



HAL
open science

Synthèse de Copolymères fluorés porteurs de groupements ammonium pour liants d'électrode de piles à combustible alcalines à coeur solide

David Valade

► **To cite this version:**

David Valade. Synthèse de Copolymères fluorés porteurs de groupements ammonium pour liants d'électrode de piles à combustible alcalines à coeur solide. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2007. Français. NNT: . tel-00181780

HAL Id: tel-00181780

<https://theses.hal.science/tel-00181780>

Submitted on 24 Oct 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE MONTPELLIER II

SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

Présentée à l'Université de Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc
Pour obtenir le titre de DOCTEUR

Spécialité : Chimie des Matériaux
Formation Doctorale : Matériaux
Ecole Doctorale : Sciences Chimiques et Physiques

SYNTHESE DE COPOLYMERES FLUORES PORTEURS DE GROUPEMENTS AMMONIUM POUR LIANTS D'ELECTRODES DE PILES A COMBUSTIBLE ALCALINES A CŒUR SOLIDE

par

David VALADE

prévues le 26 janvier 2007 devant le Jury composé de :

M. B. BOUTEVIN, Professeur, Montpellier II

M. J.-Y. SANCHEZ, Professeur, INP Grenoble

M. R. MERCIER, Directeur de Recherche, CNRS, Vernaison

Melle S. ROUALDES, Maître de Conférence, Montpellier II

M. P. CAPRON, Ingénieur R & D, CEA, Grenoble

M. B. AMEDURI, Directeur de recherche, CNRS, Montpellier II

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice

Examineur

Directeur de Thèse

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE MONTPELLIER II

SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

Présentée à l'Université de Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc
Pour obtenir le titre de DOCTEUR

Spécialité : Chimie des Matériaux
Formation Doctorale : Matériaux
Ecole Doctorale : Sciences Chimiques et Physiques

SYNTHESE DE COPOLYMERES FLUORES PORTEURS DE GROUPEMENTS AMMONIUM POUR LIANTS D'ELECTRODES DE PILES A COMBUSTIBLE ALCALINES A CŒUR SOLIDE

par

David VALADE

prévues le 26 janvier 2007 devant le Jury composé de :

M. B. BOUTEVIN, Professeur, Montpellier II

M. J.-Y. SANCHEZ, Professeur, INP Grenoble

M. R. MERCIER, Directeur de Recherche, CNRS, Vernaison

Melle S. ROUALDES, Maître de Conférence, Montpellier II

M. P. CAPRON, Ingénieur R & D, CEA, Grenoble

M. B. AMEDURI, Directeur de recherche, CNRS, Montpellier II

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice

Examineur

Directeur de Thèse

*à mon père,
à ma mère.*

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Ingénierie et Architectures Macromoléculaires (UMR-CNRS 5253) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, dirigé par le professeur Bernard Boutevin.

Je voudrais remercier tout d'abord Monsieur Bernard Boutevin pour avoir accepté de m'accueillir dans son laboratoire afin d'y effectuer une thèse de doctorat.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Messieurs Régis Mercier et Jean-Yves Sanchez pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'exprime ma profonde gratitude à Mademoiselle Stéphanie Roualdès pour avoir accepté de juger ce travail et pour son aide, tout au long de cette thèse, notamment dans l'analyse des propriétés électrochimiques des différents polymères synthétisés.

Je remercie Monsieur Philippe Capron d'avoir accepté de juger ce travail. Je suis honoré de sa présence dans ce jury.

Je remercie tout particulièrement mon directeur de thèse, Monsieur Bruno Améduri, pour son dynamisme reconnu par tous, et la confiance qu'il m'a accordé durant ces trois années de thèse.

Je remercie le CEA pour avoir, à travers le projet ALCAPAC, financé ces recherches. Je souhaite plus particulièrement remercier Madame Audrey Martinent ainsi que les différents intervenants rencontrés pour leurs conseils et leur collaboration.

Je souhaite remercier tous ceux qui m'ont permis d'avancer scientifiquement : Cyrille, le polymériste le plus talentueux de sa génération, pour m'avoir donné bon nombre de tuyaux (notamment en vivante), et de sa confiance dans nos multiples collaborations. T'es un pote, même si les parties de coinche et de bad ont parfois pu être très tendues (sic). Laurent et Aurélie, vous m'avez accueilli au sein de l'équipe fluor et beaucoup appris, notamment en ce

qui concerne la paillasse (et tout ce qu'on peut y mettre dessus bien-sûr) et les réacteurs. Faut dire qu'au début, je ne savais même pas faire une précipitation, je partais de loin... Merci aussi pour la super ambiance qu'il y avait dans l'équipe (bon, c'est vrai, c'est surtout grâce à moi, lol) et désolé Laurent d'avoir autant squatté l'ordi à la fin de ma thèse. Gilles, je te remercie de m'avoir conseillé à propos d'un tas de truc, et d'avoir toujours été disponible et prêt à rendre service. Au fait, c'est moi qui vous ai piqué le dean stark inverse mais je ne vous l'ai pas dit parce que je l'ai cassé en faisant le con avec... Non, je déconne, c'est pas moi. Gad et Louis, je vous remercie parce que c'est un peu grâce vous que, respectivement, les chapitres 2 (utilisation des TFSI) et 3 (substitution par NaI) ont pu avancer. Je n'oublie pas non plus les bonnes soirées passées ensemble.

Je tiens à remercier les membres permanents du laboratoire : André Gaven, qui a gentiment fermé les yeux sur les quatorze tonnes de réactifs que j'ai commandé à Aldrich, Francine Guida-Pietrasanta, que j'ai souvent dérangé pour les tubes et les solvants deutérés. D'ailleurs, c'est moi qui ai embarqué le flacon de D₂O du rez-de-chaussée pour faire une extraction... Non, c'est pas vrai (ah, le comique de répétition, ça m'a toujours fait marrer...). Je remercie également Claire Negrell-Guirao, toujours dispo, surtout pour la GPC et la DSC. Je remercie enfin, par ordre "géographique" Patrick Lacroix-Desmazes (conseils en vivante), Christine Joly-Duhamel (conseils sur l'utilisation de la DSC), Alain Rousseau, Ghislain David (mais j'ai encore du mal à te voir comme un mèt'de conf^o, alors, je reparle de toi dans le paragraphe qui suit), François Ganachaud, Yves Hervaud, Jean-Jacques Robin, Christine Euzet (merci pour ton aide), Gérard Bauduin et Georges Costes.

Je remercie bien évidemment les gens de passage, les thésards, post-docs et stagiaires avec qui j'ai partagé un peu de ces trois années passées au laboratoire, à commencer par les membres de la Fluor Team[®]. Par ordre chronologique, Renaud, Georges K. (Er Professor), Vojtech (ja miloju ti pedl), Clark (et sa douce odeur de phénol), Georges et Maria, Arun, Paul, Guillaume, Jean-Marc (la dame de Haute-Savoie), Claire, Russell (le Bombardier de Bafousam) et Shane (Mmmmmmmerci, see you soon in Sydney). Mais aussi Katja, Ghis (cité précédemment, pas mauvais à la coinche, mais qui ne connais rien au foot lol), Claire, Patrice (merci pour le soutien informatique), Rémi, Cédric, Domi, Belkacem, Gaël (merci à toi aussi pour l'informatique), Erlea, Fleur-Marie, Ousmane, Bérengère, Bassem, Delphine, Amédée, Axel, Kamel, Zohr, Pierre-Emmanuel, Sergueï, Jeff, Manu, Témoc, Thifaine, Abdou, Omar, Mustapha, Mohamed.

Merci beaucoup Lu pour avoir été là et m'avoir soutenu quand je ne voyais plus le bout du tunnel. Je suis désolé et n'oublierai pas que je te dois beaucoup...

Liste des Abréviations

A. COMPOSES CHIMIQUES

MONOMERES

VP	vinylpyridine	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$
DVB	divinylbenzène	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$
VDF	fluorure de vinylidène	$\text{CF}_2=\text{CH}_2$
E	éthylène	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
TFE	tétrafluoroéthylène	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
VBTMAC	Chlorure de vinylbenzyltriméthyl ammonium	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$
DADMAC	chlorure de diallyldiméthyl ammonium	$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \text{Cl}^-$
MADAME	Méthacrylate de diméthylaminoéthyle	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
CTFE	chlorotrifluoroéthylène	$\text{CF}_2=\text{CFCl}$
HFP	hexafluoropropène	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$
EV	éther vinylique	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{R}$
CEVE	éther 2-chloroéthylvinylique	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Cl}$
BVE	éther butylvinylique	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
CHVE	éther cyclohexylique	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11}$
EVE	éther éthylvinylique	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$
IEVE	éther 2-iodoéthylvinylique	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{I}$
St	styrène	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$
tBA	Acrylate de <i>tert</i> -butyle	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
CMS	p-chlorométhylstyrène	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Cl}$
StF	1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -perfluoroalkyl-éthylèneoxyméthyl styrène	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{F}_{13}$

AMORCEURS

TBPPI	peroxy-pivalate de <i>tert</i> -butyle	tBu-OO-CO-tBu
DTBP	peroxyde de di- <i>tert</i> -butyle	tBu-OO-tBu
BPO	Peroxyde de di-benzoyle	(C ₆ H ₅ -CO-O) ₂

AUTRES

DABCO	4,4'-diazabicyclo-[2.2.2]-octane	$\text{N}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_3\text{N}$
TMEDA	tetraméthyléthyle diamine	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
TMBDA	N,N-tétraméthyl-1,4-diminobutane	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
PES	polyéther sulfone	
PEO/PEG	poly(oxyde d'éthylène)/poly(éthylène glycol)	$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$
PVA	poly(alcool vinylique)	$-(\text{CH}_2-\text{CHOH})_n-$
PEC	Poly(epichlorhydrine)	$-(\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{O})_n-$
PPrO	poly(oxyde de propylène)	$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$
PAN	Poly(acrylonitrile)	$-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CN})_n-$
FEP	Poly(tétrafluoroéthylène- <i>co</i> -hexafluoropropène)	$-[(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_x-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)]_n-$
DEHEA	diethyl-2-hydroxyethyl-amine	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$
TMHDA	tétraméthyle 1,6-hexanediamine	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
PPO	Poly(oxyde de phénylène)	$-(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_n-$
MAPTAC	chlorure de méthacrylamide propyltriméthyl ammonium	
DMSO	Diméthylsulfoxyde	
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidinone	
DMF	N,N-diméthylformamide	
LiNTf ₂	bis(trifluorométhyle)sulfonimide de lithium	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^- \text{Li}^+$
PFEVE	Poly(CTFE- <i>alt</i> -EV)	$-(\text{CF}_2\text{CFCl}-\text{CH}_2\text{CHOR})_n-$
TMA	triméthylamine	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$

TEA	triéthylamine	$N(CH_2CH_3)_3$
HMTETA	1,1,4,7,10,10-hexaméthyltriéthylènetétramine	$(CH_2-N(CH_3)-(CH_2)_2-N(CH_3)_2)_2$
PStSA	Poly(styrène acide sulfonique)	
PB	polybutadiène	
CMEE	éther chlorométhyléthylique	$Cl-CH_2-O-CH_2CH_3$
MEC	méthyléthylcétone	

B. AUTRES

PAC	Pile à combustible	PEMFC	Pile à combustible à membrane polymère acide
PAFC	Pile à combustible à acide phosphorique	SOFC	Pile à combustible à oxyde solide
MCFC	Pile à combustible à carbonate fondu	AFC	Pile à combustible alcaline
SAFC	Pile à combustible alcaline à coeur solide	PEA	Polymère échangeur d'anions
ATRP	Polymérisation par transfert d'atome	ITP	Polymérisation par transfert à l'iode
CEI	Capacité d'échange ionique	COV	Composés organiques volatils
ASPE	Electrolyte polymère solide alcalin	SEA	Site échangeur d'anions
IPN	Réseau interpénétré de polymères	MEA	Membrane échangeuse d'anions
RMN	Résonance magnétique nucléaire	PEFA	polyélectrolyte amphotère fluoré
RAFT	polymérisation radicalaire contrôlée par addition-fragmentation réversible	CES	Chromatographie d'exclusion stérique
CTP	Catalyse par transfert de phase		

N.B. : les codes des différents produits synthétisés sont répertoriés à la fin de cette thèse, sur une feuille A3 dépliant.

Table des Matières

INTRODUCTION GENERALE	1
<hr/>	
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	9
<hr/>	
A. GENERALITES SUR LES PILES A COMBUSTIBLE (PAC)	11
<i>I. HISTORIQUE</i>	11
<i>II. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT</i>	12
<i>III. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES PILES A COMBUSTIBLES</i>	12
<i>IV. LES DIFFERENTS TYPES DE PILE A COMBUSTIBLE</i>	13
1. <i>Pile à combustible à membrane polymère acide (PEMFC)</i>	14
2. <i>Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC)</i>	14
3. <i>Pile à combustible à oxyde solide (SOFC)</i>	14
4. <i>Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC)</i>	15
5. <i>Pile à combustible alcaline (AFC)</i>	15
6. <i>Pile à combustible alcaline à cœur solide (SAFC)</i>	16
6.1. Principe de fonctionnement.....	16
6.2. Avantages et inconvénients de la SAFC.....	17
<i>V. CONCLUSION</i>	18
B. LES POLYMERES ECHANGEURS D'ANIONS (PEA)	18
<i>I. STABILITE DES ELECTROLYTES ECHANGEURS D'ANIONS EN MILIEU ALCALIN</i>	18
1. <i>Stabilité des sites échangeurs</i>	18
2. <i>Stabilité du squelette</i>	23
<i>II. INVENTAIRE DES ELECTROLYTES SOLIDES ECHANGEURS D'ANIONS</i>	24
1. <i>Les membranes hétérogènes</i>	25
1.1. Les électrolytes polymères solides alcalins.....	25
1.2. Les membranes hybrides.....	26
2. <i>Les réseaux interpénétrés de polymères</i>	26
3. <i>Les membranes homogènes</i>	27
3.1. Les PEA synthétisés par irradiation.....	27
3.1.1. <i>Les différentes techniques d'irradiation</i>	28
3.1.2. <i>Les polymères échangeurs synthétisés par irradiation</i>	29

3.2. Les PEA synthétisés par voie chimique : les hydrogénés.....	32
3.2.1. Les polymères à base de composés styréniques.....	32
3.2.2. Les polymères à base d'épichlorhydrine.....	34
3.2.3. Les polymères à base de polyéthylène glycol.....	35
3.2.4. Les polymères éthers aromatiques.....	37
3.2.4.1. Les poly(arylène éther sulfone).....	37
3.2.4.2. Les oxydes de polyphénylène.....	40
3.2.4.3. Les polyarylène sulfonium.....	41
3.2.5. Autres polymères.....	41
3.2.5.1. Polyamides échangeurs d'anions.....	41
3.2.5.2. Le poly(chlorure de diallyldiméthylammonium).....	42
3.2.5.3. MEA à base de (co)polyimides.....	42
3.3. Les PEA synthétisés par voie chimique : les copolymères fluorés.....	43
3.3.1. Modification chimique du Nafion [®] carboxylique.....	44
3.3.2. Modification chimique du Nafion [®] sulfonique.....	44
4. Tableaux récapitulatifs des différents électrolytes et de leur conductivité..	45
4.1. Electrolytes non-commerciaux.....	45
4.2. Membranes commerciales.....	47
IV. CONCLUSION.....	49
C. CONCLUSION.....	50
D. REFERENCES.....	52

CHAPITRE II : MODIFICATION CHIMIQUE DU CONTRE-ION DU POLY(CHLORURE DE DIALLYLDIMETHYL AMMONIUM).....	65
A. INTRODUCTION.....	67
B. SYNTHÈSE DE COPOLYMERES POLY(DADMAC-CO-CTFE).....	68
C. MODIFICATION CONTRE-IONIQUE DU PDADMAC.....	72
I. INTRODUCTION.....	72
II. RESULTATS ET DISCUSSION.....	73
1. Echanges ioniques par solutions de sels concentrées.....	74
2. Echanges ioniques par solutions diluées d'ions triflate.....	76
D. PROPRIÉTÉS DES MEMBRANES.....	78

<i>I. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES</i>	78
<i>II. STABILITE THERMIQUE</i>	82
E. CONCLUSION	83
F. REFERENCES	85

**CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET MODIFICATION CHIMIQUE DE
COPOLYMERES POLY(CTFE-ALT-ETHER CHLOROETHYLVINYLIQUE)....** 89

A. INTRODUCTION	91
B. SYNTHÈSE ET MODIFICATION CHIMIQUE	93
<i>I. STABILITE DES COPOLYMERES POLY(CTFE-ALT-EV) EN MILIEU BASIQUE</i>	93
<i>II. SYNTHÈSE ET MODIFICATION CHIMIQUE DES COPOLYMERES POLY(CTFE-ALT-CEVE)</i>	97
1. Polymérisations CTFE/HFP-éthers vinyliques	97
2. Modification chimique des copolymères	104
2.1. Iodation des polymères.....	104
2.2. Introduction des groupements ammonium sur les copolymères.....	107
C. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES ET THERMIQUES	109
<i>I. INTRODUCTION</i>	109
<i>II. RESULTATS ET DISCUSSION</i>	109
1. Propriétés électrochimiques des membranes	109
2. Analyse thermique des polymères	111
D. CONCLUSION	113
E. REFERENCES	114

**CHAPITRE IV : GREFFAGE ET MODIFICATION CHIMIQUE DE STYRENE
SUR DES COPOLYMERES POLY(CTFE-ALT-ETHER VINYLIQUE).....** 119

A. INTRODUCTION	121
B. SYNTHÈSE DE LA CHAÎNE PRINCIPALE	122
<i>I. INTRODUCTION</i>	122
<i>II. RESULTATS ET DISCUSSION</i>	123
C. GREFFAGE DU STYRENE PAR ATRP	127
<i>I. INTRODUCTION</i>	127
1. Rappels sur les techniques de synthèse de polymères greffés	127

2. <i>La polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)</i>	129
3. <i>Le greffage par ATRP</i>	130
II. <i>RESULTATS ET DISCUSSION</i>	131
D. MODIFICATION CHIMIQUE DU POLYMERE GREFFE	142
I. <i>INTRODUCTION</i>	142
II. <i>RESULTATS ET DISCUSSION</i>	143
E. PROPRIETES THERMIQUES	145
I. <i>DETERMINATION DES TEMPERATURES DE TRANSITION VITREUSE DES POLYMERES GREFFES</i>	145
II. <i>STABILITE THERMIQUE</i>	147
F. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES	148
G. CONCLUSION	149
H. REFERENCES	150

CHAPITRE V : SYNTHÈSE DE COPOLYMERES STYRENIQUES A BLOCS

ET STATISTIQUES	157
A. INTRODUCTION	159
B. SYNTHÈSE DU 1H,1H,2H,2H-PERFLUOROCTYL-ETHYLENEOXYMETHYL STYRENE (StF)	160
I. <i>INTRODUCTION</i>	160
II. <i>CARACTERISATION DU MONOMERE</i>	161
C. SYNTHÈSE DE COPOLYMERES STATISTIQUES POLY(CMS-co-StF)	162
D. SYNTHÈSE DE COPOLYMERES A BLOCS POLY(CMS-B-StF)	165
I. <i>INTRODUCTION</i>	165
1. <i>Les copolymères à blocs</i>	165
2. <i>La polymérisation par transfert à l'iode (ITP)</i>	168
II. <i>RESULTATS ET DISCUSSION</i>	169
1. <i>Synthèse des polymères $R_F(CMS)_nI$ par ITP</i>	169
2. <i>Synthèse des copolymères à blocs $R_F(CMS)_n(StF)_mI$ par ITP</i>	173
E. INTRODUCTION DES GROUPEMENTS AMMONIUM SUR LES COPOLYMERES	176
F. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES ET THERMIQUES DES COPOLYMERES	177
I. <i>PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES</i>	177
II. <i>STABILITE THERMIQUE</i>	178

G. CONCLUSION	179
H. REFERENCES	181
CONCLUSION GENERALE	189

PARTIE EXPERIMENTALE	195
-----------------------------------	-----

A. SYNTHESSES ET MODIFICATIONS CHIMIQUES	197
<i>I. CHAPITRE II : MODIFICATION CONTRE-IONIQUE DU POLY(CHLORURE DE DIALLYLDIMETHYL AMMONIUM)</i>	197
1. Copolymérisations CTFE-DADMAC	197
2. Modifications chimiques du contre-ion du PDADMAC	198
<i>II. CHAPITRE III : SYNTHESE ET MODIFICATION CHIMIQUE DE COPOLYMERES POLY(CTFE-ALT-CHLOROETHYL VINYL ETHER)</i>	198
1. Copolymérisations	198
2. Modifications chimiques	199
2.1. Iodation du polymère.....	199
2.2. Quaternisation.....	199
<i>III. CHAPITRE IV : GREFFAGE ET MODIFICATION CHIMIQUE DE STYRENE SUR DES COPOLYMERES POLY(CTFE-ALT-ETHER VINYLIQUE)</i>	200
1. Synthèse de la chaîne principale	200
2. Greffage du styrène	201
3. Modification chimique des greffons polystyrène	201
3.1. Chlorométhylation.....	201
3.2. Quaternisation.....	202
<i>IV. CHAPITRE V : SYNTHESE DE COPOLYMERES STYRENIQUES STATISTIQUES ET A BLOCS</i>	202
1. Synthèse du perfluorohexyl-éthylèneoxyméthyl styrène (StF)	202
2. Synthèse des copolymères poly(CMS-co-SF)	203
3. Synthèse des copolymères poly(CMS-b-SF) par ITP	203
B. ANALYSES CHIMIQUES	203
C. ANALYSES ELECTROCHIMIQUES	205

<i>I. MISE EN FORME DE LA MEMBRANE</i>	205
<i>II. PROTOCOLE DE STABILISATION DES MEMBRANES</i>	205
<i>III. MESURE DE LA TENEUR EN EAU</i>	206
<i>IV. MESURE DE LA CEI</i>	206
<i>V. MESURE DE LA CONDUCTIVITE</i>	207
D. REFERENCES	208

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Le Sommet de la Terre, à Rio, en 1992, a marqué la prise de conscience internationale du risque de changement climatique et le début d'un processus d'engagement, particulièrement de la part des états du G7, de stabiliser les émissions de gaz à effet de serre (CO₂, NO_x¹, CH₄,...). Le Protocole de Kyoto, en 1997, a officiellement traduit juridiquement ces engagements, via, notamment, la mise en place des permis d'émission, la mise en œuvre conjointe et le mécanisme de développement propre, ces deux derniers dispositifs concernant les investissements visant à réduire les émissions de COV² (de 5% en Europe).

En 2003, le Débat National sur les Energies³ a engendré une mobilisation politique et scientifique sans précédent, aboutissant, le 13 juillet 2005, à une loi de programmes qui définit les orientations de la politique énergétique⁴. Cette loi fixe quatre grands objectifs de politique énergétique française et les moyens à mettre en œuvre pour y parvenir :

- contribuer à l'indépendance énergétique nationale et garantir la sécurité d'approvisionnement,
- assurer un prix compétitif de l'énergie,
- préserver la santé humaine et l'environnement, en particulier en luttant contre l'aggravation de l'effet de serre,
- garantir la cohésion sociale et territoriale en assurant l'accès à tous de l'énergie.

Pour atteindre ces objectifs, la maîtrise de la demande énergétique, la diversification du bouquet énergétique, le développement de la recherche dans le secteur de l'énergie, et la mise en place de moyens de transport et de stockage de l'énergie sont les quatre axes majeurs qui ont été définis. Ces programmes prévoient, entre autre, la production de 10 % des besoins énergétiques français à partir de sources d'énergies renouvelables à l'horizon 2010.

Pour ce faire, des énergies alternatives telles que la biomasse, la fusion nucléaire, les énergies solaire, éolienne, géothermique, hydraulique, celles des marées et des courants marins, sont autant de solutions envisageables au remplacement des énergies fossiles. La pile à combustible, convertisseur d'énergie transformant l'énergie chimique d'une oxydoréduction en chaleur et en électricité, est un procédé propre, qui apparaît comme l'une des sources d'énergie potentielles⁵. Si l'hydrogène en est le combustible idéal (totalement propre, rendement optimal), d'autres, tels que le méthanol ou l'éthanol, ont également été envisagés, pour des raisons de sécurité de stockage et de production.

Différents types de piles à combustible ont été développés (pile à combustible à membrane polymère acide (PEMFC), à oxyde solide (SOFC), à méthanol direct (DMFC)), voire commercialisés (pile à combustible à carbonate fondu (MCFC), à acide phosphorique (PAFC)). Parmi ces piles, la pile à combustible alcaline à cœur solide (Solid Alkaline Fuel Cell, SAFC) apparaît comme une solution intéressante, de par la faible quantité de métaux nobles utilisée dans les électrodes. L'objectif du projet ALCAPAC est de développer deux prototypes (1 Watt, CEA "couches minces" et 10 Watts, prototype "stack" Bertin[®]) de pile à combustible liquide (méthanol, éthylène glycol, ...) ou solide (NaBH_4) basés sur un cœur de pile de type tout solide (SAFC), composé d'un électrolyte polymère anionique. Au-delà de l'aspect écologique de ce système, l'intérêt de cette pile à combustible alcaline faible puissance est avant tout technologique. En effet, les PAC miniatures pourraient bouleverser la technologie mobile (téléphones, ordinateurs, ...) en permettant des autonomies beaucoup plus importantes, selon la taille du réservoir de combustible, et des recharges rapides, le temps d'un changement de cartouche (autonomie prévue cinq fois supérieure aux batteries lithium)⁶. De nombreux industriels (IBM, Sanyo Electronic, Toshiba, LG Chem, Samsung Electronic), présents sur le marché des ordinateurs portables, se sont d'ailleurs lancés dans le développement de tels systèmes, Casio annonçant même la commercialisation d'une PAC pour 2008.

La SAFC est la dernière-née des piles à combustible. Comme la PEMFC, elle fait intervenir un électrolyte polymère. Son avantage, par rapport à la PEMFC, est de fonctionner avec des électrodes pauvres en métaux nobles et donc de se révéler moins coûteuse. Néanmoins, la SAFC ne se trouve encore qu'à un stade de développement, notamment en ce qui concerne les électrodes et la membrane échangeuse d'ions hydroxydes.

Notre rôle, au sein du projet ALCAPAC (consortium faisant intervenir des organismes comme le CEA ou le CSEM, des entreprises (Solvay, Bertin, Récupyl, Eramet) et des laboratoires universitaires tels que le LACCO de Poitiers, l'IEM de Montpellier ainsi que le notre) est de synthétiser un liant d'électrode, à base de polymère, afin d'augmenter la surface de contact entre les électrodes et l'électrolyte. Le cahier des charges du liant échangeur d'anions que nous devons fournir pour ce projet est très spécifique. En effet, ce liant doit :

- **présenter une conductivité aussi élevée que possible.** Néanmoins, aucune valeur de conductivité ou de résistance n'a été imposée. En effet, l'effet du liant d'électrode sur les performances d'une pile n'est pas actuellement connu avec précision.
- **posséder une capacité d'échange ionique (CEI) $\geq 1 \text{ meq.g}^{-1}$.** Une forte CEI n'est pas une garantie de bonne conductivité ionique, puisque la membrane Nafion[®] 117,

par exemple, connue pour être la membrane protonique la plus conductrice existant sur le marché, a une CEI "seulement" voisine de $0,89 \text{ meq.g}^{-1}$ (données constructeur). Néanmoins, elle représente une première estimation intéressante des propriétés électrochimiques du polymère.

- **être insoluble dans l'eau et les combustibles envisagés** (méthanol, éthylène glycol, ...). Aussi, l'utilisation de polymères partiellement fluorés devrait favoriser cette insolubilité. En effet, la présence de ces groupes fluorés, hautement hydrophobes, devrait contre-balancer l'effet hydrophile des groupements ammonium.
- **être soluble dans un solvant usuel**. Cette condition est indispensable afin de pouvoir mettre en forme l'électrode, par mise en solution et pulvérisation sur tissu de carbone d'un mélange liant/catalyseur (Pt)/conducteur électronique (grains de carbone). Etant donnée la présence au sein d'un même polymère de groupements fluorés et ammonium, il est nécessaire d'utiliser un solvant polaire, capable de solubiliser les groupes ammonium et les séquences fluorées du polymère. C'est pourquoi, dans la plupart des cas, le diméthylsulfoxyde (DMSO), qui satisfait à cette condition, a été utilisé. Le fait d'imprégner les électrodes à l'aide d'une solution de polymère exclut évidemment l'approche du polymère réticulé.
- **être stable chimiquement et thermiquement**. La température de fonctionnement prévue pour la pile du projet ALCAPAC étant de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, donc relativement basse, la tenue thermique du polymère ne devrait pas représenter un gros obstacle. Au contraire, la stabilité en milieu basique peut poser certains problèmes, au niveau du squelette carboné (chaîne principale), tels que la déshydrofluoration, et la dégradation des motifs ammonium (désalkylation, désamination).
- **avoir des propriétés filmogènes**. Ce critère n'est pas indispensable dans la synthèse de liants d'électrode échangeurs d'anions. Néanmoins, ces propriétés sont nécessaires dans la mesure où la CEI, la conductivité ionique et le taux de gonflement sont déterminés sur des polymères sous forme de membrane.

Les polymères fluorés, connus pour leur résistance thermique, oxydative et chimique, sont des candidats potentiels pour les membranes et liants de pile à combustible⁷⁻¹¹. Ainsi, les matériaux présentés par la suite possèdent tous, à différents niveaux (contre-ions, squelette carboné ou greffons), un caractère fluoré. Leurs propriétés chimiques (structure, masse molaire,...), électrochimiques (teneur en eau, CEI et conductivité ionique) et thermiques (températures de décomposition et de transition vitreuse) de ceux-ci ont été analysées.

Au cours du premier chapitre, après avoir comparé les différents types de piles à combustible existant, puis décrit les mécanismes de dégradation chimique provoqués par un pH élevé, nous avons dressé une liste non exhaustive des membranes échangeuses d'anions stables en milieu basique décrites dans la littérature. Nous avons ensuite, à travers quatre chapitres, présenté quatre stratégies de synthèse de (co)polymères d'architectures diverses.

Le premier type de ces polymères a été obtenu par modification chimique du contre-ion d'un polyélectrolyte commercial porteur de groupements ammonium, le (poly(chlorure de diallyldiméthyl ammonium), PDADMAC). L'échange de contre-ions Cl^- par des ions perfluorés $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ a été étudié et a permis d'obtenir un polyélectrolyte conducteur soluble dans le DMSO et insoluble dans l'eau, comme imposé par le cahier des charges.

Le troisième chapitre décrit la synthèse puis la modification chimique et la quaternisation de copolymères poly(CTFE-*alt*-CEVE). Habituellement utilisés dans les revêtements et les peintures¹², ces polymères présentent une solubilité intéressante pour cette application et n'ont jamais été étudiés comme polymères échangeurs d'anions.

Dans les deux derniers chapitres, l'accent a été mis sur l'architecture des copolymères synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée. La synthèse de copolymères poly(CTFE-*alt*-VE)-*g*-poly(styrène) ont été également abordée par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP). Les motifs styréniques de ces polymères ont ensuite été modifiés par une chlorométhylation puis par quaternisation.

D'autre part, à partir de chlorométhylstyrène, comme monomère quaternisable, et de *1H,1H,2H,2H*-perfluorooctyl-éthylèneoxyméthyl styrène, qui apporte l'hydrophobie au matériau, nous avons synthétisé puis quaternisé des copolymères statistiques et des copolymères à blocs, respectivement par voie radicalaire conventionnelle et par polymérisation par transfert à l'iode (ITP). Les propriétés électrochimiques de ces divers copolymères ont été étudiées puis comparées.

-
- (1) Delahay, G; Valade, D; Guzman-Vargas, A; Coq, B. Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia on Fe-ZSM-5 catalysts prepared by different methods, *Applied Catalysis, B: Environmental* **2005**; 55; 149-55.
 - (2) http://www.industrie.gouv.fr/energie/developp/serre/textes/se_kyoto.htm (consulté le 15/10/06).
 - (3) <http://www.debat-energie.gouv> (consulté le 15/10/06).
 - (4) <http://www.industrie.gouv.fr/energie/politiq/synthèse-loi-13-7-05.htm> (consulté le 15/10/06).
 - (5) <http://www.clubpac.net> (consulté le 15/10/06).

- (6) Pile à combustible, enfin miniature, *Science et Vie* août 2006, n°1067, pp 86-89.
- (7) Arcella, V; Ghielmi, A; Tommasi, G. High performance perfluoropolymer films and membranes, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2003**; 984; 226-44.
- (8) Ameduri, B; Boutevin, B. *Well-Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications*. Amsterdam: Elsevier, **2004**.
- (9) Nakajima, T; Groult, H; Editors. *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, **2005**.
- (10) Kerres, JA; Xing, D; Schoenberger, F. Comparative investigation of novel PBI blend ionomer membranes from nonfluorinated and partially fluorinated poly arylene ethers, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2006**; 44; 2311-26.
- (11) Sanchez, J-Y; Alloin, F; Iojoiu, C. Fluorinated organic chemicals: Prospects in New Electrochemical Energy Technologies, *J. Fluorine Chem.* **2006**; 127; 1471-78.
- (12) Takakura, T. CTFE/vinyl ether copolymers, *Modern Fluoropolymers* **1997**; 557-64.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Etude Bibliographique

A. GENERALITES SUR LES PILES A COMBUSTIBLE (PAC)

I. HISTORIQUE

Le développement des piles à combustible¹ a toujours été rythmé de regains d'intérêt et de désintérêt. Tantôt à la mode, tantôt désuète, la pile à combustible est fréquemment revenue sur le devant de la scène grâce à des découvertes et des avancées scientifiques importantes ou à des impératifs politiques, économiques et, bien-sûr, écologiques.

En 1839, Grove réalise la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau en utilisant des électrodes de platine, des tubes remplis d'hydrogène et d'oxygène, et de l'acide sulfurique^{2,3}.

Devant les faibles performances de ce précurseur de la pile à acide phosphorique, il faut attendre les travaux de Jacques, en 1895, pour voir apparaître la première PAC (1,5 kW)⁴.

A partir des années 30, le développement de la PAC connaît un nouvel essor grâce aux travaux de Bacon⁵ et notamment, à ses études sur les catalyseurs pour électrodes. Il réalise alors la première pile H₂/O₂ en milieu alcalin (KOH), de 5 kW de puissance et de 1 A.cm⁻² de densité de courant (0,8 V).

Dans les années 50, la conquête spatiale, joue un rôle déterminant dans le développement de la PAC. La NASA équipe, avec succès, les véhicules spatiaux Gemini (1963) et Apollo (1968) de piles à combustible alcalines, préférées aux PEMFC, faute d'un électrolyte suffisamment performant. Néanmoins, si le coût d'une PAC est secondaire pour l'agence spatiale américaine, il freine son développement dans les applications grand public.

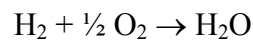
Au début des années 70, la pile à combustible est relancée par deux facteurs d'ordre économique et chimique. La mise au point, par DuPont de Nemours, du Nafion[®], membrane perfluorée hautement conductrice et résistante aux acides, permet d'entrevoir la conception de PACs à électrolyte solide polymère (PEMFC) qui seront utilisées dans des applications stationnaires. Le premier choc pétrolier en 1973 remet en cause les transports tout-hydrocarbure et ouvre la voie aux systèmes alternatifs.

