sub>= 2 et 5 mg.L<sup>-1</sup>), alors que les points de mesures sont très dispersés pour la concentration maximale. Ceci peut être lié au manque d'homogénéité du matériau. En effet, les éléments utilisés pour chaque essai sont issus de monolithes différents, ce qui peut être à l'origine de la dispersion des points si les propriétés des matériaux ne sont pas homogènes.



**Figure 66 : Isotherme d'adsorption pour la phase S<sub>14</sub>**

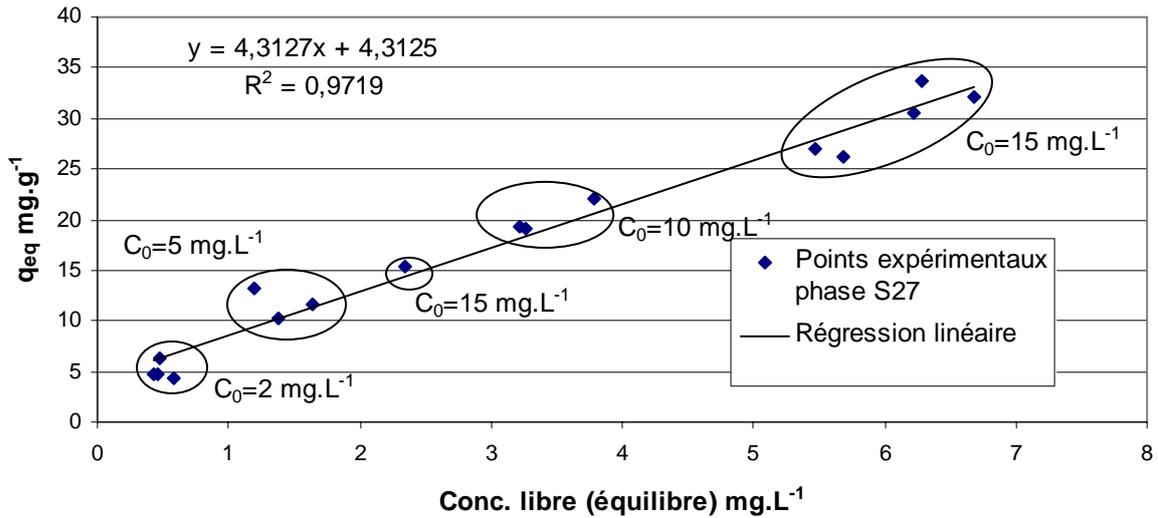
La Figure 66 montre que les points de mesures correspondant aux mêmes concentrations initiales sont regroupés pour les concentrations les plus faibles (C<sub>0</sub>= 2 et 5 mg.L<sup>-1</sup>), les points de mesures sont dispersés pour la concentration maximale. Pour la phase S<sub>13</sub>, la raison invoquée pour la dispersion des points aux fortes concentrations était l'inhomogénéité du

matériau. La saturation de  $S_{14}$  est atteinte aux concentrations de 10 et 15  $\text{mg.L}^{-1}$ , la dispersion des points étant moins importante que pour la phase  $S_{13}$ , alors que les surface spécifiques des deux matériaux sont proches, il est probable que seule la saturation de la phase cause la dispersion des points de mesure et que le matériau  $S_{14}$  possède des caractéristiques poreuses plus homogènes que  $S_{13}$ .



**Figure 67 : Isotherme d'adsorption pour la phase  $S_{25}$**

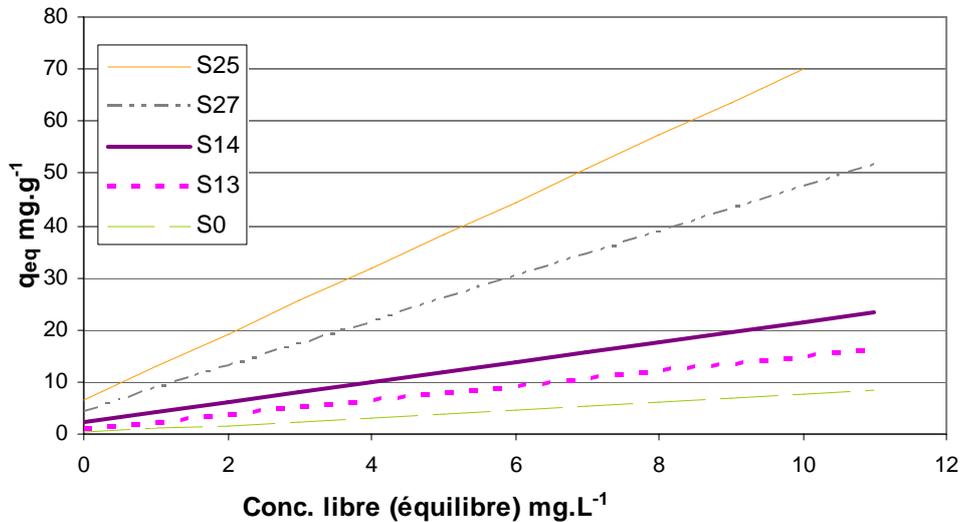
La Figure 67 montre que l'ensemble des points de mesures des différentes concentrations testées est peu dispersé. La saturation de la phase n'est pas encore atteinte, car sa surface spécifique est plus importante que celle des phases précédentes.



**Figure 68 : Isotherme d'adsorption pour la phase S<sub>27</sub>**

La Figure 68 montre que l'ensemble des points de mesures des différentes concentrations testées est peu dispersé.

Pour comparer maintenant les capacités d'adsorption des différents matériaux, les droites de régression correspondant aux différents matériaux ont été superposées dans la Figure 69.



**Figure 69 : Comparaison des performances des différentes phases**

Les coefficients de partage ont été obtenus à partir des droites de régression, ils correspondent aux pentes des droites. Ils sont reportés dans le Tableau 33.

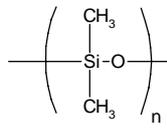
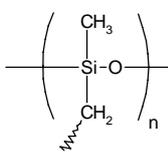
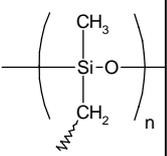
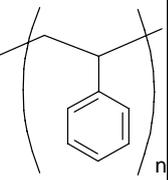
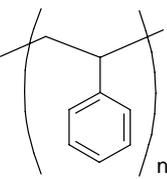
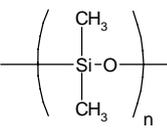
	S <sub>0</sub>	S <sub>13</sub>	S <sub>14</sub>	S <sub>25</sub>	S <sub>27</sub>
K <sub>part</sub> (L.g <sup>-1</sup> )	0,8	1,4	1,9	6,3	4,3

**Tableau 33 : Coefficients de partage des phases solides**

La comparaison des coefficients de partage, K<sub>part</sub>, permet de classer les phases solides de celle qui piège le plus efficacement à celle qui piège le moins efficacement : S<sub>25</sub> > S<sub>27</sub> > S<sub>14</sub> > S<sub>13</sub> > S<sub>0</sub>. Ce classement montre que les phases de siloxanes synthétisées, S<sub>13</sub> et S<sub>14</sub>, qui possèdent une porosité permanente contrairement au PDMS massif S<sub>0</sub>, piègent le toluène de manière plus efficace que cette dernière. Entre les deux solides de polysiloxane poreux, le S<sub>14</sub> est plus performant que le S<sub>13</sub>. De plus, le comportement du matériau S<sub>13</sub> est plus hétérogène, comme cela a été montré en analysant la linéarité de réponse des matériaux. Les coefficients de partage montrent par ailleurs que les phases S<sub>25</sub> et S<sub>27</sub> possèdent une meilleure capacité de piégeage que les polysiloxanes poreux.

#### II.4. INTERPRETATION DES RESULTATS

Afin de comprendre la raison de la supériorité des deux phases citées par rapport aux polysiloxanes poreux, il faut considérer les caractéristiques des différentes phases. On s'intéressera à la fois aux caractéristiques chimiques et à la structure poreuse (Tableau 34).

	S <sub>0</sub>	S <sub>13</sub>	S <sub>14</sub>	S <sub>25</sub>	S <sub>27</sub>
Structure chimique simplifiée des phases	 PDMS				 En profondeur  En surface Couche d'une épaisseur de 100 Å
Porosité (%)	0	78	79	94	87
Taille des connexions (µm)	0	0,8	0,3	3,2	0,6
Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	0	8	9	145	14

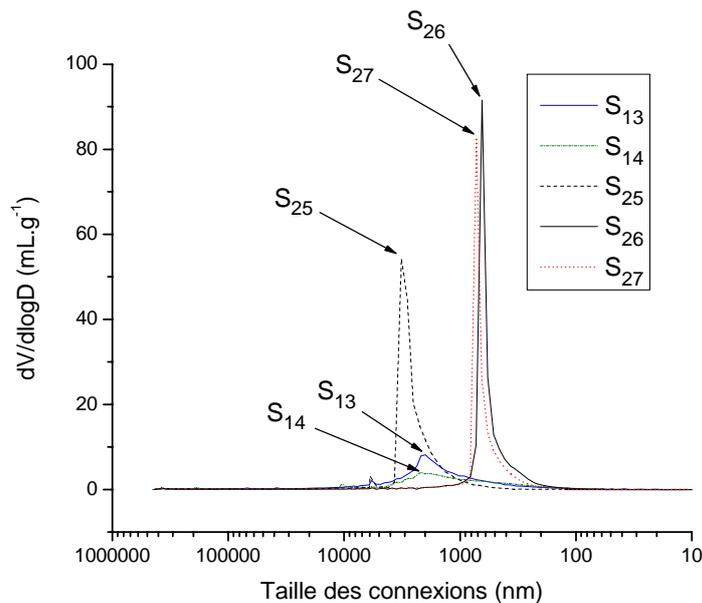
**Tableau 34 : Caractéristiques des structures poreuses et chimiques des matériaux**

Les phases testées possèdent toutes une faible polarité. La structure PDMS composée d'un squelette ≡Si-O- auquel sont rattachées des groupes méthyles est très apolaire et utilisé pour ces propriétés comme phase stationnaire en chromatographie. Le copolymère de polystyrène et de divinylbenzène (S<sub>25</sub>) est composé uniquement d'unités hydrocarbures et est donc très peu polaire lui aussi. La structure du S<sub>25</sub> est très proche de celle des composés BTEX que nous voulons piéger. En règle générale, des molécules qui possèdent des structures chimiques proches possèdent aussi beaucoup d'affinité les unes pour les autres. A ce titre, le toluène possède en théorie plus d'affinité pour le S<sub>25</sub> que pour la structure polysiloxane.

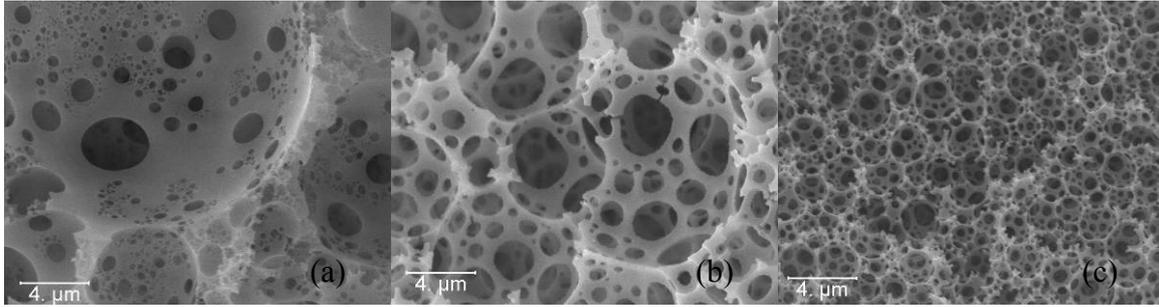
La phase S<sub>0</sub> est un matériau massif, le piégeage du toluène se fait sur sa surface externe (relativement faible), suivi d'une lente diffusion à l'intérieur du matériau (mécanisme d'absorption). Les siloxanes (S<sub>13</sub> et S<sub>14</sub>) sont poreux et possèdent une surface spécifique faible (néanmoins 60 à 80 fois plus importante que celle de S<sub>0</sub>) et une porosité assez importante qui est de l'ordre de 80 %. Le solide S<sub>25</sub> possède une porosité et une surface plus importantes, qui potentiellement lui octroie une meilleure capacité de piégeage. Quant à la phase S<sub>27</sub>, elle possède plus de porosité que les polysiloxanes poreux et une surface spécifique quasi identique à ceux-ci.

Les phases  $S_0$ ,  $S_{13}$  et  $S_{14}$  possèdent des structures chimiques voisines, elles diffèrent par leurs porosités et leurs surfaces spécifiques. Les coefficients de partage montrent que les polysiloxanes poreux piègent plus efficacement le toluène que le PDMS massif. En favorisant l'adsorption, nous avons donc réussi à augmenter l'efficacité de piégeage des PDMS d'un facteur 2 en passant d'un coefficient de partage de 0,8 à 1,4 pour  $S_{13}$  et 1,9 pour  $S_{14}$ .

Les phases de polysiloxanes poreux et la phase  $S_{27}$  ont en surface la même structure chimique siloxane, possèdent une surface spécifique identique et ont pour seule différence leur porosité, la phase  $S_{27}$  est plus poreuse que les phases  $S_{13}$  et  $S_{14}$ . Or la phase  $S_{27}$  possède un meilleur coefficient de partage, on peut alors poser comme hypothèse que c'est l'accessibilité de la surface qui joue un rôle important. En effet le polyHIPE squelette  $S_{25}$  possède des tailles d'interconnexions plus importantes que celles des squelettes  $S_{13}$  et  $S_{14}$  (Figure 71), ces interconnexions facilitent l'accès des vapeurs à la surface intérieure du matériau. Ces différences de tailles d'interconnexions sont confirmées par les mesures de porosimétrie par intrusion de mercure (Figure 70).



**Figure 70 : Taille des interconnexions des phases poreuses**



**Figure 71 : Structure poreuse des polyHIPE (a) S<sub>14</sub>, (b) S<sub>25</sub> et (c) S<sub>27</sub>. Photos prises par Microscopie Electronique à Balayage au grossissement × 5000**

La phase S<sub>25</sub> piège encore plus efficacement le toluène, mais ses performances sont proches de celles de la phase S<sub>27</sub> qui possède une structure chimique différente. On peut donc supposer que la structure chimique, dans ce cas, n'est pas un facteur déterminant pour l'efficacité de l'adsorption. La surface spécifique ainsi que les tailles d'interconnexions (Figure 71) de la phase S<sub>25</sub> sont plus importantes que celle de la phase S<sub>27</sub>. Ce qui marque la différence entre ces deux matériaux est donc la surface spécifique et la taille des interconnexions.

## II.5. CONCLUSION

La comparaison des constantes de partage des polysiloxanes poreux et massif indique qu'en favorisant l'adsorption (S<sub>13</sub> et S<sub>14</sub>), il est possible de doubler la capacité de piégeage par rapport au même matériau non poreux (PDMS S<sub>0</sub>). D'autre part, la comparaison des performances des 5 matériaux indique que la structure chimique (Tableau 34) n'est pas un facteur déterminant pour la capacité de piégeage lorsque les matériaux sont peu polaires. La comparaison des matériaux S<sub>27</sub> et S<sub>14</sub> suggère que la taille des interconnexions joue un rôle déterminant dans le piégeage, alors que la comparaison des matériaux S<sub>27</sub> et S<sub>25</sub> suggère que la surface spécifique est le deuxième facteur déterminant. Cette étude montre que la taille des interconnexions et la surface spécifique des matériaux S<sub>13</sub> et S<sub>14</sub> doivent encore être augmentées pour améliorer la capacité de piégeage des matériaux polysiloxane poreux. Une voie possible est l'utilisation de monomères silsesquioxanes, qui, de par leur géométrie cubique, devraient permettre de générer une surface spécifique plus importante<sup>66</sup>.

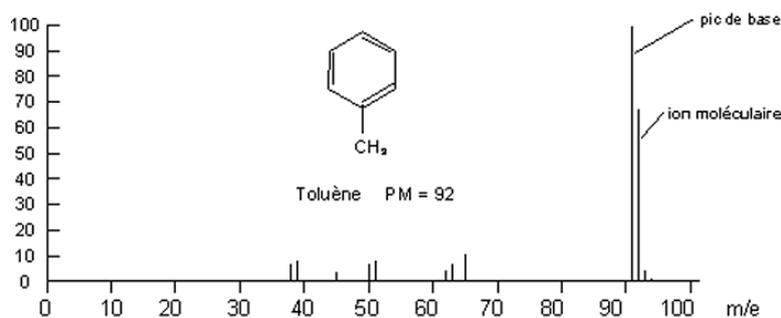
## III. EXPERIENCES DE DESORPTION

Un adsorbant doit à la fois piéger facilement les analytes, mais aussi les libérer facilement par désorption afin de permettre leur analyse. Le piégeage se déroule généralement à température

ambiante, ce qui correspond généralement à la température atmosphérique de la zone polluée, qui peut varier de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . L'adsorbant doit être efficace sur toute cette gamme de température. La désorption peut être réalisée de deux manières différentes, soit par chauffage, soit par extraction avec un solvant. La volonté de préserver l'environnement conduit en milieu industriel et dans les laboratoires de recherche à un abandon graduel des solvants. Pour cette raison, c'est la récupération thermique qui a été choisie. La température de désorption doit être optimisée : il faut chauffer suffisamment pour extraire une quantité suffisante de polluant pour l'analyse, mais il est inutile de chauffer à une température très supérieure à la température de rendement d'extraction optimale.