Les années 80 voient la recherche sur les piles à combustible s'interrompre en raison, notamment, du scepticisme de certains face à la faisabilité de systèmes PAC performants et économiquement viables.

Cependant, dans les années 90, la prise de conscience scientifique et politique du problème du réchauffement de la planète offre à nouveau une chance à la pile à combustible de prouver son intérêt. Pour cela, tous les domaines sont étudiés, du combustible (synthèse, distribution, stockage, ...) aux électrodes (incorporation de métaux non-nobles).

II. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Une pile à combustible est un système qui permet de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique^{1,6}. L'anode, la cathode et l'électrolyte constituent la cellule électrochimique élémentaire. Ces cellules peuvent être associées en série, connectées par des plaques bipolaires, afin de fournir la tension désirée. A l'anode a lieu la réaction d'oxydation du combustible alors qu'à la cathode se produit celle de la réduction du comburant (O₂). Ainsi, si la pile est alimentée par de l'hydrogène, la réaction globale s'écrit :



Dans ce cas précis où le combustible est l'hydrogène, la pile à combustible constitue un système propre générateur d'énergie puisque aucun composé organique volatil (COV) n'est émis.

III. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES PILES A COMBUSTIBLE

La pile à combustible est un générateur d'énergie propre, aussi est-il intéressant de la comparer à des systèmes également écologiques : les accumulateurs. L'atout majeur des piles à combustibles par rapport aux batteries lithium, par exemple, repose sur son autonomie^{6,7}. En effet, la PAC permettrait une durée de fonctionnement aussi longue que le permet la quantité de combustible contenue dans le réservoir. De plus, la recharge serait facilitée puisque quelques secondes suffiraient pour changer une cartouche de combustible alors que plusieurs dizaines de minutes peuvent être nécessaires à la recharge d'une batterie.

Toutefois, la PAC présente également quelques inconvénients importants tels que la complexité du système (présence d'un combustible souvent toxique voire inflammable,

nécessité d'une pompe pour approvisionner la pile en carburant, etc) ou le coût des différents constituants (catalyseurs nobles dans les électrodes, matériaux fluorés comme électrolytes). De plus, pour des raisons thermodynamiques, un seul élément de PAC ne peut délivrer des tensions supérieures à 1 V, pendant qu'un seul accumulateur peut fournir jusqu'à 3 ou 4 V. Néanmoins, les efforts réalisés pour miniaturiser les PAC⁸ laissent entrevoir des applications prometteuses.

IV. Les différents types de piles à combustible

Différentes piles à combustible ont été mises au point, utilisant divers électrolytes et fonctionnant à des températures plus (MCFC, SOFC) ou moins (AFC, SAFC, PEMFC, PAFC) élevées^{1,6,9}. Ces piles sont succinctement présentées dans le Tableau 1 puis détaillées par la suite.

Tableau 1. Les différents types de piles à combustible.

Type de pile	Température de fonctionnement (°C)	électrolyte	Réactions :		Utilisation/ puissance
			à l'anode	à la cathode	
AFC	60-90	KOH (liquide)	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	Espace, transports 1 - 100 kW
PEMFC	60-90	Polymère -SO ₃ H (solide)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	Portable, transports, stationnaire 100 mW - 1 MW
PAFC	160-220	Acide phosphorique PO ₄ H ₃ (liquide)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	Stationnaire 200 kW – 10 mW
MCFC	620-660	Sel fondu Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ (liquide)	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	Stationnaire 500 kW – 10 MW
SOFC	750-1000	Céramique ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ (solide)	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	Stationnaire, transports 1 kW – 10 MW
SAFC	60-90	Polymère -NR ₃ ⁺	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	Portable 100 mW- 100 kW

1. Pile à combustible à membrane polymère acide (PEMFC)

Ces piles ont connu un fort engouement ces dernières années, notamment grâce à l'existence de membranes polymères extrêmement performantes (Nafion[®]) et à leur fonctionnement à basse température ouvrant la voie aux applications transport et portable. Si cette technologie est, selon beaucoup de constructeurs automobiles (Ford, Renault, Peugeot, General Motors, Toyota, Mazda, Honda), destinée à remplacer les moteurs thermiques actuels de nos véhicules, grâce, notamment, à sa compacité (système tout solide), il reste cependant de nombreux efforts à effectuer en matière de coûts (membrane et catalyseurs).

2. Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC)

Ce modèle de pile a été préféré, dans les années 60, à la pile alcaline, dont le problème majeur est la carbonatation. La PAFC est la première pile à combustible à avoir été commercialisée. ONSI Corp., aux Etats-Unis, et Gaz de France proposent des modules d'environ 200 kW permettant d'alimenter en électricité plusieurs dizaines de foyers. Néanmoins, le coût demeure une fois encore un frein au succès de cette pile. En outre, des problèmes sont rencontrés au niveau de l'acide phosphorique qui a tendance à se solidifier. Peu de travaux sont actuellement consacrés à ce type de pile.

3. Pile à combustible à oxyde solide (SOFC)

Cette pile, comme la PEMFC, fait l'objet de développements relativement importants depuis quelques années, notamment aux Etats-Unis, au Japon et en France. Elle fonctionne à des températures extrêmement élevées (800 – 1000 °C), ce qui en fait une des piles les plus rentables au niveau énergétique. En effet, cette pile étant généralement utilisée en stationnaire, l'eau, à très haute température en sortie de pile, passe sur des turbines et génère ainsi de l'électricité. Cette température élevée pose cependant des problèmes, notamment en ce qui concerne la résistance thermique des divers composants.

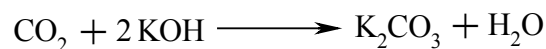
4. Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC)

Cette technologie est développée pour des applications stationnaires. La MCFC diffère des autres piles par le fait qu'elle ne nécessite pas de catalyseurs nobles. Néanmoins, les problèmes de corrosion des électrodes se révèlent être un frein à son développement.

5. Pile à combustible alcaline (AFC)¹⁰⁻¹²

La plus ancienne des piles à combustible utilise un électrolyte liquide, de la potasse concentrée. Elle fut décrite pour la première fois par Reid¹³⁻¹⁵ puis par Noel¹⁶ et développée, à partir des années 50, dans le cadre de programmes spatiaux. Les travaux de Kordesh¹⁷⁻³⁴, depuis les années 70, ou encore de la compagnie anglaise ZEVCO³⁵ devenue aujourd'hui ZETEK POWER, ont permis d'entrevoir la commercialisation de cette pile, dans le domaine de l'automobile. Cela s'explique par les performances de cette pile puisqu'elle est, parmi toutes les piles fonctionnant à moins de 200 °C, celle qui fournit les meilleures puissances et tensions³⁶. Néanmoins, la pile à combustible alcaline est, depuis quelques années, devenue désuète, éclipsée par son homologue à membrane échangeuse de protons.

Les raisons de cette désaffection sont multiples mais se situent principalement au niveau de l'électrolyte. En effet, l'utilisation d'une solution de potasse comme électrolyte pose des problèmes d'étanchéité des cellules dues à la forte basicité de celui-ci. D'autre part, l'efficacité de cet électrolyte est altérée par un phénomène de carbonatation due à la présence de CO₂ dans l'hydrogène^{37,38}:



En effet, le carbonate de potassium ainsi formé se dépose sur les électrodes, provoquant une diminution de la conductivité.

Néanmoins, si la pile à combustible alcaline pêche par la durée de vie de son électrolyte, elle possède l'avantage, notamment par rapport aux PEMFC, de pouvoir fonctionner avec des électrodes impliquant des métaux moins nobles (Pt, Pd) pour un rendement équivalent. Or, compte tenu de la rareté de ces métaux nobles, il est important, pour l'avenir et l'application des piles à combustible dans le domaine des transports, d'utiliser des métaux plus disponibles et moins coûteux.

6. Pile à combustible alcaline à cœur solide (SAFC)^{36,39}

La SAFC est, parmi tous les modèles présentés précédemment, le type de pile le plus récent puisque les premiers travaux sur les membranes échangeuses d'anions pour pile à combustible et sur les SAFC datent des années 2000⁴⁰⁻⁵⁰, même si un prototype avait été élaboré par Hunger en 1960⁵¹. Cette pile découle du constat décrit dans le paragraphe précédent, à savoir que le défaut de la PAC alcaline réside dans l'instabilité de son électrolyte. Sur le modèle de la PEMFC, de plus en plus de recherches sont donc menées⁷, depuis quelques années, afin d'utiliser des membranes solides échangeuses d'anions comme électrolyte de pile à combustible alcaline.

6.1. Principe de fonctionnement

La pile à combustible alcaline à cœur solide (SAFC) fonctionne comme celle impliquant un électrolyte alcalin KOH (AFC). La réduction de l'oxygène de l'air, à la cathode, donne des ions hydroxyde qui sont ensuite transférés par l'électrolyte, en l'occurrence, une membrane polymère possédant de sites ammonium, vers l'anode, où s'opère l'oxydation de l'hydrogène en eau (Schéma 1).

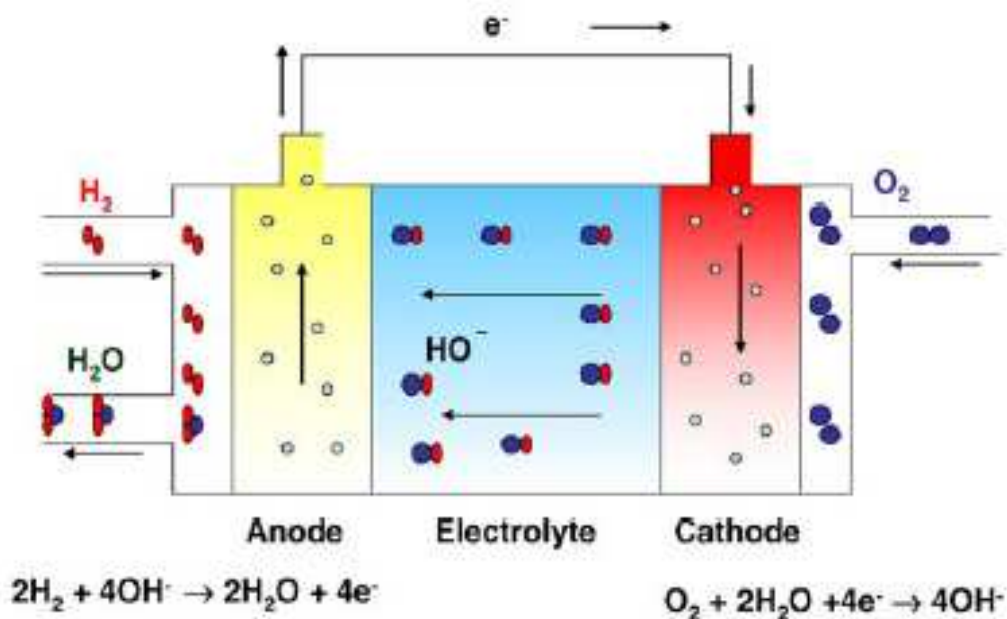
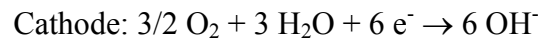


Schéma 1. Schéma d'une SAFC alimentée par de l'hydrogène⁷.

Dans le cas où le méthanol est utilisé comme carburant, les équations d'oxydoréduction deviennent :



L'utilisation du méthanol fait de la pile à combustible un système moins propre, à cause de la formation de CO_2 , gaz à effet de serre. Néanmoins, pour des raisons d'infrastructure, de coût et de sécurité, notamment si l'application concerne les transports, le méthanol, qui est un liquide, présente des avantages intéressants sur l'hydrogène^{52,53}. Ainsi, divers combustibles peuvent être utilisés, tels que l'hydrogène⁵⁴, le méthanol⁴³ ou encore des borohydrures⁵⁵ et l'hydrazine⁵⁶.

6.2. Avantages et inconvénients de la SAFC

L'avantage majeur de la SAFC réside, tout comme l'AFC, dans ses électrodes. En effet, elles permettent une utilisation moindre de métaux nobles^{38,57-59}, remplacés par le cobalt⁶⁰, l'argent ou le nickel⁶¹, et donc une réduction de coût. De plus, il a été démontré que l'oxydation du méthanol s'effectuait mieux en milieu basique qu'en milieu acide⁶²⁻⁶⁸, ce qui permet l'utilisation de métaux non-nobles. De même, la réduction de l'oxygène à la cathode est meilleure à pH élevée^{39,64}.

D'autre part, les problèmes de perméation du méthanol dans la membrane pouvant survenir dans les PEMFC ne se produisent pas dans les SAFC. Cette absence de perméation vient du fait que, les ions OH^- , dans les SAFC, se déplacent en sens contraire des protons dans les PEMFC, à savoir de la cathode vers l'anode, où se situe le méthanol. Par conséquent, contrairement aux piles acides, le méthanol ne peut pas être entraîné dans le flux d'ions et d'eau⁴⁰⁻⁴².

Cependant, la SAFC présente également quelques lacunes face à la PEMC, en particulier au niveau électrolytique. En effet, il faut souligner, dans un premier temps, que les ions OH^- possèdent un coefficient de diffusion quatre fois inférieur à celui des protons⁷, ce qui rend par conséquent difficile l'obtention d'une conductivité équivalente à celles des membranes de PEMFC. De plus, il n'existe pas encore de membrane échangeuse d'anions

(MEA) aussi performante que peut l'être le Nafion[®] chez les piles acides (cf par ailleurs), notamment à cause de l'environnement basique des SAFC, très exigeant pour la stabilité des MEA.

Si l'électrolyte est le point faible des SAFC, d'autres problèmes subsistent néanmoins. Par exemple, même si elle n'affecte pas l'électrolyte, la carbonatation constatée dans l'AFC existe également au niveau de l'anode des SAFC et provoque des baisses de tension de la pile.

V. CONCLUSION

La pile à combustible a connu, depuis une vingtaine d'années, un développement très important, essentiellement dû à une prise de conscience écologique, mais également grâce à des avancées technologiques telles que l'utilisation du Nafion[®] comme électrolyte. Néanmoins, la commercialisation de ces systèmes demeure limitée, car chacun des différents systèmes possède encore des lacunes. Si la SOFC (pile à combustible à oxyde solide) donne des résultats prometteurs, sa température de fonctionnement implique, comme pour la MCFC (pile à combustible à carbonate fondu), l'utilisation de matériaux extrêmement résistants et donc coûteux. A basse température de fonctionnement, la pile à combustible alcaline semble avoir un avenir très prometteur avec l'utilisation d'un électrolyte solide, même si des efforts doivent être faits au niveau de la membrane.

B. L'ELECTROLYTE SOLIDE CATIONIQUE

I. STABILITE DES ELECTROLYTES ECHANGEURS D'ANIONS EN MILIEU ALCALIN

1. stabilité des sites échangeurs d'anions (SEA)⁶⁹

La principale cause de dégradation des groupes échangeurs d'anions est, en dehors de la température, la basicité du milieu. Parmi les différentes espèces susceptibles d'être utilisées comme SEA (Schéma 2), les groupements ammonium quaternaires possèdent une meilleure stabilité thermique et chimique que les phosphonium quaternaires et les sulfonium tertiaires⁷⁰.

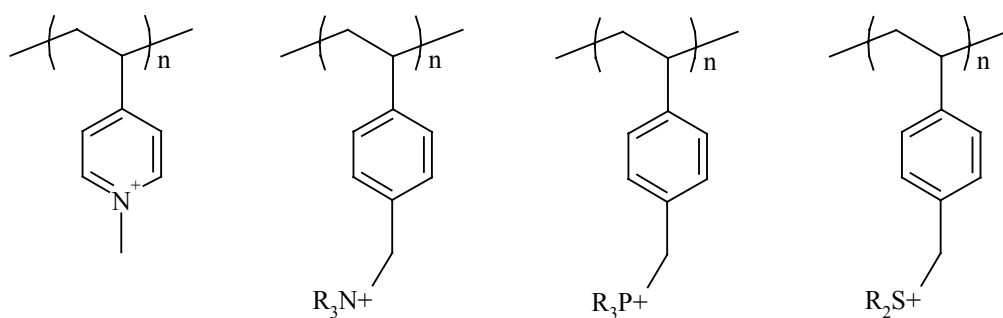


Schéma 2. Structures chimiques de SEA usuels.

La dégradation chimique des groupements ammonium quaternaire par les ions hydroxyde s'opère selon deux mécanismes en compétition : l'élimination (Schéma 3) et la substitution (Schéma 5)⁷¹. Le clivage de l'ammonium quaternaire par une réaction d'élimination de type E2 est appelé dégradation de Hofmann.

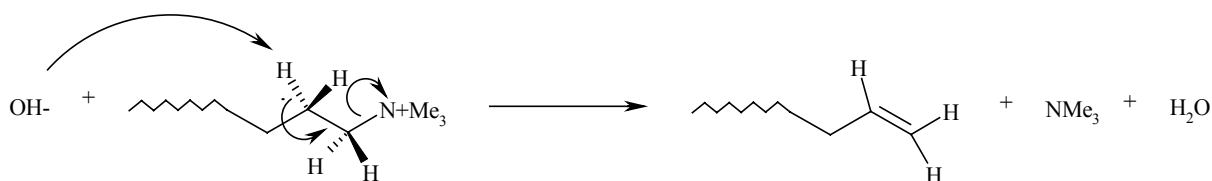


Schéma 3. Dégradation de l'ammonium quaternaire par élimination (dégradation de Hofmann).

Celle-ci consiste en l'attaque par l'ion hydroxyde de l'un des deux protons situés en position β par rapport au groupement ammonium quaternaire. La dégradation de Hofmann conduit à la formation d'un alcène, d'une amine et de l'eau. La dégradation du site échangeur d'anion selon ce mécanisme nécessite des conditions chimique et thermique relativement dures (en général pour des températures comprises entre 100 et 200 °C).

Bien que plus rare, une élimination de type Ei peut également se produire lorsque l'espèce porteuse du groupe ammonium est très encombrée⁷², au niveau des atomes de carbone situés en α et en β de l'ammonium. L'élimination se fait alors par l'attaque de l'ion hydroxyde sur un proton appartenant à l'un des groupements méthyle de l'ammonium (Schéma 4), suivie ensuite d'un réarrangement qui conduit à la formation de l'alcène, comme suit :

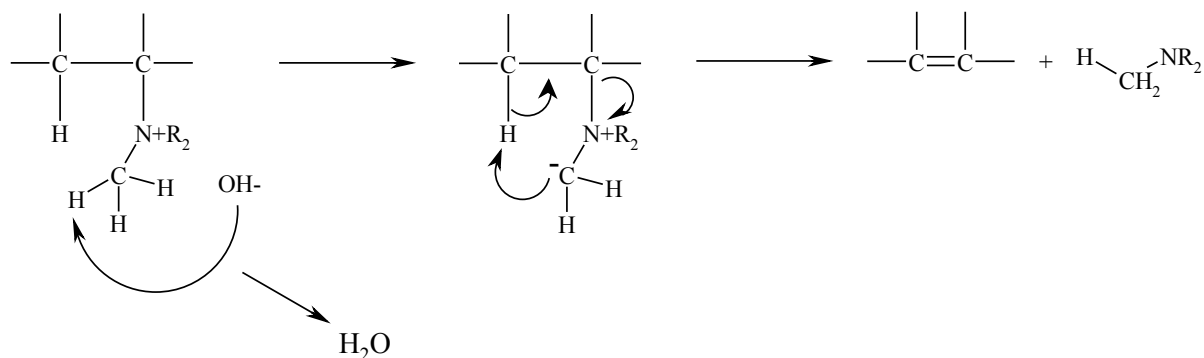


Schéma 4. Dégradation de l'ammonium quaternaire par élimination de type E1.

La dégradation de l'ammonium par substitution nucléophile (Schéma 5) correspond à l'attaque de l'ion OH^- sur un des atomes de carbone situés en position α de l'ammonium. Deux produits sont ainsi formés : un alcool et une amine.

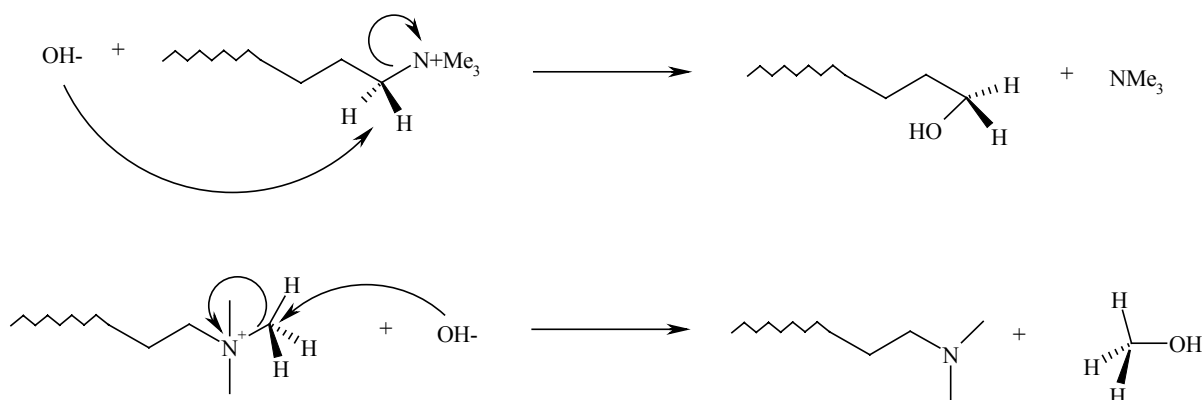
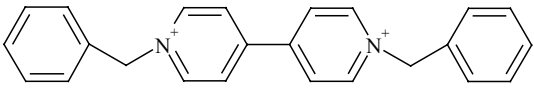
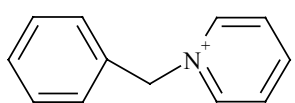
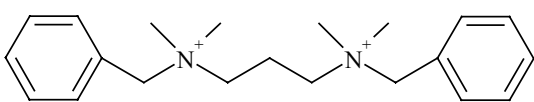
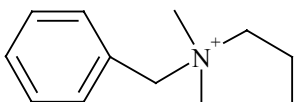
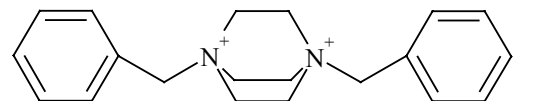
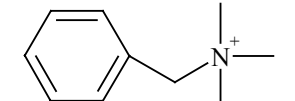
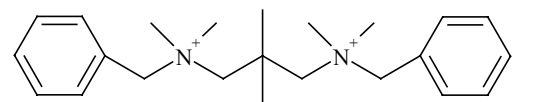
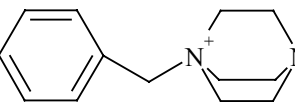


Schéma 5. Dégradation de l'ammonium quaternaire par substitution nucléophile.

Plusieurs facteurs inhérents à la structure du polymère plutôt qu'à la température de fonctionnement de la pile peuvent favoriser l'un ou l'autre des deux mécanismes. Ainsi, des bases très nucléophiles ou très encombrées et la présence d'un atome de carbone en α de l'ammonium conduisent préférentiellement à une dégradation par élimination de type E2. Au contraire, si l'atome de carbone situé en position β par rapport à l'ammonium ne possède pas d'atome d'hydrogène, la dégradation aura lieu via une substitution de type $\text{S}_{\text{N}}2$. Par exemple, lors de la dégradation de groupements benzyltriméthylammonium, aucune réaction d'élimination n'a lieu, la substitution provoquant la formation de quatre espèces : l'alcool benzylique et la triméthylamine (à 65 %), la benzyldiméthylamine et le méthanol (35 %) ⁶⁹.

Parmi les différents groupements benzylammonium envisageables pour la synthèse de polymères échangeurs d'anion, Bauer et coll.⁶⁹ ont comparé la stabilité de certains d'entre eux, dans des conditions thermiques et chimiques relativement dures (160 °C, [KOH] = 2 M). Les temps de demi-vie de chacun d'eux dans ces conditions apparaissent dans le Tableau 2.

Tableau 2. Temps de demi-vie de différents composés benzylammonium dans une solution de KOH à 2 M, à 160 °C, sous N₂⁶⁹.

Composé bis- (ammonium quaternaire)	t _{1/2} (min)	Composés mono-(ammonium quaternaire)	t _{1/2} (min)
	< 0,2		< 0,2
	2,1		18,4
	2,3		29,1
	4,7		42,0

Cette comparaison permet de souligner quelques points importants. D'une part, les composés porteurs de deux groupements ammonium voisins sont plus sensibles aux bases que les groupements mono-ammonium. Bien que la présence de deux groupements ammonium permette d'augmenter la CEI du polymère et donc, probablement, sa conductivité, elle nuit à la stabilité du matériau.

D'autre part, le groupement pyridinium est totalement instable en milieu basique dans lequel il peut subir une dégradation de Hofmann⁷³, mais également une substitution de l'ion hydroxyde puis une oxydation conduisant à la formation d'une pyridone (Schéma 6)^{69,74}.

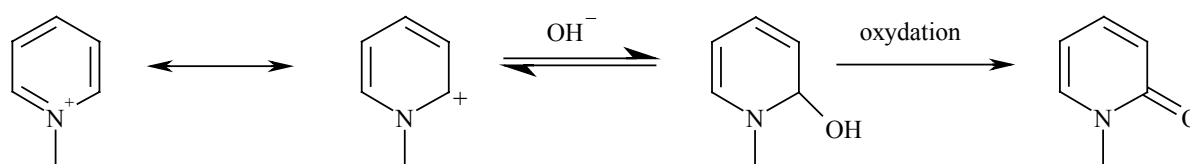


Schéma 6. Dégradation en milieu basique de l'ion pyridinium⁶⁹.

La pyridone peut ensuite subir une hydrolyse puis une ouverture de cycle pour former une alkylamine⁷⁵⁻⁷⁷. Ainsi, les nombreuses membranes à base de polyvinylpyridine (PVP), notamment utilisées en électrodialyse, ne peuvent servir dans le cadre d'une application pile à combustible alcaline.

Le groupement ammonium le plus stable est, selon les travaux de Bauer⁶⁹, celui formé à partir de la mono-quaternisation du chlorométhylstyrène par le 4,4'-diazabicyclo-[2.2.2]-octane (DABCO). Bien que le DABCO possède deux fonctions amine, d'après différents auteurs^{7,69,78}, un rapport stœchiométrique entre les atomes de chlore et le DABCO permet, à basse température, de ne pas réticuler le polymère. Lorsque le DABCO est introduit en défaut par rapport aux sites chlorés, on a une réticulation du polymère. Dans ces conditions, une diminution de la conductivité, due à l'instabilité des sites ammonium formés est observée (Schéma 7).

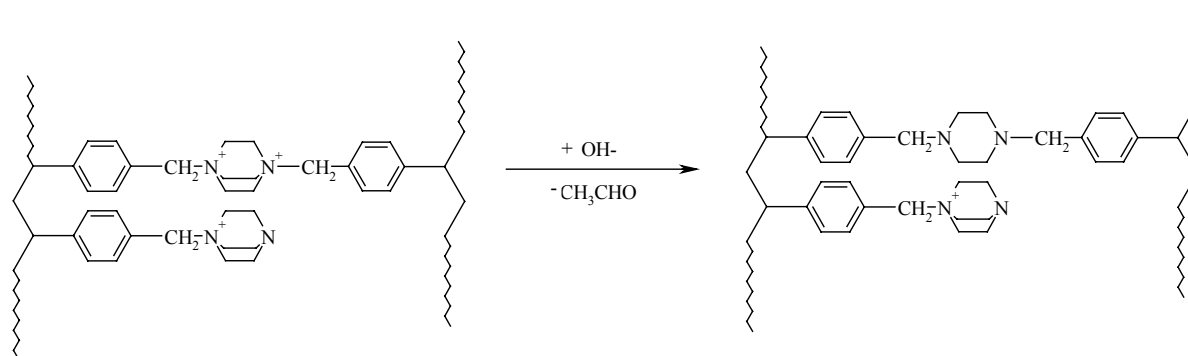


Schéma 7. Dégradation du DABCO "bis-quaternisé" en milieu basique.

Sata et coll.⁷⁴ se sont intéressés aux polymères porteurs de motifs benzyltriméthyl ammonium. Ils ont montré que la présence, sur l'ammonium, de groupements alkyles volumineux, augmentait son instabilité.

Par ailleurs, Komkova et coll.⁷⁹ ont testé la stabilité de diverses diamines aliphatiques utilisées lors de la quaternisation et la réticulation de polyéthersulfones chlorométhylés. Ils ont ainsi constaté que l'utilisation de ces diamines en bis-quaternisation permettait d'obtenir une meilleure stabilité qu'en mono-quaternisation et que, d'autre part, la tetraméthyléthyle diamine (TMEDA) et la N,N-tétraméthyl-1,4-diminobutane (TMBDA) subissent une importante dégradation (Schéma 8). Néanmoins, l'utilisation de la tetraméthylhexyle 1,6-diamine permet d'obtenir un polymère relativement stable dans une solution de KOH 2M à 40 °C.

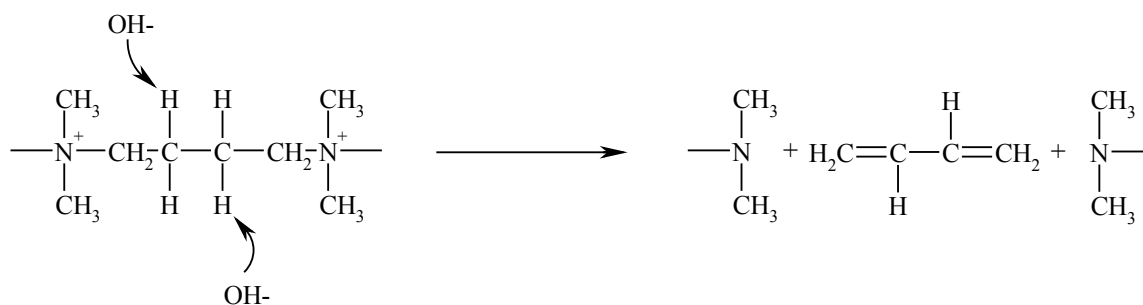


Schéma 8. Mécanisme de décomposition du PES quaternisé par la TMBDA⁷⁹.

Enfin, Tomoi et coll.⁸⁰ se sont intéressés à la thermostabilité des groupements échangeurs d'anions. Ces auteurs ont synthétisé des copolymères PCMS-*co*-PDVB porteurs de groupements espaceurs hexyloxy entre les groupements CH₂ benzylique et ammonium, augmentant ainsi la stabilité thermique des polymères. Alors que la CEI de ceux-ci diminue de 20 % à 120 °C au bout de 30 jours, elle ne perd que 2 % de sa valeur à 100 °C, au bout de la même période de temps.

Ainsi, étant donné nos doutes sur l'absence totale de réticulation lors de l'utilisation du DABCO et sur sa stabilité chimique, notre choix s'est davantage orienté vers l'utilisation de la triméthylamine (TMA) comme agent quaternisant.

2. stabilité du squelette

La stabilité du squelette carboné est aussi importante que celle des groupements ammonium. En effet, sa dégradation peut entraîner une réduction de ses propriétés mécaniques mais surtout conductrices^{74,81}. Lors du fonctionnement d'une pile à combustible, l'agression chimique peut provenir de l'oxygène⁷³, mais aussi des ions hydroxyde. Parmi les polymères les plus résistants aux bases, l'on peut citer les polysulfones⁸² ainsi que les polymères fluorés^{42,69,83} à partir desquels est élaborée, par radiogreffage, une grande partie des membranes échangeuses d'anions commerciales (cf Tableau 4). Ainsi, l'utilisation de polymères fluorés peut être un aspect intéressant pour la synthèse de liant d'électrode pour PAC alcalines.

Cependant, le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) ainsi que les copolymères du VDF sont facilement dégradés en milieu basique^{41,42,84}. Ceux-ci subissent, en présence d'ions hydroxyde, une déshydrofluoration entraînant la formation de liaisons vinyliques (Schéma 9).

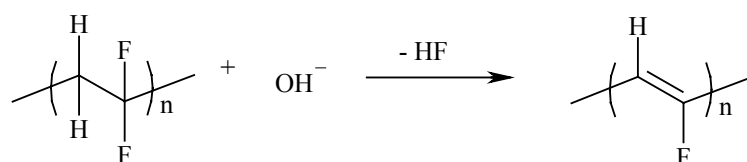


Schéma 9. Déshydrofluoration du PVDF en milieu basique

Cette dégradation, quasi-immédiate, peut aller jusqu'à la formation, sur le PVDF, de groupements hydroxyle et carbonyle^{82,85-90}. Elle provoque un noircissement de la membrane et une perte de ses propriétés mécaniques. Néanmoins, cette instabilité en milieu basique peut être utile, pour d'autres applications⁹¹.

Ainsi, bien que le VDF soit un monomère très intéressant pour diverses applications, nous ne l'avons pas utilisé dans l'élaboration de liants d'électrode pour PAC alcaline.

II. INVENTAIRE DES ELECTROLYTES SOLIDES ECHANGEURS D'ANIONS

Les polymères échangeurs d'anions constituent un domaine très vaste, compte tenu des différentes applications possibles (PAC, électrodialyse,...). Après avoir brièvement présenté les divers types d'électrolytes solides, nous détaillerons plus largement les électrolytes polymère dits "homogènes".

En outre, comme précisé dans la partie concernant la stabilité des sites échangeurs d'anions, les groupements pyridinium n'étant pas stables en milieu basique, les membranes de type poly(vinyl pyridinium), synthétisées par irradiation⁹²⁻¹⁰⁷ ou par voie chimique¹⁰⁸⁻¹¹⁶ ne seront pas détaillées de même que les membranes à base de méthacrylates (le diméthylamino éthyle acrylate, par exemple)¹¹⁷⁻¹²² qui sont également fragiles en milieu basique.

De plus, la recherche sur les liants d'électrodes de piles à combustible alcalines faisant appel à un électrolyte solide étant peu avancée, notamment sur les PEMFC¹²³, nous avons décidé de présenter ici une liste de polymères ayant des applications diverses, aussi bien dans le domaine de la pile à combustible que dans celui de l'électrodialyse ou du dessalement. Ces polymères, de par leur tenue chimique et thermique, nous semblent posséder des propriétés adéquates pour une application PAC alcaline.

1. Les membranes hétérogènes.

1.1. Les électrolytes polymères solides alcalins (ASPE)

Les électrolytes polymères solides alcalins sont issus du mélange entre un polymère hydrosoluble servant de matrice, un sel d'hydroxyde ou, parfois, la présence d'un ou plusieurs plastifiants. Ces complexes, découverts il y a une trentaine d'années par Fenton et coll.¹²⁴ et Armand et coll.¹²⁵, combinent les propriétés mécaniques du polymère à celles, électrochimiques et conductrices, du sel alcalin. Bien que le sel d'hydroxyde d'ammonium puisse être envisagé¹²⁶, le sel le plus couramment utilisé est l'hydroxyde de potassium. En ce qui concerne les polymères, ce sont généralement le poly(oxyde d'éthylène) (PEO)¹²⁷⁻¹³², le poly(alcool vinylique) (PVA)¹³³⁻¹³⁷, des mélanges de polymères PVA/poly(épichlorhydrine) (PEC)¹³⁸ ou des copolymères PEC-co-PEO¹³⁹ et PEO/poly(oxyde de propylène) (PPrO)¹⁴⁰. Ces systèmes ont notamment trouvé des applications dans les batteries de type Ni-Zn, Ni-hydrure de métal (Ni-MH), ou Zn-air.

Dans ce domaine des mélanges polymères/KOH, on peut également citer le polybenzimidazole (PBI) (Schéma 10) dopé par du KOH, bien que celui-ci diffère des précédents par son insolubilité dans l'eau.

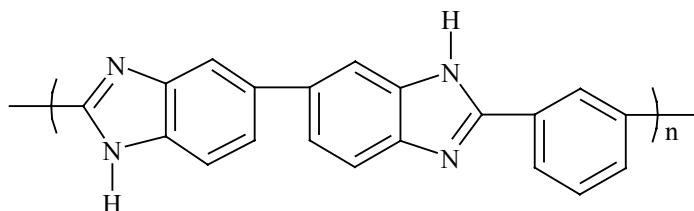


Schéma 10. Structure du polybenzimidazole (PBI).

Le PBI est un polymère connu pour ses hautes tenues thermique et chimique ainsi que ses propriétés mécaniques. Contrairement aux autres électrolytes, il a été utilisé en PAC alcaline, par Xing et Savadogo¹⁴¹. Une conductivité comprise entre $5 \cdot 10^{-5}$ et $1 \cdot 10^{-1}$ S.cm⁻¹ a été obtenue (cette dernière ayant été obtenue pour une concentration en KOH de 6 mol.L⁻¹, entre 70 et 90 °C). Les tests en pile ont été réalisés sur une pile H₂/O₂, à 50 °C, et la meilleure densité de courant obtenue a été 620 mA.cm⁻² (pour une tension de 0,6 V). Des applications de tels électrolytes sur des piles alcool/air apparaissent également dans la littérature¹⁴².

Enfin, une MEA a également été élaborée par mélange de KOH et d'une matrice de chitosan, dont le faible coût est un atout intéressant (Schéma 11)¹⁴³.

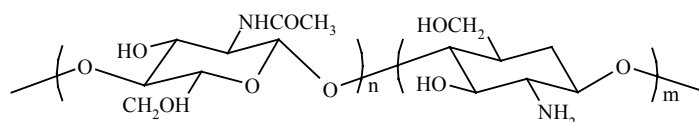


Schéma 11. Structure du chitosan.

Cette membrane hétérogène a été utilisée comme électrolyte dans un assemblage électrode/membrane/électrode de type H₂/air. De par ses caractéristiques électrochimiques intéressantes (conductivité : 1.10^{-2} S.cm⁻¹ après hydratation), elle a permis d'obtenir des performances en pile encourageantes (maximum de densité de courant de 35 mA.cm⁻² pour une tension appliquée de 0,2 V, un débit de H₂ de 50 mL.min⁻¹, d'air de 200 mL.min⁻¹, à 60 °C).

Ceci dit, les mêmes problèmes que ceux rencontrés chez les PAC alcalines à électrolyte liquide, qui sont inhérents à la présence de KOH, peuvent se produire (cf paragraphe sur pile alcaline).

1.2. Les membranes hybrides

Les membranes hybrides sont des membranes composées de segments organiques et inorganiques. Les membranes hybrides échangeuses d'anion¹⁴⁴⁻¹⁴⁸ sont généralement synthétisées par des procédés sol-gel qui combinent les propriétés inhérentes à ces deux types de matériaux¹⁴⁹. En général, les blocs organiques apportent au matériau les propriétés électrochimiques, alors que les segments silanes ou siloxanes contribuent à la stabilité mécanique et physique du matériau^{144,150}.

Cependant, une comparaison effectuée par Gohil et coll.¹⁵¹ a montré que, si les propriétés mécaniques des membranes hétérogènes s'avéraient meilleures que celles des membranes homogènes, il n'en va pas de même pour les caractéristiques électrochimiques puisque les performances électrochimiques des membranes hétérogènes sont nettement moins bonnes que celles de leurs homologues homogènes.

2. Les réseaux interpénétrés de polymères (IPN)

Les réseaux interpénétrés de polymère (IPN) échangeurs d'anions sont la combinaison d'un polymère hydrophobe, ayant de bonnes propriétés thermique, chimique et mécaniques, et d'un polymère conducteur. Dans ce système, les deux polymères sont réticulés (Schéma 12).



Schéma 12. Schéma d'un réseau interpénétré de polymères (IPN)¹⁵².

Si certains auteurs ont synthétisé des IPN échangeurs d'anions à base de poly(vinylpyridine)^{107,110,153}, instables en milieu basique, des travaux ont également été réalisés sur des MEA à base de semi-IPN (sIPN) dans lesquels un seul des deux polymères est réticulé. Ainsi, Altmeier^{154,155} a synthétisé des sIPN à base de polyépichlohydrine (PEC) et de poly(acrylonitrile) (PAN) par mélange en solution de ces deux derniers puis par quaternisation et réticulation par le 1,4-diazobicyclo(2,2,2)octane (DABCO). Les conductivités obtenues avec ce type de membrane, sont de l'ordre de 2 mS.cm^{-1} .

De même, Lebrun et coll.¹⁵⁶ ont élaboré une membrane sIPN par solubilisation d'alcool polyvinylique (PVA) et de poly(bromure de vinyl imidazolium) (PVIBr) suivi d'une réticulation du PVA par du 1,2-dibromoéthane¹⁵⁷. La CEI de la membrane résultante est de $1,1 \text{ meq.g}^{-1}$.

Enfin, le dernier exemple de sIPN comme MEA concerne les travaux de Shahi et coll.^{151,158}. Ils ont synthétisé un réseau à base de poly(éthylène) (PE) et de copolymères poly(styrène-*co*-divinylbenzène) (poly(St-*co*-DVB)) chlorométhylés et quaternisés et présentent une CEI de $0,78 \text{ meq.g}^{-1}$. Par contre, la conductivité n'est pas précisée.

3. Les membranes homogènes

Pour présenter, de façon non exhaustive, les MEA homogènes, nous avons choisi de séparer les électrolytes synthétisés par irradiation puis par greffage, des autres et de diviser ces derniers en deux catégories : les polymères hydrocarbonés et fluorés.

3.1. Les PEA synthétisés par irradiation

La polymérisation par greffage et irradiation est intéressante pour plusieurs raisons. En effet, elle permet de greffer des chaînes polymères à partir de monomères qui ne peuvent pas

l'être par des techniques de copolymérisation conventionnelle (VDF et styrène, par exemple). Par ailleurs, le greffage est bien contrôlé¹⁵⁹, conduisant à des architectures intéressantes (polymères greffés et réticulés). C'est un des procédés de polymérisation les plus utilisés pour la synthèse de membranes échangeuses d'anions commerciales.

3.1.1. Les différentes techniques d'irradiation

Il existe trois méthodes différentes de polymérisation par greffage et irradiation¹⁶⁰ :

1. irradier le polymère en présence du monomère
2. irradier le polymère sous atmosphère inerte puis à le mettre en contact avec le monomère
3. irradier le polymère en présence d'air ou d'oxygène de façon à former des groupements peroxyde et/ou hydroperoxyde qui se décomposeront, par voie thermique, en présence du monomère (Schéma 13).

Parmi ces trois voies, la première (irradiation simultanée) présente l'inconvénient de conduire à la formation d'homopolymères¹⁶¹. Cet aspect peut néanmoins être limité par le choix du solvant ou l'apport d'inhibiteurs de type Fe^{2+} ou Cu^{2+} . Ainsi, étant donné que les membranes irradiées ou porteuses de groupement peroxyde peuvent, suivant les cas, être stockées sans altération, la technique de pré-irradiation est la plus appropriée.

Pour irradier le polymère, deux types de radiation sont utilisées : le rayonnement électromagnétique (rayons γ , rayons X,...) ou par faisceau de particules (électrons, ...). Généralement, les isotopes du cobalt (^{60}Co) et du césium (^{137}Cs) sont les plus utilisés comme source de rayons γ alors que les radiations de particules sont issues d'accélérateurs d'électron d'énergie variable selon l'application. Des noyaux lourds tels que ^{197}Au , ^{208}Pb , ^{209}Bi ou ^{238}U , via des accélérateurs d'ions, sont également utilisés comme source de radiation de particules.

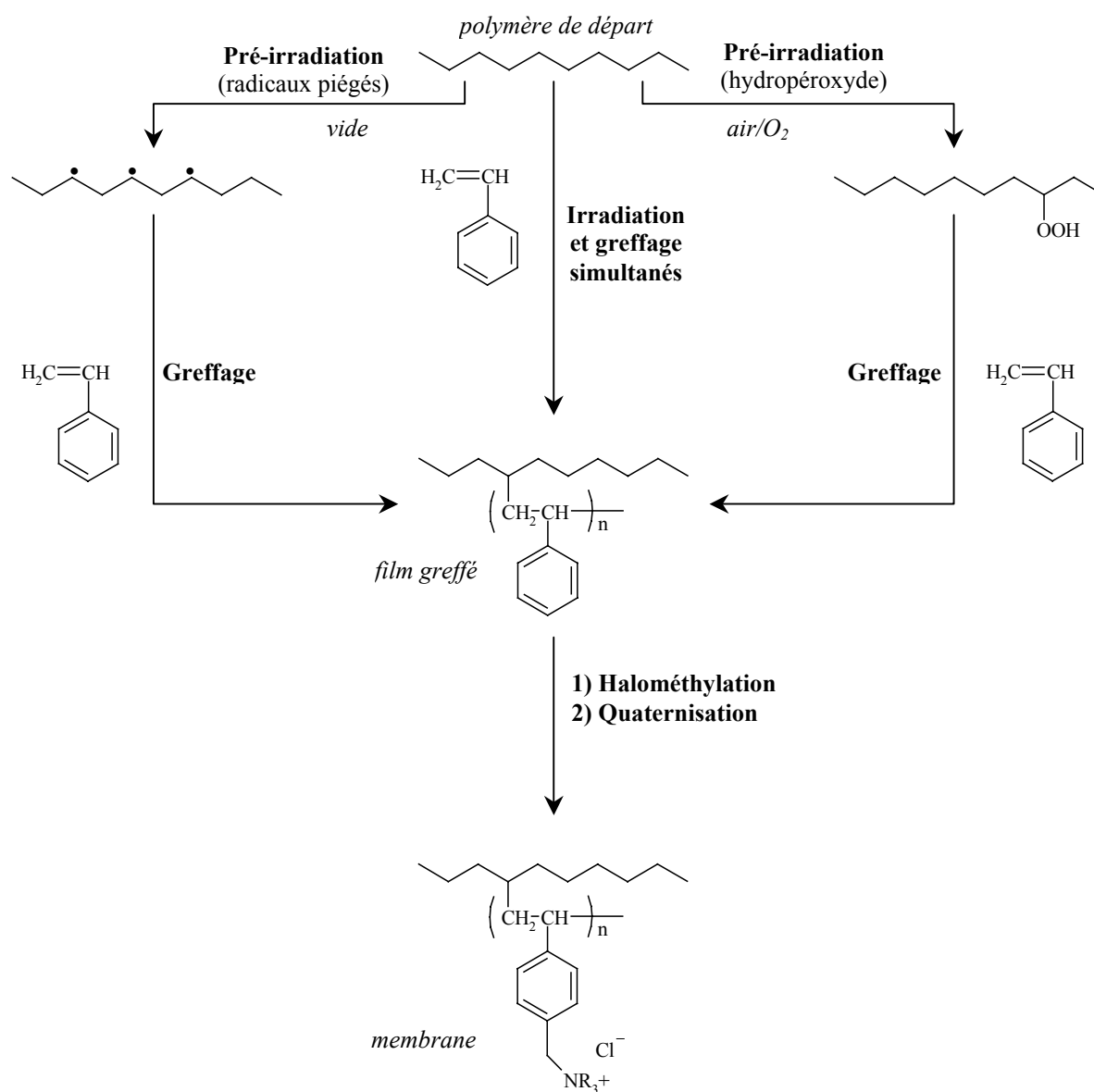
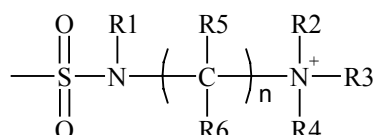


Schéma 13. Synthèse de copolymères greffés à partir de différentes voies de greffage après irradiation du polymère.

3.1.2. Les polymères échangeurs d'anions synthétisés par irradiation

Les polymères échangeurs d'anions sont généralement formés à partir de chlorométhylstyrène (CMS), quaternisé par la triméthylamine. Malgré sa plus grande stabilité chimique, le greffage de CMS par irradiation a été peu décrit, contrairement à l'utilisation de groupes vinyl pyridinium. Celui-ci a été réalisé sur différents films polymères (le PVDF^{41,42,162,163}, le polypropylène¹⁶⁴, le PE¹²¹ (avec du chlorure de vinylbenzyl ammonium (VBTMAC)) et copolymères (poly(tetrafluoroéthylène-*co*-hexafluoroéthylène)

(FEP)^{41,42,47,165}, ETFE¹⁶⁶, PTFE-FEP¹⁶⁷). La copolymérisation du CMS avec du divinylbenzène (sur le PE¹⁶⁸,...) est parfois utilisée. La présence du divinylbenzène favorise la réticulation et permet ainsi d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques et chimiques. Il est à noter que, parmi ces membranes, certaines concernent spécifiquement la PAC alcaline. Les travaux de Varcoe et Slade, avec, notamment, le radiogreffage de CMS sur le PVDF^{41,42}, le FEP^{41,42,47,165} et le ETFE⁵⁰ en sont les meilleurs exemples. Le copolymère greffé FEP-g-VBC quaternisé et sous forme OH⁻ présente une conductivité comprise entre 0,01 et 0,02 S.cm⁻¹ (à température ambiante) et une CEI proche de 1 meq.g⁻¹ (pour la forme chlorée). Par ailleurs, une bonne stabilité chimique (stabilité de la valeur de la CEI à 60 °C, dans l'eau, pendant 4 mois) a été observée. Le copolymère greffé ETFE-g-VBC quaternisé, sous forme OH⁻, a une CEI variant entre 0,92 (membrane sèche) et 1,42 meq.g⁻¹ (membrane humidifiée) mais a surtout permis, d'après les auteurs, d'obtenir des performances en pile au méthanol direct jusqu'alors jamais acquises, avec des densités de puissances égales à 110 mW.cm⁻² (60 °C, électrodes : 0,5 mg.cm⁻² Pt/C). Cependant, aucune information quant à l'évolution des masses molaires durant le greffage n'est donnée. Il est également intéressant de citer les travaux de El Moussaoui et Martin (Société Solvay)¹⁶⁹ qui ont développé des MEA à base d'ETFE et de PE radiogreffées avec du styrène puis chlorosulfonées et quaternisées de façon à obtenir des groupements de type :



avec R1, R2, R3, R4 : groupements alkyles

R5, R6 : H ou groupements alkyles

Schéma 14. Structure des SEA des membranes radiogreffées de El Moussaoui et Martin¹⁶⁹.

Une très bonne stabilité de la CEI (6 j dans NaOH 2M à 60 °C), a été obtenue à partir d'un film de ETFE porteur de greffons S/DVB chlorosulfonés et quaternisés par la N,N,2,2-tetraméthyl-1,3-propanediamine. Cette même membrane possède une CEI de 1,6 meq.g⁻¹ ainsi qu'une conductivité de 44 mS.cm⁻¹.

De même, toujours dans l'optique de réaliser des membranes échangeuses d'anions, l'irradiation a permis le greffage d'autres monomères tels que des groupements aminosiloxane sur du PVDF¹⁷⁰, des oléfines hydrogénées porteuses d'un ammonium

aliphatique sur du ETFE¹⁰², du méthacrylate de glycidyle sur du PE¹⁷¹ ainsi que du vinylimidazole sur du PVF, suivi d'une quaternisation⁹⁷.

Des membranes ont également été réalisées par greffage par irradiation du trifluorostyrène sur des films PVDF, PE, ETFE et PTFE¹⁷². Les greffons trifluorostyréniques, dont les masses molaires ne sont pas précisées, ont ensuite subi une chlorométhylation suivie d'une quaternisation par la triméthylamine. Parmi les différentes membranes, celle à base de PE permet d'avoir la plus faible résistance, avec $4,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, avec une CEI de $0,86 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$.

En outre, d'après Nagarale et coll.¹⁷³, il est également possible de greffer, photochimiquement, plutôt que des monomères, des groupements SO_2Cl permettant ensuite, par substitution nucléophile d'une diamine suivie d'une quaternisation, de fonctionnaliser le polyéthylène (Schéma 15).

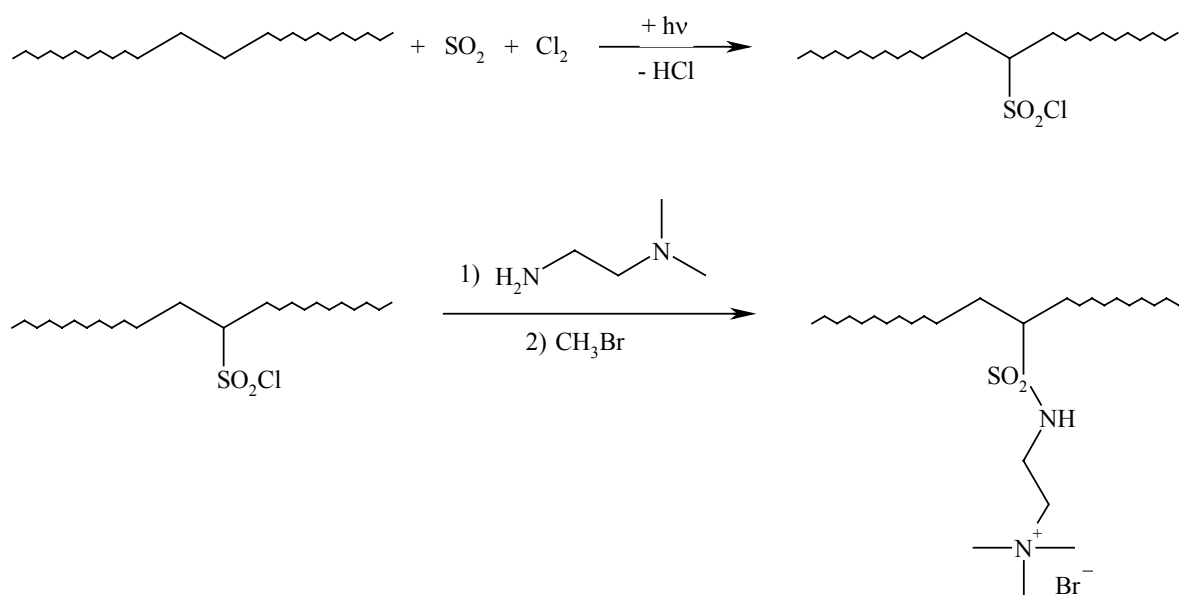


Schéma 15. Synthèse d'un PE fonctionnalisé ammonium par chlorosulfonation.

Enfin, l'irradiation peut aussi être utilisée comme technique de réticulation. C'est ainsi que Hwang et Ohya ont pu améliorer les propriétés électrochimiques et chimiques d'une membrane commerciale polysulfone (New-Selemion, Asahi Glass)¹⁷⁴.

3.2. Les PEA synthétisés par voie chimique : les hydrogénés

3.2.1. Les polymères à base de composés styréniques

La (co)polymérisation du chlorométhylstyrène (CMS) par voie radicalaire est un procédé relativement simple, d'un point de vue synthétique, afin d'obtenir, après quaternisation, des membranes échangeuses d'ions hydroxyde. L'inconvénient de cette technique est l'hydrosolubilité de ce polymère. De ce fait, le CMS quaternisé, qui ne bénéficie pas, au contraire des polymères radiogreffés, de la présence d'éléments fluorés pour éviter la solubilité en milieu aqueux, requiert une étape de réticulation pour pouvoir être utilisé en PAC alcaline. Cette réticulation peut être réalisée à deux niveaux, soit lors de la polymérisation, grâce au divinylbenzène (DVB), soit durant l'étape de quaternisation, en utilisant des diamines.

La réticulation par le divinylbenzène, la plus fréquente dans la littérature, ne gêne en rien la quaternisation de la membrane dans la mesure où le film n'a pas besoin d'être en solution pour subir cette quaternisation. La copolymérisation a généralement lieu en présence de 5 à 10 % de DVB. Ce dimère a été associé à différents monomères styréniques. Sata et coll.^{175,176}, ont, par exemple, synthétisé différentes membranes à partir de copolymères poly(DVB-co-CMS) quaternisés par diverses amines d'encombrement variable (groupements triméthyle, triéthyle, tri-n-propyle, tri-n-butyle et tri-n-pentyle) afin d'observer l'influence de l'hydrophobie des sites échangeurs d'anions sur les propriétés électrochimiques de la membrane. Or, cette étude a montré que l'hydrophobie du groupement ammonium diminuait la CEI et augmentait la résistance électrique et a permis d'obtenir des membranes ayant des CEI allant de 0,70 à 2,20 meq.g⁻¹ et des résistances électriques variant de 1,1 à 143 Ω.cm². Ces auteurs ont également comparé l'influence de la nature des groupements échangeurs d'anions sur la sélectivité de membranes issues de copolymères poly(DVB-co-CMS) quaternisées par différents composés dérivés de la pyridine¹¹⁰.

Dragan et coll.¹⁷⁷, se sont intéressés aux copolymères poly(St-co-DVB) (moins chers que les copolymères poly(CMS-co-DVB)) qu'ils ont chlorométhylé puis quaternisé. En utilisant la diethyl-2-hydroxyethyl-amine (DEHEA) comme agent quaternisant, ces auteurs ont élaboré des membranes présentant une CEI allant jusqu'à 1,4 meq.g⁻¹.

De même, Tomoi et coll.^{80,178} ont utilisé du DVB (entre 2 et 8 % mol.) afin de réticuler des polymères quaternisés à base de bromoalkyl- et de bromoalkoxymethyl-styrène (Schéma 16).

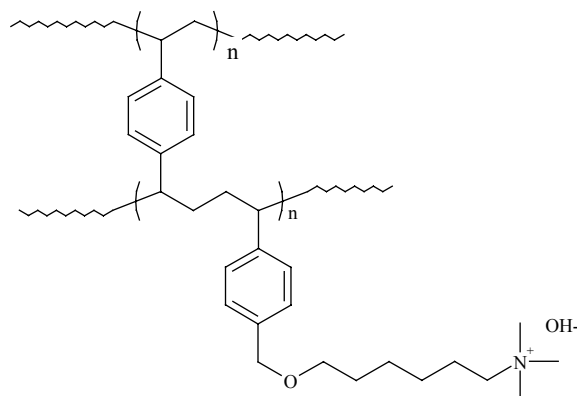


Schéma 16. Membrane à base de DVB et de bromohexyloxyméthylstyrène quaternisé.

En fonction du groupement bromoalkoxy- utilisé, les résines synthétisées ont une CEI variant de 3 à 4 meq.g⁻¹ et présentent une stabilité thermique qui varie avec la taille du bras espaceur situé entre les fonctions éther et ammonium. Ainsi, le bromohexyloxyméthylstyrène quaternisé conserve à 98 % sa CEI (3,0 meq.g⁻¹) lors d'un traitement thermique d'un mois, sans solvant ni base, à 100 °C.

L'autre procédé de réticulation de systèmes styréniques repose sur la quaternisation par des diamines qui permet par ailleurs d'obtenir un taux de groupements ammonium élevé.

L'une des diamines possible est le DABCO. Cette quaternisation peut être réalisée en une^{69,179} ou deux étapes ("mono-quaternisation" par l'une des deux amines du DABCO, puis réticulation sur cette deuxième amine par un dihalo-xylène)¹⁸⁰. Néanmoins, comme décrit précédemment, le DABCO "bis-quaternisé" n'est pas stable en milieu basique⁶⁹. Ainsi, même si les caractéristiques de ces polymères synthétisés par Pandey et coll. (CEI comprise entre 1,47 et 1,88 meq.g⁻¹ pour les polymères DABCO, entre 2,53 et 3,32 meq.g⁻¹ pour les polymères DABCO + dibromométhyl-xylène)^{179,180} et Bauer et coll. (CEI comprise entre 0,57 et 0,87 meq.g⁻¹, résistance entre 0,36 et 4,06 Ω.cm² dans NaCl 0,5M)⁶⁹ sont relativement bonnes, ces membranes ne peuvent être utilisées en PAC alcaline.

Sata et coll.¹⁸¹ ont élaboré des membranes réticulées par du DVB ainsi que par des diamines aliphatiques de type (CH₃)₂N-(R)_n-N(CH₃)₂, avec n = 2, 3, 6 (Schéma 17). Ces membranes hautement réticulées, avec des teneurs en eau comprises entre 0,15 et 0,19 g (H₂O) / g (Cl), ont des résistances relativement élevées (entre 27 et 29 Ω.cm², 1000 Hz AC, 25 °C, NaCl 0,5 M), dues au taux de réticulation élevé, et des CEI proche de 1,8 meq.g⁻¹. Leur sélectivité quant aux contre-ions de taille différente testés (Cl⁻ et SO₄²⁻, par exemple) diffère selon la nature et la taille des diamines utilisées. Bien que cette réticulation semble s'avérer

intéressante quant à la stabilité de la membrane, les tenues thermique et chimique n'ont pas été testées.

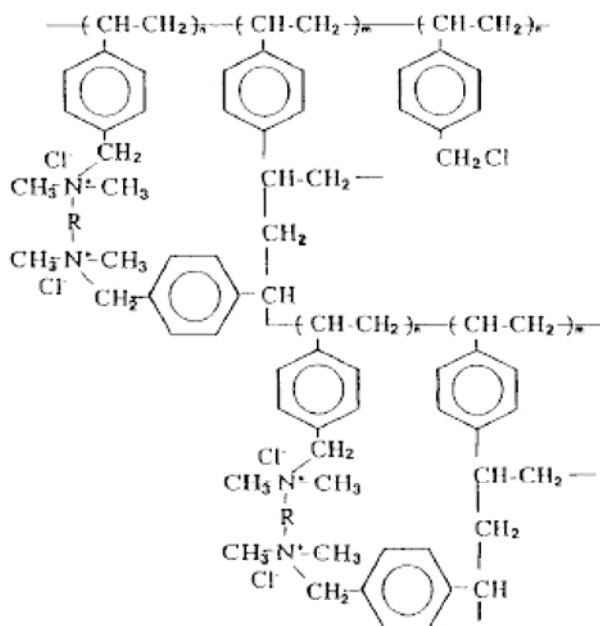


Schéma 17. Structure des copolymères réticulés par le DVB et les amines aliphatiques $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{R})_n\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Enfin, s'inspirant de travaux de Komkova et coll.⁷⁹ (cf paragraphe B.II.3.2.4.1, les poly(sulfone)s), Varcoe et coll.¹⁸² ont synthétisé du PCMS réticulé par de la tétraméthyle hexane 1,6-diamine. Une membrane, avec une CEI de $1,14 \text{ meq.g}^{-1}$ (membrane sèche), et présentant une conductivité de $9,2 \text{ mS.cm}^{-1}$ ($30 \text{ }^\circ\text{C}$) a été testée dans une PAC alcaline utilisant l'hydrogène comme combustible. Une densité de puissance maximale de 55 mW.cm^{-2} , pour une densité de courant de 110 mA.cm^{-2} , a été obtenue, à $50 \text{ }^\circ\text{C}$, avec des électrodes Pt/C $0,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ (20 % masse). Un test de durabilité a également été effectué, faisant apparaître une baisse régulière de la tension de la cellule.

3.2.2. Les polymères à base d'épichlorhydrine

Si les polyéthers aliphatiques s'avèrent extrêmement sensibles aux acides et ne peuvent donc pas être utilisés en PEMFC, ils sont en revanche relativement stables en milieu basique. C'est pourquoi Agel et coll.^{48,54} ont utilisé ces polymères pour la conception de membranes de pile à combustible alcaline.

L'introduction des fonctions ammonium sur le polymère a été envisagée de deux façons : avec du DABCO et, par ailleurs, avec un mélange de DABCO et de triéthylamine

(TEA) (Schéma 18). Tout comme les polymères styréniques, cette membrane a été ensuite réticulée thermiquement, à l'aide de l'acide trithiocyanurique.

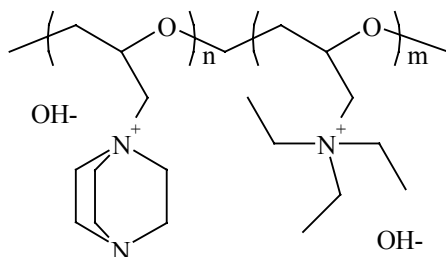


Schéma 18. Structure de la polyépichlorhydrine quaternisée par du DABCO et de la TEA non-réticulé.

Comme décrit précédemment, la quaternisation du DABCO, à 80 °C, ne conduit pas à la réticulation du polymère. Ces deux membranes sont stables chimiquement, à 25 °C, jusqu'à 1M, concentration au-delà de laquelle elles deviennent rougeâtres et perdent leurs propriétés. Thermiquement, elles résistent jusqu'à des températures voisines de 130 °C. Malgré des CEI peu élevées (de l'ordre de 0,5 meq.g⁻¹), elles présentent des conductivités, variant entre 1.10⁻² et 2.10⁻² S.cm⁻¹ (mesures effectuées à 25 °C, dans une solution KOH 1M). Au-delà d'une concentration égale à 3,5 mol.L⁻¹, leur conductivité commence à chuter.

Ces membranes ont également été testées en pile (combustible : hydrogène). Ces tests en monocellule ont montré que la densité de puissance obtenue avec la membrane bis-quaternisée était supérieure à son homologue mono-quaternisée, et que l'utilisation d'un gel conducteur (poly(acide acrylique) + KOH 1M) à l'interface membrane / électrode permettait de doubler la valeur maximum de densité de puissance (43 mW.cm⁻² pour I = 100 mA.cm⁻²), témoignant ainsi de l'utilité d'un liant ionique autour des électrodes.

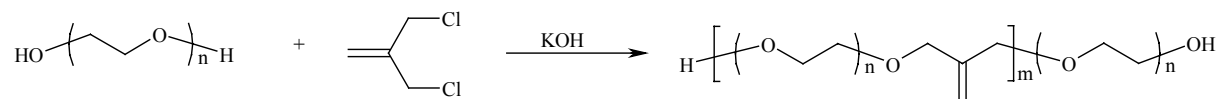
3.2.3. Les polymères à base de polyéthylène glycol (PEG)

Ces polymères échangeurs d'anions, synthétisés par Brylev et coll.¹⁸³, n'ont pas été synthétisés dans une optique d'utilisation en PAC alcaline. Néanmoins, étant donné les résultats des travaux de Agel et coll.⁴⁸, qui mettent notamment en évidence des propriétés électrochimiques intéressantes et une bonne stabilité chimique, il paraissait important d'en faire état.

Ces polymères sont synthétisés en deux étapes (Schéma 19)¹⁸³. La première consiste en une réaction de substitution nucléophile entre du polyéthylène glycol sur le 3-chloro-2-

chlorométhyl-1-propène en présence de potasse. Le matériau obtenu est un polyéther porteur de doubles liaisons pendantes. La seconde étape, qui est une addition radicalaire photoinduite, en présence d'un photoamorceur, du chlorure de diallyldiméthylammonium (DADMAC) sur les liaisons vinyliques du polyéther, permet à la fois, de fonctionnaliser le polymère, et de le réticuler.

1^o étape : polycondensation



2^o étape : réticulation

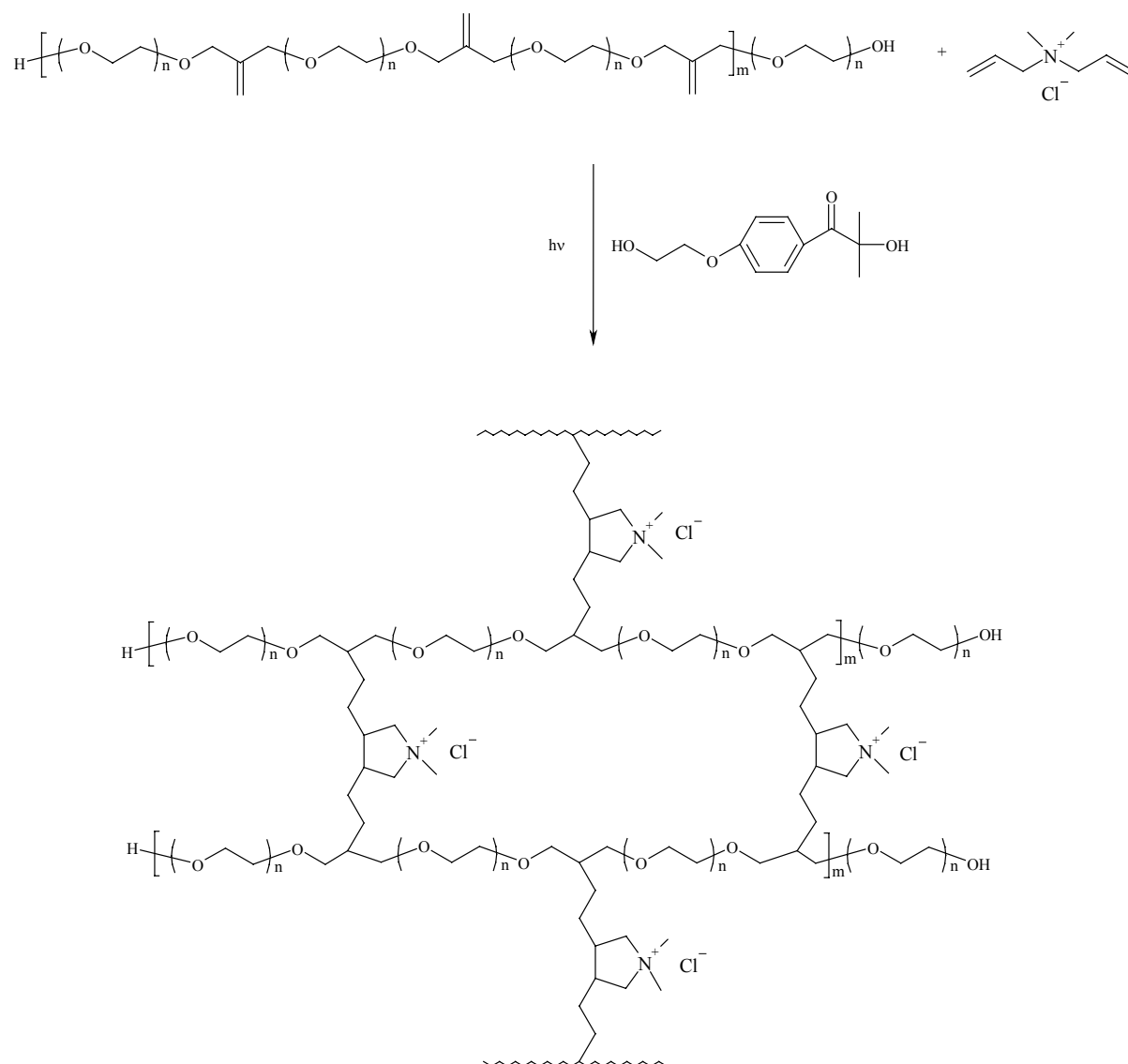


Schéma 19. Synthèse d'un polymère échangeur d'anions à base de PEG et réticulé par le DADMAC¹⁸³.