### III.1. EVALUATION DE LA TEMPERATURE MINIMALE DE DESORPTION PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

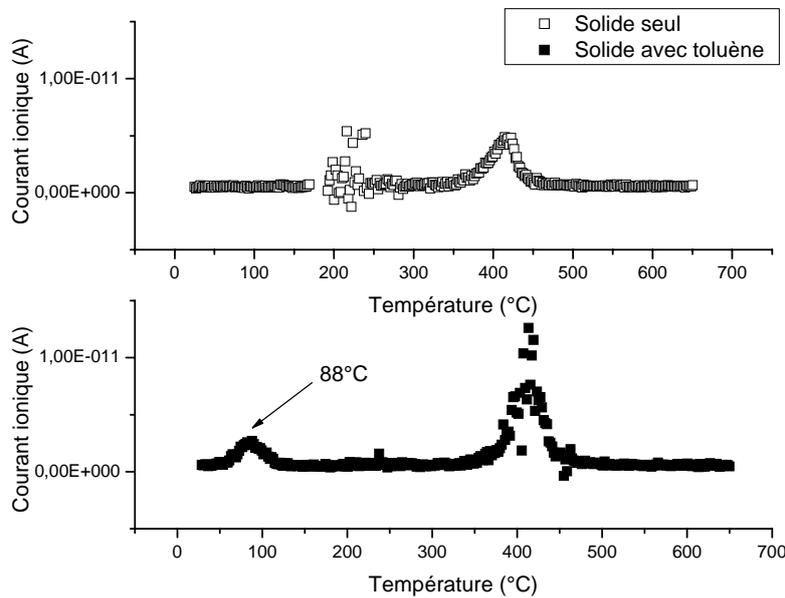
Le toluène, lorsqu'il est piégé sur la phase solide, peut être libéré par simple élévation de la température. Pour savoir à quelle température le toluène peut être désorbé de la phase solide, une analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à la spectrométrie de masse (SM) a été effectuée. L'ATG consiste à caractériser l'évolution de la masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à un programme de température déterminé. L'échantillon subit le plus souvent une perte de masse suite à la libération des molécules qui sont adsorbées à sa surface et des molécules issues de la décomposition du matériau au fur et à mesure de l'élévation de température. Lors du chauffage, les composés volatils libérés sont envoyés vers un détecteur de SM. Ces composés sont ionisés et fragmentés avant d'être analysés en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ). Dans notre cas, l'analyse de la désorption a été réalisée en suivant la libération du toluène détecté par son pic  $m/z = 91$  qui est pour ce composé le plus intense (Figure 72).



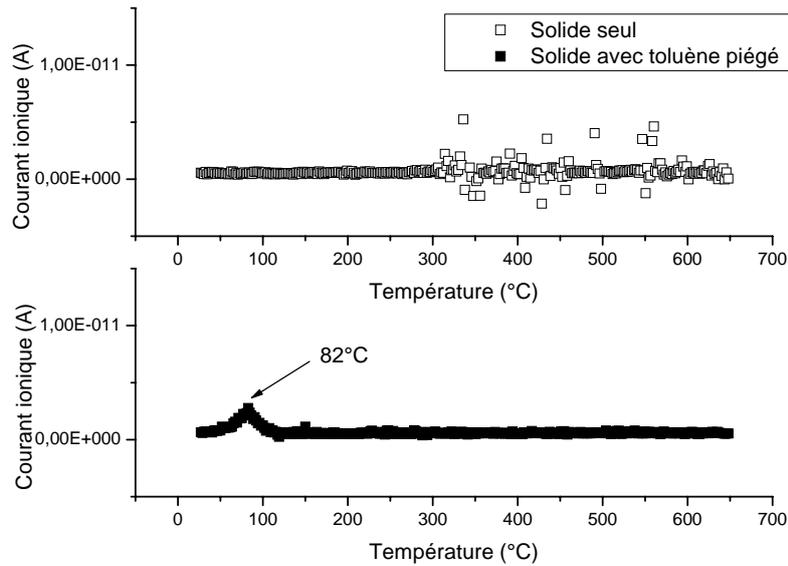
**Figure 72 : Spectre de masse du toluène**

Pour pouvoir détecter un signal en SM, il faut que la phase soit assez chargée en toluène. Pour cela un échantillon solide d'environ 100-200 mg est placé dans un ballon de 2 L saturé en

toluène (1 mL de toluène ont été placés au fond du ballon) pendant 2 h à température ambiante. Quelques milligrammes du solide sont ensuite prélevés pour l'analyse. Cette expérience a été réalisée pour la phase S<sub>25</sub> et la phase S<sub>14</sub> (Figure 73 et Figure 74). L'analyse en spectrométrie de masse a aussi été effectuée sur le solide non pollué. Les spectres de masse des phases S<sub>25</sub> et S<sub>14</sub> chargées en toluène sont tous deux caractérisés par un pic respectivement à 88 °C (Figure 73) et 82 °C (Figure 74). Ce pic n'est pas présent sur le spectre de masse du solide seul, indiquant que c'est bien le toluène qui est détecté. On peut considérer que le toluène est désorbé à la température à laquelle apparaît le pic, 88 °C pour la phase S<sub>25</sub> et 82 °C pour la phase S<sub>14</sub>.



**Figure 73 : Analyses de spectrométrie de masse pour la phase S<sub>25</sub> (m/z=91)**



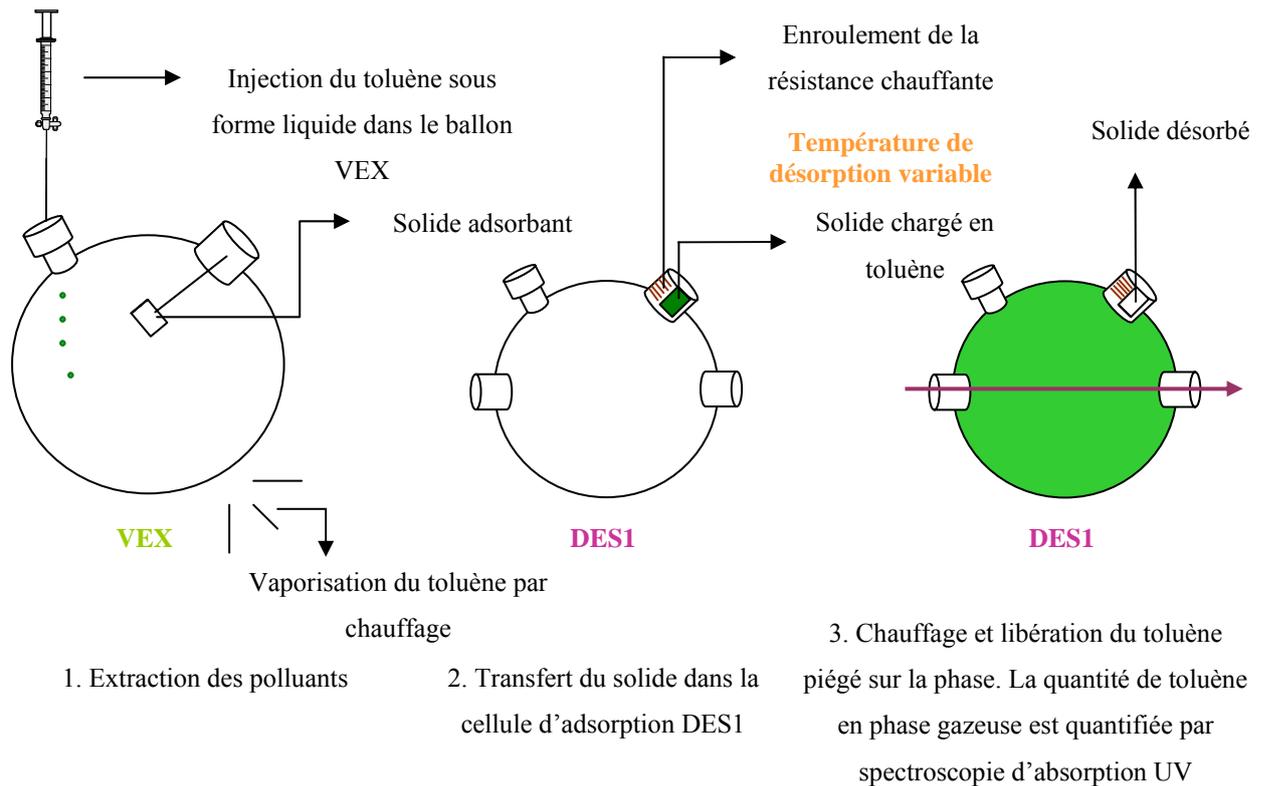
**Figure 74 : Analyses de spectrométrie de masse pour la phase S<sub>14</sub> (m/z=91)**

Ces analyses nous ont permis de déterminer une température minimale de désorption du toluène, supérieure ou égale à 90 °C pour un échantillon de quelques mg. Dans le prochain paragraphe nous décrivons les expériences de désorption réalisées sur des échantillons de 100 à 200 mg. Le toluène est désorbé dans une enceinte permettant l'analyse par spectrométrie d'absorption UV du gaz désorbé.

## **III.2. DETERMINATION DE LA TEMPERATURE OPERATIONNELLE DE DESORPTION**

### **III.2.a.Principe des mesures de désorption**

Le principe de l'analyse est illustré par la Figure 75.



**Figure 75 : Mode opératoire pour la désorption**

Le solide est d'abord chargé en toluène dans la cellule d'extraction VEX, puis il est inséré dans la cellule de désorption DES1 qui permet par chauffage de libérer le toluène piégé sur la phase solide. La phase gazeuse se concentre alors au fur et à mesure en toluène. La concentration en toluène dans la phase gazeuse est déterminée par spectroscopie UV.

### III.2.b. Ensemble des expériences réalisées

Les phases  $S_{25}$  et  $S_{27}$  possèdent de meilleures propriétés de piégeage, cependant elles libèrent des molécules qui absorbent dans le domaine UV lorsqu'elles sont soumises au chauffage. Ces molécules peuvent être issues d'un lavage insuffisant ou inadéquat de la phase. Les tests de désorption ont donc été conduits avec la phase  $S_{14}$ . Pour déterminer la température opérationnelle de désorption, le protocole suivant a été établi : la phase solide ( $S_{14}$ ) est mise 1 h dans le ballon d'extraction (VEX) contenant 20  $\mu\text{L}$  de toluène pur, après quoi le solide est transféré dans le ballon de désorption (DES1) où le chauffage est réalisé à une température maximum donnée. Quatre températures ont été testées, 18 °C (température ambiante), 50 °C, 100 °C et 150 °C (Tableau 35). Lors de la désorption à température ambiante, aucun chauffage n'a été appliqué au solide. Pour les autres expériences, la température a été graduellement augmentée jusqu'à ce que la température maximale souhaitée soit atteinte

(Figure 76). Le spectre d'absorbance est ensuite mesuré entre 0 et 60 min. Il est ainsi possible d'établir les courbes de désorption, selon les conditions expérimentales choisies (Figure 78).

Expérience	Température de désorption maximale (°C)	Masse de phase (g)	Masse maximale de toluène piégeable (mg)	Concentration maximale attendue dans le ballon de désorption (mg.L <sup>-1</sup> )	Absorbance correspondant à la concentration maximale (u.a.)
D1	150	0,1951	10,7	34,23	0,83
D2	100	0,2041	11,19	35,8	0,8675
D3	50	0,1902	10,43	33,37	0,8094
D4	18	0,1535	8,42	26,97	0,6557

**Tableau 35 : Paramètres des expériences de désorption réalisées avec la phase S<sub>14</sub>**

La courbe de désorption (Figure 78) montre que le signal du toluène augmente avec la température et qu'en moins de 10 min un équilibre de désorption est établi. La mesure en absorption doit être convertie en concentration afin de connaître la quantité de toluène libérée lors de la désorption.

Pour connaître l'efficacité de l'expérience d'adsorption/désorption, il est nécessaire de calculer la quantité maximale de toluène ayant pu être piégée lors de l'étape d'adsorption effectuée dans le ballon VEX. Pour cela, la quantité de toluène piégé à l'équilibre sur le solide est tracée en fonction de la quantité initialement présente (Figure 77). Cette courbe est obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption Figure 66 p. 9, dans ce cas les expériences avaient été conduites dans le ballon BAD1 de volume 305 mL.

Sachant que 20 µL de toluène pur ont été injectés dans le ballon VEX, on peut calculer la quantité en mg de toluène initialement présente dans le ballon d'extraction. Cette quantité s'élève à 17,3 mg. La droite d'étalonnage de la phase S<sub>14</sub> (Figure 77) indique que 55 mg.g<sup>-1</sup><sub>phase</sub> devraient être piégés. Les masses de phases pour chaque expérience sont données dans le Tableau 35 et permettent de calculer pour chacune des 4 expériences la quantité maximale de toluène théoriquement piégée. Connaissant le volume du ballon de désorption, la concentration maximale attendue lors de la désorption peut être calculée. Celle-ci peut être convertie en absorbance en utilisant la courbe d'étalonnage de la cellule. En divisant l'absorbance mesurée par la valeur théorique et en la multipliant par 100 on accède à la quantité désorbée par rapport à la quantité maximale attendue. L'ensemble des données converties est représenté en Figure 78. La mesure du blanc (qui n'est pas représentée ici), consiste à désorber une phase qui n'a pas été polluée, cette analyse a montré qu'aucun

composé pouvant interférer avec le spectre d'absorbance du toluène n'est rejeté par la phase lors de la désorption.

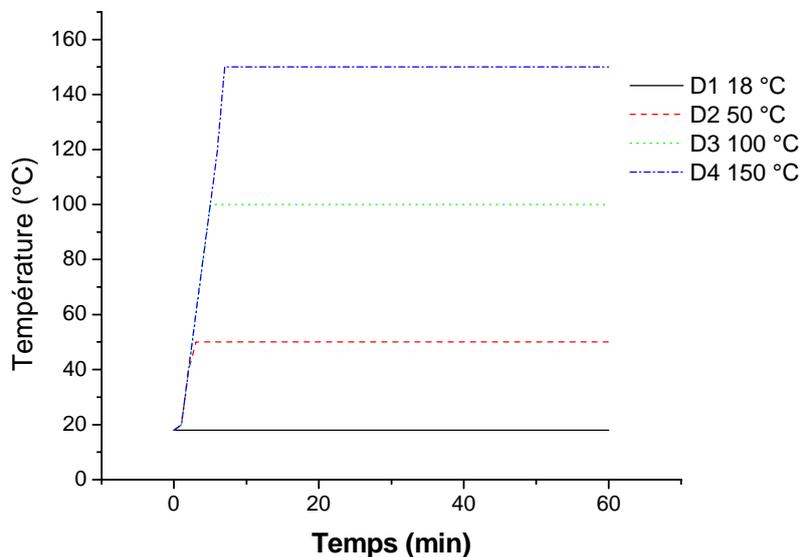


Figure 76 : Programme de température des expériences D1 à D4

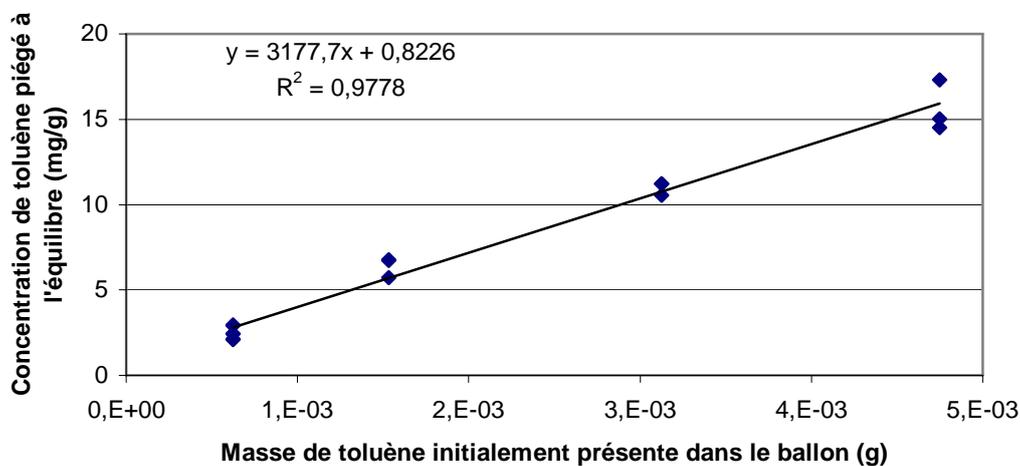
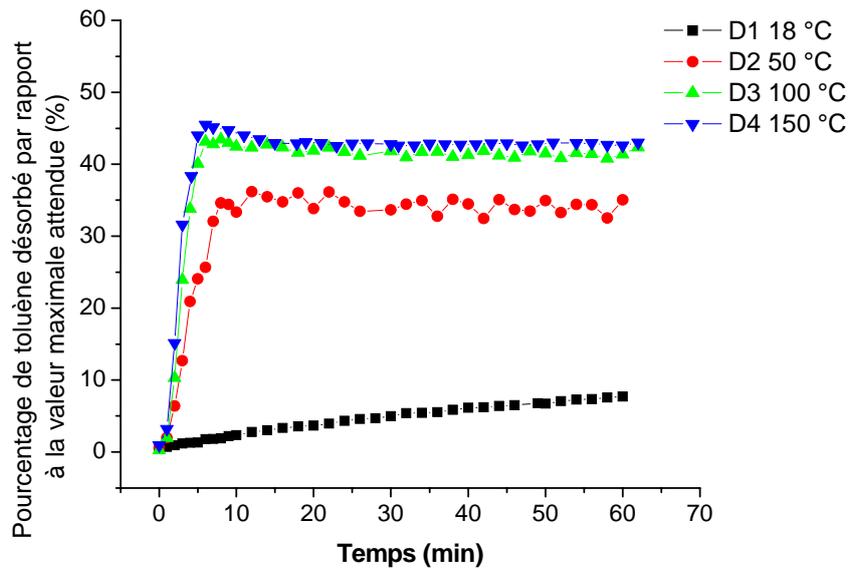


Figure 77 : Droite d'étalonnage de la phase S<sub>14</sub> pour déterminer la quantité de toluène piégée à l'équilibre en fonction de la quantité initialement présente dans le ballon



**Figure 78 : Courbe de désorption pour différentes températures maximales de désorption**

### III.2.c. Exploitation des résultats

Les expériences de désorption (Figure 78) montrent qu'à température ambiante peu de toluène est désorbé, en abaissant la température, on pourra donc conserver les phases quelques jours avant de les analyser. A 50 °C, la quantité désorbée est nettement plus importante qu'à température ambiante, 100 °C semble être la température optimale de désorption car à 150 °C, la quantité libérée est identique que celle à 100 °C. Cette température concorde bien avec celle déterminée dans le paragraphe précédent par ATG couplée à la spectrométrie de masse (Figure 73 et Figure 74).