Les conductivités de ces membranes ont été mesurées sous leur forme chlorée, et non hydratées, ce qui explique certainement les faibles valeurs obtenues (1.10^{-6} S.cm⁻¹ avec des contre-ions Cl⁻, 1.10^{-4} S.cm⁻¹ avec des contre-ions (CF₃SO₂)₂N⁻ (TFSI⁻), à 25 °C)^{183,184}.

3.2.4. Les polymères éthers aromatiques

3.2.4.1. Les poly(arylène éther sulfone) (PES)

Les polyéthers sulfone, de par leur excellente résistance chimique, sont des polymères couramment utilisés dans divers domaines telles que l'ultrafiltration ou la séparation des gaz¹⁸⁵⁻¹⁸⁷, mais également dans celui de la pile à combustible, cationique et anionique.

Plusieurs auteurs ont préparé des membranes échangeuses d'anions à partir de polysulfone. Parmi les premiers, Zschocke et Quellmalz⁸², après avoir démontré la stabilité en milieu basique du polysulfone (300 h dans NaOH 40 % à 70-80 °C), ont d'abord réalisé une chlorométhylation (en présence de ClCH₂OCH₃/ZnO) puis greffé des fonctions ammonium par quaternisation (par la TMA) afin d'obtenir une membrane échangeuse d'anions (Schéma 20) possédant des CEI variant entre 0,5 et 1,8 meq.g⁻¹ et des résistances ohmiques comprises entre 0,5 et 5 Ω.cm² (dans KCl 1M).

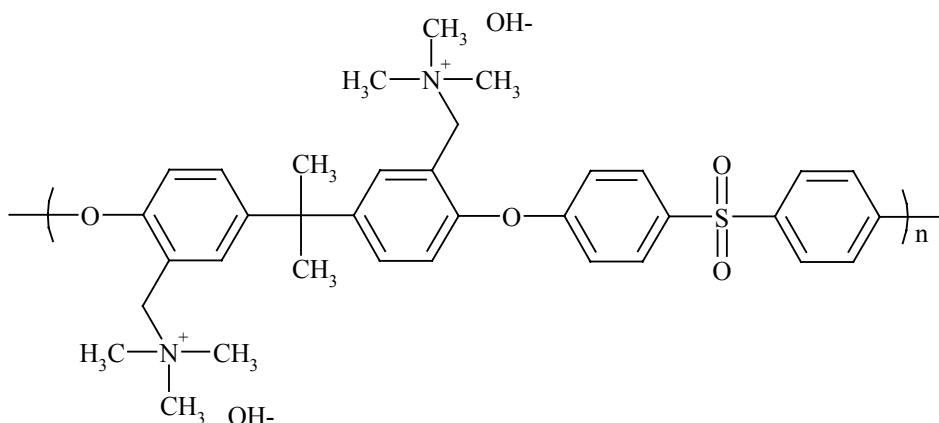


Schéma 20. Structure d'un polyéther sulfone quaternisé⁸².

D'autres travaux similaires ont été reporté dans la littérature¹⁸⁸⁻¹⁹⁰.

Li et Wang ont synthétisé et étudié un polymère échangeur d'anions à base de PES Cardo (Schéma 21)¹⁹¹.

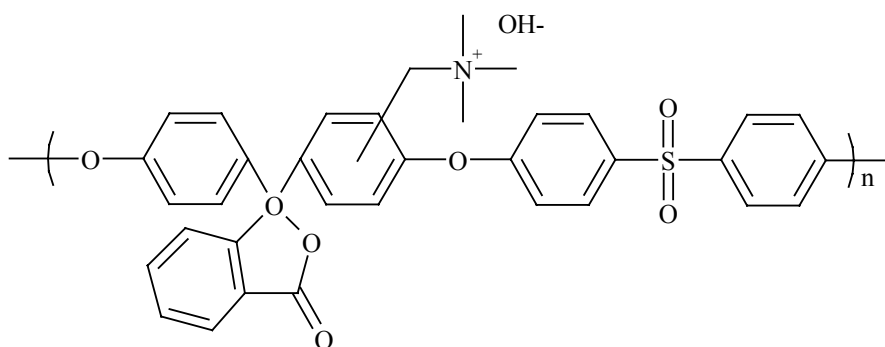


Schéma 21. Structure du PES Cardo quaternisé¹⁹¹.

Cette membrane s'est révélée stable dans des solutions de soude de concentration pouvant aller jusqu'à 2 mol.L^{-1} . Elle possède une CEI de $1,25 \text{ meq.g}^{-1}$ et une conductivité ionique de l'ordre de $5.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ pour des concentrations en NaOH variant de 1 à 4 mol.L^{-1} et à température ambiante. Son nombre de transport, égal à environ 0,99 pour des concentrations en soude de 0,01, 0,1 et 1 mol.L^{-1} , indique une sélectivité élevée, limitant ainsi tout risque de carbonatation. D'autres tests ont démontré sa faible perméabilité au méthanol ($5,72.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à température ambiante et $1,23.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 70 °C ; Nafion® : $1,32.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à température ambiante et $3,97.10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 70 °C).

Néanmoins, ce type de membrane à base de PES a tendance à perdre ses propriétés mécaniques lors d'une immersion dans l'eau. En effet, les molécules d'eau se placent autour des sites ioniques du polymère, provoquant un fort gonflement. Or, étant donné que l'hydrophilie de la membrane augmente avec la CEI, une floculation de la membrane peut se produire si celle-ci possède de très bonnes propriétés électrochimiques¹⁹².

Afin d'éviter ce problème, deux solutions sont possibles. La première est de réticuler le polymère de façon à limiter le gonflement. Cette voie a été envisagée par Hao et coll.¹⁹³ qui ont utilisé diverses diamines pour quaterniser du PES chlorométhylé. Le meilleur de ces polymères, d'un point de vue électrochimique, le PES chlorométhylé et quaternisé par la tétraméthyle 1,6-hexanediamine (TMHDA), a une conductivité de $5,12.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ et un taux de gonflement de 18 %. La tenue chimique n'a pas été analysée. Cette voie avait également été utilisée par Chlanda et coll.¹⁹⁴ pour une application dans le domaine des membranes bipolaires.

Plus récemment, Komkova et coll.⁷⁹ ont synthétisé et testé diverses membranes à base de polysulfone chlorométhylé quaternisé et réticulé par différentes diamines (cf paragraphe B.I., "stabilité des sites échangeurs d'anions"). Ainsi, le PES quaternisé par la TMHDA ne

subit pas de perte significative de ses propriétés électrochimiques lors d'une immersion dans une solution de KOH 2M à 40 °C, pendant 250 h.

La seconde solution pour prévenir tout risque de floculation consiste à synthétiser des copolymères à blocs. En effet, Terada et coll.^{195,196} ont démontré que les polymères à blocs, dont l'un possède les sites ammonium, présentent de meilleures propriétés mécaniques que les copolymères traditionnels. La structure en blocs permet à la force de cohésion du bloc sans site ammonium de contrôler le gonflement de la membrane. Hwang et Ohya¹⁹⁷ ont synthétisé des copolymères de PES quaternisés à blocs et analysé l'effet de la morphologie biphasique sur les propriétés de la membrane¹⁹⁸.

La synthèse de ces polymères à blocs est réalisée en quatre étapes (Schéma 22).

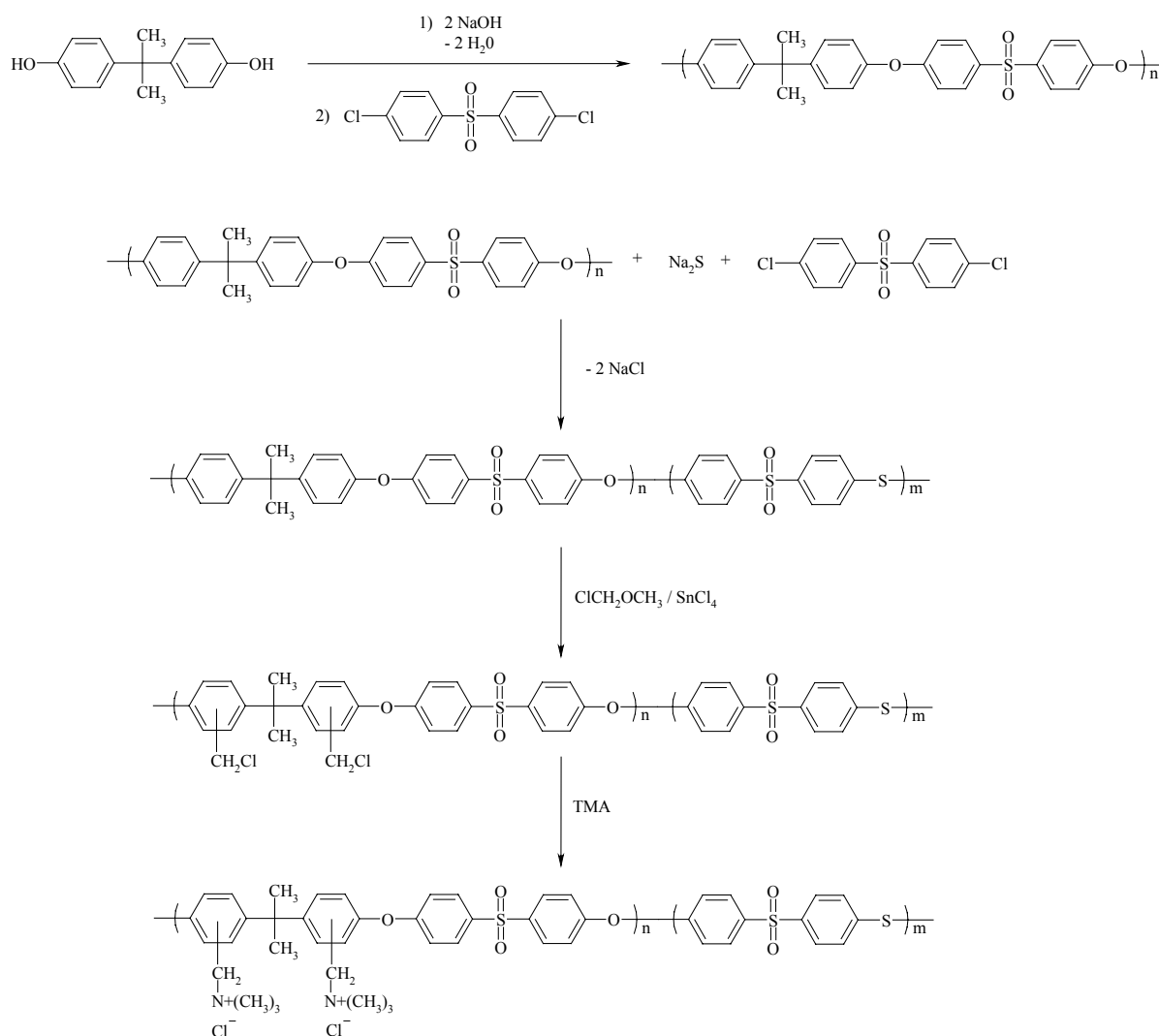


Schéma 22. Synthèse d'un copolymère à blocs PES quaternisé-*b*-PES.

La résistance de ces membranes est comprise entre 0,9 et 1,4 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (mesurée dans une solution de KCl 2M), suivant le degré de quaternisation, sa CEI entre 1,46 et 3,7 $\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$. La stabilité en milieu alcalin n'a pas été testée, contrairement à celle en milieu acide (3300 h HNO_3 2M, T_{amb}).

3.2.4.2. Les oxydes de polyphénylène (PPO)

Les premiers travaux sur la conception de MEA à partir d'oxydes de phénylène apparaissent dans les brevets de General Electric^{199,200}. Les PPO porteurs de groupements ammonium et sulfonium présentent respectivement des CEI de 3,80 et 0,42 $\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$.

Les travaux les plus récents sur la préparation de membranes échangeuses d'anions à partir d'oxyde de polyphénylènes sont principalement ceux de Xu^{201,202}. L'intérêt de ce type de polymères (Schéma 23) est de pouvoir procéder à une bromation des motifs méthyles du polymère et aussi s'affranchir de l'utilisation de motifs généralement toxiques mis en jeu dans les réactions de bromo ou chlorométhylation.

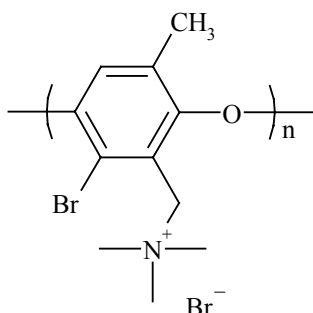


Schéma 23. Polymère obtenu après bromation et quaternisation du poly(oxyde de 2,6-diméthyl-1,4-phénylène).

Après avoir rendu compte de l'influence de la température sur l'étape de bromation (position du Br), Xu et coll.^{201,202} ont quaternisé ces polymères par des mélanges d'amines (TMA) et de diamines (éthylènediamine) afin de réticuler le polymère. La meilleure CEI obtenue est de 3,5 $\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$ pour un taux de bromation élevé.

Enfin, il est intéressant de noter que Tsuchida et coll.²⁰³ ont mis au point un protocole différent (Schéma 24) de celui adopté conventionnellement (halométhylation) pour synthétiser du PPO quaternisé. Pour cela, ils utilisent un complexe de zirconium en partant d'un monomère méthyle-2-allyle-6-phénol. Aucune mesure électrochimique n'a été effectuée.

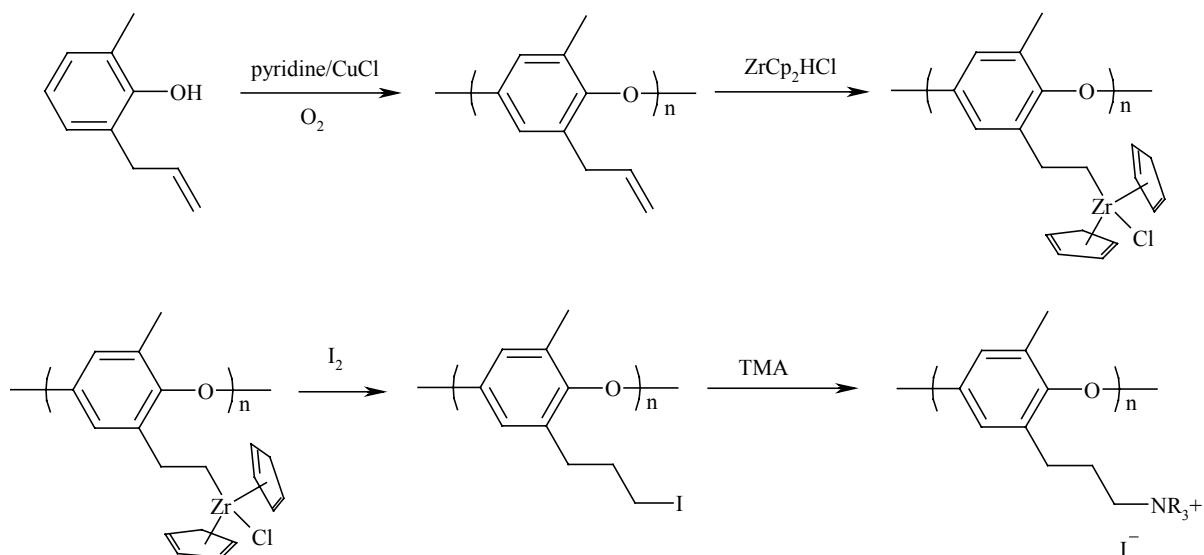


Schéma 24. Schéma de la quaternisation d'un PPO par un complexe de zirconium.

3.2.4.3. Les polyarylènes sulfonium

Bien qu'ils n'aient pas été utilisés comme MEA en pile à combustible alcaline, les polyarylènes sulfonium (Schéma 25), sur lesquels Tsuchida et coll.²⁰⁴⁻²¹¹ ont réalisé de nombreux travaux, pourraient être intéressants, dans la mesure où ces composés ne nécessitent pas d'étapes d'halométhylation et de quaternisation.

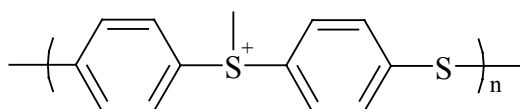


Schéma 25. Structure du poly(méthylsulfonio-1,4-phénylène-thio-1,4-phénylène trifluorométhanesulfonate).

Néanmoins, très peu d'informations sont fournies sur les propriétés électrochimiques en milieu alcalin ou sur les stabilités thermique et chimique de ce type de polymère.

3.2.5. Autres polymères

3.2.5.1. Polyamides échangeurs d'anions

Parmi ces polymères échangeurs d'anions relevés dans la littérature, on trouve la polylysine (Schéma 26), étudiée, entre autres, par Anson et coll.^{212,213}. Cependant, les

caractéristiques électrochimiques (CEI, conductivité) de la polylysine n'ont pas été déterminées.

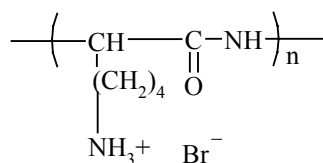


Schéma 26. Structure chimique de la polylysine²¹².

3.2.5.2. MEA à base de polyacrylamide

Les polymères à base de chlorure de méthacrylamide propyltriméthyl ammonium (MAPTAC), ce dernier étant le plus souvent copolymérisé avec des acrylates^{214,215}, ce qui en limite l'application aux PAC alcaline, malgré des CEI acceptables (de l'ordre de 1 meq.g⁻¹).

3.2.5.3. Le poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) (PDADMAC)

Le PDADMAC (Schéma 27) est un monomère diallylique qui a la particularité de donner une structure ammonium cyclique lors de sa polymérisation radicalaire²¹⁶. Bien qu'étant hydrosoluble, il a été étudié comme électrolyte liquide pour une PAC alcaline²¹⁷. Pour cela, il a été associé avec d'autres sels d'ammonium. La conductivité de ce mélange est de 1.10⁻³ S.cm⁻¹.

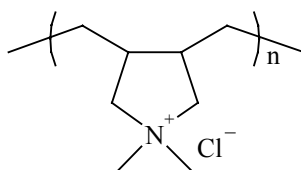


Schéma 27. Structure du poly(chlorure de diallyldiméthylammonium)²¹⁷.

3.2.5.3. MEA à base de (co)polyimides

Par polycondensation et différentes étapes de fonctionnalisation (Schéma 28), Kim et Tak²¹⁸ ont proposé des MEA à base de copolyimides. Ces copolymères qui présentent une CEI comprise entre 0,18 et 0,33 meq.g⁻¹, sont solubles dans des solvants polaires tels que la

N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) ou le N,N-diméthylformamide (DMF), stables thermiquement jusqu'à 260 °C.

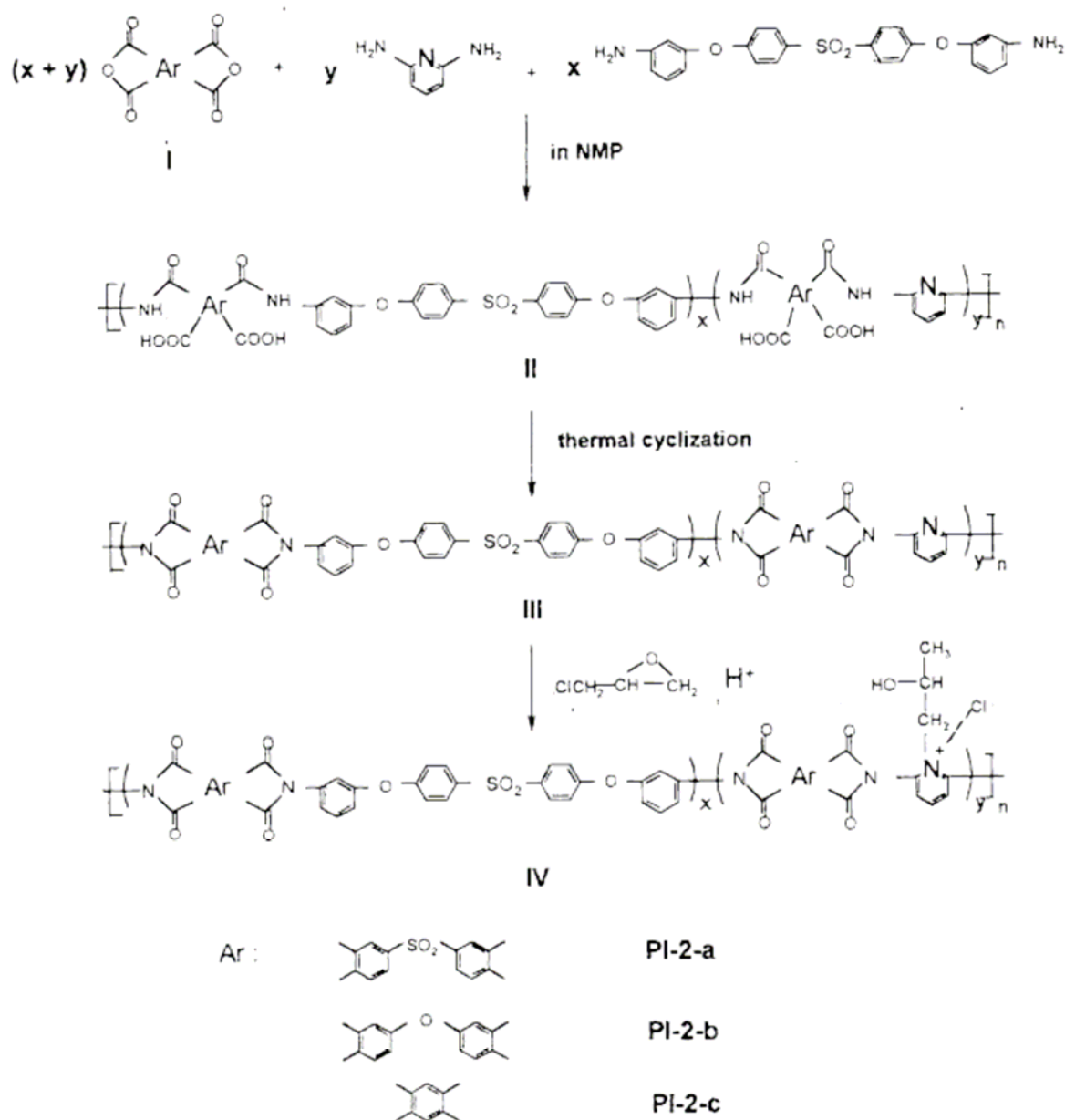


Schéma 28. Synthèse de copolyimides cationiques²¹⁸.

3.3. Les PEA synthétisés par voie chimique : les copolymères fluorés

De nombreux travaux ont démontré les performances et la durabilité de la membrane Nafion[®] en PEMFC. Matsui et coll.^{83,219} ont cherché à adapter les propriétés de ce polymère pour l'utiliser dans la PAC alcaline. Deux techniques, présentées ci-après sont possibles :

l'une implique le Nafion[®] sous sa forme acide carboxylique⁸³, l'autre sous forme acide sulfonique²¹⁹.

3.3.1. Modification chimique du Nafion[®] carboxylique

La modification chimique à partir du Nafion[®] porteur de fonctions acide carboxylique est relativement longue (Schéma 29). Elle s'opère en trois étapes pour introduire la fonction amine tertiaire qui est finalement transformée en groupe ammonium en procédant à une réaction de quaternisation.

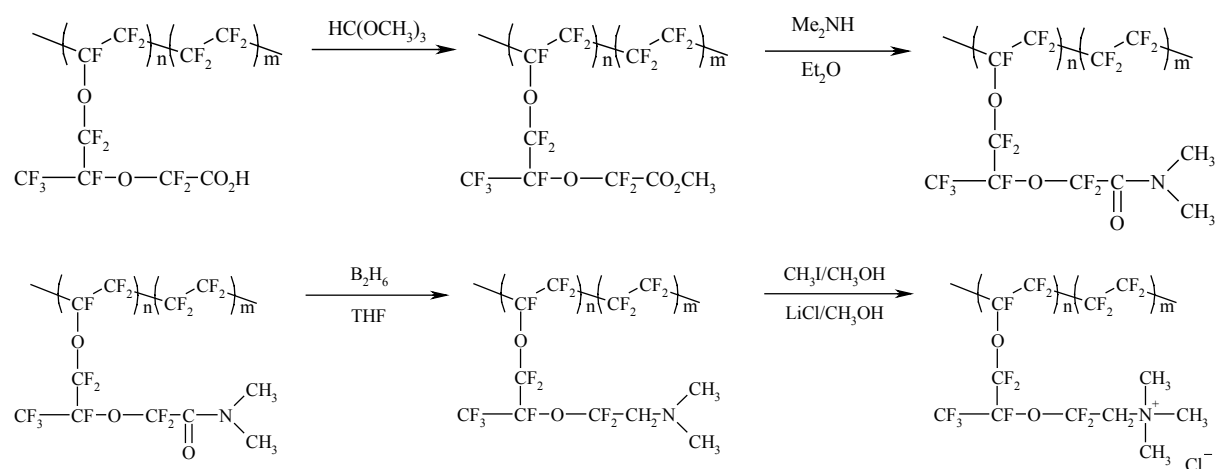


Schéma 29. Synthèse d'une membrane échangeuse d'anion à partir du Nafion[®] carboxylique⁸³.

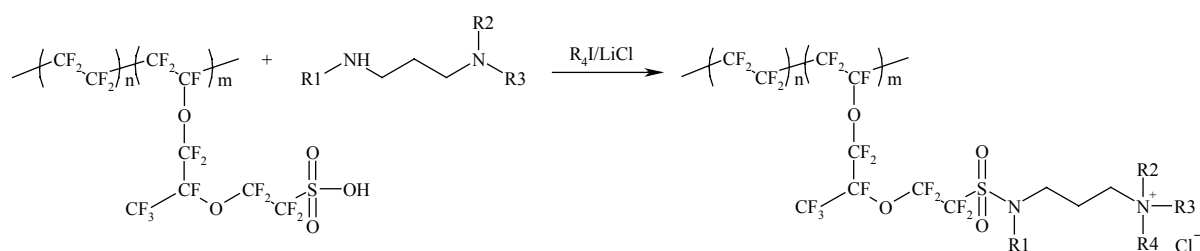
Si ces polymères ont de bonnes propriétés électrochimiques ($\Omega = 4,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le Nafion[®] 117 modifié), sont inertes en milieu acide, et sont intéressants comme matériaux d'imprégnation d'électrodes²²⁰, ils présentent malheureusement l'inconvénient d'une instabilité en milieu basique fort.

3.3.2. Modification chimique du Nafion[®] sulfonique

Le second procédé de modification du Nafion[®] consiste à introduire des séquences alkyles porteurs d'une fonction amine tertiaire en condensant une diamine avec la fonction acide sulfurique comme l'illustre le Schéma 30. Les fonctions amines tertiaires sont ensuite transformées en fonctions ammonium par quaternisation.

Ces polymères ont, suivant la nature des différents groupes R_n (qui peuvent eux-mêmes contenir des groupements ammonium), des CEI allant de 0,6 à 1,0 meq.g⁻¹. Leur

stabilité a été testée avec succès dans une solution de NaOH 1M à 40°C pendant 100 h. Par ailleurs, des résistances électriques variant de 2,4 à 4,1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ont été mesurées.



avec $R_1 = \text{H, alkyle}$
 $R_2, R_3, R_4 = \text{alkyle}$

Schéma 30. Synthèse d'une membrane échangeuse d'anion à partir du Nafion® sulfonique²¹⁹.

Enfin, on peut également citer les travaux de Ballard Power System Inc.²²¹ qui a breveté une membrane échangeuse d'anion obtenue à partir de trifluorostyrènes substitués. Cependant, le peu de renseignements reportés dans le brevet ne permet pas de juger de l'intérêt de ces polymères pour les PAC alcalines.

4. Tableaux récapitulatifs des différents électrolytes et de leur conductivité

4.1. Electrolytes non-commerciaux

Le Tableau 3 résume les polymères échangeurs d'anions décrits précédemment, rappelant leur structure, leur stabilité et leurs propriétés électrochimiques. Les membranes dont les noms apparaissent en gras ont été testées en PAC alcaline.

Tableau 3. Caractéristiques électrochimiques des principales membranes anioniques homogènes non commerciales.

Structure chimique	CEI ($\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$)	Résistance ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Conductivité ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Stabilité	Auteurs
<i>Membranes IPN</i>					
PVI quaternisé/ PVA	1,1	-	-	-	Lebrun et coll. ¹⁵⁶
<i>Membranes radiogreffées</i>					
PE-g-PVBTMAC	1,8	-	-	-	Kolhe et coll. ¹²¹
PE-g-PCMS réticulé et quaternisé	1,3	2,7	-	-	Choi et coll. ¹⁶⁸

Structure chimique	CEI (meq.g ⁻¹)	Résistance (Ω .cm ²)	Conductivité (S.cm ⁻¹)	Stabilité	Auteurs
FEP-g-PCMS quaternisé	0,71-0,96	-	0,01-0,02	60 °C, t > 2500 h	Danks et coll. ^{41,42}
PVDF-g-PCMS quaternisé	0,31-0,71	-	-	Instable en milieu basique	Danks et coll. ^{41,42}
ETFE-g-PCMS quaternisé	1,42	-	-	< 130 °C	Varcoe et Slade ⁵⁰
ETFE-g-PS/DVB Chlorosulfoné et quaternisé	1,6	0,23 NaOH 1M, 20 °C 4,2	0,044 NaOH 1M, 20 °C	6 j à 60 °C dans NaOH 2M	El Moussaoui et Martin ¹⁶⁹
PE-g-PTFS chlorométhylé et quaternisé	0,86	1 kHz, 0,6 M KCl, 20 °C 5,2	-	6 h dans H ₂ O à 95 °C	Momose et coll. ¹⁷²
ETFE-g-PTFS chlorométhylé et quaternisé	0,7	1 kHz, 0,6 M KCl, 20 °C 6,0	-	6 j dans H ₂ O à 95 %	Momose et coll. ¹⁷²
TFE-g-PTFS chlorométhylé et quaternisé	0,71	1 kHz, 0,6 M KCl, 20 °C 5,0	-	6 j dans H ₂ O à 95 %	Momose et coll. ¹⁷²
PVDF-g-PTFS chlorométhylé et quaternisé	0,75	1 kHz, 0,5 M KCl, 20 °C	-	6 j dans H ₂ O à 95 %	Momose et coll. ¹⁷²
<i>Membranes hydrogénées obtenues par modification chimique</i>					
PEC-DABCO (1/0,2)	0,49	-	$\approx 1,10^{-2}$, 1M KOH, 25 °C	< 1M KOH ou < 130 °C	Agel et coll. ⁴⁸
PEC-DABCO-TEA (1/0,2/0,2)	0,54	-	$\approx 2,10^{-2}$, 1M KOH, 25 °C		
PES chlorométhylé quaternisé	0,5-1,8	0,5-5,0	-	-	Zschocke et coll. ⁸²
PES quaternisé/ réticulé	-	-	5,118.10-2, 2M KCl, 25 °C	-	Hao et coll. ¹⁹³
PES quaternisé/ Blocs	1,46-3,7	0,9-1,4		3300 h dans HNO ₃ 2M	Hwang et Ohya ^{197,198}

Structure chimique	CEI (meq.g ⁻¹)	Résistance (Ω.cm ²)	Conductivité (S.cm ⁻¹)	Stabilité	Auteurs
PCMS quaternisé/ réticulé	3,32	-	-	T < 200 °C	Pandey et coll. ¹⁸⁰
P(S-co-DVB) chlorométhylé quaternisé	1,4	-	-	-	Dragan et coll. ¹⁷⁷
PCMS quaternisé/ réticulé	1,14	-	0,0092	-	Varcoe et coll. ¹⁸²
PCMS-co-PDVB	3,00	-	-	100 °C, 30 j	Tomoi et coll. ⁸⁰
PCMS réticulé par diamine C ₆	1,85	29,0	-	-	Sata et coll. ¹⁸¹
PPO bromométhylé quaternisé	2,0	3,3	-	-	Xu et coll. ²²² 21
<i>Membranes fluorées obtenues par modification chimique</i>					
Nafion [®] sulfoné modifié	1,0	2,4	-	100 h dans NaOH, 40 °C	Matsui et coll. ²¹⁹ 18
Nafion [®] carboxylique modifié	-	4,4	-	Instable en milieu basique	Matsui et coll. ⁸³

4.2. Membranes commerciales

La grande majorité des membranes échangeuses d'anions commerciales est, pour des raisons de mise en œuvre et de coût, obtenue par radiogreffage. Néanmoins, il existe une grande variété de membranes aux caractéristiques chimiques différentes qui sont, de façon non exhaustive, répertoriées dans le Tableau 4.

Tableau 4. Description de diverses MEA commerciales.

Membrane	Structure chimique	Epaisseur (mm)	CEI (meq.g ⁻¹)	Résistance (Ω.cm ²)	Applications
<i>Tosoh Corporation, Japon</i>					
Tosflex	Identique au Nafion [®]	-	-	-	-
<i>Asahi Chemical Industry Co., Japon</i>					
Aciplex A-192 ¹⁵⁰	-	>0,15	-	1,8-2,1	-
Aciplex-501SB ¹⁵⁰	-	0,14-0,18	-	2,0-3,0	-
Aciplex A201 ¹⁵⁰	-	0,22-0,24	-	3,6-4,2	dessalement
AciplexA221 ¹⁵⁰	-	0,17-0,19	-	1,4-1,7	-

Membrane	Structure chimique	Epaisseur (mm)	CEI (meq.g ⁻¹)	Résistance (Ω.cm ²)	Applications
<i>AsahiGlass Co. Ltd., Japon</i>					
Selemion AMV ¹⁵⁰	(PS- <i>b</i> -EB- <i>b</i> -PS)	0,11-0,15	-	1,5-3,0	-
Selemion ASV ¹⁵⁰	-	0,11-0,15	-	2,3-3,5	-
Selemion DSV ¹⁵⁰	-	0,13-0,17	-	-	-
<i>Fuma-Tech GmbH, Allemagne</i>					
FAS ¹⁵⁰	-	0,10-0,12	1,1	2,0-4,0	dialyse
FAB ¹⁵⁰	-	0,09-0,11	0,8	2,0-4,0	-
FAN ¹⁵⁰	-	0,09-0,11	0,8	2,0-4,0	-
FAA ¹⁵⁰	-	0,08-0,10	1,1	2,4	Stable en milieu basique
FAD ¹⁵⁰	-	0,08	1,3	1,2	dialyse
<i>Ionics Inc., Etats-Unis</i>					
AR103QDP ¹⁵⁰	Hétérogène	0,56-0,69	1,95-2,20	14,5	-
AR204SZRA ¹⁵⁰	Hétérogène	0,48-0,66	2,3-2,7	6,2-9,3	-
AR112-B ¹⁵⁰	Hétérogène	0,48-0,66	1,3-1,8	20,0-28,0	-
103-PZL183 ¹⁷³	Hétérogène	0,6	1,2	4,9	-
103-PZL389 ¹⁵⁶	-	-	2,1	-	-
103-PZL386 ¹⁵⁶	-	-	1,9	-	-
<i>MEGA a.s., République Tchèque</i>					
Ralex AMH-PES ¹⁵⁰	-	0,55 (sèche)	1,8	<8,0	cataphorèse
Ralex AMH-5E ¹⁵⁰	-	0,7 (sèche)	1,8	<13,0	-
<i>PCA Polymerchemie Altmeier GmbH, Allemagne</i>					
PC 100 D ¹⁵⁰	-	0,08-0,10	1,2	5,0	-
PC 200 D ¹⁵⁰	-	0,08-0,10	1,3	2,0	-
<i>PCA Polymerchemie Altmeier GmbH, Allemagne</i>					
PC Acid 35 ¹⁵⁰	-	0,08-0,10	1,0	-	-
PC Acid 70 ¹⁵⁰	-	0,08-0,10	1,1	-	-
PC Acid 100 ¹⁵⁰	-	0,08-0,10	0,57	-	-
PC-SA ¹⁵⁰	-	-	-	-	-
<i>Solvay S.A., Belgique</i>					
Morgane ADF ¹⁵⁰	ETFE- <i>g</i> -PCMS	0,13-0,17	1,3-1,7	1,8-2,9 0,9-2,5 (HCl 1M)	-
Morgane AW ¹⁵⁰	ETFE- <i>g</i> -PVP	0,13-0,17	1,0-2,0	1,3-4,4 (HNO ₃ 1M)	-
Morgane ADS ¹⁵⁶	-	-	0,8-1,2	-	-

Membrane	Structure chimique	Epaisseur (mm)	CEI (meq.g ⁻¹)	Résistance (Ω .cm ²)	Remarques
<i>Tokuyama Co., Japon</i>					
Neosepta AM-1 ¹⁵⁰	PS/DVB	0,12-0,16	1,8-2,2	1,3-2,0	-
Neosepta AM-3 ¹⁵⁰	PS/DVB	0,11-0,16	1,3-2,0	2,8-5,0	-
Neosepta AMX ¹⁵⁰	PS/DVB	0,12-0,18	1,4-1,7	2,0-3,5	-
Neosepta AHA ¹⁵⁰	PS/DVB	0,18-0,24	-	3,0-5,0	-
Neosepta ACM ¹⁵⁰	PS/DVB	0,10-0,13	1,4-1,7	3,5-5,5	-
Neosepta ACS ¹⁵⁰	PS/DVB	0,12-0,20	1,4-2,0	3,0-6,0	-
Neosepta AFN ¹⁵⁰	PS/DVB	0,15-0,18	2,0-3,5	0,2-1,0	dialyse
Neosepta AFX ¹⁵⁰	PS/DVB	0,14-0,17	1,5-2,0	0,7-1,5	dialyse
Neosepta ACH-45T ¹⁵⁶	-	-	1,3-2,0	-	-
<i>Tianwei Membrane Co. Ltd., Chine</i>					
TWEDG ¹⁵⁰	-	0,16-0,21	1,6-1,9	3,0-5,0	-
TWDDG ¹⁵⁰	-	0,18-0,23	1,9-2,1	<3,0	-
TWAPB ¹⁵⁰	-	0,16-0,21	1,4-1,6	5,0-8,0	-
<i>Tianwei Membrane Co. Ltd., Chine</i>					
TWANS ¹⁵⁰	-	0,17-0,20	1,2-1,4	6,0-10,0	-
TWAHP ¹⁵⁰	-	0,20-0,21	1,2-1,4	<2,0	-
TWAEDI ¹⁵⁰	-	0,18-0,21	1,6-1,8	6,0-8,0	-
<i>Shangai Chemical Plant of China, Chine</i>					
PE3362 ²²²	PE/hétérogène	0,45	1,8-2,0	13,1	-
<i>RAI Research Corp., Etats-Unis</i>					
R-5030-L ¹⁷³	PE basse densité (IPN)	0,24	1,0	4,0-7,0	-
R-1030 ¹⁷³	IPN fluoré	0,1	1,0	0,7-1,5	-
<i>Institute of Plastic Materials, Moscou</i>					
MA-40 ²²²	hétérogène	0,15	0,6	5,0	-
<i>CSMCRI, Bhavnagar, Inde</i>					
IPA ¹⁷³	LDPE/HDPE (IPN)	0,16-0,18	0,8-0,9	2,0-4,0	-
HGA ¹⁷³	Hétérogène, PVC	0,22-0,25	0,4-0,5	5,0-7,0	-

III. CONCLUSION

Contrairement aux membranes protoniques, la recherche dans le domaine des membranes échangeuses d'anions pour pile à combustible alcaline est encore peu développée, bien que certaines membranes soient déjà produites industriellement. Celle concernant les liants d'électrodes solubles dans les solvants organiques l'est encore moins. En effet, d'une

part, les travaux sur les piles à combustibles alcalines à cœur solide sont moins avancés que ceux concernant leurs homologues protoniques, et, d'autre part, les électrochimistes qui étudient ces systèmes utilisent souvent des membranes commerciales comme électrolytes, telles que les membranes Tosflex[®] (Tosoh Co.), ADP[®] (Solvay Solexis) ou AHA[®] (Tokuyama Co.) ou des membranes hétérogènes, composée de KOH dans une matrice polymère. Néanmoins, les équipes de Fauvarque et de Slade et Varcoe ont, par des procédés totalement différents (membrane à base de poly(épichlorhydrine) pour le premier, à base de FEP ou de ETFE radiogreffé par du CMS ensuite quaternisé pour le second), synthétisé et testé en pile des membranes échangeuses d'hydroxyde.

Afin d'étendre la liste des membranes susceptibles d'être utilisées en PAC alcaline, nous avons effectué une mise au point sur la dégradabilité des polymères (fluorés) et des groupements ammonium en milieu basique, ce qui nous a permis d'écarter certains (co)polymères, tels que le PVDF et les copolymères à base de VDF, et monomères comme les acrylates ou la vinyl-pyridine. Nous avons pu sélectionner cinq catégories principales de polymères précurseurs de membranes : les styréniques et les polyéthers, qui doivent être réticulés, les polyéthers sulfones, les membranes issues de la modification chimique du Nafion[®] et les membranes fluorées radiogreffées. Concernant notre étude dont l'objectif vise à synthétiser un liant d'électrode soluble dans un solvant organique, nous envisageons l'utilisation de composés fluorés et la synthèse de polymères à blocs pour permettre d'éviter la réticulation.

Ainsi, la synthèse de liants fluorés et/ou à architecture contrôlée sera l'un des aspects essentiels de cette thèse.

C. CONCLUSION

La pile à combustible alcaline à cœur solide est l'une des plus récentes parmi les différentes PAC. Elle est source d'espoirs dans la mesure où elle puise ses caractéristiques dans les avantages de la pile alcaline, d'une part, et de la PEMFC, d'autre part. De la pile alcaline traditionnelle, à électrolyte liquide, elle garde les électrodes, connues pour leur bonnes performances, et permettant, surtout, de délaissier platine et autre palladium au profit de métaux beaucoup moins coûteux tels que le nickel ou le cobalt. De la PEMFC, elle s'inspire de l'électrolyte solide polymère qui a fait le succès de cette dernière, permettant, notamment, de conduire à un système "tout solide" et d'éviter tout problème de fuite.

Néanmoins, si le Nafion[®], excellent conducteur quoique très cher, reste la référence pour la PAC à membrane protonique, la SAFC n'a pas encore de membrane de référence.

Une membrane de pile à combustible alcaline doit satisfaire à plusieurs critères comme la résistance chimique (surtout aux bases fortes), les stabilités thermique et mécanique. Etant donnée la nouveauté que constitue la SAFC au niveau de la recherche, en nombre de publications et de brevets, le nombre de membranes testées en pile est faible. Pour cette raison, nous avons élargi nos recherches bibliographiques à d'autres polymères, susceptibles, grâce à leur caractéristiques chimiques et mécaniques, d'être utilisables dans cette application. Ainsi, exceptées les membranes hybrides et hétérogènes, nous avons classé les MEA en cinq catégories : les membranes radiogreffées, les styréniques, les polyéthylène glycols, les polymères aromatiques et les membranes fluorées dérivées du Nafion[®]. Dans la mesure où les trois premières sont réticulées, les deux dernières ont davantage retenu notre attention, en particulier les poly(éther sulfone) (PES) quaternisés à blocs, qui démontrent le rôle que peut jouer l'architecture du polymère sur ses propriétés mécaniques et conductrices. Le Nafion[®] modifié confirme l'importance de ce paramètre puisque celui-ci doit probablement ses performances à son architecture ainsi qu'à son caractère fluoré.

Notre rôle, au sein du projet ALCAPAC, n'était pas de synthétiser un polymère comme électrolyte de pile mais plutôt un liant d'électrode devant favoriser le contact et le transport des ions entre les électrodes et la membrane. Si les propriétés de ce liant sont similaires à celles de la membrane, il est néanmoins capital pour des raisons de mise en oeuvre de disposer dans le cas du liant d'une bonne solubilité dans les solvants organiques. Pour tenter de répondre à ce critère tout en conservant les propriétés attendues d'un polyélectrolyte, notre choix s'est porté sur l'utilisation de composés fluorés, qui apportent le caractère hydrophobe sans pour cela pénaliser la solubilité du polymère dans les milieux organiques.

D. REFERENCES

- (1) Alleau, T; Barbier, F. Fuel cells: from their characteristics to their application fields, *Actualité Chimique* **2001**; 48-57.
- (2) Grove, WR. *Phil. Mag.* **1842**; 21.
- (3) Grove, WR. *Phil. Mag.* **1839**; 15.
- (4) Jacques, WW. *Harper's Magazine* **1896**; 94.
- (5) Bacon, FT. The properties of the hydrogen-oxygen fuel cell, *BEAMA Journal* **1954**; 61; 6-12.
- (6) Fauvarque, J-F. Fuel cells and their applications, *Ann. Chim. (Paris)* **2001**; 26; 1-8.
- (7) Iojoiu, C; Chabert, F; Marechal, M; Kissi, NE; Guindet, J; Sanchez, JY. From polymer chemistry to membrane elaboration, *J. Power Sources* **2006**; 153; 198-209.
- (8) Pile à combustible, enfin miniature, *Science et Vie* août 2006, n°1067, pp 86-89.
- (9) Kordesch, KV; Simader, GR. Environmental Impact of Fuel Cell Technology, *Chem. Rev.* **1995**; 95; 191-207.
- (10) Guelzow, E. Alkaline fuel cells, *Fuel Cells (Weinheim, Germany)* **2004**; 4; 251-55.
- (11) Guelzow, E. Alkaline fuel cells: a critical view, *J. Power Sources* **1996**; 61; 99-104.
- (12) McLean, GF; Niet, T; Prince-Richard, S; Djilali, N. An assessment of alkaline fuel cell technology, *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**; 27; 507-26.
- (13) Reid, JH. Gas-Battery, **1904**, US 757637, (USA).
- (14) Reid, JH. Process of Generating Electricity, **1903**, US 736016, (USA).
- (15) Reid, JH. Gas-Battery, **1903**, US 736017, (USA).
- (16) Noel, PCL. **1904**, FR 350111,
- (17) Kordesch, KV. Low temperature hydrogen-oxygen fuel cells, *Chem. Technol. (Will Mitchell, Jr., editor, Academic)* **1963**; 1; 329-70.
- (18) Litz, LM; Kordesch, KV. Technology of hydrogen-oxygen carbon electrode fuel cells, *Adv. Chem. Ser.* **1965**; 47; 166-87.
- (19) Kordesch, KV; Koehler, JO. A fuel cell for using solid organic fuels, **1966**, US 3279950, (Union Carbide Corp.).
- (20) Evans, GE; Kordesch, KV. Hydrazine-air fuel cells, *Science (Washington)* **1967**; 158; 1148-52.
- (21) Kordesch, KV. Hydrazine fuel cell with copolymer membrane, **1970**, DE 1946523, (Union Carbide Corp.).
- (22) Kordesch, KV. Hydrogen-air/lead battery hybrid system for vehicle propulsion, *J. Electrochem. Soc.* **1971**; 118; 812-17.
- (23) Kordesch, KV. Outlook for alkaline fuel cell batteries, *From Electrocatalysis Fuel Cells* **1972**; 157-64.
- (24) Kordesch, KV. Alkaline manganese dioxide zinc batteries, *Batteries (New York)* **1974**; 1; 241-384.
- (25) Kordesch, KV; Kozawa, A. Alkaline aluminum-air/zinc-manganese dioxide hybrid battery, **1975**, US 3883368, (Union Carbide Corp., USA).
- (26) Kordesch, KV. Rechargeable alkaline manganese dioxide-zinc cell, **1978**, US 4091178, (Union Carbide Corp., USA).
- (27) Kordesch, K; Gsellmann, J; Findlay, RD; Tomantschger, K. Electrode designs and concepts for bipolar alkaline fuel cells, *Adv. Hydrogen Energy* **1984**; 4; 1657-68.
- (28) Tomantschger, K; McClusky, F; Oporto, L; Reid, A; Kordesch, K. Development of low cost alkaline fuel cells, *J. Power Sources* **1986**; 18; 317-35.
- (29) Kordesch, K; Gsellmann, J; Klaus, T. Secondary alkaline manganese dioxide-zinc batteries having improved cumulative capacity, **1990**, WO 9002423, (Battery Technologies Inc., Can.).

-
- (30) Kordesch, K; Weissenbacher, M. Rechargeable alkaline manganese dioxide/zinc batteries, *J. Power Sources* **1994**; 51; 61-78.
- (31) Kordesch, K; Gsellmann, J; Aronson, RR. Long life expectancy of alkaline fuel cells in hybrid vehicles, *Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.* **1998**; 33rd; IECEC093/1-IECEC93/6.
- (32) Kordesch, K; Gsellmann, J; Cifrain, M; Voss, S; Hacker, V; Aronson, RR; Fabjan, C; Hejze, T; Daniel-Ivad, J. Intermittent use of a low-cost alkaline fuel cell-hybrid system for electric vehicles, *J. Power Sources* **1999**; 80; 190-97.
- (33) Stani, A; Kordesch, K; Daniel-Ivad, J. Small format, high current density flat plate rechargeable electrochemical cell, **2003**, CA 2389907, (Battery Technologies Inc., Can.).
- (34) Stani, A; Taucher-Mautner, W; Kordesch, K; Daniel-Ivad, J. Development of flat plate rechargeable alkaline manganese dioxide-zinc cells, *J. Power Sources* **2006**; 153; 405-12.
- (35) <http://www.zetekpower.com/> (consulté le 15/10/06).
- (36) Varcoe, JR; Slade, RCT. Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells, *Fuel Cells (Weinheim, Germany)* **2005**; 5; 187-200.
- (37) Gulzow, E; Schulze, M. Long-term operation of AFC electrodes with CO₂ containing gases, *J. Power Sources* **2004**; 127; 243-51.
- (38) Schulze, M; Gulzow, E. Degradation of nickel anodes in alkaline fuel cells, *J. Power Sources* **2004**; 127; 252-63.
- (39) Wang, Y; Li, L; Hu, L; Zhuang, L; Lu, J; Xu, B. A feasibility analysis for alkaline membrane direct methanol fuel cell: thermodynamic disadvantages versus kinetic advantages, *Electrochem. Commun.* **2003**; 5; 662-66.
- (40) Ogumi, Z; Matsuoka, K; Chiba, S; Matsuoka, M; Iriyama, Y; Abe, T; Inaba, M. Preliminary study on direct alcohol fuel cells employing anion exchange membrane, *Electrochemistry (Tokyo)* **2002**; 70; 980-83.
- (41) Danks, TN; Slade, RCT; Varcoe, JR. Comparison of PVDF- and FEP-based radiation-grafted alkaline anion-exchange membranes for use in low temperature portable DMFCs, *J. Mater. Chem.* **2002**; 12; 3371-73.
- (42) Danks, TN; Slade, RCT; Varcoe, JR. Alkaline anion-exchange radiation-grafted membranes for possible electrochemical application in fuel cells, *J. Mater. Chem.* **2003**; 13; 712-21.
- (43) Yu, EH; Scott, K. Development of direct methanol alkaline fuel cells using anion exchange membranes, *J. Power Sources* **2004**; 137; 248-56.
- (44) Yu, EH; Scott, K. Direct methanol alkaline fuel cells with catalysed anion exchange membrane electrodes, *J. Appl. Electrochem.* **2005**; 35; 91-96.
- (45) Yu, EH; Scott, K. Direct methanol alkaline fuel cell with catalysed metal mesh anodes, *Electrochem. Commun.* **2004**; 6; 361-65.
- (46) Yu, EH; Scott, K; Reeve, RW. Application of sodium conducting membranes in direct methanol alkaline fuel cells, *J. Appl. Electrochem.* **2006**; 36; 25-32.
- (47) Slade, RCT; Varcoe, JR. Investigations of conductivity in FEP-based radiation-grafted alkaline anion-exchange membranes, *Solid State Ionics* **2005**; 176; 585-97.
- (48) Agel, E; Bouet, J; Fauvarque, J-F; Yassir, H. The use of a solid polymer electrolyte in alkaline fuel cells, *Ann. Chim. (Paris)* **2001**; 26; 59-68.
- (49) Matsuoka, K; Iriyama, Y; Abe, T; Matsuoka, M; Ogumi, Z. Alkaline direct alcohol fuel cells using an anion exchange membrane, *J. Power Sources* **2005**; 150; 27-31.
- (50) Varcoe, JR; Slade, RCT. An electron-beam-grafted ETFE alkaline anion-exchange membrane in metal-cation-free solid-state alkaline fuel cells, *Electrochem. Commun.* **2006**; 8; 839-43.
-

- (51) Hunger, H. Ion-exchange liquid-fuel cells, *Proc., Ann. Power Sources Conf.* **1960**; 14; 55-9.
- (52) Dunn, S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system, *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**; 27; 235-64.
- (53) Stone, C; Morrison, AE. From curiosity to "power to change the world", *Solid State Ionics* **2002**; 152-153; 1-13.
- (54) Agel, E; Bouet, J; Fauvarque, JF. Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells, *J. Power Sources* **2001**; 101; 267-74.
- (55) Amendola, SC; Onnerud, P; Kelly, MT; Petillo, PJ; Sharp-Goldman, SL; Binder, M. A novel high power density borohydride-air cell, *J. Power Sources* **1999**; 84; 130-33.
- (56) Yamada, K; Yasuda, K; Fujiwara, N; Siroma, Z; Tanaka, H; Miyazaki, Y; Kobayashi, T. Potential application of anion-exchange membrane for hydrazine fuel cell electrolyte, *Electrochem. Commun.* **2003**; 5; 892-96.
- (57) Gamburzev, S; Petrov, K; Appleby, AJ. Silver-carbon electrocatalyst for air cathodes in alkaline fuel cells, *J. Appl. Electrochem.* **2002**; 32; 805-09.
- (58) Wagner, N; Schulze, M; Gulzow, E. Long term investigations of silver cathodes for alkaline fuel cells, *J. Power Sources* **2004**; 127; 264-72.
- (59) Gouerec, P; Poletto, L; Denizot, J; Sanchez-Cortezon, E; Miners, JH. The evolution of the performance of alkaline fuel cells with circulating electrolyte, *J. Power Sources* **2004**; 129; 193-204.
- (60) Scott, K; Shukla, AK; Jackson, CL; Meuleman, WRA. A mixed-reactants solid-polymer-electrolyte direct methanol fuel cell, *J. Power Sources* **2004**; 126; 67-75.
- (61) Abdel Rahim, MA; Abdel Hameed, RM; Khalil, MW. Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium, *J. Power Sources* **2004**; 134; 160-69.
- (62) Lamy, C; Belgsir, EM; Leger, JM. Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: application to the direct alcohol fuel cell (DAFC), *J. Appl. Electrochem.* **2001**; 31; 799-809.
- (63) Tripkovic, AV; Popovic, KD; Grgur, BN; Blizanac, B; Ross, PN; Markovic, NM. Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions, *Electrochim. Acta* **2002**; 47; 3707-14.
- (64) Yu, EH; Scott, K; Reeve, RW. Electrochemical reduction of oxygen on carbon supported Pt and Pt/Ru fuel cell electrodes in alkaline solutions, *Fuel Cells (Weinheim, Germany)* **2003**; 3; 169-76.
- (65) Parsons, R; VanderNoot, T. The oxidation of small organic molecules. A survey of recent fuel cell related research, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**; 257; 9-45.
- (66) Manoharan, R; Prabhuram, J. Possibilities of prevention of formation of poisoning species on direct methanol fuel cell anodes, *J. Power Sources* **2001**; 96; 220-25.
- (67) Adzic, RR; Avramov-Ivic, ML; Tripkovic, AV. Structural effects in electrocatalysis: oxidation of formaldehyde on gold and platinum single crystal electrodes in alkaline solution, *Electrochim. Acta* **1984**; 29; 1353-7.
- (68) Prabhuram, J; Manoharan, R. Investigation of methanol oxidation on unsupported platinum electrodes in strong alkali and strong acid, *J. Power Sources* **1998**; 74; 54-61.
- (69) Bauer, B; Strathmann, H; Effenberger, F. Anion-exchange membranes with improved alkaline stability, *Desalination* **1990**; 79; 125-44.
- (70) Trostyanskaya, EB; Makarova, SB. Anion-exchange resins in the class of onium compounds, *Zhurnal Prikladnoi Khimii (Sankt-Peterburg, Russian Federation)* **1966**; 39; 1754-60 (Chem. Abstr. 967:3274).

- (71) Cope, AC; Trumbull, ER. Olefins from amines: the Hofmann elimination reaction and amine oxide pyrolysis, *Org. Reactions (Arthur C. Cope, editor)* **1960**; 11; 317-493.
- (72) Cope, AC; Mehta, AS. Mechanism of the Hofmann elimination reaction: an ylide intermediate in the pyrolysis of a highly branched quaternary hydroxide, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**; 85; 1949-52.
- (73) Neagu, V; Bunia, I; Plesca, I. Ionic polymers VI. Chemical stability of strong base anion exchangers in aggressive media, *Polym. Degrad. Stab.* **2000**; 70; 463-68.
- (74) Sata, T; Tsujimoto, M; Yamaguchi, T; Matsusaki, K. Change of anion exchange membranes in an aqueous sodium hydroxide solution at high temperature, *J. Membr. Sci.* **1996**; 112; 161-70.
- (75) Zagorodni, AA; Kotova, DL; Selemenev, VF. Infrared spectroscopy of ion exchange resins: chemical deterioration of the resins, *React. Funct. Polym.* **2002**; 53; 157-71.
- (76) Saldadze, KM; Pashkov, AB; Titov, VS. *Ionoobmennye vysokomolekulyarnye soedineniya (Ion-Exchange High-Molecular-Weight Compounds)*, **1960**.
- (77) Barton, D; Ollis, WD; Editors. *Comprehensive Organic Chemistry. The Synthesis and Reactions of Organic Compounds*, **1978**.
- (78) Fauvarque, JF. Les membranes conductrices anioniques et leurs applications, Formation Permanente: "Membrane et Energie", **26 Avril 2006**, Institut Européen des Membranes, Montpellier (France).
- (79) Komkova, EN; Stamatialis, DF; Strathmann, H; Wessling, M. Anion-exchange membranes containing diamines: preparation and stability in alkaline solution, *J. Membr. Sci.* **2004**; 244; 25-34.
- (80) Tomoi, M; Yamaguchi, K; Ando, R; Kantake, Y; Aosaki, Y; Kubota, H. Synthesis and thermal stability of novel anion exchange resins with spacer chains, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**; 64; 1161-67.
- (81) Kneifel, K; Hattenbach, K. Properties and long-term behavior of ion exchange membranes, *Desalination* **1980**; 34; 77-95.
- (82) Zschocke, P; Quellmalz, D. Novel ion exchange membranes based on an aromatic poly(ether sulfone), *J. Membr. Sci.* **1985**; 22; 325-32.
- (83) Matsui, K; Tobita, E; Sugimoto, K; Kondo, K; Seita, T; Akimoto, A. Novel anion exchange membranes having fluorocarbon backbone: preparation and stability, *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**; 32; 4137-43.
- (84) Hinksman, P; Isaac, DH; Morrissey, P. Environmental stress cracking of poly(vinylidene fluoride) and welds in alkaline solutions, *Polym. Degrad. Stab.* **2000**; 68; 299-305.
- (85) Ross, GJ; Watts, JF; Hill, MP; Morrissey, P. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) by alkaline treatment Part 2. Process modification by the use of phase transfer catalysts, *Polymer* **2000**; 42; 403-13.
- (86) Ross, GJ; Watts, JF; Hill, MP; Morrissey, P. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) by alkaline treatment 1. The degradation mechanism, *Polymer* **1999**; 41; 1685-96.
- (87) Kise, H; Ogata, H; Nakata, M. Chemical dehydrofluorination and electrical conductivity of poly(vinylidene fluoride) films, *Angew. Makromol. Chem.* **1989**; 168; 205-16.
- (88) Kise, H; Ogata, H. Phase transfer catalysis in dehydrofluorination of poly(vinylidene fluoride) by aqueous sodium hydroxide solutions, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1983**; 21; 3443-51.
- (89) Cho, JW; Song, HY. Dehydrofluorination of a copolymer of vinylidene fluoride and tetrafluoroethylene by phase transfer catalysis reaction, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**; 33; 2109-12.

- (90) Brewis, DM; Mathieson, I; Sutherland, I; Cayless, RA; Dahm, RH. Pretreatment of poly(vinyl fluoride) and poly(vinylidene fluoride) with potassium hydroxide, *Int. J. Adhes. Adhes.* **1996**; 16; 87-95.
- (91) Taguet, A; Ameduri, B; Boutevin, B. Grafting of commercially available amines bearing aromatic rings onto poly(vinylidene-co-hexafluoropropene) copolymers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**; 44; 1855-68.
- (92) Chapiro, A; Gordon, E; Jendrychowska-Bonamour, AM. Solvent effects on radiochemical grafting of 4-vinylpyridine onto poly(tetrafluoroethylene)films, *Eur. Polym. J.* **1973**; 9; 975-84.
- (93) Kabanov, VY; Sidorova, LP; Spitsyn, VI. Radiation-induced ionic graft polymerization, *Eur. Polym. J.* **1974**; 10; 1153-8.
- (94) Chapiro, A; Jendrychowska-Bonamour, AM. Synthesis of permselective membranes by radiation induced grafting of hydrophilic monomers into poly(tetrafluoroethylene) films, *Desalination* **1978**; 24; 83-91.
- (95) Kabanov, VY; Aliev, RE. Radiation-induced grafting polymerization by the anionic mechanism, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**; 17; 1255-66.
- (96) Chapiro, A; Jendrychowska-Bonamour, AM. Synthesis of permselective membranes by radiation induced grafting of hydrophilic monomers into poly(tetrafluoroethylene) films, *Polym. Eng. Sci.* **1980**; 20; 202-5.
- (97) Ellinghorst, G; Fuehrer, J; Vierkotten, D. Radiation initiated grafting on fluoro polymers for membrane preparation, *Radiat. Phys. Chem.* **1981**; 18; 889-97.
- (98) Bittencourt, E; Stannett, V; Williams, JL; Hopfenberg, HB. Novel ion-containing reverse osmosis membranes. I. Preparation and selected properties, *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**; 26; 879-88.
- (99) Ellinghorst, G; Niemoeller, A; Vierkotten, D. Radiation-initiated grafting of polymer films - an alternative technique to prepare membranes for various separation problems, *Radiat. Phys. Chem.* **1983**; 22; 635-42.
- (100) Kudryavtsev, VN; Shapiro, A; Endrikhovska-Bonamur, AM. Radiation graft polymerization of 4-vinylpyridine on poly(vinyl chloride) films, *Plast. Massy* **1984**; 6-8 (Chem. Abstr. 1984:424311).
- (101) Dessouki, AM; Hegazy, ESA; El-Dessouky, MM; El-Sawy, NM. Anionic membranes obtained by radiation grafting of 4-vinylpyridine onto poly(vinyl chloride), *Radiat. Phys. Chem.* **1985**; 26; 157-63.
- (102) Elmidaoui, A; Belcadi, S; Houdus, Y; Cohen, T; Gavach, C. Perfluorinated anion-exchange membranes: preparation and preliminary tests of dialysis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**; 30; 1407-12.
- (103) Kaur, I; Barsola, R; Misra, BN. Graft copolymerization of acrylonitrile and its binary mixture with 4-vinylpyridine onto isotactic polypropylene powder by preirradiation method, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**; 56; 1197-205.
- (104) Mika, AM; Childs, RF; Dickson, JM; McCarry, BE; Gagnon, DR. A new class of polyelectrolyte-filled microfiltration membranes with environmentally controlled porosity, *J. Membr. Sci.* **1995**; 108; 37-56.
- (105) Kostov, GK; Turmanova, SC. Radiation-initiated graft copolymerization of 4-vinylpyridine onto polyethylene and polytetrafluoroethylene films and anion-exchange membranes therefrom, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**; 64; 1469-75.
- (106) Yang, JM; Wang, MC; Hsu, YG; Chang, CH. The properties of SBS-g-VP copolymer membrane prepared by UV photografting without degassing, *J. Membr. Sci.* **1997**; 128; 133-40.

-
- (107) Stachera, DM; Childs, RF. Tuning the acid recovery performance of poly(4-vinylpyridine)-filled membranes by the introduction of hydrophobic groups, *J. Membr. Sci.* **2001**; 187; 213-25.
- (108) Huang, A; Xia, C; Xiao, C; Zhuang, L. Composite anion exchange membrane for alkaline direct methanol fuel cell: structural and electrochemical characterization, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**; 100; 2248-51.
- (109) Huang, A; Xiao, C; Zhuang, L. Synthesis and characterization of quaternized poly(4-vinylpyridine-co-styrene) membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**; 96; 2146-53.
- (110) Sata, T; Yamane, Y; Matsusaki, K. Preparation and properties of anion exchange membranes having pyridinium or pyridinium derivatives as anion exchange groups, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**; 36; 49-58.
- (111) Anson, FC; Saveant, JM; Shigehara, K. Kinetics of mediated electrochemical reactions at electrodes coated with redox polymer films, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**; 145; 423-30.
- (112) Shigehara, K; Oyama, N; Anson, FC. Evaluation of rate constants for redox self-exchange reactions from electrochemical measurements with rotating-disk electrodes coated with polyelectrolytes, *Inorg. Chem.* **1981**; 20; 518-22.
- (113) Oyama, N; Shimomura, T; Shigehara, K; Anson, FC. Electrochemical responses of multiply-charged transition metal complexes bound electrostatically to graphite electrode surfaces coated with polyelectrolytes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1980**; 112; 271-80.
- (114) Oyama, N; Anson, FC. Catalysis of electrode processes by multiply-charged metal complexes electrostatically bound to polyelectrolyte coatings on graphite electrodes, and the use of polymer-coated rotating disk electrodes in diagnosing kinetic and conduction mechanisms, *Anal. Chem.* **1980**; 52; 1192-8.
- (115) Oyama, N; Sato, K; Matsuda, H. Catalysis of electrode processes by octacyanomolybdenum (IV/V) complexes bound electrostatically to graphite electrodes coated with polyelectrolytes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1980**; 115; 149-55.
- (116) Kato, M; Oki, N; Ohno, H; Tsuchida, E; Oyama, N. Adsorption and desorption of complex metal ions in polyviologen or its polyion complexes with poly(sulfonate)s by the control of a given potential, *Polymer* **1983**; 24; 846-50.
- (117) Ge, D. Preparation of IM - 2 homogeneous strongly basic anion exchange membrane and its application in desalination of brackish water, *Mo Kexue Yu Jishu* **1989**; 9; 26-30, 25 (Chem. Abstr. 1990:411847).
- (118) Yang, JM; Jong, YJ; Hsu, KY. Preparation and properties of SBS-g-DMAEMA copolymer membrane by ultraviolet radiation, *J. Biomed. Mat.* **1997**; 35; 175-80.
- (119) Lee, K-P; Choi, S-H; Kang, H-D. Preparation and characterization of polyalkene membranes modified with four different ion-exchange groups by radiation-induced graft polymerization, *J. Chromatography A* **2002**; 948; 129-38.
- (120) Zouahri, A; Elmidaoui, A; Ameduri, B; Hervaud, Y; Boutevin, B. Synthesis of ion exchange membranes from ozonized high density polyethylene, *Eur. Polym. J.* **2002**; 38; 2247-54.
- (121) Kolhe, SM; Kumar, A. Preparation of strong base anion exchange membrane using ⁶⁰Co gamma radiation, *Radiat. Phys. Chem.* **2005**; 74; 384-90.
- (122) Yamada, K; Shibuya, M; Takagi, C; Hirata, M. Adsorption and desorption properties of cationic polyethylene film gels to organic anions and their regeneration, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**; 99; 381-91.
- (123) Cropper, MAJ; Geiger, S; Jollie, DM. Fuel cells: a survey of current developments, *J. Power Sources* **2004**; 131; 57-61.
-

- (124) Fenton, DE; Parker, JM; Wright, PV. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide), *Polymer* **1973**; 14; 589.
- (125) Armand, MB; Chabagno, JM; Duclot, MJ. Polyethers as solid electrolytes, *Fast Ion Transp. Solids: Electrodes Electrolytes, Proc. Int. Conf.* **1979**; 131-6.
- (126) Sun, J; MacFarlane, DR; Forsyth, M. Novel alkaline polymer electrolytes based on tetramethylammonium hydroxide, *Electrochim. Acta* **2003**; 48; 1971-76.
- (127) Fauvarque, JF. Alkaline polymeric solid electrolytes, their manuf., and batteries and fuel cells containing the electrolytes, **1994**, WO 9406166, (Conservatoire National des Arts et Metiers, Fr.; Electricite de France).
- (128) Lewandowski, A; Zajder, M; Frackowiak, E; Beguin, F. Supercapacitor based on activated carbon and polyethylene oxide-KOH-H₂O polymer electrolyte, *Electrochim. Acta* **2001**; 46; 2777-80.
- (129) Salmon, E; Guinot, S; Godet, M; Fauvarque, JF. Structural characterization of new poly(ethylene oxide)-based alkaline solid polymer electrolytes, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**; 65; 601-07.
- (130) Fauvarque, JF; Guinot, S; Bouzir, N; Salmon, E; Penneau, JF. Alkaline poly(ethylene oxide) solid polymer electrolytes. Application to nickel secondary batteries, *Electrochim. Acta* **1995**; 40; 2449-53.
- (131) Guinot, S; Salmon, E; Penneau, JF; Fauvarque, JF. A new class of PEO-based SPEs: structure, conductivity and application to alkaline secondary batteries, *Electrochim. Acta* **1998**; 43; 1163-70.
- (132) Vassal, N; Salmon, E; Fauvarque, JF. Nickel/metal hydride secondary batteries using an alkaline solid polymer electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* **1999**; 146; 20-26.
- (133) Mohamad, AA; Mohamed, NS; Alias, Y; Arof, AK. Studies of alkaline solid polymer electrolyte and mechanically alloyed polycrystalline Mg₂Ni for use in nickel metal hydride batteries, *J. Alloys Compd.* **2002**; 337; 208-13.
- (134) Mohamad, AA; Mohamed, NS; Yahya, MZA; Othman, R; Ramesh, S; Alias, Y; Arof, AK. Ionic conductivity studies of poly(vinyl alcohol) alkaline solid polymer electrolyte and its use in nickel-zinc cells, *Solid State Ionics* **2003**; 156; 171-77.
- (135) Palacios, I; Castillo, R; Vargas, RA. Thermal and transport properties of the polymer electrolyte based on poly(vinyl alc.)-KOH-H₂O, *Electrochim. Acta* **2003**; 48; 2195-99.
- (136) Vargas, RA; Zapata, VH; Delgado, MI; Palacios, I. Effect of water vapor on the ion transport in polymer films of PVOH/LiH₂PO₄/H₂O, *Solid State Ionics* **2004**; 175; 729-32.
- (137) Yang, C-C; Hsu, S-T; Chien, W-C. All solid-state electric double-layer capacitors based on alkaline polyvinyl alcohol polymer electrolytes, *J. Power Sources* **2005**; 152; 303-10.
- (138) Yang, C-C; Lin, S-J; Hsu, S-T. Synthesis and characterization of alkaline polyvinyl alcohol and poly(epichlorohydrin) blend polymer electrolytes and performance in electrochemical cells, *J. Power Sources* **2003**; 122; 210-18.
- (139) Vassal, N; Salmon, E; Fauvarque, JF. Electrochemical properties of an alkaline solid polymer electrolyte based on P(ECH-co-EO), *Electrochim. Acta* **2000**; 45; 1527-32.
- (140) Andrieu, X; Fauvarque, JF; Goux, A; Hamaide, T; M'Hamdi, R; Vicedo, T. Solid polymer electrolytes based on statistical poly(ethylene oxide-propylene oxide) copolymers, *Electrochim. Acta* **1995**; 40; 2295-9.
- (141) Xing, B; Savadogo, O. Hydrogen/oxygen polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) based on alkaline-doped polybenzimidazole (PBI), *Electrochem. Commun.* **2000**; 2; 697-702.