Dans tous les cas, tout le toluène qui aurait dû être récupéré ne l'a pas été. Une explication peut être avancée, le temps d'extraction retenu n'est pas suffisant pour atteindre l'équilibre. En effet dans le § II de ce chapitre, nous avons montré que dans le ballon d'adsorption BAD1, d'un volume d'environ 0,3 L, le temps d'équilibre était de 30 min. Pour ces expériences d'extraction, nous avons utilisé un ballon de 2 L et fixé le temps d'extraction à 1 h. Il n'est cependant pas certain que l'équilibre se soit établi au bout de 1 h.

Les premiers résultats obtenus avec la méthode d'analyse que nous avons développée montrent qu'en milieu statique, après piégeage et désorption, il est possible d'analyser le toluène initialement présent dans une atmosphère polluée.



- **CONCLUSION GENERALE**

Le premier objectif de ce travail consistait à effectuer la synthèse de matériaux polysiloxanes possédant une porosité permanente. A cet effet, une émulsion inverse concentrée a été utilisée comme élément structurant pour la constitution d'une infrastructure poreuse. Cette voie de synthèse a surtout été appliquée jusqu'à présent pour la préparation de polystyrène. Elle a été mise en œuvre dans ce travail pour la première fois, pour la préparation de polysiloxane poreux par hydrosilylation avec le catalyseur de platine de Karstedt. Nous avons montré que les tensioactifs conventionnellement appliqués pour préparer ce type d'émulsions ne sont pas efficaces, seul un tensioactif silicone a permis de préparer un matériau utilisable pour l'application envisagée. Une tentative a été réalisée pour augmenter la taille et la densité des interconnexions de ce premier polyHIPE. Afin d'y parvenir, la fraction volumique de phase dispersée de l'émulsion initiale a été augmentée. Les tailles d'interconnexions et leur nombre ont ainsi pu être agrandis. Les émulsions possédant plus de 77%<sub>m</sub> de phase dispersée sont toutefois très visqueuses. Cette viscosité peut être un frein à la reproductibilité des caractéristiques des matériaux, d'autant plus que les émulsions initiales ont été préparées dans un mortier, méthode de préparation qui dépend fortement du manipulateur. Afin d'assurer la reproductibilité de la structure poreuse des matériaux, il devra être envisagé de recourir à une méthode mécanique de préparation des émulsions. Une telle méthode a été développée au sein du laboratoire. Celle-ci permet de générer l'émulsion par un cisaillement, initié par la circulation des constituants de l'émulsion à travers un tube reliant deux seringues. Il serait intéressant d'appliquer cette technique à la préparation des émulsions siloxanes. Pour modifier la structure macroporeuse du matériau, d'autres voies que la technique d'émulsification pourront être explorées, telles que l'influence de la nature et de la concentration de l'électrolyte dans la phase dispersée et celle de la quantité de tensioactif.

Afin de renforcer la rigidité du matériau microcellulaire, une investigation a été réalisée sur l'influence du taux de réticulation et sur celle de la fonctionnalité du monomère vinyle. Il s'est avéré que la fonctionnalité du monomère vinyle avait un impact plus fort sur la rigidité du matériau obtenu que le taux de réticulation. Le monomère vinyle  $D_4^V$ , possédant quatre groupes fonctionnels a conduit à un matériau plus rigide que celui obtenu à partir du monomère  $M_2^V$  possédant 2 groupes vinyle. La rigidité du matériau pourrait toutefois encore être améliorée. Pour cela, il sera envisagé de remplacer le monomère silane PMHS par le monomère  $D_4^H$  (1,3,5,7-tétraméthycyclotétrasiloxane), équivalent silane du monomère vinyle  $D_4^V$ . Une faible quantité de silsesquioxane T8, pourra être ajoutée au mélange en guise de réticulant. Une autre approche permettant de rigidifier le matériau mérite d'être examinée, elle

consiste à ajouter des particules solides dans la phase organique de l'émulsion de départ. Ces particules figées dans le matériau réticulé peuvent améliorer sa tenue mécanique. Des travaux de la littérature rapportent entre autre des matériaux composites préparés à partir de particules de silice et d'argile<sup>120-125</sup>.

Une tentative pour augmenter la surface spécifique du matériau a été réalisée en ajoutant un solvant porogène à la phase organique de l'émulsion. Cette méthode de génération de surface spécifique est éprouvée pour la préparation de polyHIPE de poly(styrène-co-divinylbenzène), mais n'a cependant pas conduit à des résultats satisfaisants avec les émulsions de siloxanes. Il est fortement probable que les mésopores formés se soient effondrés lors du séchage. Ceci montre que bien que la rigidité de la structure soit suffisante pour maintenir les macropores, elle ne permet pas le maintien des mésopores. Après rigidification de la structure par les approches décrites plus haut, il faudra à nouveau envisager de générer des mésopores avec un solvant porogène.

Il est évident que l'ajout du catalyseur à l'émulsion déjà formée ne contribue pas à l'homogénéité du matériau qui en découle. L'ajout du catalyseur devrait plutôt être effectué directement dans la phase organique. Etant donné la forte réactivité du catalyseur à température ambiante, il sera envisagé de préparer l'émulsion à basse température ou alors d'empoisonner le catalyseur, de manière à ralentir son action. Il est également possible d'utiliser un autre catalyseur que celui de Karstedt.

Le second objectif de ce travail était d'évaluer les possibilités d'une méthode analytique permettant le dosage des composés de type BTEX en phase gazeuse. La spectroscopie d'absorbance UV avait été envisagée à cet effet comme méthode alternative aux méthodes chromatographiques. Le toluène a été choisi comme composé modèle. Pour tester la méthode, il a été nécessaire de concevoir une verrerie originale qui permette l'analyse des gaz et qui puisse être insérée directement dans le spectrophotomètre. Des ballons ont été conçus pour deux types d'expériences, d'une part pour comparer les capacités de piégeage des matériaux synthétisés, et d'autre part pour évaluer la possibilité de les utiliser à des fins analytiques. Ces

---

<sup>120</sup> J. Douce, J. P. Boilot, J. Biteau, L. Scodellaro, A. Jimenez, *Thin Solid Films*, 466 **2004** 114.

<sup>121</sup> D. W. McCarthy, J. E. Mark, D. W. Schaefer, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 36 **1998** 1167.

<sup>122</sup> L. Sereda, L. L. Y. Visconte, R. C. R. Nunes, C. R. G. Furtado, E. Riande, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90 **2003** 421.

<sup>123</sup> M. N. Bureau, M. T. Ton-That, F. Perrin-Sarazin, *Eng. Fract. Mech.*, 73 **2006** 2360.

<sup>124</sup> K. Litina, A. Miriouni, D. Gournis, M. A. Karakassides, N. Georgiou, E. Klontzas, E. Ntoukas, A. Avgeropoulos, *Eur. Polym. J.*, 42 **2006** 2098.

<sup>125</sup> J. Zheng, R. Ozisik, R. W. Siegel, *Polymer*, 47 **2006** 7786.

ballons devaient satisfaire plusieurs critères, ils devaient en particuliers être étanches, ne pas limiter la diffusion des gaz et le cas échéant, présenter des dimensions permettant leur insertion dans la chambre de mesure du spectrophotomètre.

Pour le premier type d'expériences, une cellule a été conçue afin de mesurer, à température ambiante, le piégeage du toluène. Elle a été élaborée à partir d'un ballon de 250 mL. Les expériences réalisées avec cette verrerie ont permis d'établir que les capacités de piégeage des polysiloxanes poreux étaient meilleures que celle du PDMS massif moulé en parallélépipède. Il a été établi par ailleurs que les deux facteurs facilitant le piégeage du toluène étaient l'accessibilité à la surface et la taille de la surface spécifique. Ainsi le PDMS massif peut être envisagé comme capteur à condition que sa mise en forme lui confère une surface de contact importante avec la phase gazeuse.

Pour évaluer la faisabilité du capteur, deux ballons ont été mis au point. Le ballon d'extraction, muni d'une vanne d'injection et d'une entrée pour la phase, permet de concentrer le toluène sur la phase solide. La cellule d'analyse permet, après l'étape de concentration réalisée dans le ballon d'extraction, de suivre la désorption du toluène selon la température fixée. Ces mesures nous ont permis d'estimer, dans le cas du polymère S<sub>14</sub>, une température de désorption de l'ordre de 100°C très inférieure aux températures de désorption des adsorbants à base de carbone.

Les concentrations utilisées lors de ces tests sont de plusieurs ordres de grandeurs supérieures à celles rencontrées dans l'atmosphère. Nos mesures ne nous ont donc pas permis de déterminer les limites de détection que permettrait cette méthode analytique. Pour ce faire, il serait nécessaire de réaliser des expériences de désorption selon le même protocole, mais à des concentrations proches de celles rencontrées dans l'environnement. Compte tenu des faibles concentrations requises, il faudrait par ailleurs envisager d'élaborer un ballon d'extraction de volume plus important et une cellule de désorption qui ait un rapport longueur sur volume le plus grand possible. La limite de détection pourra ensuite être évaluée en traçant l'absorbance maximale détectée lors de la désorption en fonction de la concentration initiale de toluène dans le ballon d'extraction, ceci pour différentes concentrations initiales testées. Il est possible d'estimer la limite de détection en connaissant le plus petit signal analysable en spectrométrie UV. Ce signal est évalué à  $10^{-3}$  d'unités d'absorbance, ce qui correspond à une concentration de  $400 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  dans le ballon d'extraction, en supposant que 80% de toluène est piégé sur la phase, comme nous l'avons estimé pour S<sub>25</sub>. Comparée à la limite de détection évaluée avec le PDMS massif lors de travaux antérieurs, un gain de facteur

4 peut être espéré. Une LD encore plus faible peut être espérée dans une atmosphère ouverte où la concentration pourra être estimée constante pendant le temps de l'extraction. Ceci encourage à continuer le développement de la méthode.

Dans cette étude le toluène a été le seul composé analysé, cependant, dans une atmosphère réelle, plusieurs composés absorbant dans le même domaine de longueur d'onde sont présents. Alors que les méthodes chromatographiques permettent une séparation des composants avant l'analyse, la méthode décrite ici ne comporte pas d'étape de séparation. Il sera alors nécessaire de pouvoir discriminer les polluants. Des méthodes statistiques ou la spectroscopie dérivative sont des approches permettant de déterminer la concentration individuelle des composés d'un mélange<sup>126-129</sup>. Une analyse de mélanges de BTEX, suivie d'une étude statistique devra donc être effectuée.

Avant de réaliser des expériences en atmosphère réelle, il devrait également être envisagé de déterminer la méthode de conditionnement et de transport des phases souillées, ceci afin de ne pas contaminer ou altérer les phases pendant le transport. Pour cela les paramètres tels que la durée, la température et l'atmosphère de stockage devraient être étudiées.

Ces premiers résultats montrent qu'un capteur, combinant le piégeage des polluants sur une phase solide siloxane et l'analyse par spectrométrie UV des polluants désorbés, est une alternative éventuelle aux méthodes de dosage chromatographiques. En améliorant simultanément les capacités de piégeage du solide et la méthode d'analyse, le dosage des BTEX aux concentrations de l'ordre du  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  pourra être réalisé avec un capteur basé sur ce principe.

---

<sup>126</sup> K. Zarei, M. Atabati, Z. Malekshabani, *Anal. Chim. Acta*, 556 **2006** 247.

<sup>127</sup> Y. Ni, Z. Qi, S. Kokot, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 82 **2006** 241.

<sup>128</sup> G. Gumus, H. Filik, B. Demirata, *Anal. Chim. Acta*, 547 **2005** 138.

<sup>129</sup> M. J. G. González, O. D. Renedo, M. J. A. Martínez, *Talanta*, 68 **2005** 67.



## ▪ CHAPITRE IV : PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans ce chapitre nous avons détaillé l'ensemble des appareillages et du matériel utilisés lors de ces travaux. Nous détaillerons dans une première partie la préparation des matériaux et dans une deuxième partie les mesures de leurs capacités d'adsorption.

## I. PRODUITS CHIMIQUES

Les monomères utilisés pour la préparation des polyHIPEs sont le 1,3-divinyltétraméthylsiloxane ( $M_2^V$ ), le 1,3,5,7-tétraméthyl-1,3,5,7-tétravinylcyclotétrasiloxane ( $D_4^V$ ) et le polyméthylhydrosiloxane à bouts de chaînes triméthylsilyle (de masse molaire moyenne  $1750 \text{ g.mol}^{-1}$  avec un nombre moyen de fonctions SiH de 26,5, référencé HMS-991 par ABCR) (PMHS) (tous ces composés proviennent de ABCR/Roth-Sochiel). Pour les polyHIPEs de poly(styrène-co-divinylbenzène) nous avons utilisé le styrène stabilisé de qualité analytique (Acros Organics) et du divinylbenzène de qualité technique (80 %, mélange d'isomères) (Aldrich). La gomme de PDMS OV<sup>®</sup>1 a été gracieusement offerte par Supelco. Les tensioactifs testés sont le Span 80 (Fluka), les PGEO et PGPR (échantillons gratuits de Danisco, Danemark) et le DBE-224 (ABCR/Roth-Sochiel). Le catalyseur de Karstedt utilisé pour l'hydrosilylation est commercialisé par ABCR/Roth-Sochiel (complexe de platine-divinyltétraméthylsiloxane dans le xylène,  $\sim 2,25 \%$  Pt, référencé SIP6831.2 par ABCR). Les porogènes utilisés sont le toluène, l'hexane, le cyclohexane, le chloroforme, le pentane, l'isopropanol, l'hexaméthylsiloxane, le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle de pureté analytique (Aldrich), l'octaméthylcyclotétrasiloxane  $D_4$  (pureté 96 %, BDH) et le PDMS à bouts de chaînes triméthylsilyle (ABCR/Roth-Sochiel). Tous les composés ont été utilisés tels quels et stockés à température ambiante. Le catalyseur et le PMHS sont conservés sous argon pour éviter qu'ils ne se détériorent. Après chaque utilisation, les flacons sont remplis avec de l'argon et les bouchons sont rendus étanches en les recouvrant d'une bande de parafilm. Le toluène et l'hexane utilisés en partie analytique sont de pureté spectroscopique. L'éthanol utilisé pour le nettoyage de la verrerie est de pureté analytique.

## II. SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX

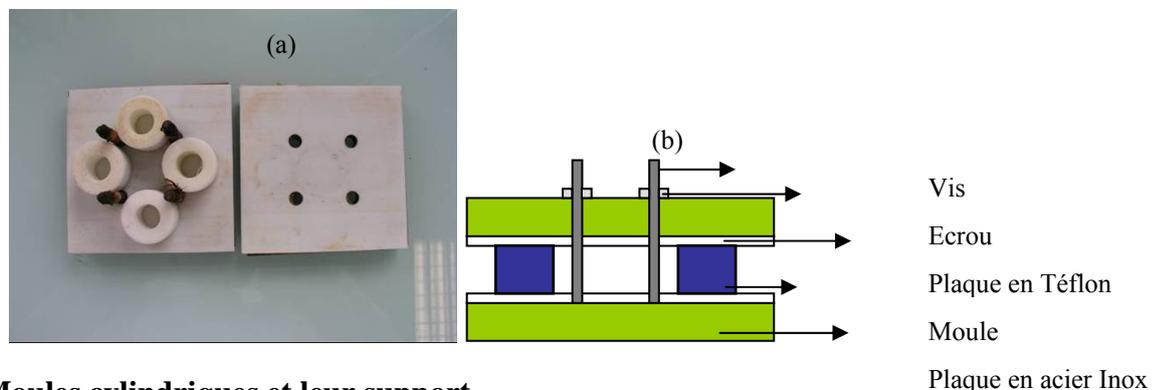
Dans cette partie nous commencerons par détailler la méthode de préparation des polyHIPEs siloxanes et poly(styrène-co-divinylbenzène), puis nous décrirons l'ensemble des appareils de

caractérisation des matériaux ainsi que les conditions expérimentales que nous avons adoptées.

### II.1. PREPARATION DES MATERIAUX SILOXANES

Les émulsions de siloxane sont préparées dans un mortier par portions de 10 à 20 g.