-
- (142) Karichev, ZR; Tarasevich, MR. Alcohol-air fuel cell, **2004**, WO 2004047204, (Zakrytoe Aktsionernoe Obschestvo Independent Power Technologies, Russia).
- (143) Wan, Y; Creber, KAM; Peppley, B; Bui, VT; Halliop, E. New solid polymer electrolyte membranes for alkaline fuel cells, *Polym. Int.* **2005**; 54; 5-10.
- (144) Zhang, S; Wu, C; Xu, T; Gong, M; Xu, X. Synthesis and characterizations of anion exchange organic-inorganic hybrid materials based on poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO), *J. Solid State Chem.* **2005**; 178; 2292-300.
- (145) Zhang, S; Xu, T; Wu, C. Synthesis and characterizations of novel, positively charged hybrid membranes from poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide), *J. Membr. Sci.* **2006**; 269; 142-51.
- (146) Xu, T; Wu, C; Yang, W. Preparation method for positively-charged organic-inorganic hybrid membranes, **2005**, CN 1579604, (University of Science and Technology of China, Peop. Rep. China) (Chem. Abstr. 2005:1298267).
- (147) Wu, C; Xu, T; Yang, W. Synthesis and characterizations of novel, positively charged poly(methyl acrylate)-SiO₂ nanocomposites, *Eur. Polym. J.* **2005**; 41; 1901-08.
- (148) Wu, C; Xu, T; Yang, W. Fundamental studies of a new hybrid (inorganic-organic) positively charged membrane: membrane preparation and characterizations, *J. Membr. Sci.* **2003**; 216; 269-78.
- (149) Kickelbick, G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale, *Prog. Polym. Sci.* **2002**; 28; 83-114.
- (150) Xu, T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective, *J. Membr. Sci.* **2005**; 263; 1-29.
- (151) Gohil, GS; Shahi, VK; Rangarajan, R. Comparative studies on electrochemical characterization of homogeneous and heterogeneous type of ion-exchange membranes, *J. Membr. Sci.* **2004**; 240; 211-19.
- (152) <http://www.lrp.cnrs.fr/EqGuerin.htm> (consulté le 15/10/06).
- (153) Sata, T; Kawamura, K; Matsusaki, K. Electrodialytic transport properties of anion-exchange membranes prepared from poly(vinyl alcohol), poly(N-ethyl 4-vinylpyridinium salt) and b-cyclodextrin, *J. Membr. Sci.* **2001**; 181; 167-78.
- (154) Altmeier, P. Strongly alkaline anion exchange membranes and process for producing the same, **1998**, US 5746917,
- (155) Altmeier, P. Strongly basic anion-exchanging molded bodies and a method of manufacturing the same, **1999**, US 5936004,
- (156) Lebrun, L; Follain, N; Metayer, M. Elaboration of a new anion-exchange membrane with semi-interpenetrating polymer networks and characterisation, *Electrochim. Acta* **2004**; 50; 985-93.
- (157) Lebrun, L; Da Silva, E; Metayer, M. Elaboration of ion-exchange membranes with semi-interpenetrating polymer networks containing poly(vinyl alcohol) as polymer matrix, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**; 84; 1572-80.
- (158) Shahi, VK; Thampy, SK; Rangarajan, R. Studies on transport properties of surfactant immobilized anion-exchange membrane, *J. Membr. Sci.* **1999**; 158; 77-83.
- (159) Chapiro, A. Radiation induced grafting, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **1977**; 9; 55-67.
- (160) Gubler, L; Gursel, SA; Scherer, GG. Radiation grafted membranes for polymer electrolyte fuel cells, *Fuel Cells (Weinheim, Germany)* **2005**; 5; 317-35.
- (161) Nasef, MM; Hegazy, E-SA. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films, *Prog. Polym. Sci.* **2004**; 29; 499-561.
- (162) Svarfvar, BL; Ekman, KB; Sundell, MJ; Nasman, JH. Electron-beam graft-modified membranes with externally controlled flux, *Polym. Adv. Technol.* **1996**; 7; 839-46.
-

- (163) Tzanetakis, N; Varcoe, J; Slade, RS; Scott, K. Salt splitting with radiation grafted PVDF anion-exchange membrane, *Electrochem. Commun.* **2003**; 5; 115-19.
- (164) Yeon, K-H; Song, J-H; Kim, J-B; Moon, S-H. Preparation and characterization of UV-grafted ion-exchange textiles in continuous electrodeionization, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2004**; 79; 1395-404.
- (165) Herman, H; Slade, RCT; Varcoe, JR. The radiation-grafting of vinylbenzyl chloride onto poly(hexafluoropropylene-co-tetrafluoroethylene) films with subsequent conversion to alkaline anion-exchange membranes: optimization of the experimental conditions and characterization, *J. Membr. Sci.* **2003**; 218; 147-63.
- (166) Elmidaoui, A; Cherif, AT; Brunea, J; Duclert, F; Cohen, T; Gavach, C. Preparation of perfluorinated ion-exchange membranes and their application in acid recovery, *J. Membr. Sci.* **1992**; 67; 263-71.
- (167) Cohen, T; Dagard, P; Molenat, J; Brun, B; Gavach, C. Proton leakage through perfluorinated anion exchange membranes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1986**; 210; 329-36.
- (168) Choi, Y-J; Kang, M-S; Cho, J; Moon, S-H. Preparation and characterization of LDPE/polyvinylbenzyl trimethyl ammonium salts anion-exchange membrane, *J. Membr. Sci.* **2003**; 221; 219-31.
- (169) El Moussaoui, R; Martin, R. Solid alkaline fuel cell comprising ion exchange membrane, **2006**, EP 1612874, (Solvay (Societe Anonyme), Belg.).
- (170) Roualdes, S; Kourda, N; Durand, J; Pourcelly, G. Plasma-grafted PVDF polymers as anion exchange membranes for the electrotransport of Cr(VI), *Desalination* **2002**; 146; 273-78.
- (171) Saito, K; Saito, K; Sugita, K; Tamada, M; Sugo, T. Convection-aided collection of metal ions using chelating porous flat-sheet membranes, *J. Chromatography A* **2002**; 954; 277-83.
- (172) Momose, T; Tomiie, K; Harada, H; Miyachi, H; Kato, H. Method for preparation of graft polymeric membranes, **1986**, US 4605685, (Chlorine Engineers Corp., Ltd., Japan).
- (173) Nagarale, RK; Gohil, GS; Shahi, VK. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**; 119; 97-130.
- (174) Hwang, G-J; Ohya, H. Crosslinking of anion exchange membrane by accelerated electron radiation as a separator for the all-vanadium redox flow battery, *J. Membr. Sci.* **1997**; 132; 55-61.
- (175) Huda, MS; Kiyono, R; Tasaka, M; Yamaguchi, T; Sata, T. Thermal membrane potential across anion-exchange membranes with different benzyltrialkylammonium groups, *Sep. Purif. Technol.* **1998**; 14; 95-106.
- (176) Sata, T; Yamaguchi, T; Matsusaki, K. Effect of Hydrophobicity of Ion Exchange Groups of Anion Exchange Membranes on Permselectivity between Two Anions, *J. Phys. Chem.* **1995**; 99; 12875-82.
- (177) Dragan, ES; Avram, E; Axente, D; Marcu, C. Ion-exchange resins. III. Functionalization-morphology correlations in the synthesis of some macroporous, strong basic anion exchangers and uranium-sorption properties evaluation, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**; 42; 2451-61.
- (178) Tomoi, M; Onozuka, T; Shindo, MTE; Kubota, H; Sawada, S; Sawada, SCOYR. Demineralization of waters using a strongly basic anion exchanger, **1995**, EP 670184, (Mitsubishi Chemical Corp., Japan; Tohoku Electric Power Co., Inc.).
- (179) Pandey, AK; Childs, RF; West, M; Lott, JNA; McCarry, BE; Dickson, JM. Formation of pore-filled ion-exchange membranes with in situ crosslinking:

- poly(vinylbenzyl ammonium salt)-filled membranes, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**; 39; 807-20.
- (180) Pandey, AK; Goswami, A; Sen, D; Mazumder, S; Childs, RF. Formation and characterization of highly crosslinked anion-exchange membranes, *J. Membr. Sci.* **2003**; 217; 117-30.
- (181) Sata, T; Teshima, K; Yamaguchi, T. Permselectivity between two anions in anion exchange membranes crosslinked with various diamines in electro dialysis, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**; 34; 1475-82.
- (182) Varcoe, JR; Slade, RCT; Yee, ELH. An alkaline polymer electrochemical interface: a breakthrough in application of alkaline anion-exchange membranes in fuel cells, *Chem. Commun. (Cambridge)* **2006**; 1428-29.
- (183) Brylev, O; Alloin, F; Duclot, M; Souquet, JL; Sanchez, JY. New family of anion conducting polymers: synthesis and characterization, *Electrochim. Acta* **2003**; 48; 1953-59.
- (184) Iojoiu, C; Genova-Dimitrova, P; Marechal, M; Sanchez, JY. Chemical and physicochemical characterizations of ionomers, *Electrochim. Acta* **2006**; 51; 4789-801.
- (185) Tam, CM; Dal-Cin, M; Guiver, MD. Polysulfone membranes. IV. Performance evaluation of Radel A/PVP membranes, *J. Membr. Sci.* **1993**; 78; 123-34.
- (186) Popescu, G; Nechifor, G; Albu, B; Luca, N. Microporous polyethersulfone membranes, *Rev. Roum. Chim.* **1989**; 34; 577-80.
- (187) Swinyard, BT; Sagoo, PS; Barrie, JA; Ash, R. The transport and sorption of water in poly(ether sulfone), polysulfone, and poly(ether sulfone)/phenoxy blends, *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**; 41; 2479-85.
- (188) Warshawsky, A; Kedem, O. Polysulfone-based interpolymer anion exchange membrane, *J. Membr. Sci.* **1990**; 53; 37-44.
- (189) Sugaya, Y; Terada, I; Sanekata, K; Horie, H. Polyether-polysulfone-based anion exchangers, **1990**, EP 352798, (Asahi Glass Co., Ltd., Japan).
- (190) Hao, J; Wang, W; Yang, P; Zhao, Q. The preparation of quaternized polysulfone membrane for low pressure reverse osmosis, *Desalination* **1991**; 83; 361-71.
- (191) Li, L; Wang, Y. Quaternized polyethersulfone Cardo anion exchange membranes for direct methanol alkaline fuel cells, *J. Membr. Sci.* **2005**; 262; 1-4.
- (192) Rodrigues, AE; Editor. *NATO Advanced Science Institutes Series E: Applied Sciences, No. 107: Ion Exchange: Science and Technology. [Proceedings Held in Troia, Portugal, July 14-26, 1985]*, **1986**.
- (193) Hao, JH; Chen, C; Li, L; Yu, L; Jiang, W. Preparation of solvent-resistant anion-exchange membranes, *Desalination* **2000**; 129; 15-22.
- (194) Chlanda, FP; Lee, LTC; Lui, KJ. Bipolar membranes, **1978**, DE 2737131, (Allied Chemical Corp., USA).
- (195) Terada, I; Horie, H; Kanke, Y; Miyake, H. Ion-exchange membranes for recovery of acids, *Kobunshi Kako* **1991**; 40; 402-5 (Chem. Abstr. 1992:43715).
- (196) Terada, I; Sugaya, Y; Miyake, H; Horie, H. Development of anion-exchange membranes for diffusion dialysis. New ion-exchange membranes for the recovery of acids, *Hyomen* **1992**; 30; 133-7 (Chem. Abstr. 1992:410849).
- (197) Hwang, G-J; Ohya, H. Preparation of anion-exchange membrane based on block copolymers. Part 1. Amination of the chloromethylated copolymers, *J. Membr. Sci.* **1998**; 140; 195-203.
- (198) Hwang, G-J; Ohya, H. Preparation of anion exchange membrane based on block copolymers. Part II. The effect of the formation of macroreticular structure on the membrane properties, *J. Membr. Sci.* **1998**; 149; 163-69.

- (199) Anion exchange resins, **1968**, FR 1543904, (General Electric Co.).
- (200) Borman, WFH. Aromatic substituted poly(phenylene oxides), **1965**, US 3226361, (General Electric Co.).
- (201) Xu, T; Yang, W. Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: membrane preparation and characterization, *J. Membr. Sci.* **2001**; 190; 159-66.
- (202) Xu, T; Zha, FF. Fundamental studies on a new series of anion exchange membranes: effect of simultaneous amination-crosslinking processes on membranes ion-exchange capacity and dimensional stability, *J. Membr. Sci.* **2002**; 199; 203-10.
- (203) Tsuchida, E; Yamamoto, K; Miyatake, K; Hara, H. Synthesis of a New Series of Polycations Based on Poly[oxy-2-[3-(trialkylammonio)propyl]-6-methyl-1,4-phenylene salts], *Macromolecules* **1995**; 28; 7917-23.
- (204) Dewi, EL; Oyaizu, K; Nishide, H; Tsuchida, E. Cationic polysulfonium membrane as separator in zinc-air cell, *J. Power Sources* **2003**; 115; 149-52.
- (205) Dewi, EL; Nakano, H; Oyaizu, K; Nishide, H; Tsuchida, E. Ion-exchange and apparent diffusion coefficients within cationic poly-sulfonium coatings containing ferricyanide, *J. Macromol. Sci., Chem.* **2003**; A40; 37-47.
- (206) Haryono, A; Miyatake, K; Tsuchida, E. Synthesis and photochemical reaction of polyarylenesulfonium salts, *Macromol. Phys. Chem.* **1999**; 200; 1257-67.
- (207) Tsuchida, E; Miyatake, K. Novel synthesis of polyarylenesulfonium cations through a multi-electron transfer process, *Chinese J. Polym. Sci.* **1998**; 16; 106-16.
- (208) Tsuchida, E; Yamamoto, K; Shouji, E; Haryono, A. Photochemical recycling of polyarylene sulfide, *Chem. Commun. (Cambridge)* **1996**; 2091-92.
- (209) Yamamoto, K; Shouji, E; Suzuki, F; Kobayashi, S; Tsuchida, E. Synthesis of Poly(sulfonium cation) by Oxidative Polymerization of Aryl Alkyl Sulfides, *J. Org. Chem.* **1995**; 60; 452-3.
- (210) Miyatake, K; Haryono, A; Oyaizu, K; Tsuchida, E. Synthesis and thermal properties of a polysulfonium salt with a comb-like structure, *J. Macromol. Sci., Chem.* **2001**; A38; 851-59.
- (211) Oyaizu, K; Nakano, H; Natori, J; Tsuchida, E. Polysulfonium as a new electrode-modifying polyelectrolyte, *J. Electroanal. Chem.* **2001**; 498; 232-36.
- (212) Anson, FC; Ohsaka, T; Saveant, JM. Kinetics of electron-transfer cross-reactions within redox polymers. Coatings of a protonated polylysine copolymer with incorporated electroactive anions, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**; 105; 4883-90.
- (213) Anson, FC; Ohsaka, T; Saveant, JM. Diffusional pathways for multiply-charged ions incorporated in polyelectrolyte coatings on graphite electrodes. Cobalt oxalate (Co(C₂O₄)₃³⁻) in coatings of protonated polylysine, *J. Phys. Chem.* **1983**; 87; 640-7.
- (214) Nonaka, T; Fujita, K. Transport of ferric ions through 2,3-epithiopropyl methacrylate-dodecyl methacrylate-methacrylamide propyl trimethyl ammonium chloride terpolymer membranes, *J. Membr. Sci.* **1998**; 144; 187-95.
- (215) Nonaka, T; Kawamoto, M. Uphill and selective transport of uranyl ions through 2,3-epithiopropyl methacrylate-dodecyl methacrylate-methacrylamide propyl trimethyl ammonium chloride terpolymer membranes, *J. Membr. Sci.* **1995**; 101; 135-43.
- (216) Wandrey, C; Hernandez-Barajas, J; Hunkeler, D. Diallyldimethylammonium chloride and its polymers, *Adv. Polym. Sci.* **1999**; 145; 123-82.
- (217) Yao, W; Tsai, T; Chang, Y-m; Chen, M. Polymer-based hydroxide conducting membranes, **2000**, WO 2000016422, (Reveo, Inc., USA).
- (218) Kim, IC; Tak, TM. Synthesis of soluble anion-exchange copolyimides and nanofiltration membrane performances, *Macromolecules* **2000**; 33; 2391-96.

- (219) Matsui, K; Kikuchi, Y; Hiyama, T; Tobita, E; Kondo, K; Akimoto, A; Seita, T; Watanabe, H. Fluorocarbon anion exchangers, **1986**, EP 166015, (Toyo Soda Mfg. Co., Ltd., Japan; Sagami Chemical Research Center).
- (220) Oyama, N; Ohsaka, T; Okajima, T. Cationic perfluorinated polyelectrolyte as an electrode modifier, *Anal. Chem.* **1986**; 58; 979-81.
- (221) Wei, J; Stone, C; Steck, AE. Copolymers of trifluorostyrene and substituted trifluorostyrene and ion-exchange membranes formed therefrom, **1995**, WO 9508581, (Ballard Power Systems Inc., Can.).
- (222) Tongwen, X; Weihua, Y. Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: membrane preparation and characterization, *J. Membr. Sci.* **2001**; 190; 159-66.

CHAPITRE II

**MODIFICATION CHIMIQUE DU CONTRE-ION DU
POLY(CHLORURE DE DIALLYLDIMETHYL AMMONIUM)**

Modification Chimique du Contre-Ion du Poly(chlorure de diallyldiméthyl ammonium)

A. INTRODUCTION

L'une des premières voies explorées pour synthétiser un polymère conducteur d'ions hydroxydes non-hydrosoluble concerne la copolymérisation d'un monomère porteur de groupements ammonium avec un monomère fluoré. Etant donné l'instabilité en milieu basique du méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MADAME) et le coût élevé du chlorure de vinylbenzyltriméthyl ammonium (VBTMAC), deux monomères cationiques souvent utilisés dans l'élaboration de membranes fonctionnelles¹⁻⁴, nous nous sommes intéressés à un autre monomère commercial, le chlorure de diallyldiméthyl ammonium (DADMAC)⁵.

Le DADMAC, synthétisé à partir de la diméthylamine (DMA) et du chlorure d'allyle^{6,7}, est à l'origine des premiers polymères porteurs de groupements ammonium quaternaires⁵ qui sont des polymères très utilisés, notamment dans les domaines de la papeterie, du traitement des eaux et de la cosmétique^{5,8-12}. Cet intérêt provient principalement de sa structure, qui lui confère une température de transition vitreuse élevée, et de son hydrophilie.

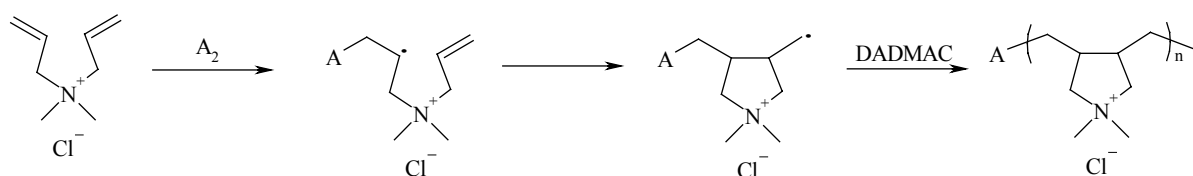


Schéma 1. Polymérisation radicalaire cyclique du diallyldiméthylammonium (DADMAC) en présence d'un amorceur A_2 .

L'homopolymère du DADMAC possède une très forte solubilité dans l'eau, ce qui en fait un des électrolytes les plus utilisés^{13,14}.

Ainsi, dans le cadre de notre projet, il s'avérait nécessaire de modifier le poly(DADMAC) (PDADMAC), de façon le rendre insoluble en milieu aqueux tout en conservant son caractère conducteur ionique.

La première voie envisagée concerne la copolymérisation radicalaire du DADMAC avec un monomère fortement hydrophobe, le chlorotrifluoréthylène (CTFE).

Par ailleurs, nous avons envisagé de substituer partiellement les contre-ions chlorure du PDADMAC par des contre-anions fluorés (TFSI⁻, PF₆⁻), de façon à les rendre insolubles dans l'eau

Ces deux approches sont présentées ci-après.

B. SYNTHÈSE DE COPOLYMERES POLY(DADMAC-*co*-CTFE)

Le DADMAC a été étudié en copolymérisation afin d'obtenir des polymères de masses molaires élevées, dans la mesure où son homopolymérisation est limitée par une faible constante de propagation ($k_p = 90 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$ à 50 °C en milieu aqueux¹⁵ ; $k_p = 100 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$ à 60,5 °C en émulsion inverse¹⁶). Les comonomères habituellement utilisés sont, notamment, l'acrylamide^{17,18}, l'acétate de vinyle¹⁹, le styrène²⁰, mais également divers monomères hydrophiles (acrylamide¹⁸, acide acrylique²¹, dérivés du DADMAC^{22,23},...). Néanmoins, à notre connaissance, aucune copolymérisation entre le DADMAC et une oléfine fluorée n'a été étudiée.

Les copolymérisations entre le DADMAC et le CTFE ont été réalisées par voie radicalaire, selon le Schéma 2. Deux amorceurs ont été utilisés : le peroxyde de di-*tertio*-butyle (DTBP) à 140 °C, et le peroxyphthalate *tertio*-butyle (TBPPI), à 75 °C, qui ont tous deux un temps de demi-vie d'une heure à ces températures respectives.

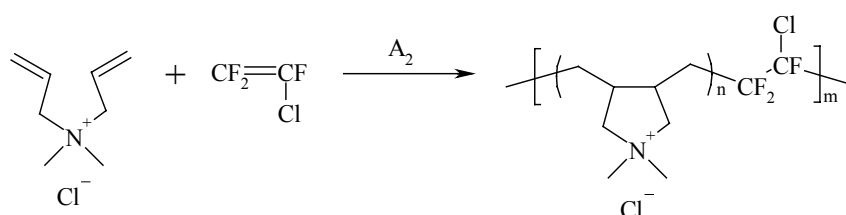


Schéma 2. Copolymérisation par voie radicalaire entre le DADMAC et le CTFE.

Divers solvants, températures et concentrations en monomère ont été testés lors de ces copolymérisations en autoclave (Tableau 1). Le DADMAC commercial se présente en solution dans l'eau ou pur. Dans le cadre de notre étude, nous avons généralement utilisé le DADMAC en solution dans l'eau (noté "aq" dans le tableau 1).

Tableau 1. Conditions expérimentales des différentes copolymérisations radicalaires effectuées entre le CTFE et le DADMAC.

Echantillon	Proportions dans le milieu		Incorporation dans le polymère		T (°C)	Solvant	Rdt (%)	Solubilité
	% CTFE	% DADMAC	% CTFE	% DADMAC				
DV018	50	50 (aq)	19	81	140	acétonitrile	58	eau
DV026	50	50 (aq)	29	71	75	acétonitrile	46	eau
DV038	50	50 (aq)	44	56	75	DMF	25	eau
DV039	90	10 (aq)	-	-	75	C ₄ H ₉ F ₅	39	-
DV047	74	26	-	-	75	DMF	34	-
DV048	74	26 (aq)	50	50	75	DMF	58	eau
DV075	50	50	-	-	75	L.I.	-	-
DV085	85	15 (aq)	67	33	75	C ₄ H ₉ F ₅	51	eau
DV086	51	49 (aq)	41	59	75	C ₄ H ₉ F ₅ + TA	85	eau
DV089	80	20 (aq)	42	58	75	C ₄ H ₉ F ₅ + TA	56	eau

L.I. : liquide ionique (1-hexyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle) imide ; TA : tensioactif (FORAFAC[®]) ; C₄H₉F₅ : CH₃CF₂CH₂CF₃ ; incertitude sur la composition du copolymère : ± 2 %.

Les copolymères ainsi obtenus sont soit hydrosolubles (DV018, DV026, DV038, DV048, DV085, DV086, DV089), soit insolubles dans les solvants organiques usuels (DV039, DV047). Les polymères insolubles ont été préparés à partir de compositions initiales très élevées en CTFE (DV039), ou à partir de DADMAC pur et difficilement soluble dans le DMF (DV047), ce qui porte à croire qu'ils présentent une composition en CTFE très importante. Or, le PCTFE étant connu pour sa cristallinité et son insolubilité²⁴⁻²⁶, il n'est pas surprenant que ces polymères, très proches de ce dernier par leur haute teneur en CTFE, ne puissent être solubilisés dans les solvants organiques habituels. Les autres polymères, hydrosolubles ont été analysés par spectroscopie RMN du ¹H (Figure 1) et du ¹⁹F (Figure 2). Ainsi, de par la présence des signaux caractéristiques du CTFE (signal entre -95 et -130 ppm, -CF₂CFCl-) et du DADMAC (signaux entre 1,2 et 1,7 ppm (-CH₂-CH-CH₂-N⁺(CH₃)₂-CH₂-CH-CH₂-), à 3,2 ppm (-CH₂-CH-CH₂-N⁺(CH₃)₂-CH₂-CH-CH₂-) et 3,8 ppm (-CH₂-CH-CH₂-N⁺(CH₃)₂-CH₂-CH-CH₂-), nous avons pu confirmer la structure copolymère.

Néanmoins, la RMN ne permet pas directement la mesure des proportions de chacun des monomères dans le copolymère. Seule une analyse avec étalon interne contenant de l'hydrogène et du fluor peut permettre de calculer le taux d'incorporation des deux monomères. Nous avons donc pu déterminer les compositions des copolymères (présentées dans le Tableau 1), grâce au 1,3-bis(trifluorométhyl)benzène, dont les signaux caractéristiques apparaissent entre 7,2 et 8,1 ppm en RMN ¹H (C₆H₄(CF₃)₂), et entre -56 et -61 ppm en RMN ¹⁹F (C₆H₄(CF₃)₂).

$$L'équation utilisée est la suivante : \%CTFE = \frac{\frac{\int_{-95 \text{ ppm}}^{-130 \text{ ppm}} CF_2CFCl / 3}{\int_{-56 \text{ ppm}}^{-61 \text{ ppm}} CF_3 / 6}}{\frac{\int_{-95 \text{ ppm}}^{-130 \text{ ppm}} CF_2CFCl / 3}{\int_{-56 \text{ ppm}}^{-61 \text{ ppm}} CF_3 / 6} + \frac{\int_{1,2 \text{ ppm}}^{1,7 \text{ ppm}} CH_2CH / 3}{\int_{7,2 \text{ ppm}}^{8,1 \text{ ppm}} C_6H_4 / 4}} \quad (1)$$

où $\int CF_2CFCl$, $\int CF_3$, $\int CH_2CH$, $\int C_6H_4$ représentent respectivement les intégrations des signaux du CTFE et de l'étalon interne (en RMN du ^{19}F), et du DADMAC et de l'étalon interne (en RMN du 1H).

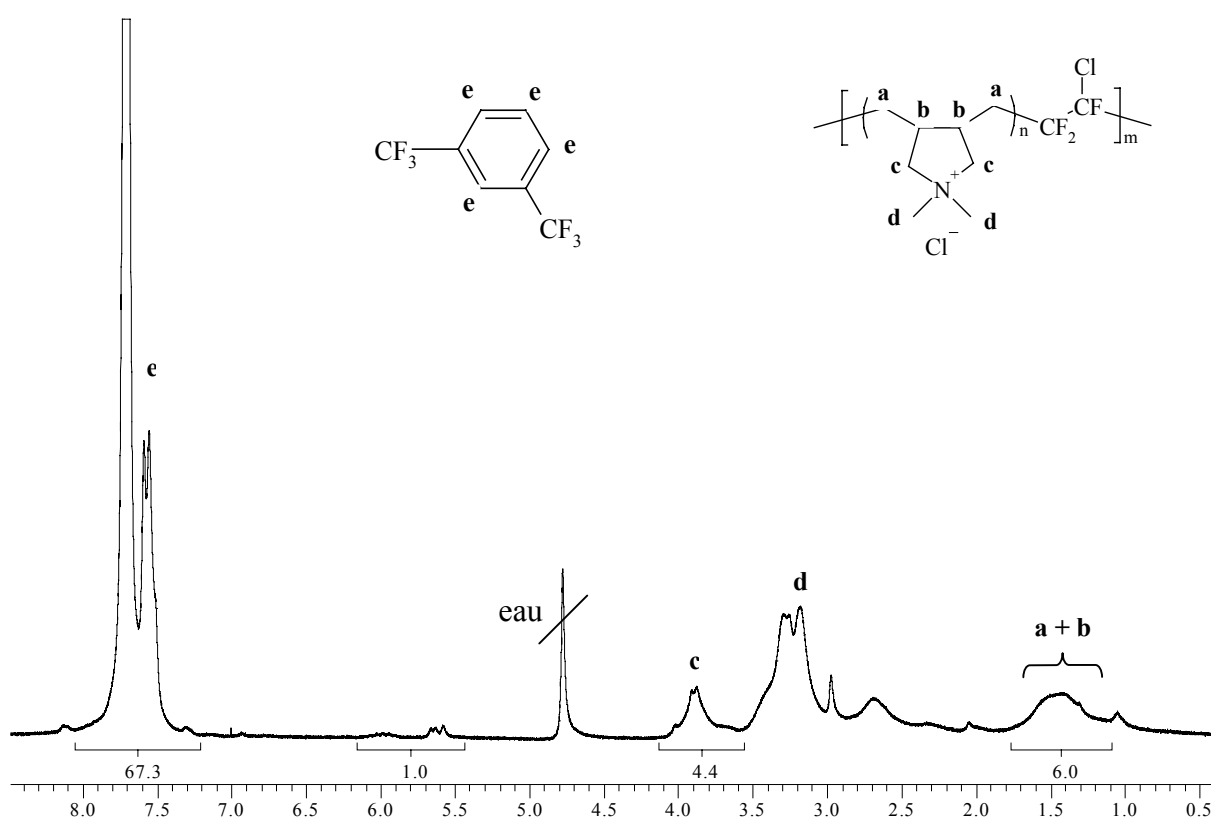


Figure 1. Spectre RMN 1H du copolymère poly(CTFE-co-DADMAC) (DV089, %CTFE = 61 %, %DADMAC = 39 %) obtenu dans CD_3OD .

La composition molaire DADMAC des copolymères est déterminée, à partir du signal situé entre 1,1 et 1,7 ppm car, contrairement aux signaux des protons en position α par rapport à l'ammonium, ceux-ci ne correspondent qu'au DADMAC intégré dans la chaîne du polymère. En effet, les signaux du DADMAC se situent à 6,0 ppm ($CH_2=CH-CH_2-N^+(CH_3)_2-CH_2-CH=CH_2$), 5,6 ppm ($CH_2=CH-CH_2-N^+(CH_3)_2-CH_2-CH=CH_2$), 3,8 ppm ($CH_2=CH-CH_2-N^+(CH_3)_2-CH_2-CH=CH_2$) et 3,0 ppm ($CH_2=CH-CH_2-N^+(CH_3)_2-CH_2-CH=CH_2$). Or, ces deux

derniers signaux demeurent identiques, que le DADMAC soit sous forme monomère ou polymère. Dû à la solubilité du monomère et du copolymère dans l'eau, il a été impossible d'éliminer le DADMAC n'ayant pas réagi, que ce soit par précipitation ou par évaporation. De fait, des analyses élémentaires n'ont pu être effectuées sur ces copolymères.

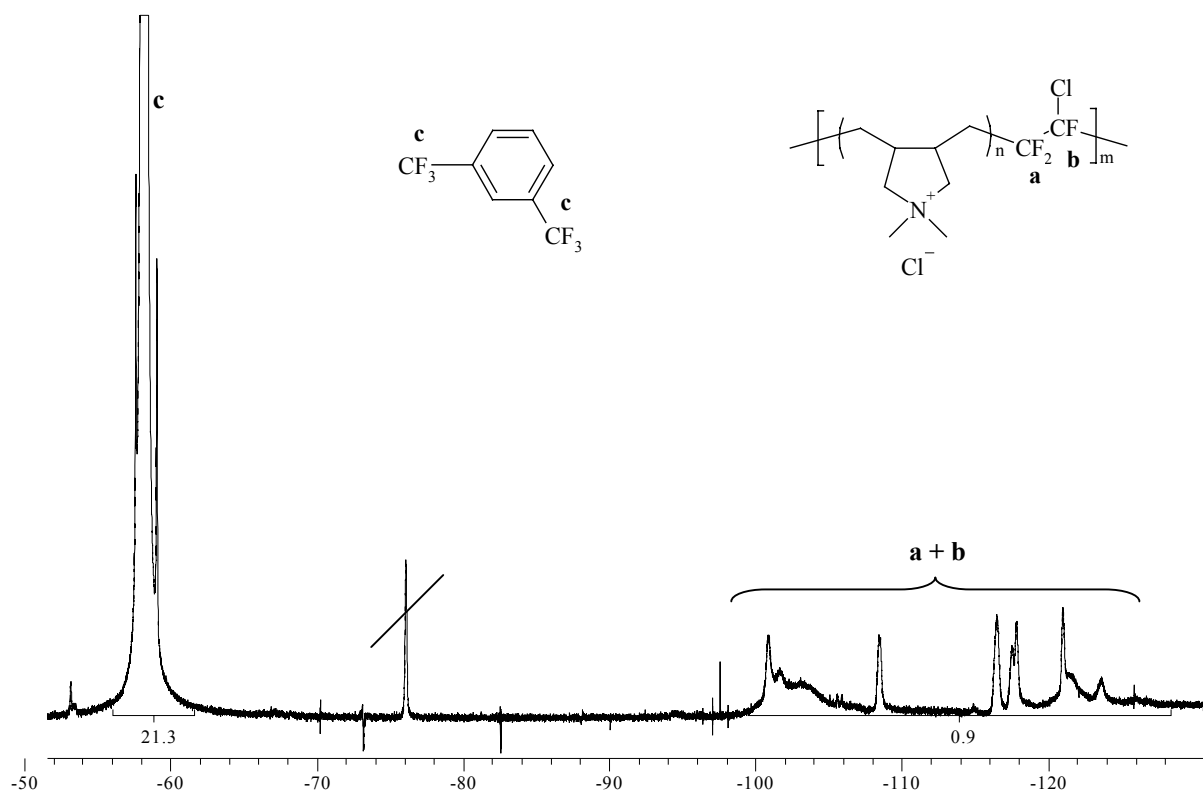


Figure 2. Spectre RMN ^{19}F du copolymère poly(CTFE-co-DADMAC) DV089 en présence de CD_3OD comme solvant.