La phase organique est composée d'un monomère vinylique, d'un monomère silane et d'un tensioactif. Les composants de la phase organique sont pesés directement dans le mortier, puis mélangés pendant quelques secondes avec le pilon. La phase aqueuse constituée d'une solution de chlorure de sodium 0,02 M est ensuite ajoutée manuellement avec une pipette Pasteur par fractions de 0,25 mL. L'ajout de toute la phase dispersée nécessite environ 10 minutes. Une fois l'émulsion préparée, le catalyseur de Karstedt est ajouté et mélangé à l'émulsion. L'émulsion est ensuite versée dans des moules cylindriques de polytétrafluoroéthylène de dimensions internes 1,2 cm (diamètre) × 2,3 cm (hauteur). Ces moules sont disposés entre deux plaques de polytétrafluoroéthylène et d'acier inox (Figure 79(a)). Un support peut contenir jusqu'à 8 moules. Les moules sont hermétiquement fermés en vissant les deux plaques métalliques l'une contre l'autre (Figure 79(b)). Les matériaux sont réticulés dans une étuve à 60 °C pendant 24 h.



**Figure 79 : Moules cylindriques et leur support**

Les blocs sont ensuite lavés afin d'éliminer les résidus de polymérisation et le tensioactif. Deux lavages successifs, pendant 24 h chacun, sont effectués dans un extracteur en continu de type Soxhlet, d'abord avec un mélange eau/éthanol (1<sub>v</sub>/1<sub>v</sub>), puis avec de l'acétone. Le premier lavage permet d'éliminer le chlorure de sodium, une partie des résidus de polymérisation et de tensioactif, le deuxième lavage permet de parfaire l'extraction et de faciliter le séchage ultérieur car l'acétone est plus volatile que l'eau et l'éthanol.

Les monolithes ainsi obtenus sont ensuite séchés à l'air libre sous hottes jusqu'à masse constante. Avant d'être utilisés pour les tests de piégeage, ils sont séchés 24 h dans une étuve à 150 °C.

## **II.2. PREPARATION DE POLYHIPES DE POLYSTYRENE-CO-DIVINYLBENZENE**

### **II.2.a. Préparation des polyHIPES**

La préparation des matériaux est décrite dans le Chapitre II. Le lavage et le séchage des polyHIPES est réalisé selon le mode opératoire décrit pour les polyHIPES de PDMS.

### **II.2.b. Imprégnation du polyHIPE S<sub>26</sub> avec du PDMS massif**

La préparation des matériaux est décrite dans le Chapitre II.

## **II.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES POLYHIPES**

Les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux sont décrites dans le paragraphe suivant.

### **II.3.a. Porosimétrie par intrusion de mercure**

La porosimétrie au mercure permet d'accéder à la densité apparente, à la densité intrinsèque d'un matériau, ainsi qu'à la porosité du matériau. De plus, en appliquant un modèle de morphologie des pores, il est possible de déterminer la distribution de taille des pores du matériau.

Le volume poreux total a été déterminé par intrusion de mercure avec un appareillage Micromeritics Autopore IV. La courbe  $dV_i/d\log D=f(D)$  a permis de déterminer la distribution de tailles des interconnexions (avec  $V_i$ =volume d'intrusion de mercure et  $D$ =diamètre des pores).

### **II.3.b. Adsorption d'azote**

Les valeurs des surfaces spécifiques et des tailles des mésopores ont été calculées à partir des résultats d'adsorption d'azote effectués sur un instrument Micromeritics ASAP 2010. Les résultats des isothermes ont été traités avec le modèle BET (Brunauer-Emmet-Teller). L'analyse, précédée d'un dégazage pendant 24 h à 140 °C, est réalisée avec de l'azote à une température de 77,3 K avec 100 à 300 mg de solide.

### **II.3.c. Microscopie électronique à balayage**

Les monolithes ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB) sur un microscope Jeol JSM 5200. Un échantillon de surface environ 0,5 cm<sup>2</sup> est découpé et collé

avec du ruban adhésif double face en cuivre sur un cylindre de cuivre. Une fine couche d'or est déposée sur la surface de l'échantillon par dépôt ionique pendant 2×3 min sous un vide de  $8.10^{-2}$  mtorr avec un courant d'intensité 10 mA et une tension de 10 V. Les échantillons sont ensuite analysés au MEB sous une tension de 20 ou 25 kV et un courant d'intensité 40 à 80  $\mu$ A et à une distance de travail de 2 cm. Des clichés ont été réalisés à différents grossissements variant de  $\times 35$  à  $\times 30\,000$ .

#### **II.3.d. Détermination des tailles des cellules et des interconnexions sur support photographique**

Pour évaluer les tailles moyennes des cellules et des interconnexions, les photos prises par microscopie électronique à balayage, de  $625 \times 500$  pixels, sont agrandies au format A4 puis imprimées. Une grille formée de carreaux d'un centimètre de côté imprimée sur une feuille transparente est superposée sur la photo. Elle sert de trame pour le comptage. Le comptage est effectué visuellement rangée par rangée en partant de la partie supérieure gauche de la photo. En se déplaçant le long d'une rangée, lorsqu'une cellule (ou une interconnexion) est rencontrée, elle est mesurée. Les longueurs mesurées sont ensuite converties en tailles réelles grâce à l'échelle qui se trouve sur la photo. Des photos de différents grossissements sont choisies pour évaluer la taille des cellules et celle des interconnexions. Le grossissement des images pour le comptage des cellules est compris entre 500 et 3500 et pour le comptage des interconnexions il est compris entre 3500 et 15000. La photo doit comporter au minimum 50 cellules (ou interconnexions) pour pouvoir établir un diamètre moyen. Les cellules et interconnexions sont mesurées selon leur plus grand diamètre. Les tailles moyennes des interconnexions et des cellules sont ensuite calculées en nombre à partir des valeurs de diamètres mesurés.

#### **II.3.e. Analyses thermogravimétriques (ATG)**

Les ATG ont été réalisées sur un analyseur NETZSCH STA 409C. Les mesures ont été effectuées sous argon ou sous air entre 20 et 1000 °C à une vitesse de chauffe de 5 °C.min<sup>-1</sup>. L'analyseur est couplé à un spectromètre de masse.

#### **II.3.f. Tests de compression**

Les tests de compression ont été effectués à température ambiante sur un instrument Instron 4460 avec une charge statique de 500 N. Des échantillons cylindriques de 12 mm de diamètre  $\times$  17 mm de hauteur ont été compressés à vitesse constante (0,5 mm.min<sup>-1</sup>) entre deux plateaux

métalliques. Les cylindres sont placés entre deux plateaux parallèles, le plateau inférieur est fixe, alors que le plateau supérieur est mobile. Le plateau supérieur soumet le cylindre à une force  $F$  croissante, ce qui induit le déplacement du plateau, qui est mesuré. Ainsi, l'expérimentateur accède aux déplacements du plateau induits par les forces croissantes de compression. Connaissant la surface de la section transversale du cylindre, la force  $F$  est convertie en contrainte  $\sigma$ . Le déplacement du plateau est converti en déformation  $\varepsilon$ , qui est le déplacement relatif du plateau par rapport à la hauteur initiale du cylindre. La pente de la droite obtenue en trçant la contrainte en fonction de la déformation permet d'accéder au module d'Young.

### II.3.g. Chromatographie par exclusion stérique

Les analyses de chromatographie par exclusion stérique ont été effectuées sur un appareil Viscotek modèle TDA 302 triple détecteur (diffusion de lumière, réfractomètre, viscosimètre). Les analyses ont été effectuées dans le tétrahydrofurane (THF) sur une colonne GMHXL ayant une porosité mixte allant de 1500 à  $10^7$  Å. Le débit de la pompe a été fixé à  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'analyse est effectuée en injectant  $100 \mu\text{L}$  de solution. L'étalonnage a été effectué avec du polystyrène  $17\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## III. PARTIE ANALYTIQUE

### III.1. DESCRIPTION DE LA VERRERIE UTILISEE

Les analyses de gaz par spectroscopie UV/Vis ont nécessité la conception d'un appareillage spécifique en verre mentionné dans le Tableau 36 et décrit ci-après.

Code du ballon	Type de verrerie	Volume ( $\text{cm}^3$ )
VEX	Verrerie d'extraction avec vanne Mininert (Figure 57)*	2226,5
TDES1	Tube de désorption prototype (Figure 81)*	15,1
BAD1	Ballon d'adsorption 1 (Figure 56)*	305,2
DES1	Ballon de désorption 1 (Figure 58)*	312,6

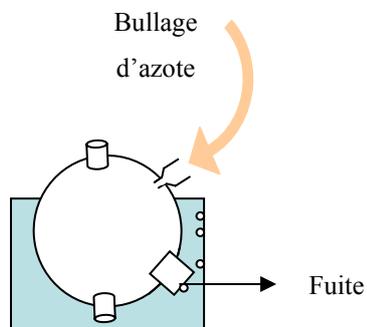
\* Verrerie représentée en photo dans ce chapitre

**Tableau 36 : Ensemble de la verrerie développée au cours des travaux de thèse**

#### III.1.a. Test d'étanchéité de la verrerie

L'équilibre d'adsorption du toluène en phase vapeur a été étudié dans divers ballons dont l'étanchéité a tout d'abord été testée, afin de garantir la validité des expériences. Un test

d'étanchéité est réalisé sur l'ensemble de la verrerie utilisée. Le ballon, préalablement rempli d'azote en légère surpression (Figure 80), est plongé dans un bac d'eau. Une étanchéité satisfaisante est vérifiée par l'absence de bulles.



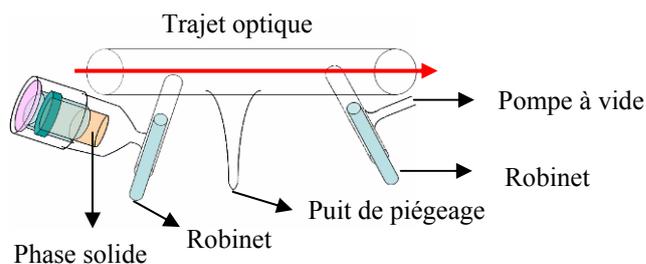
**Figure 80 : Test d'étanchéité de la verrerie**

On appellera dans la suite du texte « expérience d'adsorption », une expérience qui consiste à mesurer la vitesse de piégeage du toluène sur une phase solide et « expérience de désorption », une expérience qui consiste à extraire le toluène précédemment piégé sur la phase solide en la chauffant et à suivre la cinétique de cette extraction. Dans une expérience d'adsorption, la concentration de toluène libre diminue au cours du temps alors que dans une expérience de désorption, la concentration de toluène libre gazeux augmente au cours du temps.

### III.1.b.Elaboration des cellules de mesure

#### III.1.b.1. Premier prototype de cellule de mesure

Une première cellule a été conçue pour réaliser à la fois des expériences d'adsorption et de désorption. Elle possède un rapport longueur/volume maximum afin de détecter les concentrations les plus faibles. Le compartiment de l'échantillon est séparé du corps de la cuve par un robinet qui permet d'isoler l'échantillon à tout moment.



**Figure 81 : Design de la première cellule**

Cette première cellule présentait un inconvénient majeur: la diffusion des vapeurs à travers l'ouverture du robinet est trop lente pour suivre la cinétique de désorption. Il a donc fallu concevoir une cellule dans laquelle la diffusion ne soit pas limitée par la géométrie de la cellule. Finalement deux cellules ont été conçues, l'une pour analyser le piégeage (étape d'adsorption), l'autre pour le dépiégeage (étape de désorption).

### ***III.1.b.2. Conception de la cellule d'adsorption BAD1***

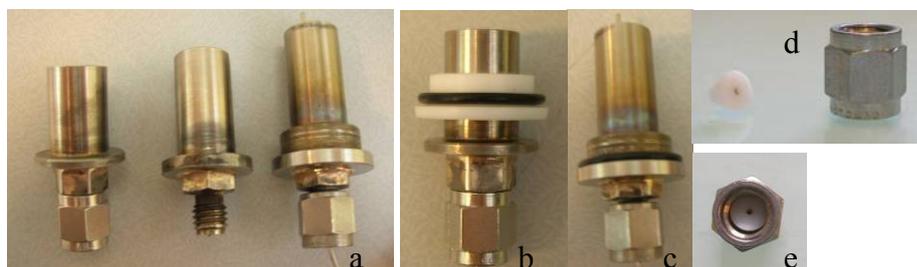
La conception de la cellule d'adsorption est explicitée dans le Chapitre III. Certains des éléments tels que les bouchons et les joints sont les mêmes pour les cellules BAD1 et DES1. Des informations plus détaillées concernant ces éléments sont donnés dans le paragraphe suivant.

### ***III.1.b.3. Conception de la verrerie pour les expériences de désorption VEX et DES1***

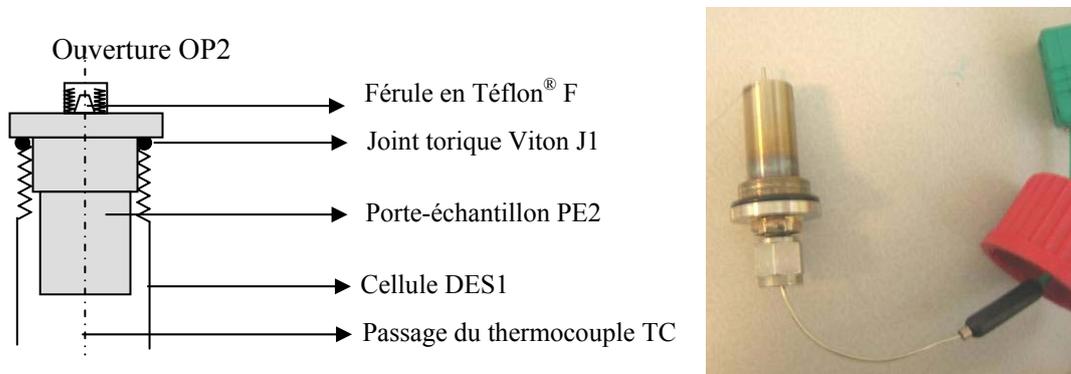
La conception de la verrerie nécessaire pour les expériences de désorption est explicitée dans le Chapitre III. Plus de détails sont donnés ici concernant le porte-échantillon.

Le porte-échantillon, représenté en Figure 59, est en acier inoxydable, car il doit résister à des températures de 100 à 150 °C en continu pendant 60 min. Le porte-échantillon a évolué au fur et à mesure de la conception de la cellule pour que le solide soit centré sur la résistance chauffante et pour assurer une bonne étanchéité à la cellule. Le premier porte échantillon était trop court (Figure 59 (a) gauche), il a donc été allongé (Figure 59 (a) milieu) pour que la phase solide soit bien centrée au milieu de l'enroulement de la résistance chauffante. Ce porte-échantillon n'étant pas toujours facile à centrer dans le tube de la cellule, un guide en polytétrafluoroéthylène a donc été conçu (Figure 59 (b)), dont le diamètre correspond au diamètre interne du tube de 18 mm. Finalement, un porte-échantillon en une pièce a été conçu avec un guide façonné directement sur la pièce. Le schéma de l'insertion du porte-échantillon

dans la cellule est donné en Figure 83, une photo de la férule et de la vis est donnée en Figure 59.

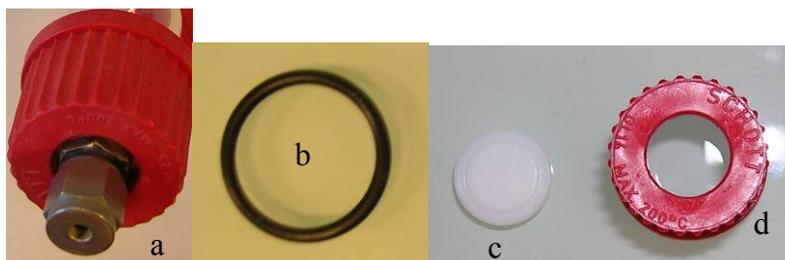


**Figure 82 : Evolution du porte-échantillon pour la cellule de désorption**

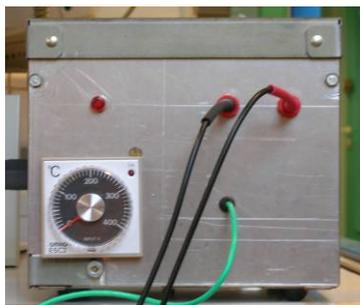


**Figure 83 : Schéma de l'insertion du porte-échantillon dans la cellule**

Les bouchons utilisés dans les deux cellules BAD1 (p. 9) et DES1 (p. 9), ainsi que les joints qui en assurent l'étanchéité sont représentés dans la Figure 84. Le bouchon B1 (Figure 84 (a)) et le joint J1 (Figure 84 (b)) sont utilisés pour les ouvertures OP1 et OP2, alors que le bouchon B2 (Figure 84 (d)) et le joint J2 (Figure 84 (c)) sont utilisés pour les ouvertures OI1 et OI2.



**Figure 84 : Bouchons et joints**



**Figure 85 : Générateur de la résistance chauffante**

Les éléments constitutifs de la cellule DES1 sont récapitulés dans le Tableau 37.

Férule F (Figure 59 (c))

Ecrou E (Figure 59 (d))

Joint Viton J1 (Figure 84 (b)) Diamètre interne 18 mm. Epaisseur 2 mm.

Porte-échantillon PE2 (Figure 59 (a))

Thermocouple TC (Figure 58 (d))

Générateur G (Figure 85)

Résistance chauffante R (Figure 58 (c))

Bouchon Schott GL14 B1 (Figure 84 (a))

Bouchon Schott GL25 B2 (Figure 84 (d))

Joint en Téflon J2 (Figure 84 (c)) Diamètre 12,2 mm. Epaisseur 1,7 mm. Découpé dans une plaque de Téflon

**Tableau 37 : Liste des éléments constitutifs de la cellule de désorption**

### III.2. PREPARATION DES PHASES SOLIDES

#### III.2.a. Les phases synthétisées : $S_{13}$ , $S_{14}$ , $S_{25}$ et $S_{27}$

Les matériaux se présentent tous sous la forme de cylindres blancs (Figure 86). Ils subissent un séchage 24 h à 150 °C avant d'être employés comme solides adsorbants pour les tests. Un morceau du cylindre de 100 à 250 mg est découpé puis pesé pour chaque analyse.

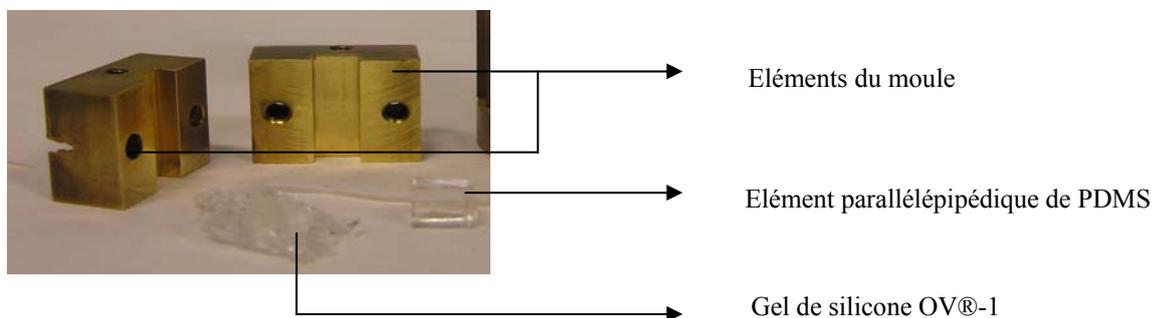


**Figure 86 : Aspect d'un polyHIPE**

Pour les expériences effectuées avec des solides recyclés, comme c'est le cas de certaines expériences effectuées avec la phase S<sub>27</sub>, le solide est préalablement placé dans une étuve ventilée à 80 °C pendant 2 h.

### III.2.b.Le PDMS massif

Le PDMS d'origine commerciale OV1 (Supelco), qui nous a servi de référence pour les tests se présente sous la forme de granules d'une gomme transparente et malléable. Les granules sont moulés à chaud (T = 80 °C) dans un moule en cuivre sous la forme d'un parallélépipède de dimensions 8 mm × 8 mm × 16,5 mm (Figure 9).



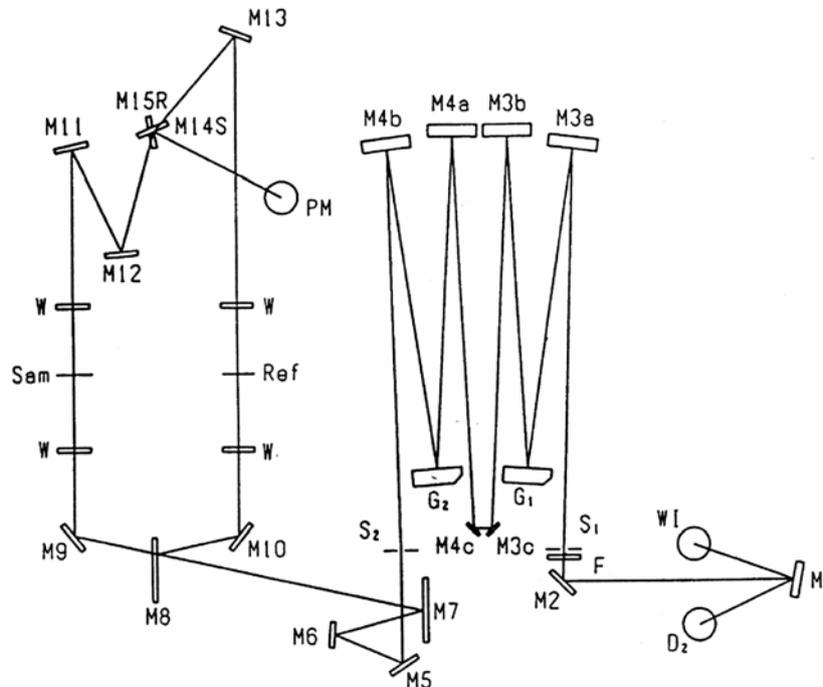
**Figure 87 : Aspect du polydiméthylsiloxane avant et après moulage**

Un seul élément est utilisé pour l'ensemble des expériences réalisées avec la phase S<sub>0</sub>. La gomme est recyclée en désorbant le toluène piégé dans une étuve ventilée à 80 °C pendant 2 h. L'élimination complète du toluène dans la phase est vérifiée par une mesure d'absorbance.

### III.3. SPECTROSCOPIE UV/VIS

La méthode de dosage du toluène que nous avons utilisée repose sur une détection par spectroscopie UV/VIS. Le spectrophotomètre est de la marque JASCO, modèle V-560, double faisceau et double monochromateur. Par rapport aux appareils les plus répandus qui

sont équipés d'un simple monochromateur, la présence d'un double monochromateur se traduit par un taux de lumière parasite très bas (0,0003 %) offrant la possibilité de mesurer les absorbances avec une grande précision. Le schéma du système optique est représenté en Figure 88.



W1, D <sub>2</sub> : Sources Lumineuses	G : Réseau	F : Filtre
Ref : Faisceau Référence	M : Miroir	W : Fenêtre
Sam : Faisceau Echantillon	S : Fente	PM : Détecteur

**Figure 88 : Système optique du spectrophotomètre JASCO V-560**

#### III.4. LES PARAMETRES DE MESURE

Les paramètres réglables pour ce spectrophotomètre sont donnés dans le Tableau 38. Pour les mesures en mode statique, trois paramètres sont à définir, la longueur d'onde de mesure, la réponse de l'appareil et la largeur de la fente. Les réglages de temps de réponse de l'appareil correspondent aux valeurs suivantes: Slow = 3,84s; Medium = 0,96s; Fast = 0,24s; Quick = 0,06s.

Longueur d'onde de début d'acquisition	190-900 nm
Longueur d'onde de fin d'acquisition	190-900 nm
Pas de mesure	0,025-2 nm
Temps de réponse de l'appareil	Slow, Medium, Fast, Quick
Largeur de la fente	0,1-10 nm
Vitesse de balayage	10-4000 nm.min <sup>-1</sup>

**Tableau 38 : Paramètres réglables sur un spectrophotomètre**

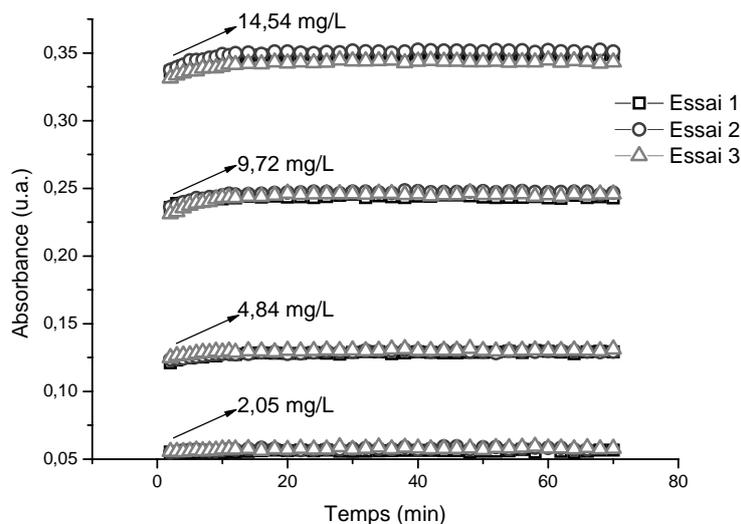
Afin d'éviter les erreurs liées à la fluctuation de la ligne de base, les spectres d'absorption ont été mesurés sur une gamme de longueurs d'ondes à l'aide d'un logiciel (Macrocommand) permettant une acquisition automatisée des spectres à des intervalles de temps définis par l'utilisateur. Les paramètres de mesures choisis sont donnés dans le Tableau 39.

Réponse de l'appareil	Vitesse de balayage (nm.min <sup>-1</sup> )	Largeur de la fente (nm)	Intensité moyenne du bruit (u.a.)	Longueur d'onde de l'analyse (nm)
Quick	200	0,5	1.10 <sup>-3</sup>	268,2

**Tableau 39 : Paramètres de mesure des spectres**

### III.5. L'ETALONNAGE

Toutes les mesures sont effectuées à la longueur d'onde de 268,2 nm. Les quatre concentrations initiales  $C_0$  testées sont 2, 5, 10 et 15 mg.L<sup>-1</sup>. Pour vérifier que la concentration en toluène dans la cellule de mesure BAD1 est constante, l'étalonnage de la cellule a été effectué en mesurant pendant 68 min l'absorbance du toluène à 268,2 nm, ceci pour les quatre concentrations testées en effectuant trois essais pour chacune des concentrations. L'évolution de l'absorbance à 268,2 nm est donnée dans la Figure 89.



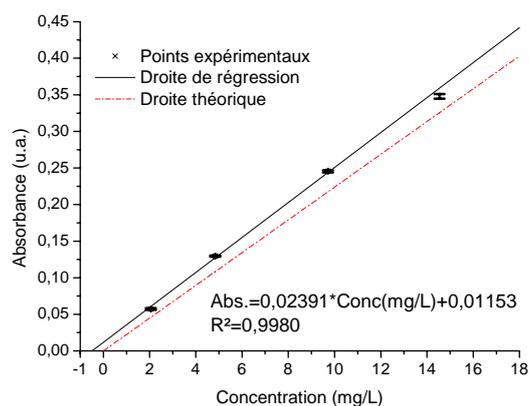
**Figure 89 : Ensemble des courbes d'étalonnage pour les concentrations testées. Variation de l'absorbance à 268,2 nm au cours du temps pour chacun des essais.**

Les mesures effectuées pour l'étalonnage (Figure 89) montrent que l'absorbance augmente jusqu'à 20 min puis reste stable. L'augmentation de l'absorbance en début d'expérience peut être expliquée par un temps minimal nécessaire à la vaporisation complète du toluène et à l'homogénéisation de l'atmosphère. Les trois essais pour chaque concentration se superposent, l'injection peut donc être considérée répétable. Néanmoins pour la concentration la plus élevée on constate une légère variation entre les essais.

L'absorbance moyenne pour chaque concentration est calculée pour l'ensemble des points mesurés après 20 min (lorsque l'absorbance s'est stabilisée). Une moyenne est donc effectuée pour chacune des 4 concentrations avec 3\*26 points. L'écart-type de l'absorbance est aussi calculé pour chacune des concentrations. Les absorbances mesurées pour chacune des concentrations sont tracées en fonction des concentrations. Une courbe de régression est calculée avec ces quatre points en prenant compte de l'écart-type de l'absorbance en chaque point. Les résultats obtenus sont donnés en Figure 90 et Tableau 29.

Concentration de toluène libre (mg.L <sup>-1</sup> )	Absorbance (u.a.)	Ecart type de l'absorbance (u.a.)	Absorbance de la loi de Beer Lambert
2,05	0,0573	0,0011	0,0458
4,84	0,1296	0,0009	0,1081
9,72	0,2455	0,0016	0,2171
14,54	0,3479	0,0032	0,3248

**Tableau 40 : Résultats de la courbe d'étalonnage**



**Figure 90 : Courbe d'étalonnage pour le toluène**

En pointillés sur la Figure 90 est représentée l'absorbance théorique obtenue avec la loi de Beer Lambert. Le coefficient d'extinction molaire du toluène<sup>130</sup> à 268,2 nm vaut 186,24 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. Les absorbances mesurées apparaissent légèrement plus grandes que les absorbances théoriques. Ceci peut être lié aux erreurs instrumentales, à la présence de l'hexane en excès ou aux erreurs liées à l'évaluation de la ligne de base.

<sup>130</sup> M. I. Ramart-Lucas, S. Bertucat, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18 **1951** 212.

### III.6. PROTOCOLE DES MESURES

#### III.6.a. Préparation des solutions

Les solutions pour les tests d'extraction/désorption sont préparées dans l'hexane dans des flacons de 4 mL. Les dilutions sont réalisées avec des pipettes automatiques Pipetman de la marque Gilson. Les quantités de soluté et de solvant sont pipetées puis pesées pour plus de précision. Nous disposons de pipettes de 5 mL, 1 mL, 200  $\mu\text{L}$  et 100  $\mu\text{L}$ .

Les masses pesées et les titres des solutions utilisées sont donnés dans le Tableau 41. La concentration dans le ballon d'analyse est calculée pour une injection de 20  $\mu\text{L}$  de solution dans un ballon de volume 305,2  $\text{cm}^3$ .

Masse de toluène (g)	Masse d'hexane (g)	Concentration de la solution ( $\text{g.L}^{-1}$ )	Masse de toluène contenue dans 20 $\mu\text{L}$ (mg)	Concentration de toluène dans le ballon d'expérience 0,305 L ( $\text{mg.L}^{-1}_{\text{air}}$ )
0,1249	2,4770	32	0,64	2,05
0,3138	2,4991	76	1,51	4,84
0,6162	2,2082	152	3,04	9,72
0,8855	1,8958	227	4,55	14,54

**Tableau 41 : Concentration des solutions tests**

#### III.6.b. Lavage des flacons et des bouchons

Les flacons contenant les solutions sont lavés dans une solution détergente alcaline de RBS 50 à 5 % (v/v) dans l'eau chaude. Les flacons trempent 20 min dans la solution de lavage puis sont rincés 10 fois à l'eau du robinet. Un nettoyage final est réalisé avec de l'eau ultrapure (système milliQ de Millipore) par trois rinçages successifs. Les flacons sont ensuite séchés à l'air libre ou à l'étuve à 80 °C. Les bouchons sont lavés séparément à l'éthanol. Ils trempent dans l'éthanol pendant 20 min puis sont séchés à l'aide de papier absorbant.

#### III.6.c. Nettoyage du ballon de mesure

La cellule de mesure est nettoyée tout les trois tests avec de l'éthanol de qualité analytique et séchée à l'air chaud jusqu'à évaporation totale de l'éthanol. Sinon, la cellule est simplement nettoyée en y faisant passer un flux d'air chaud. Un blanc de mesure du ballon est effectué après chaque nettoyage du ballon afin de vérifier que la cuve est propre (pas de signal correspondant au toluène sur le spectre d'absorbance UV). Ce blanc de mesure est sauvegardé pour le traitement ultérieur des données.

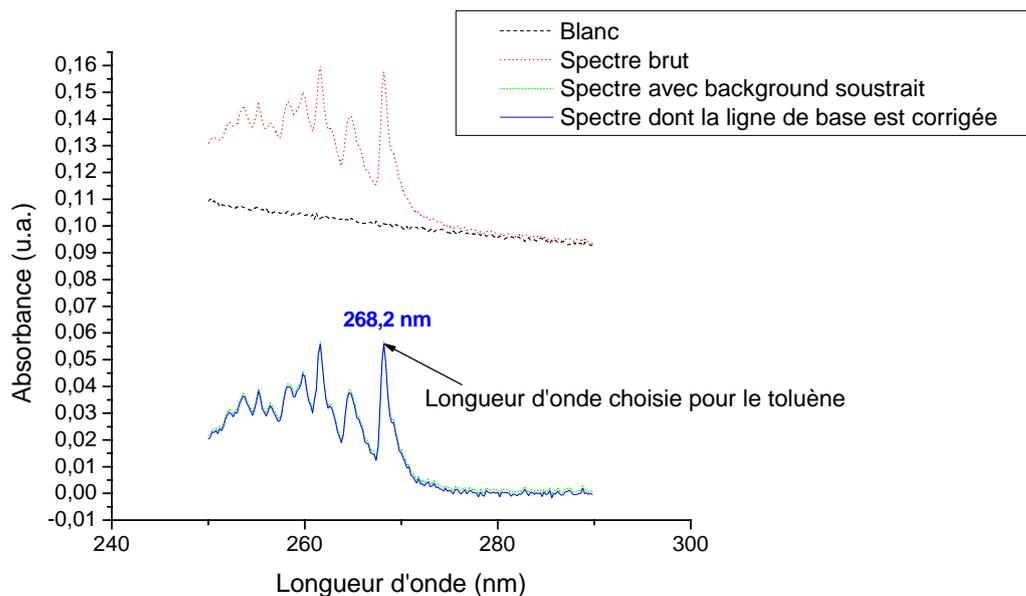
#### **III.6.d. Protocole de mesure pour l'étalonnage**

20  $\mu\text{L}$  de solution test de concentration donnée dans le Tableau 41 sont injectés dans le ballon de mesure. Le chronomètre est alors déclenché et le liquide injecté est évaporé en chauffant le ballon avec de l'air chaud. Deux minutes après l'injection, le premier spectre de mesure est effectué avec les paramètres de mesure donnés dans le Tableau 39.