De plus, à cause de l'hydrosolubilité des copolymères, nous n'avons pas pu déterminer leurs masses molaires, ne disposant pas, au laboratoire, de chromatographie d'exclusion stérique dans l'eau.

Parmi les différentes conditions expérimentales testées, l'on remarque l'utilité d'un tensioactif (DV086 et DV089) qui permet d'améliorer sensiblement les rendements des copolymérisations, mais également la moindre réactivité du CTFE par rapport au DADMAC puisque tous les produits analysables par RMN, ont un taux de DADMAC incorporé supérieur à celui introduit initialement. Cette remarque vaut d'autant plus lorsque la polymérisation est effectuée à haute température par amorçage au DTBP (DV018).

Ainsi, compte-tenu du fait que ces copolymères se sont révélés insolubles dans des solvants organiques, cette voie de synthèse a été abandonnée.

C. MODIFICATION CONTRE-IONIQUE DU PDADMAC

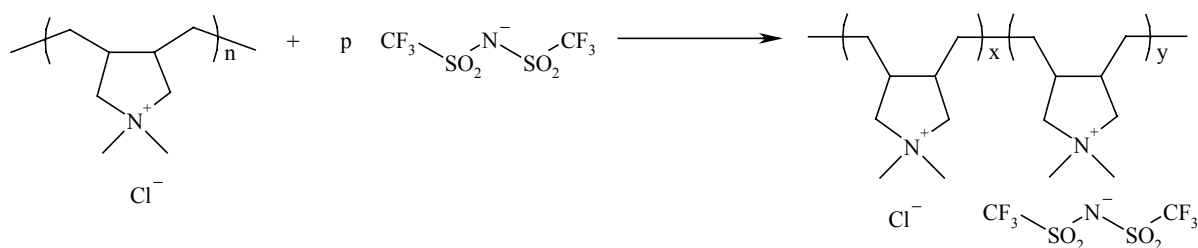
I. INTRODUCTION

Cette approche s'inspire de la synthèse de complexes polyélectrolyte/tensioactif, largement décrite dans la littérature. L'intérêt de ces matériaux se trouve tout d'abord dans la méthode simple de leur préparation qui consiste généralement à mélanger les solutions aqueuses de polyélectrolyte et de tensioactif (technique appelée "métathèse")²⁷. Par ailleurs, le fait que ces matériaux conduisent à des systèmes nanostructurés est également un point intéressant. Certains possèdent des applications plus spécifiques, comme les complexes polyélectrolytes/amphiphiles fluorés (PEFA)^{28,29}, utilisés comme revêtements (peintures, textiles,...) ou encore les poly(liquides ioniques), testés dans l'absorption du CO₂³⁰⁻³³.

De tels complexes, polyélectrolyte / tensioactif^{27,34-37} mais également polyanion / polycation³⁸⁻⁴¹ ont également été décrits à partir de PDADMAC, donnant lieu à des complexes hydrosolubles³⁵⁻³⁷ et hydrophobes²⁷, ainsi qu'à des matériaux de faible tension de surface, à partir de tensioactifs fluorés.

Certains de ces complexes sont connus pour être insolubles dans l'eau. Néanmoins, ils sont solubles dans les solvants organiques. Il semble d'ailleurs que la solubilité de ces systèmes soit fortement dépendante du rapport entre le polyélectrolyte et le tensioactif^{27,42}.

1° étape : échange par les ions fluorés



2° étape : échange par les OH⁻

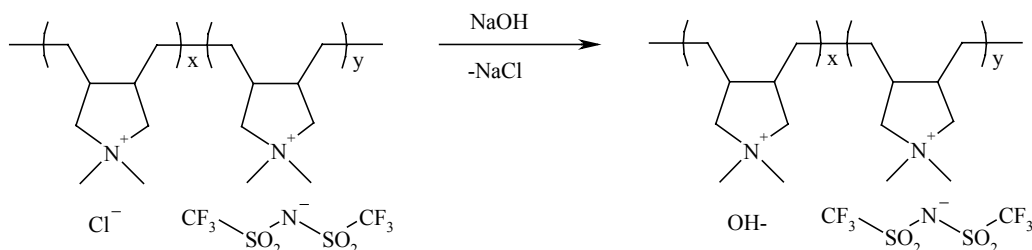


Schéma 3. Modification contre-ionique du PDADMAC.

Dans notre cas, l'objectif consiste à obtenir des polymères insolubles dans l'eau, grâce à l'apport d'anions TFSI⁻, tout en conservant des contre-ions Cl⁻ échangeurs. L'introduction des ions TFSI⁻ s'opère par simple réaction d'échange comme l'illustre le schéma 3. Il en est de même pour l'introduction de l'ion OH⁻ qui intervient dans un deuxième temps.

II. RESULTATS ET DISCUSSION

Les ions TFSI⁻ possèdent une solubilité en deçà de laquelle ils se retrouvent généralement dispersés dans le milieu, comme peuvent l'être les anions inorganiques (Cl⁻, OH⁻,...). Dans le cas d'une solution aqueuse concentrée, ces molécules ioniques s'organisent sous la forme de micelles, dont l'enveloppe est formée des "têtes" ioniques et le cœur, des chaînes hydrophobes. La solubilité limite du LiTFSI dans l'eau est de $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On peut supposer que l'utilisation de solutions de LiTFSI concentrées va conduire le PDADMAC à s'enchevêtrer autour des micelles, limitant, a priori, l'accessibilité des sites ammonium du polymère. Au contraire, des solutions diluées doivent permettre un échange avec la chaîne avant de s'organiser en micelles enveloppées de polymère²⁸. Ces derniers pourraient donc conduire à des matériaux dotés de meilleures propriétés d'échange ionique.

Nous avons donc envisagé la synthèse des complexes PDADMAC/LiTFSI en utilisant des solutions de sels concentrées ou diluées afin de comparer les propriétés respectives des matériaux formés (Schéma 4).

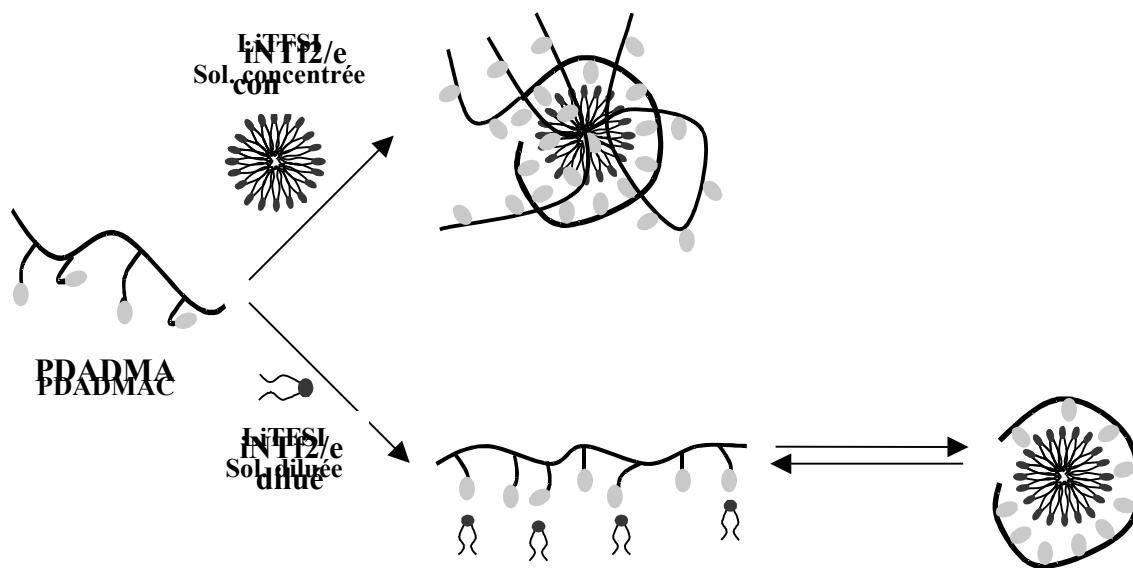


Schéma 4. Modification ionique du PDADMAC par des solutions aqueuses de LiTFSI (sites cationiques du PDADMAC R_4N^+ : ● ; sites anioniques des tensioactifs R_2N^- : ●).

1. Echanges ioniques à partir de solutions concentrées

Différents échanges d'ions Cl^- par des ions TFSI^- ont été effectués à partir de solutions en sel LiTFSI suffisamment concentrées ($[\text{LiTFSI}] = 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) pour être au-delà de leur concentration limite de solubilité. Le temps (1 h et 48 h) et la température (22 , 60 et 80 °C) de la réaction d'échange, ainsi que la concentration en LiTFSI introduite sont les paramètres qui ont été pris en compte. De même, deux solvants ont été testés, à savoir le méthanol et l'eau. Ces conditions sont reportées dans le Tableau 2. Le PDADMAC utilisé possède une masse molaire comprise entre 250 000 et 350 000 g.mol^{-1} (données Aldrich).

Tableau 2. Conditions expérimentales des différentes modifications du PDADMAC par des solutions concentrées de LiTFSI .

Echantillon	n_{LiTFSI} (eq/ NR_4^+)	Solvant	t (h)	T (°C)	Autres conditions opératoires	Fraction précipitée ^a (%)
DV168	0,1	eau	1	80	LiTFSI non dissous avant réaction	19
DV169	0,1	eau	1	80	-	18
DV179	0,1	eau	1	80	Addition du LiTFSI dissout goutte à goutte	15
DV182	0,1	méthanol	1	60	-	0
DV178	0,1	eau	48	22	-	24
DV170	0,2	eau	1	80	-	38
DV172	0,2	eau	1	80	Echange Cl^-/OH^- effectué préalablement	32
DV180	0,5	eau	1	80	-	58
DV202	0,7	eau	1	80	Echange Cl^-/OH^- effectué préalablement	88

a : fraction précipitée = $m(\text{polymère précipité}) / (m(\text{polymère précipité}) + m(\text{polymère hydrosoluble lyophilisé}))$

Lors de l'ajout de la solution incolore de sel de tensioactif fluoré à celle, également incolore, de polymère, nous observons apparaître progressivement la formation d'un précipité blanc. La quantité de ce précipité (noté "fraction précipitée") est indiquée dans la dernière colonne du Tableau 2. La "fraction précipitée" correspond au polymère modifié et initialement soluble dans le milieu. Par ailleurs, le polymère resté en solution est récupéré par lyophilisation puis pesé. Le polymère précipitant (et donc hydrophobe) est celui utilisé comme liant d'électrode de pile à combustible. Les valeurs de la fraction précipitée augmentent avec la quantité d'ions TFSI^- introduite dans le milieu. Ce résultat est en soit cohérent dans la mesure où les ions sont sous forme de micelles et que le remplacement des ions chlorure par les ions TFSI^- n'est pas homogène et donne lieu à l'enchevêtrement du PDADMAC autour de ces micelles (Schéma 4). Néanmoins, d'autres paramètres peuvent influencer cette quantité de polymère récupérée. Par exemple, l'ajout goutte à goutte de la solution aqueuse de LiTFSI , favorisant une substitution plus homogène des contre-ions,

conduit à une diminution de la quantité de PDADMAC précipitant. Par ailleurs, le remplacement de l'eau par le méthanol comme solvant ne conduit pas à la précipitation du polymère, et cela pour plusieurs raisons. La première est que les micelles de LiTFSI ne se forment pas à la même concentration dans ces deux solvants. En effet, le méthanol étant moins polaire que l'eau, l'aversion des groupements $-CF_3$ du tensioactif vis-à-vis du solvant est alors moins forte, permettant de retarder la formation de micelles, et donc, lors de l'échange, celle du précipité. De plus, même si certains complexes PDADMA/TFSI⁻ peuvent se former, le méthanol permettra, par rapport à l'eau, une plus grande solubilité de ceux-ci.

La spectroscopie RMN ne permettant pas l'analyse des polymères de PDADMAC modifiés, et, plus particulièrement, le calcul de leur composition, l'analyse élémentaire a été utilisée. La composition des échantillons en ions TFSI⁻ apparaît dans le Tableau 3.

Tableau 3. Comparaison des quantités de TFSI⁻ présentes dans le milieu et dans les polymères obtenus après modification par des solutions aqueuses concentrées de TFSI⁻ puis par précipitation.

	DV168	DV169	DV170	DV172	DV178	DV179	DV180	DV202
n_{TFSI⁻} (initial) (eq)	0,10	0,10	0,20	0,20	0,10	0,10	0,50	0,70
n_{TFSI⁻} (polymère précipité) (eq)	0,93	0,88	0,92	0,46	0,29	0,94	0,87	0,88

Incertitude sur les quantités de TFSI⁻ : 0,01 eq.

La proportion d'ions TFSI⁻ contenus dans les polymères modifiés a été déterminée à partir des analyses élémentaires du carbone et du soufre. Afin de minimiser l'influence que pourrait avoir la présence éventuelle d'eau dans le polymère, ce calcul est réalisé à partir des rapports de quantités de soufre et de carbone. Cette détermination a été effectuée d'après les équations 2a et 2b :

$$x + y = 1 \quad (2a)$$

$$\frac{x}{y} = \frac{2 M_S - 10 M_C \times \frac{\%S}{\%C}}{8 M_C \times \frac{\%S}{\%C}} \quad (2b)$$

où x et y représentent les fractions molaires de motifs DADMA respectivement substitués par Cl⁻ et TFSI⁻, M_S et M_C les masses molaires respectives des atomes de soufre (62,066 g.mol⁻¹) et de carbone (12,011 g.mol⁻¹) et %S et %C les taux respectifs de soufre et de carbone déterminés par analyse élémentaire.

Les polymères précipitant obtenus après modification chimique du contre-ion chlorure contiennent une quantité de contre-ions TFSI nettement supérieure à la quantité prévue par les concentrations initiales en tensioactif LiTFSI, ce qui est notamment le cas des échantillons DV168, DV169, DV170, DV179, DV180 et DV202 qui présentent des compositions en TFSI supérieures à 87 %. Cette différence reflète la façon dont se déroule la modification. En effet, une substitution des contre-ions chlorure du PDADMAC par des solutions micellaires de LiTFSI favorise l'enchevêtrement du polymère autour de ces micelles et donc la formation de polymères fortement substitués, qui précipitent rapidement, et d'autres peu substitués, éliminés lors de la filtration.

Toutefois, les échantillons DV172 et DV178, synthétisés respectivement par addition goutte à goutte du sel de lithium pour le premier, et par agitation du mélange polymère/tensioactif maintenue pendant 48 h pour le second, possèdent des taux de substitution plus faibles (DV172 : 0,46 pour une quantité initiale en TFSI⁻ de 0,20 ; DV178 : 0,29 pour une quantité initiale en TFSI⁻ égale à 0,10), ce qui devrait favoriser leurs propriétés électrochimiques. Ces échantillons, plus conformes aux concentrations initiales en réactifs que précédemment, fait apparaître qu'une addition lente du sel de lithium ainsi qu'un temps de réaction long conduit à un matériau modifié de façon plus homogène.

2. Echanges ioniques par solutions diluées d'ions TFSI

La modification des polymères décrite dans ce paragraphe a été réalisée à température ambiante, par ajout goutte à goutte de la solution de tensioactif fluoré. Une forte agitation est ensuite maintenue pendant 24h car une longue période d'échange est nécessaire pour favoriser une répartition ionique homogène sur le polymère⁴³, comme démontré dans le paragraphe précédent. Le polymère modifié est filtré, tandis que le filtrat est également récupéré, par lyophilisation, afin de pouvoir se rendre compte, par gravimétrie, de l'homogénéité de la substitution.

Deux types de PDADMAC ont été utilisés : des polymères de masses molaires élevées (comprises entre 250 000 et 350 000 g.mol⁻¹, données Aldrich) et des polymères de faibles masses molaires (< 100 000 g.mol⁻¹, données Aldrich). Les quantités de sel et de polymère introduites dans le milieu sont regroupées dans le Tableau 4, ainsi que les quantités de polymère obtenues par précipitation.

Tableau 4. Conditions expérimentales des différentes modifications du PDADMAC par des solutions diluées de d⁺ions TFSI⁻.

échantillon	Type de polymère	n_{TFSI^-} (eq/NR ₄ ⁺)	[TFSI ⁻] (10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	[PDADMAC] (10 ⁻² mol.L ⁻¹)	Fraction précipitée ^a (%)
DV218	Haute masse	0,10	3,5	4,9	45
DV212	Haute masse	0,14	3,5	2,5	48
DV262	Haute masse	0,14	3,5	4,9	53
DV310	Haute masse	0,30	3,5	5,1	62
DV273	Haute masse	0,43	3,5	5,4	-
DV216	Haute masse	0,51	3,5	2,5	81
DV311	Haute masse	0,65	3,5	5,1	81
DV312	Haute masse	0,80	3,5	5,1	74
DV313	Haute masse	1,00	3,5	5,1	99
DV286	Faible masse	0,14	3,5	4,9	27
DV289	Faible masse	0,30	3,5	5,1	51
DV302	Faible masse	0,48	3,5	5,1	65
DV303	Faible masse	0,64	3,5	5,1	92
DV304	Faible masse	0,80	3,5	5,1	82
DV305	Faible masse	1,00	3,5	5,1	95

a : fraction précipitée = m (polymère précipité)/(m (polymère précipité) + m (polymère hydrosoluble lyophilisé))

Les différents polymères ont été modifiés de façon à obtenir une large gamme de membranes présentant des propriétés électrochimiques diverses mais aussi pour tenter de mieux comprendre comment se produit l'échange ionique. Par exemple, l'on peut s'attendre, avec les conditions expérimentales choisies, à obtenir une substitution homogène des ions TFSI⁻ sur les polymères. Dans ce cas précis, le polymère aurait été récupéré avec un rendement de 100 %. Les quantités de précipité obtenues, à faible ou taux élevé de substitution, varient généralement avec la quantité de tensioactifs introduite, démontrant l'hétérogénéité de la substitution ionique et, par conséquent, la difficulté à contrôler l'échange et la composition du complexe polymère/tensioactif obtenu.

La composition en contre-ions Cl⁻ et TFSI⁻ des polymères obtenus, a été déterminée par analyse élémentaire (Tableau 5).

Tableau 5. Comparaison des quantités de tensioactif présentes dans le milieu et dans les polymères hydrophobes obtenus après modification par solution diluée de sel fluoré.

	PDADMAC hautes masses molaires (200 000 g.mol ⁻¹ < M _n < 350 000 g.mol ⁻¹)							
	DV218	DV212	DV262	DV310	DV273	DV311	DV312	DV313
n_{TFSI^-} initial (eq)	0,10	0,14	0,14	0,30	0,43	0,65	0,80	1,00
n_{TFSI^-} complexe précipité (eq/NR ₄ ⁺)	0,35	0,29	0,18	0,58	0,83	0,88	0,96	0,99
	PDADMAC faibles masses molaires (M _n < 100 000 g.mol ⁻¹)							
	DV286	DV289	DV302	DV303	DV304	DV305		
n_{TFSI^-} initial (eq)	0,14	0,30	0,48	0,64	0,80	1,00		
n_{TFSI^-} complexe précipité (eq/NR ₄ ⁺)	0,75	0,61	0,79	0,89	0,89	0,99		

Incertitude sur les quantités de TFSI⁻ : 0,01 eq.

Comme pour les polymères présentés dans le paragraphe précédent, ceux-ci possèdent davantage de groupements TFSI⁻ par rapport aux quantités de polymère et de sel initialement introduites, à l'exception des échantillons DV313 et DV305, dont les proportions de polyélectrolyte et de d'ions TFSI⁻ étaient stœchiométriques. De même, nous remarquons que ce type de modification chimique du contre-ion n'est pas précisément reproductible, comme en témoignent les compositions différentes de copolymères (DV212 et DV262) dont les proportions étaient initialement identiques. Néanmoins, si la reproductibilité n'est pas bonne, les compositions des polymères obtenus après modification respectent globalement les concentrations initiales en sel et en PDADMAC.

Enfin, l'utilisation de polymères PDADMAC de masse plus élevée permet une substitution plus homogène des contre-ions Cl⁻ par des ions TFSI⁻, avec l'obtention de polymères avec des teneurs en ions TFSI⁻ plus faibles et plus proches des concentrations initiales.

D. PROPRIETES DES MEMBRANES

Cette partie décrit les propriétés de gonflement à l'eau, de conductivité, et thermiques (température de décomposition) des polymères modifiés. Certaines de ces caractéristiques ont été caractérisées à l'Institut Européen des Membranes (IEM) (Travaux réalisés par S. Roualdès).

I. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES

Les polymères PDADMAC modifiés par des solutions de tensioactifs concentrées présentent parfois de bonnes propriétés filmogènes, selon que ces membranes se trouvent immergées dans l'eau ou à l'air libre (Figure 3).

En effet, alors que ces membranes apparaissent relativement souples, elles se replient sur elles-mêmes et deviennent friables en séchant. Ces membranes ont été obtenues par coulée d'une solution de polymère dans le DMSO, suivi d'un séchage sous vide sous courant d'air à 50 °C pendant 24 h. La membrane formée est décollée du support par immersion dans l'eau.



Figure 3. Photographie de la membrane obtenue à partir du polymère modifié DV312.

La teneur en eau, la capacité d'échange ionique et la conductivité ionique de chaque membrane ont respectivement été calculées à partir des équations 3, 4 et 5.

$$\text{Teneur en eau (\%)} = \frac{m_h - m_s}{m_s} \times 100 \quad (3)$$

avec m_h la masse de la membrane hydratée (g) et m_s la masse de la membrane séchée (g).

$$\text{CEI} = \frac{[\text{Cl}^-] \cdot V}{m_s} \quad (4)$$

avec $[\text{Cl}^-]$ la concentration de la solution d'échange en Cl^- (mol.L^{-1}), V le volume de la solution d'échange (mL) et m_s la masse de la membranes séchée (g).

$$\sigma = 1 / RS \quad (5)$$

où l est l'épaisseur de la membrane, R la résistance mesurée par spectroscopie d'impédance et S la surface active de membrane.

Il est intéressant de souligner que la mesure de la conductivité nécessite une immersion préalable des échantillons dans un bain de soude et qu'aucun changement (couleur, solubilisation ou filmogénéité) n'a été observé.

La détermination de ces différentes valeurs est détaillée dans le chapitre "Partie Expérimentale".

Les propriétés des polymères modifiés à l'aide d'une solution concentrée de sels de TFSI sont indiquées dans le Tableau 6, dans lequel figurent également les performances de la membrane ADP5063 (Solvay®), utilisée dans le cadre du projet ALCAPAC, comme membrane électrolytique. Cette dernière permet de situer les performances des nos polymères.

Tableau 6. Caractéristiques électrochimiques des PDADMAC modifiés par des solutions concentrées de LiTFSI.

Echantillon	Solubilité (m _p /m _s) ^a	Épaisseur (μm)	Teneur en eau (%)	CEI _{théo} ^b (meq.g ⁻¹)	CEI _{exp} (meq.g ⁻¹)	Conductivité (mS.cm ⁻¹)
DV168	DMSO (1/3)	120	13,1	0,17	0,11	0,07
DV169	DMSO (1/3)	150	18,1	0,31	0,11	0,04
DV170	DMSO (1/3)	190	12,6	0,20	0,05	0,04
DV172	DMSO (1/3)	140	24,5	1,94	0,40	0,66
DV178	DMSO (1/3)	110	68,0	3,03	0,70	0,18
DV179	DMSO (1/3)	105	42,0	0,15	0,13	0,26
DV180	DMSO (1/3)	115	30,0	0,34	0,07	0,08
DV202	DMSO (1/3)	310	17,0	0,31	0,19	0,22
ADP 5063 (Solvay)	réticulé	85	27	-	1,8	20

Incertitudes : épaisseur : 10 % ; conductivité : 12 % ; teneur en eau : 5 % ; CEI : 12,5 %.

a : m_p/m_s = masse de produit par rapport à la masse de solvant.

b : calculé à partir des compositions déterminées par analyses élémentaires à partir de l'équation :

$$CEI_{théo} = \frac{\% DADMAC \times 1000}{\% DADMAC \times M_{DADMAC} + \% DADMAF \times M_{DADMAF}} \text{ avec } \% DADMAC \text{ et } \% DADMAF \text{ les compositions}$$

respectives des polymères en motifs chlorure et TFSI et M_{DADMAC} (161,674 g.mol⁻¹) et M_{DADMAF} (406,36 g.mol⁻¹) les masses molaires respectives de ces polymères.

Les polymères obtenus par des solutions micellaires de TFSI sont tous, du point de vue de la solubilité, conformes aux critères du cahier des charges (solubles dans le DMSO, insolubles dans l'eau). En ce qui concerne leurs propriétés, ces polymères modifiés par des solutions micellaires de LiTFSI possèdent des teneurs en eau variant de 13 à 68 %, des capacités d'échange ionique (CEI) de 0,1 à 0,7 meq.g⁻¹ et des conductivités situées entre 0,04 et 0,66 mS.cm⁻¹. Si la CEI des différents polymères varie conformément à ce qui était attendu (les valeurs CEI_{théo} ont été calculées à partir des compositions déterminées par analyse élémentaire), elles sont néanmoins décevantes par rapport à ces mêmes valeurs (DV172 : CEI_{théo} = 1,94 meq.g⁻¹, CEI_{exp} = 0,4 meq.g⁻¹ ; DV178 : CEI_{théo} = 3,03 meq.g⁻¹, CEI_{exp} = 0,7 meq.g⁻¹).

On observe enfin la différence de comportement existant entre teneur en eau et CEI ou conductivité, puisque, par exemple, le polymère DV180 présente une teneur en eau plus élevée (T_{eau,DV180} = 30 %) que celle de l'échantillon DV172 (T_{eau,DV172} = 24 %), alors que la CEI et la conductivité de ce dernier (σ_{DV172} = 0,66 mS.cm⁻¹) s'avèrent nettement supérieures (σ_{DV180} = 0,08 mS.cm⁻¹). Or, ces deux propriétés sont liées à la présence, à la quantité et à

l'accessibilité des groupements ammonium porteurs de contre-ions chlorure. Ceci reflète la complexité d'analyser les différentes propriétés des polymères échangeurs d'ions et plus particulièrement la relation structure chimique / propriétés.

Les propriétés des polymères modifiés par solutions diluées de sels de TFSI apparaissent dans le Tableau 7.

Tableau 7. Caractéristiques électrochimiques des PDADMAC haute masse et faible masse modifiés par des solutions diluées de sel fluoré.

Echantillon	Solubilité (m_p/m_s) ^a	Epaisseur (μm)	Teneur en eau (%)	CEI _{théo} ^b ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)	CEI _{exp} ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)	Conductivité ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)
$200\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1} < M_n (\text{PDADMAC}) < 350\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$						
DV212	DMSO (1/2)	270	27,0	3,03	0,27	0,20
DV218	DMSO (1/20)	600	54,8	2,60	0,49	0,68
DV262	DMSO (1/20)	-	-	3,99	-	-
DV273	DMSO (1/2)	250	35,2	0,50	0,50	0,79
DV310	DMSO (1/20)	-	-	1,37	-	-
DV311	DMSO (1/2)	390	22,0	0,31	0,38	0,35
DV312	DMSO (1/2)	220	20,4	0,10	0,27	0,14
DV313	DMSO (1/2)	230	16,3	0,02	0,08	0,04
$M_n (\text{PDADMAC}) < 100\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$						
DV286	DMSO (1/2)	245	20,5	0,71	0,35	0,19
DV289	DMSO (1/3)	175	21,1	1,24	0,33	0,19
DV302	DMSO (1/2)	435	22,0	0,58	0,34	0,89
DV303	DMSO (1/2)	350	17,5	0,29	0,24	0,19
DV304	DMSO (1/2)	250	19,0	0,29	0,18	0,11
DV305	DMSO (1/2)	215	15,1	0,02	0,16	0,06
ADP 5063 (Solvay)	Réticulé	85	27	-	1,8	12

Incertitudes : épaisseur : 10 % ; conductivité : 12 % ; teneur en eau : 5 % ; CEI : 12,5 %.

a : m_p/m_s = masse de produit par rapport à la masse de solvant.

b : déterminée selon l'équation décrite dans le Tableau 6, à partir des analyses élémentaires des différents échantillons.

La plupart des polymères ont une solubilité dans le DMSO convenable (1 g de polymère soluble dans 2 g de solvant). C'est notamment le cas de tous les polymères de faibles masses et de certains polymères de masses plus élevées (DV212, DV273, DV311, DV312, DV313). Néanmoins, certains d'entre eux (DV218, DV262, DV310), possédant généralement des compositions en ions TFSI⁻ plus faibles, nécessitent un volume de solvant beaucoup plus important. Cette forte dilution a engendré des difficultés de mise en forme de ces membranes, celle-ci étant alors trop fine, extrêmement fragile et donc parfois inutilisable pour la mesure de la CEI, de la teneur en eau ou de la conductivité (DV262, DV310). Toutefois, l'utilisation d'un moule à la place de la plaque de verre a permis, dans certains cas (DV218), l'obtention d'une membrane.

L'utilisation d'une solution d'ions TFSI⁻ diluée conduit à des polymères possédant globalement de meilleures propriétés électrochimiques que ceux obtenus à partir de solutions concentrées. Ainsi, des conductivités ioniques proches de 1 mS.cm⁻¹ ($\sigma_{DV273} = 0,79 \text{ mS.cm}^{-1}$; $\sigma_{DV302} = 0,89 \text{ mS.cm}^{-1}$) ont été obtenues, avec des CEI variant entre 0,3 et 0,5 meq.g⁻¹. Cependant, étant donné que les polymères dont les propriétés électrochimiques n'ont pas encore été mesurées possèdent des taux d'ions TFSI⁻ inférieurs, ils pourraient donner lieu à des conductivités supérieures.

II. STABILITE THERMIQUE

La tenue thermique des polymères modifiés les plus performants en terme de conductivité ainsi que celle du polymère commercial (PDADMAC) et du polymère totalement substitué par des ions TFSI⁻ (DV305) a été analysée (Figure 4). Le polymère de départ ayant toujours la même structure chimique (seules les masses molaires varient entre 100 000 g.mol⁻¹ et 250 000 à 350 000 g.mol⁻¹), on peut observer le rôle de la nature du contre-ion dans la dégradation thermique de ce matériau. Ainsi, si tous les polymères analysés possèdent des températures de dégradation supérieures à 210 °C, des différences existent selon la nature et la proportion des contre-ions Cl⁻, OH⁻ et TFSI⁻ que le polymère. Par exemple, nous avons remarqué la moindre stabilité thermique des polymères possédant des contre-ions chlorure ($T_{d\ 5\%} \text{ (DV273)} = 244 \text{ °C}$; $T_{d\ 5\%} \text{ (PDADMAC)} = 289 \text{ °C}$), alors que celui qui possède des contre-ions hydroxyde (DV172) montre une meilleure thermostabilité ($T_{d\ 5\%} = 307 \text{ °C}$), ce phénomène s'accroissant avec l'apport des contre-ions fluorés ($T_{d\ 5\%} \text{ (DV302)} = 356 \text{ °C}$; $T_{d\ 5\%} \text{ (DV305)} = 369 \text{ °C}$). La substitution des contre-ions chlorure par les ions TFSI⁻ permet donc, outre l'apport de l'hydrophobie, d'améliorer sensiblement la stabilité thermique des polymères.

Cette analyse thermogravimétrique, réalisée en dynamique, ne permet pas de conclure avec certitude sur la stabilité thermique du matériau. Néanmoins, la membrane, lors de sa mise en forme, a été placée dans une étuve, à 50°C (dans les conditions de température de la SAFC), pendant 24h, et son aspect (couleur, perte de propriétés mécaniques,...) n'a pas été modifié.

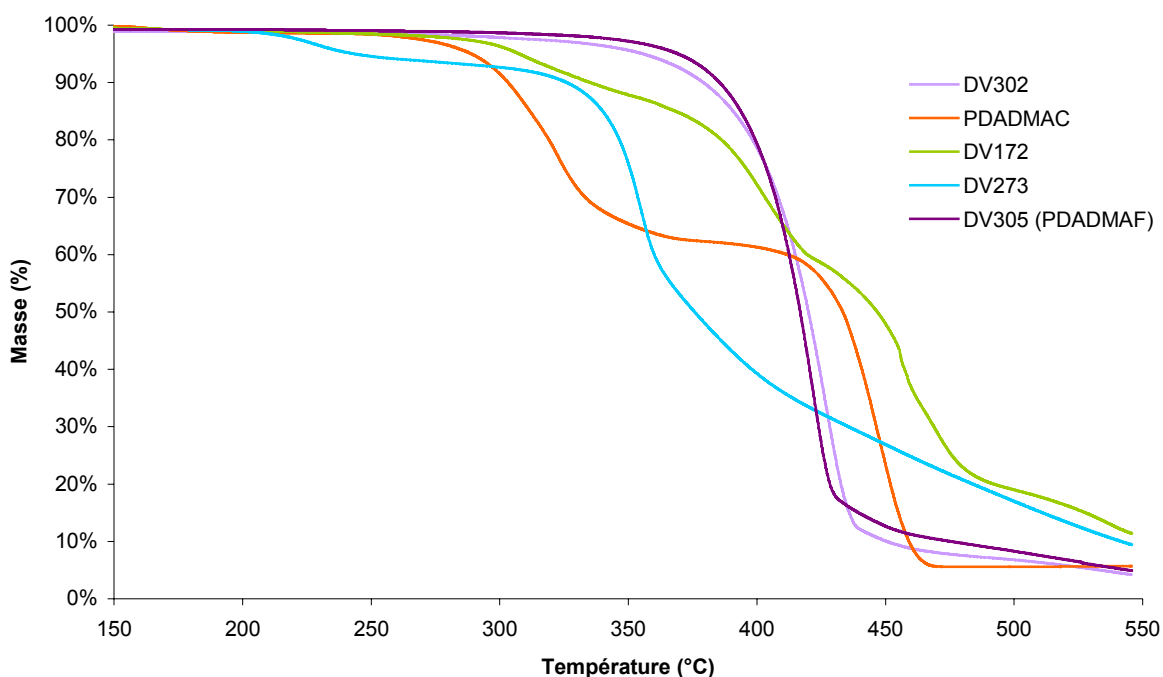


Figure 4. Thermogrammes des polymères DV172 (%TFSI⁻ = 46 % ; %OH⁻ = 54 %), DV273 (%TFSI⁻ = 83 %, %Cl⁻ = 17 %), DV302 (%TFSI⁻ = 79 %, %Cl⁻ = 21 %), DV305 (%TFSI⁻ = 99 %, %Cl⁻ = 1 %) et du polymère commercial (PDADMAC), obtenus par ATG, sous air, à 10 °C.min⁻¹.