Une mesure est ensuite effectuée toutes les minutes jusqu'à 10 min puis toutes les deux minutes jusqu'à 68 min par l'intermédiaire d'un programme fourni avec l'instrument (Macrocommand de JASCO). Quatre concentrations ont été testées (Tableau 41) et pour chaque concentration trois essais ont été effectués afin de vérifier la reproductibilité de l'injection et de la mesure.

#### **III.6.e. Processus de traitement des données**

Le logiciel intégré permet ensuite de soustraire automatiquement le blanc à chaque spectre de mesure et d'enregistrer ensuite chaque spectre au format texte. Les données ont ensuite été traitées à l'aide du logiciel Origin. Pour chaque spectre la ligne de base est corrigée manuellement. La ligne de base est la partie du spectre située entre 275 nm et 290 nm. La correction de la ligne de base est effectuée de telle manière à ce que l'absorbance dans le domaine 275 – 290 nm soit nulle. En Figure 91 est donnée l'allure générale d'un spectre d'absorption du toluène ainsi obtenu pour une concentration de  $2\text{mg}_{\text{toluène}}/\text{L}_{\text{air}}$ .



**Figure 91 : Spectre d'absorption du toluène en phase gaz pour une concentration de  $2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$**

L'intensité d'absorbance pour chaque spectre est relevée à 268,2 nm pour tous les spectres. La variation de l'absorbance à 268,2 nm en fonction du temps est alors tracée.

### III.6.f. Mode opératoire pour la cinétique d'adsorption

Un signal de blanc est tout d'abord mesuré avec la cellule vide. La phase est ensuite pesée avant d'être introduite dans la nacelle puis dans le ballon. 20  $\mu\text{L}$  de solution de toluène dans l'hexane sont injectés à l'aide d'une seringue de 25  $\mu\text{L}$  dans le ballon de mesure. Le chronomètre est alors déclenché et le bouchon d'injection B2 est refermé. Le ballon est chauffé à l'air chaud pour permettre l'évaporation totale de la goutte injectée. Les fenêtres de la cellule sont nettoyées avec du papier absorbant afin de garantir leur transparence lors du passage du faisceau UV. Le ballon est alors positionné dans l'enceinte du spectromètre. Les paramètres instrumentaux de mesure sont donnés dans le Tableau 38. Une mesure est alors effectuée automatiquement toutes les minutes jusqu'à 10 min puis toutes les deux minutes jusqu'à 60 min. La phase est ensuite retirée du ballon puis conservée sous aluminium. Le ballon est ensuite nettoyé. Pour une concentration et une phase de formulation donnée, trois expériences successives sont réalisées.

### III.6.g. Mode opératoire pour la désorption

La phase est pesée puis introduite dans le ballon d'extraction. 20  $\mu$ L de solution de toluène dans l'hexane sont introduits dans le ballon VEX. La durée de l'extraction est fixée à 1 h. Avant la fin de l'extraction, une mesure à blanc est effectuée sur la cellule de désorption. A  $t = 1$  h, la phase est retirée du ballon d'extraction puis introduite dans la cellule de désorption. L'extrémité du thermocouple TC est insérée dans la phase. Il faut compter 2 minutes entre le moment où la phase est introduite dans le ballon de désorption et l'acquisition du 1<sup>er</sup> spectre de mesure. Les fenêtres de la cellule sont nettoyées avec du papier absorbant afin de garantir leur transparence lors du passage du faisceau UV. La cellule est ensuite introduite dans l'enceinte du spectromètre. Le thermocouple et la résistance sont reliés au générateur et celui-ci est allumé. Le spectrophotomètre est réglé avec les paramètres donnés dans le Tableau 39. Le chronomètre est alors déclenché. Pour atteindre la température de désorption désirée, le thermostat est graduellement augmenté, comme expliqué dans le Tableau 42 (Voir aussi Figure 76). Une mesure est alors effectuée toutes les minutes jusqu'à 10 min puis toutes les deux minutes jusqu'à 68 min par l'intermédiaire de la macro écrite avec Macrocommand. La durée d'acquisition d'un spectre avec les paramètres de mesure choisis est de 40 secondes. La phase est retirée du ballon puis conservée sous papier d'aluminium. Le ballon est ensuite nettoyé.

Temps (min) compté à partir du lancement de l'acquisition du 1 <sup>er</sup> spectre	Action
0 min (température ambiante)	Acquisition du 1 <sup>er</sup> spectre
40 s	Réglage du thermostat à 20 °C
1min (20 °C)	Acquisition du 2 <sup>ème</sup> spectre
1min40s	Réglage du thermostat à 40 °C
2min (40 °C)	Acquisition du 3 <sup>ème</sup> spectre
2min40s	Réglage du thermostat à 60 °C
3min (60 °C)	Acquisition du 4 <sup>ème</sup> spectre
3min40s	Réglage du thermostat à 80 °C
4min (80 °C)	Acquisition du 5 <sup>ème</sup> spectre
4min40s	Réglage du thermostat à 100 °C
5min (100 °C)	Acquisition du 6 <sup>ème</sup> spectre
5min40s	Réglage du thermostat à 120 °C
6min (120 °C)	Acquisition du 7 <sup>ème</sup> spectre
6min40s	Réglage du thermostat à 150 °C
7min (150 °C)	Acquisition du 8 <sup>ème</sup> spectre

**Tableau 42 : Etapes de chauffage graduel du thermostat**

### III.6.h. Exploitation des résultats

La courbe du blanc mesurée en début d'expérience est soustraite aux spectres d'absorbance de chacun des éléments testés. La ligne de base est corrigée manuellement pour chaque spectre. L'absorbance est relevée à 268,2 nm (Figure 61). Cette valeur d'absorbance est alors convertie en concentration ( $\text{g.L}^{-1}$ ) par l'intermédiaire de l'équation de la courbe d'étalonnage. La concentration de polluant piégé sur la phase ( $\text{g}_{\text{polluant}}/\text{g}_{\text{solide}}$ ) est déduite par soustraction en supposant que tout le toluène qui ne se trouve plus sous forme gazeuse est piégé sur la phase solide. La courbe de cinétique d'adsorption (ou de désorption) représente alors l'évolution de la concentration de polluant adsorbée sur la phase au cours du temps.

- **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] Evaluation of the possibility of detecting benzenic pollutants by direct spectrophotometry on PDMS solid absorbent. M. Lamotte, *Anal. Bioanal. Chem.*, 372 **2002** 169.
- [2] Directive européenne du 22 avril 1999 fixant les valeurs limites de concentrations dans l'air ambiant pour les dioxydes de soufre et d'azote, les particules en suspension et le plomb. 1999/30/CE **1999**
- [3] Directive européenne du 16 novembre 2000 concernant les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant. 2000/69/CE **2000**
- [4] Directive européenne du 12 février 2002 fixant les valeurs limites de concentrations de l'ozone dans l'air ambiant. 2002/3/CE **2002**
- [5] Directive européenne du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant. 2004/107/CE **2004**
- [6] Décret n° 98-360 du 6 mai 1998 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites. 98-360 **1998**
- [7] Décret n° 2002-213 du 15 février 2002 portant transposition des directives 1999/30/CE du Conseil du 22 avril 1999 et 2000/69/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 novembre 2000 et modifiant le décret no 98-360 du 6 mai 1998 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites. 2002-213 **2002**
- [8] Campagne de mesure par échantillonnage passif: Gare de péage de Bariatou. AIRAQ, L. Chaix, ET/TP/04/01 **2001**
- [9] C1 to C9 volatile organic compound measurements in urban air. V. Fernandez-Villarrenaga, P. Lopez-Mahia, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodriguez, E. Fernandez-Fernandez, X. Tomas, *Sci. Total Environ.*, 334-335 **2004** 167.
- [10] Directive n° 98/70/CE du Parlement et du Conseil du 13 octobre 1998 concernant la qualité de l'essence et des carburants diesel et modifiant la directive 93/12/CEE du Conseil. 98/70/CE **2000**
- [11] Seasonal and diurnal variations of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Hong Kong. K. F. Ho, S. C. Lee, H. Guo, W. Y. Tsai, *Sci. Total Environ.*, 322 **2004** 155.
- [12] Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. D. Brocco, R. Fratarcangeli, L. Lepore, M. Petricca, I. Ventrone, *Atmos. Environ.*, 31 **1997** 557.
- [13] Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China. S. C. Zou, S. C. Lee, C. Y. Chan, K. F. Ho, X. M. Wang, L. Y. Chan, Z. X. Zhang, *Chemosphere*, 51 **2003** 1015.
- [14] Source characterization of BTEX in indoor microenvironments in Hong Kong. H. Guo, S. C. Lee, W. M. Li, J. J. Cao, *Atmos. Environ.*, 37 **2003** 73.
- [15] Investigation of indoor air quality at residential homes in Hong Kong - Case study. S. C. Lee, W. M. Li, C. H. Ao, *Atmos. Environ.*, 36 **2002** 225.
- [16] Indoor and outdoor BTX levels in German cities. P. Schneider, I. gi, K. Richter, G. Ike, J. Schnelle, H. E. Wichmann, J. Heinrich, P. Cyrus, I. Groß, G. Wolke, G. Sibernagl, U. Gehring,

- G. rinci, J. Schnelle, G. Schlenvoigt, H. Magnussen, K. Richter, R. rres, B. Brunekreef, J. Douwes, *Sci. Total Environ.*, 267 **2001** 41.
- [17] Aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment: Part I. Indoor versus outdoor sources, the influence of traffic. E. Ilgen, N. Karfich, K. Levsen, J. Angerer, P. Schneider, J. Heinrich, H. E. Wichmann, L. Dunemann, J. Begerow, *Atmos. Environ.*, 35 **2001** 1235.
- [18] Benzene exposure and the effect of traffic pollution in Copenhagen, Denmark. H. Skov, A. B. Hansen, G. Lorenzen, H. V. Andersen, P. Lofstrom, C. S. Christensen, *Atmos. Environ.*, 35 **2001** 2463.
- [19] Benzene exposure assessment at indoor, outdoor and personal levels. The French contribution to the life MACBETH programme. N. Gonzalez-Flesca, M. S. Bates, V. Delmas, V. Cocheo, *Environ. Monit. Assess.*, 65 **2000** 59.
- [20] Urban benzene and population exposure. V. Cocheo, P. Sacco, C. Boaretto, E. De Saeger, P. Perez Ballesta, H. Skov, E. Goelen, N. Gonzalez, A. Baeza Caracena, *Nature*, 404 **2000** 141.
- [21] Indoor air quality and health. A. P. Jones, *Atmos. Environ.*, 33 **1999** 4535.
- [22] Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in indoor air at environmental levels using diffusive samplers in combination with headspace solid-phase microextraction and high-resolution gas chromatography-flame ionization detection. K. Elke, E. Jermann, J. Begerow, L. Dunemann, *J. Chromatogr. A*, 826 **1998** 191.
- [23] A survey of household products for volatile organic compounds. T. M. Sack, D. H. Steele, K. Hammerstrom, J. Remmers, *Atmospheric Environment - Part A General Topics*, 26 A **1992** 1063.
- [24] Comparison of risks from outdoor and indoor exposure to toxic chemicals. L. A. Wallace, *Environ. Health Perspect.*, 95 **1991** 7.
- [25] Major sources of exposure to benzene and other volatile organic chemicals. L. Wallace, *Risk Anal.*, 10 **1990** 59.
- [26] The influence of personal activities on exposure to volatile organic compounds. L. A. Wallace, E. D. Pellizzari, T. D. Hartwell, V. Davis, L. C. Michael, R. W. Whitmore, *Environ. Res.*, 50 **1989** 37.
- [27] Hiérarchisation sanitaire des paramètres mesurés dans les bâtiments par l'observation de la qualité de l'air intérieur. L. Mosqueron, V. Nedellec, **2002**
- [28] Population exposure to benzene: One day cross-sections in six European cities. P. P. Ballesta, R. A. Field, R. Connolly, N. Cao, A. Baeza Caracena, E. De Saeger, *Atmos. Environ.*, 40 **2006** 3355.
- [29] Toluene, xylenes and xylene isomers in urine as biological indicators of low-level exposure to each solvent; A comparative study. A. Takeuchi, T. Kawai, Z. W. Zhang, Y. Miyama, K. Sakamoto, K. Higashikawa, M. Ikeda, *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 75 **2002** 387.
- [30] Campagne de mesure: Qualité de l'air sur l'aéroport de Bordeaux. F. Peron, ET/TP/05/04 **2004**
- [31] Normes. [www.afnor.fr](http://www.afnor.fr) **2006**

- [32] Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. B. Vrana, I. J. Allan, R. Greenwood, G. A. Mills, E. Dominiak, K. Svensson, J. Knutson, G. Morrison, *Trends Anal. Chem.*, **24** **2005** 845.
- [33] Passive sampling. T. Górecki, Jacek Namienik, *Trends Anal. Chem.*, **21** **2002** 276.
- [34] Radial passive samplers for air quality monitoring in field comparison with a BTEX automatic analyser preliminary results. L. Angiuli, P. Bruno, M. Caputi, M. Caselli, G. De Gennaro, M. De Rienzo, *Fresenius Environ. Bull.*, **12** **2003** 1167.
- [35] Performances of the Radiello® diffusive sampler for BTEX measurements: Influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates. A. Pennequin-Cardinal, H. Plaisance, N. Locoge, O. Ramalho, S. Kirchner, J. C. Galloo, *Atmos. Environ.*, **39** **2005** 2535.
- [36] Dependence on sampling rates of Radiello® diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time. A. Pennequin-Cardinal, H. Plaisance, N. Locoge, O. Ramalho, S. Kirchner, J. C. Galloo, *Talanta*, **65** **2005** 1233.
- [37] *Echantillonneur passif*. [http://www.radiello.it/francais/funz\\_fr.htm](http://www.radiello.it/francais/funz_fr.htm) **2006**
- [38] Automation and optimization of solid-phase microextraction. C. L. Arthur, L. M. Killam, K. D. Buchholz, J. Pawliszyn, J. R. Berg, *Anal. Chem.*, **64** **1992** 1960.
- [39] Application of chemically modified fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns. R. P. Belardi, J. B. Pawliszyn, *Water Pollut. Res. J. Can.*, **24** **1989**
- [40] Determination of absolute amount extracted by solid-phase microextraction: Different approaches under examination. L. Tuduri, V. Desauziers, J. L. Fanlo, *J. Microcolumn Sep.*, **12** **2000** 550.
- [41] Potential of solid-phase microextraction fibers for the analysis of volatile organic compounds in air. L. Tuduri, V. Desauziers, J. L. Fanlo, *J. Chromatogr. Sci.*, **39** **2001** 521.
- [42] A simple calibration procedure for volatile organic compounds sampling in air with adsorptive solid-phase microextraction fibres. L. Tuduri, V. Desauziers, J. Louis Fanlo, *Analyst*, **128** **2003** 1028.
- [43] Multicommutation Fourier transform infrared determination of benzene in gasoline. E. Ródenas-Torralba, J. Ventura-Gayete, A. Morales-Rubio, S. Garrigues, M. De La Guardia, *Anal. Chim. Acta*, **512** **2004** 215.
- [44] Porphyrins as probe molecules in the detection of gaseous pollutants: detection of benzene using cationic porphyrins in polymer films. I. Leray, M. C. Vernières, C. Bied-Charreton, *Sens. Actuators, B*, **54** **1999** 243.
- [45] Fiber-optic organic vapor sensor. S. M. Barnard, D. R. Walt, *Environ. Sci. Technol.*, **25** **1991** 1301.
- [46] Cholesteric liquid crystals for detection of organic vapours. D. A. Winterbottom, R. Narayanaswamy, J. Raimundo, *Sens. Actuators, B*, **90** **2003** 52.
- [47] Benzene analysis in workplace air using an FIA-based bacterial biosensor. Y. H. Lanyon, G. Marrazza, I. E. Tothill, M. Mascini, *Biosens. Bioelectron.*, **20** **2005** 2089.

- [48] Detection of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX) using toluene dioxygenase-peroxidase coupling reactions. Z. Xu, A. Mulchandani, W. Chen, *Biotechnol. Progr.*, **19** **2003** 1812.
- [49] Soluble phthalocyanines as suitable coatings for highly sensitive gas phase VOC-detection. C. Fietzek, K. fer, M. Hees, P. Haisch, M. Hanack, W. pel, *Sens. Actuators, B*, **65** **2000** 85.
- [50] Detection of volatile organic compounds (VOCs) using SnO<sub>2</sub> gas-sensor array and artificial neural network. A. K. Srivastava, *Sens. Actuators, B*, **96** **2003** 24.
- [51] Diamond microelectronic gas sensor for detection of benzene and toluene. Y. Gurbuz, W. P. Kang, J. L. Davidson, D. V. Kerns, *Sens. Actuators, B*, **99** **2004** 207.
- [52] UV crosslinked polysiloxanes as new coating materials for SAW devices with high long-term stability. N. Barié, M. Rapp, H. J. Ache, *Sens. Actuators, B*, **46** **1998** 97.
- [53] Optical UV derivative spectroscopy for monitoring gaseous emissions. F. Vogt, U. Klocke, K. Rebstock, G. Schmidtke, V. Wander, M. Tacke, *Appl. Spectrosc.*, **53** **1999** 1352.
- [54] Determination of aromatic compounds in water by solid phase microextraction and ultraviolet absorption spectroscopy. 2. Application to fuel aromatics. B. L. Wittkamp, S. B. Hawthorne, D. C. Tilotta, *Anal. Chem.*, **69** **1997** 1204.
- [55] Détection et analyse directe des micro-polluants organiques par spectroscopie optique sur phases solides adsorbantes. M. Lamotte, P. Fournier de Violet, Ph. Garrigues, *Spectra analyse*, **30** **2001** 27.
- [56] Development and application of Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) for Asian urban air monitoring and atmospheric research. Y. Yu, *Doktorsavhandlingar vid Chalmers Tekniska Hogskola*, **2004**
- [57] Correction of the oxygen interference with UV spectroscopic (DOAS) measurements of monocyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere. R. Volkamer, T. Eitzkorn, A. Geyer, U. Platt, *Atmos. Environ.*, **32** **1998** 3731.
- [58] Mobile LIDAR system detects air pollution hot spots. R. Bogue, *Sensor Review*, **26** **2006** 98.
- [59] Detection of benzene and other gases with an open-path, static Fourier-transform UV spectrometer. B. A. Patterson, J. P. Lenney, W. Sibbett, B. Hirst, N. K. Hedges, M. J. Padgett, *Appl. Opt.*, **37** **1998** 3172.
- [60] Analyse automatique des BTX (benzène, toluène, xylènes) dans l'air ambiant par spectrophotométrie UV. D. Di Benedetto, P. Breuil, J. C. Marchand, D. Rousson, *Actes du 9ème Congrès international de métrologie*, **1999** 245.
- [61] G. Schorsch, dans *Formulation des composés siliconés et fluorés*, P. Lanteri, C. Bordes (Ed.), Société Française de Chimie. Groupe Formulation. EDP Sciences (**2004**) vol. 11.
- [62] Siloxane elastomer foams. A. Della Martina, J. G. Hilborn, J. Kiefer, J. L. Hedrick, S. Srimivasan, R. D. Miller, *ACS Symposium Serie 575, Chapter 2* **1997** 8.
- [63] Porous membrane of polydimethylsiloxane by hydrosilylation cure: characteristic of membranes having pores formed by hydrogen foams. T. Kobayashi, H. Saitoh, N. Fujii, Y. Hoshino, M. Takanashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50** **1993** 971.

- [64] Porous polydimethylsiloxane membranes for enzyme immobilization. H. Y. Wang, T. Kobayashi, H. Saitoh, N. Fujii, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60** **1996** 2339.
- [65] Preparation of porous PDMS membranes by polymer blend phase separation mechanism. K. R. Jaggary, B. Z. Newby, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **2** **2002** 1232.
- [66] Synthesis of functionalised porous network silsesquioxane polymers. J. J. Morrison, C. J. Love, B. W. Manson, I. J. Shannon, R. E. Morris, *J. Mater. Chem.*, **12** **2002** 3208.
- [67] Porosity analysis of some poly(styrene/divinylbenzene) beads by nitrogen sorption and mercury intrusion porosimetry. H. Deleuze, X. Schultze, D. C. Sherrington, *Polym. Bull.*, **44** **2000** 179.
- [68] Development of a new ultraporous polymer as support in organic synthesis. H. Deleuze, B. Maillard, O. Mondain-Monval, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **12** **2002** 1877.
- [69] Preparation of macrocellular PU-PS interpenetrating networks. O. Lépine, M. Birot, H. Deleuze, *Polymer*, **46** **2005** 9653.
- [70] Preparation and functionalization of (vinyl)polystyrene polyHIPE. Short routes to binding functional groups through a dimethylene spacer. A. Mercier, H. Deleuze, O. Mondain-Monval, *React. Funct. Polym.*, **46** **2000** 67.
- [71] Syntheses and applications of emulsion-derived ultraporous functional polymers. A. Mercier, H. Deleuze, O. Mondain-Monval, *Actualite Chimique*, **2000** 56.
- [72] High internal phase emulsions for the preparation of ultraporous functional polymers. A. Mercier, H. Deleuze, O. Mondain-Monval, *Actualite Chimique*, **2000** 10.
- [73] Synthesis and application of an organotin functionalised highly porous emulsion-derived foam. A. Mercier, H. Deleuze, B. Maillard, O. Mondain-Monval, *Adv. Synth. Catal.*, **344** **2002** 33.
- [74] Preparation of high loading PolyHIPE monoliths as scavengers for organic chemistry. L. Moine, H. Deleuze, B. Maillard, *Tetrahedron Lett.*, **44** **2003** 7813.
- [75] Preparation of ultra-low-density microcellular materials. A. Richez, H. Deleuze, P. Vedrenne, R. Collier, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96** **2005** 2053.
- [76] P. Becher, *Emulsions: Theory and Practice*, New York; Oxford; Athens; Oxford University Press (**2001**).
- [77] Emulsions: Basic principles. J. Bibette, F. Leal Calderon, P. Poulin, *Rep. Prog. Phys.*, **62** **1999** 969.
- [78] . Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, **37** **1901** 385.
- [79] Low density porous cross-linked polymeric materials and their preparation and use as carriers for included liquids. D. Barby, Z. Haq, *brevet U.S.A.* US 4,522,953 (**1985**).
- [80] Method for producing porous polymerizates from water-in-oil emulsions. G. B. G. P. Will, *brevet U.S.A.* US 3,734,867 (**1973**).
- [81] High internal phase ratio emulsion polymers. K. J. Lissant, *brevet U.S.A.* US 3,988,508 (**1976**).
- [82] Skin treatment product for absorbing axillary perspiration. I. R. Cox, Z. Haq, *brevet US* 4,659,564 (**1985**).

- [83] Manufacture of foams made from high internal phase emulsions useful as absorbent members for catamenial pads. J. C. Dyer, S. N. Lloyd, *brevet* US 5,849,805 (**1996**).
- [84] Flame-retardant, open-celled, microporous polymeric foams. J. C. Dyer, *brevet* US 6,160,028 (**2000**).
- [85] High internal phase emulsions and polymer foams made therefrom. S. W. Mork, D. P. Green, G. D. Rose, *brevet* U.S.A. 6,147,131 (**2000**).
- [86] Polymeric microbeads and method of preparation. N. Li, J. R. Benson, N. Kitagawa, *brevet* US 6,100,306 (**1997**).
- [87] Emulsion derived foams (polyHIPEs) containing poly( $\epsilon$ -caprolactone) as matrixes for tissue engineering. W. Busby, N. R. Cameron, C. A. B. Jahoda, *Biomacromolecules*, **2** **2003** 154.
- [88] High Internal Phase Emulsions (HIPEs) - Structure, properties and use in polymer preparation. N. R. Cameron, D. C. Sherrington, *Adv. Polym. Sci.*, **126** **1996** 162.
- [89] Study of the formation of the open-cellular morphology of poly(styrene/divinylbenzene) polyHIPE materials by cryo-SEM. N. R. Cameron, D. C. Sherrington, L. Albiston, D. P. Gregory, *Colloid Polym. Sci.*, **274** **1996** 592.
- [90] The influence of porogen type on the porosity, surface area and morphology of poly(divinylbenzene) polyHIPE foams. N. R. Cameron, A. Barbetta, *J. Mater. Chem.*, **10** **2000** 2466.
- [91] High internal phase emulsion templating as a route to well-defined porous polymers. N. R. Cameron, *Polymer*, **46** **2005** 1439.
- [92] Spatial distribution of the phases in water-in-oil emulsions. open and closed microcellular foams from cross-linked polystyrene. J. M. Williams, D. A. Wroblewski, *Langmuir*, **4** **1988** 656.
- [93] Toroidal microstructures from water-in-oil emulsions. J. M. Williams, *Langmuir*, **4** **1988** 4.
- [94] Emulsion stability and rigid foams from styrene or divinylbenzene water-in-oil emulsions. J. M. Williams, A. J. Gray, M. H. Wilkerson, *Langmuir*, **6** **1990** 437.
- [95] High internal phase water-in-oil emulsions. Influence of surfactants and cosurfactants on emulsion stability and foam quality. J. M. Williams, *Langmuir*, **7** **1991** 1370.
- [96] High internal phase emulsions (HIPEs) containing divinylbenzene and 4-vinylbenzyl chloride and the morphology of the resulting PolyHIPE materials. A. Barbetta, N. R. Cameron, S. J. Cooper, *Chem. Commun.*, **2000** 221.
- [97] Morphology and surface area of emulsion-derived (PolyHIPE) solid foams prepared with oil-phase soluble porogenic solvents: Three-component surfactant system. A. Barbetta, N. R. Cameron, *Macromolecules*, **37** **2004** 3202.
- [98] Morphology and surface area of emulsion-derived (PolyHIPE) solid foams prepared with oil-phase soluble porogenic solvents: Span 80 as surfactant. A. Barbetta, N. R. Cameron, *Macromolecules*, **37** **2004** 3188.
- [99] Synthesis and ultrastructural studies of styrene-divinylbenzene polyhipe polymers. P. Hainey, I. M. Huxham, B. Rowatt, D. C. Sherrington, L. Tetley, *Macromolecules*, **24** **1991** 117.

- [100] Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar templates. F. Carn, A. Colin, M. F. Achard, H. Deleuze, E. Sellier, M. Birot, R. Backov, *J. Mater. Chem.*, **14** **2004** 1370.
- [101] Preparation and functionalisation of emulsion-derived microcellular polymeric foams (polyHIPEs) by ring-opening metathesis polymerisation (ROMP). H. Deleuze, R. Faivre, V. Herrogeuz, *Chem. Commun.*, **2002** 2822.
- [102] Ordered macroporous materials by emulsion templating. A. Imhof, D. J. Pine, *Nature*, **389** **1997** 948.
- [103] Polymer blends and interpenetrating polymer networks at the interface with solids. Y. S. Lipatov, *Progress in Polymer Science*, **27** **2002** 1721.
- [104] High internal phase emulsion foams: Copolymers and interpenetrating polymer networks. H. Tai, A. Sergienko, M. S. Silverstein, *Polym. Eng. Sci.*, **41** **2001** 1540.
- [105] PolyHIPE: A new polymeric support for heterogeneous catalytic reactions: Kinetics of hydration of cyclohexene in two- and three-phase systems over a strongly acidic sulfonated polyhipe. M. Ottens, G. Leene, A. A. C. M. Beenackers, N. Cameron, D. C. Sherrington, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39** **2000** 259.
- [106] Synthesis and functionalisation of polyHIPE® beads. A. Desforges, M. Arpontet, H. Deleuze, O. Mondain-Monval, *React. Funct. Polym.*, **53** **2002** 183.
- [107] HIPE. D. C. Walsh, J. I. T. Stenhouse, L. P. Kingsbury, E. J. Webster, *J. Aerosol Sci.*, **27** **1996** S629.
- [108] Heterogeneous Inhibition of Homogeneous Reactions: Karstedt Catalyzed Hydrosilylation. F. Faglione, M. Blanco, W. A. Goddard, D. Saunders, *J. Phys. Chem. B*, **106** **2002** 1714.
- [109] Process for making foams by photopolymerization of emulsions. K. Thunhorst, M. D. Gehlsen, R. E. Wright, E. W. Nelson, S. D. Koecher, D. Gold, *brevet US 6,759,080* (**2004**).
- [110] *Utilisation des tensioactifs PGPR 90 et PGE O 80.*  
<http://www.rikenvitamin.jp/int/emulsifier/basic/kind.html#PGE> **2006**
- [111] A preliminary investigation of sorbent-impregnated filters (SIFs) as an alternative to polyurethane foam (PUF) for sampling gas-phase semivolatile organic compounds in air. E. Galarneau, T. Harner, M. Shoeib, M. Kozma, D. Lane, *Atmos. Environ.*, **40** **2006** 5734.
- [112] Adsorption of VOCs from the gas phase to different minerals and a mineral mixture. K. U. Goss, *Environ. Sci. Technol.*, **30** **1996** 2135.
- [113] Effects of temperature and relative humidity on the sorption of organic vapors on quartz sand. K. U. Goss, *Environ. Sci. Technol.*, **26** **1992** 2287.
- [114] Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 1. Partitioning of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons to teflon membrane filters. B. T. Mader, J. F. Pankow, *Atmos. Environ.*, **34** **2000** 4879.
- [115] Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. 2. Partitioning of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans, and polycyclic aromatic hydrocarbons to quartz fiber filters. B. T. Mader, J. F. Pankow, *Atmos. Environ.*, **35** **2001** 1217.

- [116] Henry's law constant, octanol-air partition coefficient and supercooled liquid vapor pressure of carbazole as a function of temperature: Application to gas/particle partitioning in the atmosphere. M. Odabasi, B. Cetin, A. Sofuoglu, *Chemosphere*, 62 **2006** 1087.
- [117] Mixture of aroma compounds: Determination of partition coefficients in complex semi-solid matrices. G. Savary, E. Guichard, J. L. Doublier, N. Cayot, *Food Res. Int.*, 39 **2006** 372.
- [118] Characterization of sorbent resins for use in environmental sampling. R. F. Gallant, J. W. King, P. L. Levins, J. F. Piecewicz, *brevet U.S. Environmental Protection Agency* (**1978**).
- [119] Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. J. Avom, J. Ketcha Mbadcam, M. R. L. Matip, P. Germain, *Afr. J. Sc. Technol., Science and Engineering Series*, 2 **2001** 1.
- [120] Effect of filler size and surface condition of nano-sized silica particles in polysiloxane coatings. J. Douce, J. P. Boilot, J. Biteau, L. Scodellaro, A. Jimenez, *Thin Solid Films*, 466 **2004** 114.
- [121] Synthesis, structure, and properties of hybrid organic-inorganic composites based on polysiloxanes. I. Poly(dimethylsiloxane) elastomers containing silica. D. W. McCarthy, J. E. Mark, D. W. Schaefer, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 36 **1998** 1167.
- [122] Effect of silica and rice husk ash fillers on the modulus of polysiloxane networks. L. Sereda, L. L. Y. Visconte, R. C. R. Nunes, C. R. G. Furtado, E. Riande, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90 **2003** 421.
- [123] Essential work of fracture and failure mechanisms of polypropylene-clay nanocomposites. M. N. Bureau, M. T. Ton-That, F. Perrin-Sarazin, *Eng. Fract. Mech.*, 73 **2006** 2360.
- [124] Nanocomposites of polystyrene-b-polyisoprene copolymer with layered silicates and carbon nanotubes. K. Litina, A. Miriouni, D. Gournis, M. A. Karakassides, N. Georgiou, E. Klontzas, E. Ntoukas, A. Avgeropoulos, *Eur. Polym. J.*, 42 **2006** 2098.
- [125] Phase separation and mechanical responses of polyurethane nanocomposites. J. Zheng, R. Ozisik, R. W. Siegel, *Polymer*, 47 **2006** 7786.
- [126] Simultaneous spectrophotometric determination of iron, nickel and cobalt in micellar media by using direct orthogonal signal correction-partial least squares method. K. Zarei, M. Atabati, Z. Malekshabani, *Anal. Chim. Acta*, 556 **2006** 247.
- [127] Simultaneous ultraviolet-spectrophotometric determination of sulfonamides by multivariate calibration approaches. Y. Ni, Z. Qi, S. Kokot, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 82 **2006** 241.
- [128] Determination of bismuth and zinc in pharmaceuticals by first derivative UV-Visible spectrophotometry. G. Gumus, H. Filik, B. Demirata, *Anal. Chim. Acta*, 547 **2005** 138.
- [129] Simultaneous determination of antimony(III) and antimony(V) by UV-vis spectroscopy and partial least squares method (PLS). M. J. G. González, O. D. Renedo, M. J. A. Martínez, *Talanta*, 68 **2005** 67.
- [130] Déformation de la structure électronique du carbone par effet stérique (série de la pyridine). M. I. Ramart-Lucas, S. Bertucat, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18 **1951** 212.



- **ANNEXES**

## I. TABLEAU DES RESULTATS DES EXPERIENCES D'ADSORPTION

Voir Chapitre III, § II.3, p. 9.

Pour chaque expérience les quantités piégées sont mesurées, l'ensemble des résultats pour chaque phase est consigné dans le Tableau 43 pour la phase S<sub>13</sub>, le Tableau 44, pour la phase S<sub>14</sub>, le Tableau 45 pour la phase S<sub>25</sub>, le Tableau 46 pour le PDMS S<sub>0</sub> et le Tableau 47 pour la phase S<sub>27</sub>.

Expérience	Concentration initiale mg.L <sup>-1</sup>	Masse phase (g)	Pourcentage de toluène à l'équilibre piégé sur le solide (%)	Concentration libre à l'équilibre en mg.L <sup>-1</sup>	Concentration piégée à l'équilibre en mg.g <sup>-1</sup>
S <sub>13</sub> _2a	2	0,1578	57	0,87	2,25
S <sub>13</sub> _2b	2	0,1483	52	0,97	2,17
S <sub>13</sub> _2c	2	0,1456	63	0,75	2,68
S <sub>13</sub> _5a	5	0,1169	34	3,23	4,46
S <sub>13</sub> _5b	5	0,1123	33	3,30	4,44
S <sub>13</sub> _5c	5	0,0962	31	3,39	4,92
S <sub>13</sub> _10a	10	0,1533	32	6,84	6,45
S <sub>13</sub> _10b	10	0,1509	38	6,24	7,79
S <sub>13</sub> _10c	10	0,1394	30	6,96	6,81
S <sub>13</sub> _15a	15	0,1103	38	9,42	16,38
S <sub>13</sub> _15b	15	0,1024	28	10,98	12,87
S <sub>13</sub> _15c	15	0,1096	56	6,74	24,11

**Tableau 43 : Résultats pour l'isotherme d'adsorption de la phase S<sub>13</sub>**

## Annexe 1

## Tableaux de résultats des expériences d'adsorption

Expérience	Concentration initiale mg.L <sup>-1</sup>	Masse phase (g)	Pourcentage de toluène piégé à l'équilibre sur le solide (%)	Concentration libre à l'équilibre en mg.L <sup>-1</sup>	Concentration piégée à l'équilibre en mg.g <sup>-1</sup>
S <sub>14</sub> 2a	2	0,2110	81	0,37	2,41
S <sub>14</sub> 2b	2	0,1854	87	0,25	2,94
S <sub>14</sub> 2c	2	0,1797	83	0,33	2,90
S <sub>14</sub> 2d	2	0,2496	84	0,32	2,10
S <sub>14</sub> 2e	2	0,2295	89	0,22	2,42
S <sub>14</sub> 2f	2	0,2699	92	0,17	2,12
S <sub>14</sub> 5a	5	0,1606	61	1,95	5,73
S <sub>14</sub> 5b	5	0,1155	51	2,41	6,73
S <sub>14</sub> 5c	5	0,1106	49	2,50	6,77
S <sub>14</sub> 10a	10	0,1752	63	3,71	11,22
S <sub>14</sub> 10b	10	0,2062	69	3,06	10,52
S <sub>14</sub> 10c	10	0,1325	48	5,25	11,21
S <sub>14</sub> 15a	15	0,1720	72	6,94	15,01
S <sub>14</sub> 15b	15	0,1647	71	7,55	14,52
S <sub>14</sub> 15c	15	0,1553	73	6,59	17,31

**Tableau 44 : Résultats pour l'isotherme d'adsorption de la phase S<sub>14</sub>**

Expérience	Concentration initiale mg.L <sup>-1</sup>	Masse phase (g)	Pourcentage de toluène à l'équilibre piégé sur le solide (%)	Concentration libre à l'équilibre en mg.L <sup>-1</sup>	Concentration piégée à l'équilibre en mg.g <sup>-1</sup>
S <sub>25</sub> 2a	2	0,0502	69	0,62	8,60
S <sub>25</sub> 2b	2	0,0583	63	0,74	6,74
S <sub>25</sub> 2c	2	0,0512	74	0,51	9,08
S <sub>25</sub> 5a	5	0,0435	59	2,02	20,65
S <sub>25</sub> 5b	5	0,0524	68	1,59	19,74
S <sub>25</sub> 10a	10	0,0483	58	4,25	37,22
S <sub>25</sub> 10b	10	0,0490	55	4,50	35,07
S <sub>25</sub> 10c	10	0,0359	47	5,26	41,27
S <sub>25</sub> 15a	15	0,0452	51	7,39	53,99
S <sub>25</sub> 15b	15	0,0426	50	7,67	55,23
S <sub>25</sub> 15c	15	0,0242	34	10,02	66,95

**Tableau 45 : Résultats pour l'isotherme d'adsorption de la phase S<sub>25</sub>**

## Annexe 1

## Tableaux de résultats des expériences d'adsorption

Expérience	Concentration initiale mg.L <sup>-1</sup>	Masse phase (g)	Pourcentage de toluène à l'équilibre piégé sur le solide (%)	Concentration libre à l'équilibre en mg.L <sup>-1</sup>	Concentration piégée à l'équilibre en mg.g <sup>-1</sup>
S <sub>0</sub> 2a	2	1,0265	69	0,62	0,42
S <sub>0</sub> 2b	2	1,0174	74	0,52	0,45
S <sub>0</sub> 2c	2	1,0168	78	0,44	0,48
S <sub>0</sub> 5a	5	1,0164	77	1,12	1,16
S <sub>0</sub> 5b	5	1,0167	72	1,39	1,08
S <sub>0</sub> 5c	5	1,0164	76	1,16	1,15
S <sub>0</sub> 10a	10	1,0165	82	1,85	2,51
S <sub>0</sub> 10b	10	1,0163	72	2,77	2,22
S <sub>0</sub> 10c	10	1,0165	70	3,00	2,15
S <sub>0</sub> 15a	15	1,0162	72	4,29	3,36
S <sub>0</sub> 15b	15	1,0161	71	4,33	3,34
S <sub>0</sub> 15c	15	1,0159	73	4,06	3,43

**Remarque:** les expériences ont toutes été réalisées avec un seul et même élément qui a été régénéré dans une étuve ventilée à 80°C pendant 2 h.

**Tableau 46 : Résultats pour l'isotherme d'adsorption de la phase S<sub>0</sub>**

Expérience	Concentration initiale mg.L <sup>-1</sup>	Masse phase (g)	Pourcentage de toluène à l'équilibre piégé sur le solide (%)	Concentration libre à l'équilibre en mg.L <sup>-1</sup>	Concentration piégée à l'équilibre en mg.g <sup>-1</sup>
S <sub>27</sub> 2a	2	0,1056	78	0,45	4,72
S <sub>27</sub> 2b	2	0,1053	71	0,59	4,34
S <sub>27</sub> 2c	2	0,1053	79	0,43	4,79
S <sub>27</sub> 2d	2	0,0790	77	0,47	6,25
S <sub>27</sub> 5a	5	0,1051	72	1,38	10,29
S <sub>27</sub> 5b	5	0,0859	75	1,19	13,27
S <sub>27</sub> 5c	5	0,0859	66	1,63	11,66
S <sub>27</sub> 10a	10	0,1051	67	3,21	19,35
S <sub>27</sub> 10b	10	0,0844	61	3,78	21,98
S <sub>27</sub> 10c	10	0,1051	66	3,27	19,18
S <sub>27</sub> 15a	15	0,1052	61	5,69	26,28
S <sub>27</sub> 15b	15	0,0765	54	6,68	32,08
S <sub>27</sub> 15c	15	0,1052	62	5,47	26,94
S <sub>27</sub> 15d	15	0,0764	57	6,29	33,74
S <sub>27</sub> 15 <sup>e</sup>	15	0,0848	57	6,23	30,63
S <sub>27</sub> 15f	15	0,2481	84	2,35	15,35

**Remarque :** 6 éléments différents ont été utilisés pour les expériences S<sub>27</sub>. Les expériences réalisées avec un même élément régénéré dans une étuve ventilée à 80°C pendant 2 h sont les suivantes : 1<sup>er</sup> élément : 2a, 2b, 2c, 5a, 10a, 10c, 15a et 15c; 2<sup>ème</sup> élément : 5b et 5c; 3<sup>ème</sup> élément : 10b et 15<sup>e</sup>; 4<sup>ème</sup> élément : 15b et 15d; les 2 derniers éléments (expériences 2d et 15f) n'ont été utilisés qu'une seule fois.

**Tableau 47 : Résultats pour l'isotherme d'adsorption de la phase S<sub>27</sub>**

## **II. CLASSES D'OBJETS OBSERVES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE**

Les photos prises par microscopie électronique à balayage sont une source de données qui permet rapidement de déterminer si le matériau préparé est un polyHIPE ou non. La structure polyHIPE est très facilement reconnaissable. L'ensemble des images reproduites dans ces travaux montrent uniquement les zones polyHIPEs, cependant d'autres structures peuvent être localement observées. Ces structures révèlent souvent l'instabilité locale de l'émulsion. Dans ce paragraphe, nous allons détailler quelles autres structures ont pu être observées sur ces images pour réaliser une banque de structures qui permettrait peut être d'expliquer par la suite l'origine de ces défauts et de les corriger. Cinq types de structures ont été référencés:

Zones polyHIPEs

Zones filandreuses

Pores informes

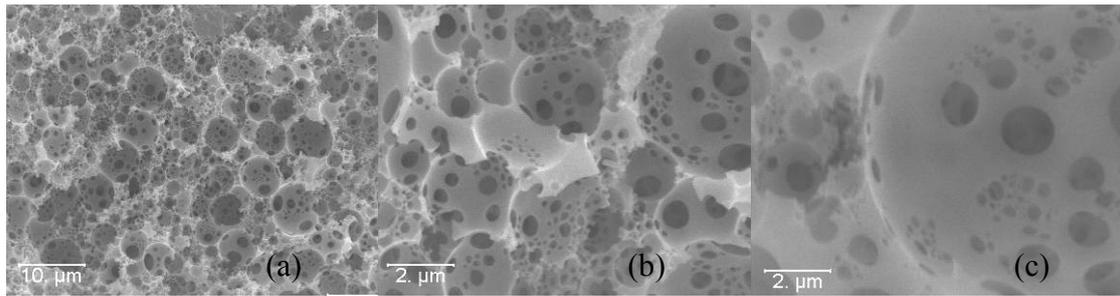
Billes issues de la polymérisation d'émulsions directes

Cellules géantes pseudo polyHIPE

Chaque type de structure est illustré par des images.

### **II.1. CLASSE 1: ZONES POLYHIPE**

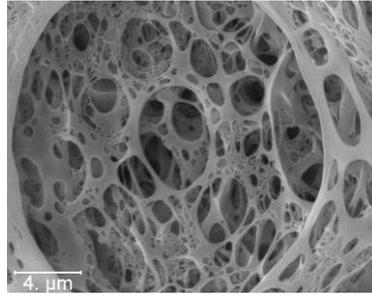
La structure polyHIPE est celle recherchée dans ces travaux, elle est caractérisée par des cellules reliées entre elles par des interconnexions. Une zone de ce type est illustrée en Figure 92, les cellules sont de forme sphérique et on aperçoit à travers les interconnexions ne Figure 92 (c) la cellule se trouvant à l'arrière de celle figurant sur l'image.



**Figure 92 : Structure de type polyHIPE. Grossissements: (a)  $\times 2000$ ; (b) et (c)  $\times 10\ 000$ .**

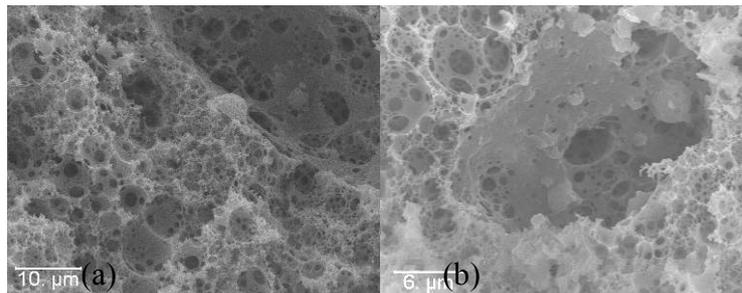
## II.2. CLASSE 2 : ZONE FILANDREUSE

Certains matériaux présentent aussi des zones qualifiées de filandreuses (Figure 93) où les interconnexions sont plus denses et les murs entre deux interconnexions sont plus fins. On ne discerne plus réellement les contours des cellules car les murs séparant deux cellules ont la même épaisseur que les murs séparant deux interconnexions d'une même cellule.

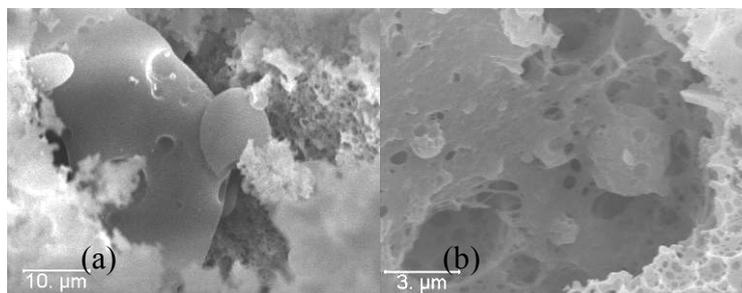


**Figure 93 : Structure filandreuse. Grossissement  $\times 5000$**

### II.3. CLASSE 3 ET 4: LES PORES INFORMES ET LES BILLES



**Figure 94 : Cellules informes. Grossissements: (a)  $\times 2000$ ; (b)  $\times 3500$ .**

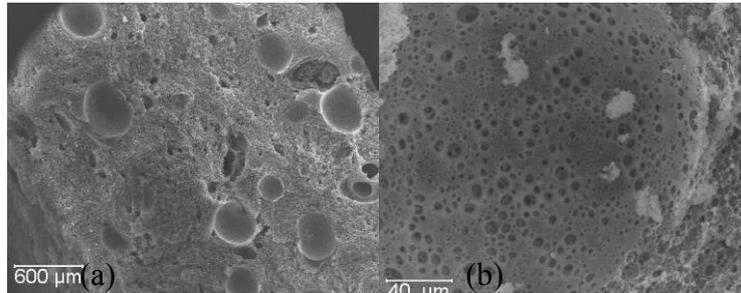


**Figure 95 : Objets émulsions directes. Grossissements: (a)  $\times 2000$ ; (b)  $\times 7500$**

La Figure 94 montre des cellules informes qui possèdent en partie des connexions vers les autres cellules. La Figure 94 (b) présente en haut à droite une boule qui possède la structure inverse d'une cellule de polyHIPE (agrandie en Figure 95 (b)). C'est une boule, vraisemblablement pleine, qui présente sur son extérieur des creux sphériques. Cette structure indique que l'émulsion de laquelle est issu le matériau est multiple lors du gel. La boule pourrait être formée à partir d'une zone d'émulsion directe composée d'une phase continue d'eau dans laquelle sont dispersés des gouttelettes d'huile. Des boules de plus petite taille sont visibles (Figure 95 (b)). Un excès de tensioactif peut être à l'origine de ces émulsions, car le tensioactif qui n'est plus nécessaire à la stabilisation de l'émulsion inverse se solubilise dans la phase continue où il peut former des micelles directes. Le contenu de ces micelles,

composées de réactifs hydrosilylables, est susceptible de réticuler lorsqu'il entre en contact avec le catalyseur. D'autres objets pouvant être issus de la réticulation de zones d'émulsions directes sont présentés en Figure 95 (a).

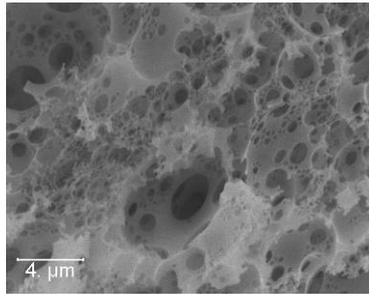
#### II.4. CLASSE 5 : CELLULES GEANTES PSEUDO-POLYHIPE



**Figure 96 : Photo MEB illustrant la présence de pores de taille du millimètre. Grossissements (a)  $\times 50$ ; (b)  $\times 500$ .**

Les cellules de classe 5 sont de forme sphérique ou allongée (Figure 96 (a)) et présentent des fenêtres de connexions (Figure 96 (b)) avec les cellules voisines. Elles sont visibles à l'œil nu et ont un diamètre de quelques centaines de microns. Les pores de connexions (Figure 96 (b)) sont régulièrement distribués sur la surface de la cellule géante et présentent des tailles homogènes. Ces cellules géantes sont vraisemblablement générées à partir de poches de gaz ou résultent de la coalescence ou du mûrissement d'Ostwald. Les poches de gaz pourraient provenir soit de d'air incorporé lors de la préparation de l'émulsion, soit de gaz formé in situ lors de réactions secondaires de l'hydrosilylation, se produisant en présence d'eau (cf. p. 9).

Les cellules entourant la cellule géante présentent des formes allongées et sont orientées tangentiellement aux bords de la cellule géante (Figure 97). Si l'hypothèse de la poche de gaz est vérifiée, on peut supposer que la poche de gaz se déplace plus facilement dans l'émulsion que les gouttes d'eau et dans son déplacement, elle déforme par frottement les petites cellules avoisinantes.



**Figure 97 : Forme des cellules environnant les cellules géantes. Grossissement  $\times 500$**

**Résumé :** Des matériaux polysiloxanes, possédant une porosité ouverte, ont été synthétisés par hydrosilylation de la phase continue d'une émulsion inverse concentrée. Ces matériaux sont appelés polyHIPE (polymerized High Internal Phase Emulsion). Ils ont été évalués comme adsorbants dans un nouveau dispositif de dosage du toluène gazeux. Ce dispositif est évalué comme une méthode alternative aux méthodes chromatographiques actuellement utilisées pour le dosage des BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes) dans l'atmosphère. La nouvelle méthode procède par échantillonnage passif des polluants, en utilisant les matériaux précédemment décrits. Les polluants piégés sont ensuite désorbés thermiquement et collectés dans une enceinte fermée. Les gaz collectés sont analysés par spectroscopie d'absorption UV/Visible.

**Mots clés :** benzène, toluène, pollution atmosphérique, spectroscopie UV/Visible, polysiloxanes, hydrosilylation, émulsions inverses concentrées, polyHIPEs.

**Summary:** New porous polysiloxane solids were prepared, they were tested as adsorbents in an innovative BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes) monitoring technique. The polysiloxane solids were prepared as monoliths by an original method that consisted in cross-linking the continuous phase of a concentrated inverse emulsion. These materials are currently called polyHIPEs. Cross-linking was performed by hydrosilylation. The obtained materials possessed 80 % open porosity and an average specific surface area of  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . They were used as adsorbents in the proposed monitoring technique, which proceeded in 3 steps: sampling of the gas phase on the adsorbent, thermal desorption of the analyte in a closed vessel and analysis of the collected gases by UV/Visible spectroscopy. The experiments were performed with toluene.

**Keywords:** benzene, toluene, atmospheric pollution, UV/Visible spectroscopy, polysiloxanes, hydrosilylation, concentrated inverse emulsions, polyHIPEs.

**Laboratoire de Physico & Toxico Chimie des Systèmes Naturels**

UMR 5472 CNRS-Université Bordeaux 1

**Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique**

UMR 5802 CNRS-Université Bordeaux 1

351, cours de la Libération

F-33405 Talence Cedex