E. CONCLUSION

La synthèse de polymères fluorés non-hydrosolubles à partir du chlorure de diallyldiméthylammonium (DADMAC), et d'un polymère, le poly(DADMAC), (PDADMAC), tous deux commerciaux, porteurs de groupements ammonium a été envisagée. Afin d'obtenir une membrane insoluble en milieu aqueux, deux voies ont été étudiées. La première est la copolymérisation radicalaire du DADMAC avec le chlorotrifluoroéthylène (CTFE). Des copolymérisations dans des conditions expérimentales variables de température et de solvant diverses ont été effectuées, avec des rendements allant jusqu'à 85 %. Néanmoins, les copolymères ainsi obtenus s'avérant soit hydrosolubles, soit insolubles dans tout solvant organique, cette voie n'a pas été approfondie. Le second procédé susceptible de conférer au polymère un caractère hydrophobe a été la modification contre-ionique du PDADMAC. Celle-ci consiste en la substitution d'une partie des contre-anions chlorure par des tensioactifs fluorés (TFSI⁻), de telle sorte que suffisamment d'ions fluorés soient introduits pour éviter l'hydrosolubilité du polymère, mais aussi maintenir suffisamment de

sites chlorés afin de conserver les propriétés conductrices du polymère. Des substitutions ioniques, à partir de solutions concentrées micellaires et diluées d'ions TFSI⁻, ont été effectuées. Toutefois, l'étude par analyse élémentaire de ces polymère a montré la difficulté du contrôle du taux d'échange ionique, limitant ainsi la possibilité d'obtenir des polymères de composition contre-ionique optimale. Cependant, des membranes possédant des conductivités proches de 1 mS.cm⁻¹ et des CEI allant jusqu'à 0,7 meq.g⁻¹ ont été synthétisés. Ils répondent, en terme de solubilité (DMSO) et d'hydrophobie, mais également de stabilité thermique ($T_{d\ 5\%} > 244\text{ °C}$), l'insertion d'ions TFSI⁻ élevant la température de décomposition des polymères, aux critères imposés par le cahier des charges du projet ALCAPAC, même si la conductivité reste un peu faible.

F. REFERENCES

- (1) Quinn, R; Laciak, DV. Polyelectrolyte membranes for acid gas separations, *J. Membr. Sci.* **1997**; 131; 49-60.
- (2) Yang, J-M; Ping Chang Chian, C; Hsu, K-Y. Oxygen permeation in SBS-g-DMAEMA copolymer membrane prepared by UV photografting without degassing, *J. Membr. Sci.* **1999**; 153; 175-82.
- (3) Yamada, K; Gondo, T; Hirata, M. Application of DMAEMA-grafted expanded PTFE films to positively charged ultrafiltration membranes and their electrostatic sieve separation properties, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**; 81; 1595-604.
- (4) Shen, J; Qiu, J; Wu, L; Gao, C. Facilitated transport of carbon dioxide through poly(2-N,N-dimethyl aminoethyl methacrylate-co-acrylic acid sodium) membrane, *Sep. Purif. Technol.* **2006**; 51; 345-51.
- (5) Wandrey, C; Hernandez-Barajas, J; Hunkeler, D. Diallyldimethylammonium chloride and its polymers, *Adv. Polym. Sci.* **1999**; 145; 123-82.
- (6) Negi, Y; Harada, S; Ishizuka, O. Cyclopolymerization of diallylamine derivatives in dimethyl sulfoxide, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1967**; 5; 1951-65.
- (7) Harada, S; Arai, K. Cyclocopolymerization of diallyl compounds and sulfur dioxide. II. Diallyldimethylammonium chloride and sulfur dioxide, *Makromol. Chem.* **1967**; 107; 64-77.
- (8) Ottenbrite, RM; Shillady, DD. Ring size of cyclopolymerized N,N-dialkyldiallylammonium halides, *Polym. Amines Ammonium Salts, Invited Lect. Contrib. Pap. Int. Symp.* **1980**; 143-53.
- (9) Butler, GB. Cyclopolymerization and cyclocopolymerization, *Acc. Chem. Res.* **1982**; 15; 370-8.
- (10) Wandrey, C; Jaeger, W; Starke, W; Wotzke, J. New cationic polyelectrolyte as an aid in water management, *Wasserwirtschaft Wassertechnik* **1984**; 34; 185-7.
- (11) Jaeger, W; Gohlke, U; Hahn, M; Wandrey, C; Dietrich, K. Synthesis and application of flocculating agents, *Acta Polym.* **1989**; 40; 161-70.
- (12) Wandrey, C. Polyelectrolytes, *Polymer News* **1997**; 22; 171-73.
- (13) Mandel, M. Polyelectrolytes, *Encycl. Polym. Sci. Eng.* **1987**; 11; 739-829.
- (14) Dautzenberg, H; Jaeger, W; Koetz, J; Phillip, B; Seidel, C; Stscherbina, D. *Polyelectrolytes: Formation, Characterization and Application*, **1994**.
- (15) Hahn, M; Jaeger, W. Kinetics of the free radical polymerization of dimethyl diallyl ammonium chloride. 5. Kinetic model with persulfate as initiator, *Angew. Makromol. Chem.* **1992**; 198; 165-78.
- (16) Huang, PC; Reichert, KH. Polymerization of diallyldimethylammonium chloride in inverse emulsion. I. Kinetics and mechanism, *Angew. Makromol. Chem.* **1988**; 162; 19-34.
- (17) Wandrey, C; Jaeger, W. Synthesis of polyelectrolytes. 6. Copolymerization of dimethyldiallylammonium chloride and acrylamide, *Acta Polym.* **1984**; 36; 100-2.
- (18) Schuller, WH; Price, JA; Moore, ST; Thomas, WM. Soluble copolymers of diallyl monomers, *J. Chem. Eng. Data* **1959**; 4; 273-6.
- (19) Janietz, S; Hahn, M; Jaeger, W. Investigation of the radical copolymerization of dimethyldiallylammonium chloride and vinyl acetate and functionalization reactions of the respective copolymers, *Acta Polym.* **1992**; 43; 230-4.
- (20) Jen, Y. Graft polymers, **1960**, Us 2958673, (American Cyanamid Co.).

- (21) Bhattacharyya, BR; Dalsin, PD. Preparation of diallyldimethylammonium chloride polymers with high molecular weight by inverse emulsion polymerization, **1987**, Us 4713431, (Nalco Chemical Co., USA).
- (22) Kevelam, J; Engberts, JBFN. Surface Potentials of Hydrophobic Microdomains in Aqueous Solutions of Poly(dimethyldiallylammonium- co-methyl-n-dodecyldiallylammonium salts) with Different Counterions. Evidence for the Existence of a Critical Aggregation Concentration, *Langmuir* **1995**; 11; 793-7.
- (23) Butler, GB; Do, CH. Comblike cyclopolymers of alkyldiallylamines and alkyldiallylmethylammonium chlorides, *ACS Symp. Ser.* **1991**; 467; 151-8.
- (24) Chandrasekaran, S. Chlorotrifluoroethylene polymers, chlorotrifluoroethylene homopolymer, *Encycl. Polym. Sci. Eng.* **1985**; 3; 463-80.
- (25) Bringer, RP. Fluorine-containing polymers. Chlorotrifluoroethylene polymers, *Encycl. Polym. Sci. Technol.* **1967**; 7; 204-19.
- (26) West, AC. Fluorine compounds, organic - poly(chlorotrifluoroethylene), *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 3rd Ed.* **1980**; 11; 49-54.
- (27) Ober, CK; Wegner, G. Polyelectrolyte-surfactant complexes in the solid state. Facile building blocks for self-organizing materials, *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **1997**; 9; 17-31.
- (28) Thuenemann, AF; Sander, K; Jaeger, W; Dimova, R. Polyampholyte-Dressed Micelles of Fluorinated and Hydrogenated Dodecanoic Acid, *Langmuir* **2002**; 18; 5099-105.
- (29) Thunemann, AF. Nano-structured materials with low surface energies formed by polyelectrolytes and fluorinated amphiphiles (PEFA), *Polym. Int.* **2000**; 49; 636-44.
- (30) Tang, J; Tang, H; Sun, W; Radosz, M; Shen, Y. Low-pressure CO₂ sorption in ammonium-based poly(ionic liquid)s, *Polymer* **2005**; 46; 12460-67.
- (31) Tang, J; Tang, H; Sun, W; Radosz, M; Shen, Y. Poly(ionic liquid)s as new materials for CO₂ absorption, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**; 43; 5477-89.
- (32) Tang, J; Tang, H; Sun, W; Plancher, H; Radosz, M; Shen, Y. Poly(ionic liquid)s: a new material with enhanced and fast CO₂ absorption, *Chem. Commun.* **2005**; 3325-27.
- (33) Tang, J; Sun, W; Tang, H; Radosz, M; Shen, Y. Enhanced CO₂ Absorption of Poly(ionic liquid)s, *Macromolecules* **2005**; 38; 2037-39.
- (34) Wei, Y-C; Hudson, SM. The interaction between polyelectrolytes and surfactants of opposite charge, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1995**; C35; 15-45.
- (35) McQuigg, DW; Kaplan, JI; Dubin, PL. Critical conditions for the binding of polyelectrolytes to small oppositely charged micelles, *J. Phys. Chem.* **1992**; 96; 1973-8.
- (36) Xia, J; Zhang, H; Rigsbee, DR; Dubin, PL; Shaikh, T. Structural elucidation of soluble polyelectrolyte-micelle complexes: intra- vs interpolymer association, *Macromolecules* **1993**; 26; 2759-66.
- (37) Swanson-Vethamuthu, M; Dubin, PL; Almgren, M; Li, Y. Cryo-TEM of polyelectrolyte-micelle complexes, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**; 186; 414-19.
- (38) Philipp, B; Dautzenberg, H; Linow, KJ; Koetz, J; Dawydoff, W. Polyelectrolyte complexes - recent developments and open problems, *Prog. Polym. Sci.* **1989**; 14; 91-172.
- (39) Schwarz, HH; Richau, K; Paul, D. Membranes from polyelectrolyte complexes, *Polymer Bulletin (Berlin, Germany)* **1991**; 25; 95-100.
- (40) Dautzenberg, H; Loth, F; Fechner, K; Mehliß, B; Pommerening, K. Preparation and performance of symplex capsules, *Makromol. Chem., Suppl.* **1985**; 9; 203-10.

- (41) Dautzenberg, H; Lukanoff, B; Eckert, U; Tiersch, B; Schuldt, U. Immobilization of biological matter by polyelectrolyte complex formation, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* **1996**; 100; 1045-53.
- (42) MacKnight, WJ; Ponomarenko, EA; Tirrell, DA. Self-Assembled Polyelectrolyte-Surfactant Complexes in Nonaqueous Solvents and in the Solid State, *Acc. Chem. Res.* **1998**; 31; 781-88.
- (43) Fundin, J; Brown, W. Polymer/Surfactant Interactions. Sodium Poly(styrene sulfonate) and CTAB Complex Formation. Light Scattering Measurements in Dilute Aqueous Solution, *Macromolecules* **1994**; 27; 5024-31.

CHAPITRE III

SYNTHESE ET MODIFICATION CHIMIQUE DE COPOLYMERES POLY(CTFE-*ALT*-ETHER CHLOROETHYLVINYLIQUE)

Synthèse et Modification Chimique de Copolymères Poly(CTFE-*alt*-éther chloroéthylvinyle)

A. INTRODUCTION

Dans ce chapitre sera présentée la préparation de nouveaux copolymères fluorés porteurs de groupements ammonium quaternaires et insolubles en milieu basique. Notre choix s'est porté sur des copolymères du CTFE, monomère connu pour réagir avec les éthers vinyliques. Ces derniers présentent l'intérêt de pouvoir être fonctionnalisés sous forme ammonium.

Depuis la synthèse, en 1971, par Tabata et Du Plessis¹, du copolymère alterné poly(chlorotrifluoroéthylène-*alt*-éther éthylvinyle), les copolymères poly(CTFE-*alt*-éther vinylique) (PFEVE) ont connu un développement industriel important dans le domaine des peintures et des revêtements²⁻⁷. Le LUMIFLON^{®8-12} est un exemple de ce type de polymère développé par Asahi Glass Co. Ltd. Cette application provient essentiellement de leur excellente tenue au vieillissement et de leur solubilité². Si, le tétrafluoroéthylène (TFE) est préféré au CTFE pour la synthèse de polymères fluorés, et ce notamment à cause de la toxicité des produits de dégradation¹³ issus des motifs CTFE, l'introduction du CTFE apporte de la solubilité au matériau⁶. Cette propriété est d'ailleurs l'une des raisons qui nous a poussés à nous intéresser à ce type de copolymères.

Le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), polymérisé pour la première fois en 1937¹⁴, donne des polymères à caractère hydrophobe, résistants thermiquement et chimiquement et possédant de bonnes propriétés mécaniques. En le polymérisant avec divers éthers vinyliques, l'on peut ainsi obtenir différents copolymères avec des propriétés telles que l'hydrophilie, la réticulation, la souplesse et, bien sûr, la conductivité d'ions OH⁻ (Schéma 1).

Comme avec l'éthylène¹⁵⁻²³ (Halar[®] de Solvay-Solexis), le propylène²⁴⁻²⁶ (Aflas[®], Asahi Glass), l'isobutylène^{25,27-29}, le CTFE copolymérise avec les éthers vinyliques de façon alternée^{1,2,30-32}. Cette particularité provient du caractère accepteur du CTFE ($e = 1,56$), et de celui, donneur, des éthers vinyliques ($-2,0 < e < -1,5$). En outre, les éthers vinyliques n'homopolymérisent pas par voie radicalaire^{33,34}. Le mécanisme de la polymérisation alternée a été largement étudié, deux schémas ont été proposés : l'un fait intervenir la propagation de complexes donneur-accepteur par transfert de charge^{35,36} (Schéma 2).

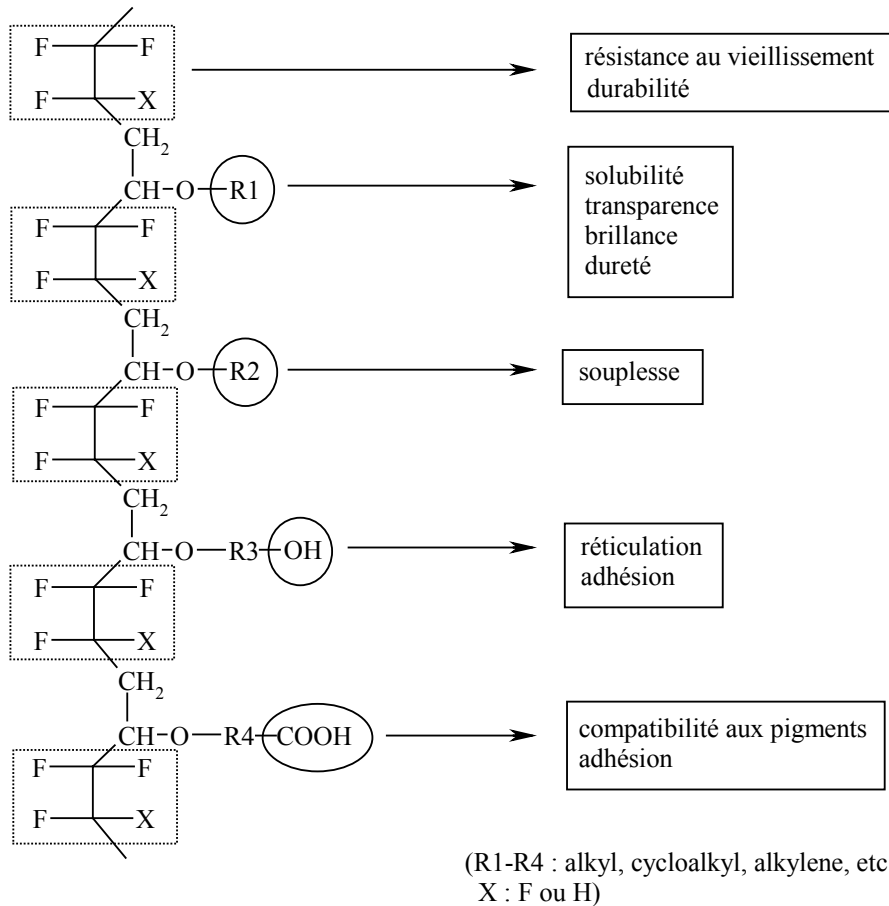


Schéma 1. Structure moléculaire des polymères LUMIFLON®.

Le second repose sur la propagation des monomères libres alternant à cause de leur différence de polarité^{37,38} (Schéma 3). Des travaux au laboratoire, et plus particulièrement la cotélomérisation du CTFE avec un éther vinylique^{31,32}, ont montré que cette polymérisation alternée a préférentiellement lieu selon un mécanisme de propagation traditionnel, entre des monomères libres.

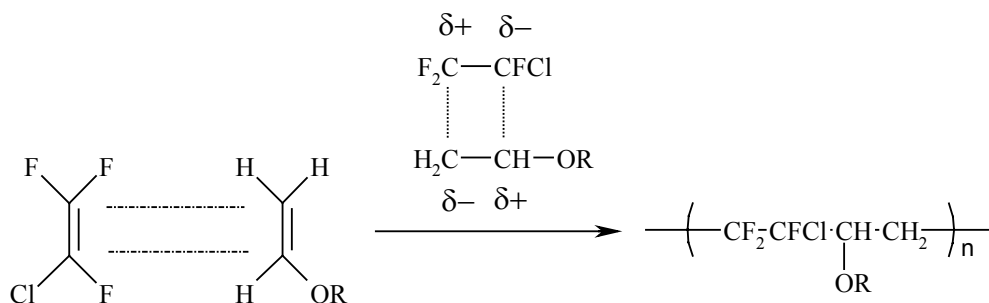


Schéma 2. Mécanisme de copolymérisation du CTFE avec les éthers vinyliques par propagation de complexes donneur-accepteur.

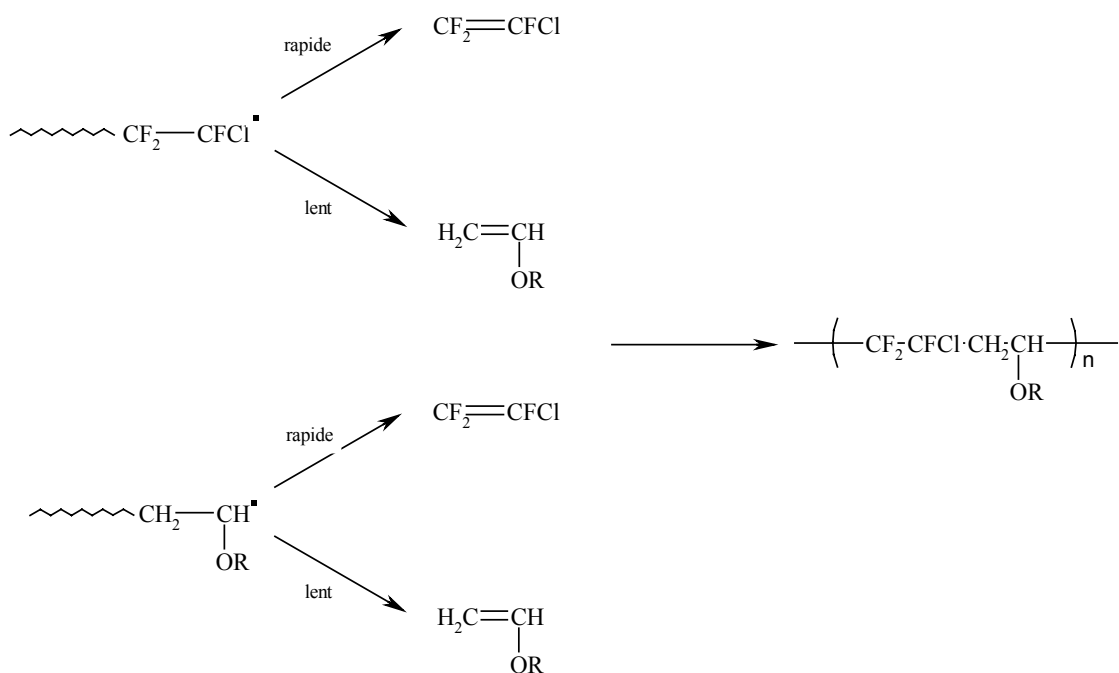


Schéma 3. Mécanisme de copolymérisation du CTFE avec les éthers vinyliques par propagation des monomères libres.

Nous avons donc synthétisé différents copolymères composés, selon les cas, de CTFE ou d'hexafluoropropène (HFP), ce dernier devant également polymériser de façon alternée avec les éthers vinyliques (car la valeur de e est élevée), afin d'obtenir des températures de transition vitreuse (T_g) ainsi que des propriétés mécaniques différentes. En ce qui concerne les éthers vinyliques, plusieurs monomères ont également été utilisés. L'éther 2-chloroéthylvinylique (CEVE) qui permet l'introduction de motifs ammonium sur le polymère. En ce qui concerne l'éther cyclohexylvinylique (CHVE), l'éther butylvinylique (BVE) et l'éther éthylvinylique (EVE) permettent, d'une part, d'améliorer la solubilité du polymère dans les solvants organiques et permet de contrôler la quantité de CEVE incorporée dans les copolymères, et donc, celle des sites ammonium.

B. SYNTHÈSE ET MODIFICATION CHIMIQUE

I. STABILITÉ DES COPOLYMERES POLY(CTFE-ALT-EV) EN MILIEU BASIQUE

Les copolymères poly(CTFE-*alt*-EV) présentent, au niveau de la chaîne principale, des enchaînements de motifs méthylène et (chloro)fluoro-méthylènes, pouvant subir une réaction

de déshydrofluoration ou de déshydrochloration, il était nécessaire d'étudier le comportement de ce polymère en milieu fortement basique. En effet, si la stabilité, dans de telles conditions, de copolymères analogues, tels que le ECTFE, n'est plus à démontrer²², celle des poly(CTFE-*alt*-EV), testée en milieu acide³⁹, reste à vérifier.

Pour cela, un copolymère alterné poly(CTFE-*alt*-CHVE) a été synthétisé par voie radicalaire, en présence d'un excès de CTFE (1,1 éq) pour une consommation maximale de l'éther vinylique, de peroxyvalate de *tert*-butyle et de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, respectivement comme amorceur et solvant, et de K₂CO₃, afin d'éviter toute homopolymérisation du CHVE et la formation de l'acétal, à 68 °C, pendant 12 h. Le polymère est obtenu avec un rendement de 85 %. Après purification dans le méthanol il a été caractérisé par spectroscopies RMN ¹H et ¹⁹F ainsi que par chromatographie CES. Pour évaluer la stabilité de ce polymère en milieu basique, celui-ci a été maintenu dans différentes solutions basiques, à diverses températures (Tableau 1). Pour mettre en évidence une quelconque évolution de la structure du polymère, une analyse par RMN et par CES a été réalisée en fin de test de vieillissement.

Tableau 1. Détail des différents tests de stabilité chimique réalisés en milieu basique.

	Composition du mélange	Température (°C)	Temps (j)	Solvant
DV055	NaOH (2,5 mol.L ⁻¹)	50	7	Eau (100 mL)
DV056	NaOH (1,25 mol.L ⁻¹)	50	7	Eau + DMF (50/50 V/V, 100mL)
DV061	H ₂ N-(CH ₂) ₃ -N(CH ₃) ₂ (2eq) + TEA (2eq)	90	2,25	Toluène (100 mL)
DV063	TEA (3eq)	90	7	DMF (40 mL)
DV064	TMA (3eq)	25	7	Toluène (40 mL)
DV065	TEA (3eq)	90	3,25	Acétonitrile (100 mL)
DV066	HO-(CH ₂) ₂ -SH (2eq) + TEA (2eq)	90	7	DMF (40 mL)

TEA = triéthylamine, TMA = triméthylamine ; les quantités d'amines sont notées en équivalent, par rapport aux motifs (CTFE-CHVE).

Les spectres de RMN ¹H du polymère avant et après différentes conditions de vieillissement sont présentés sur la Figure 1.

d
⏟

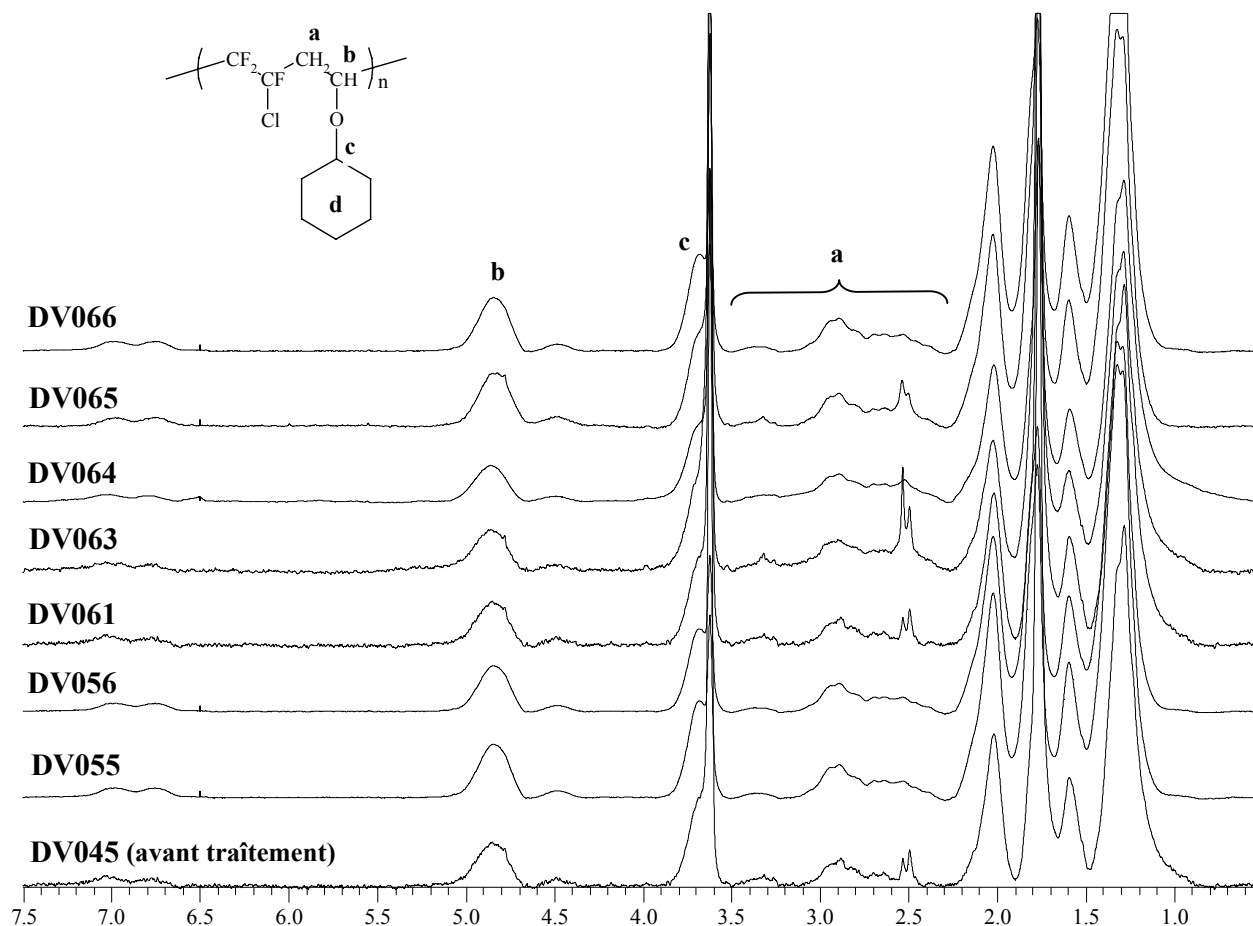


Figure 1. Spectres RMN ^1H du copolymère poly(CTFE-*alt*-CHVE) (DV045) traité par différentes solutions basiques (DV055, DV056, DV061, DV063, DV064, DV065, DV066).

Ces spectres nous permettent de vérifier plusieurs points :

- il n'y a pas de dégradation au niveau des groupements cyclohexyle puisque aucun signal correspondant à ces groupements (1,4 à 2,1 ppm pour les groupements $-\text{CH}_2-$ et 3,7 ppm pour le groupement $-\text{CH}<$) n'est modifié
- aucune modification n'est pas non plus observée au niveau du squelette carboné, notamment aux jonctions entre les groupements méthylène et fluorométhylène, où l'on pouvait s'attendre à observer une déshydrofluoruration ne se produise. En effet, la formation d'une double liaison $-\text{CH}=\text{CF}-$ aurait entraîné l'apparition d'un signal situé au-delà de 6,0 ppm⁴⁰.

Par analyse RMN ^{19}F , dont les spectres sont représentés sur la Figure 2, l'on ne voit pas, pour la plupart des conditions de traitement, une évolution du spectre. Ceci tend à confirmer la stabilité des motifs fluorés. En effet, la formation d'une liaison vinylique $-\text{CH}=\text{CF}-$ entre deux motifs CTFE et EV aurait donné naissance à un signal situé à -118 ppm⁴¹.

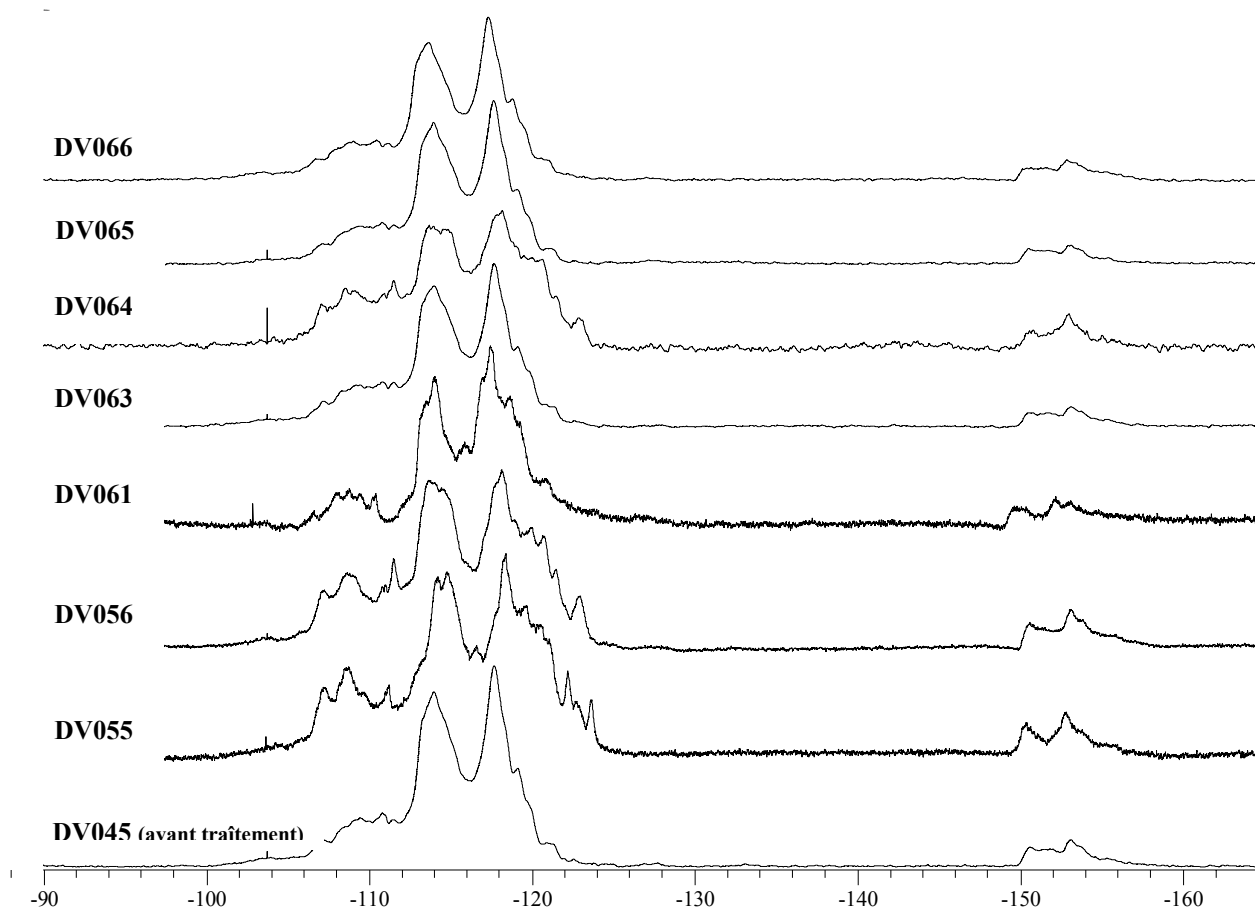


Figure 2. Spectres RMN ^{19}F du copolymère DV045 traité par différentes solutions basiques.

En chromatographie d'exclusion stérique (Figure 3), aucune diminution de la masse molaire des chaînes n'est constatée, prouvant ainsi la bonne stabilité chimique des PFEVE dans des conditions équivalentes à l'environnement d'une pile SAFC.

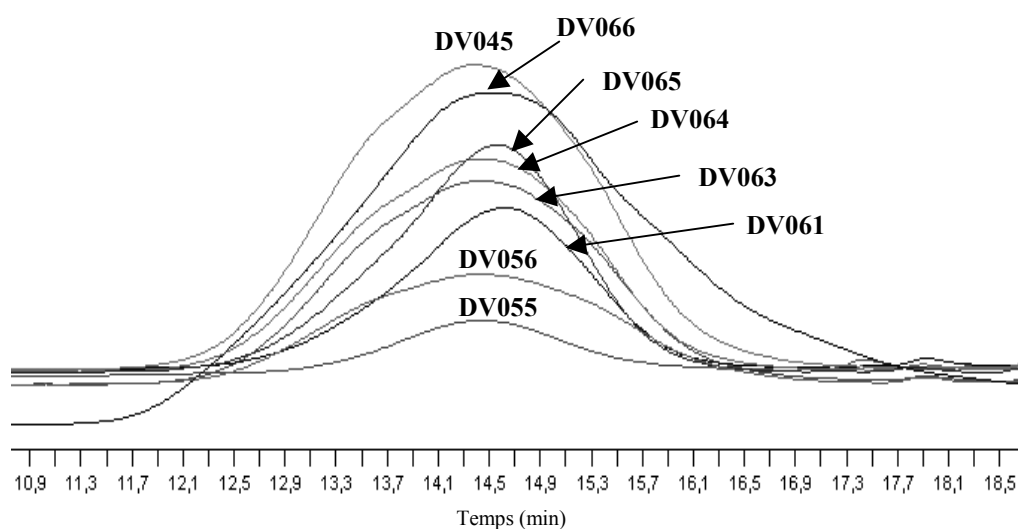


Figure 3. Chromatogramme CES des échantillons PFEVE testés en milieu basique.

En effet, l'échantillon initial DV045 possède une masse molaire (M_n) de 12 120 g.mol⁻¹ (étalons PS) et un indice de polymolécularité (I_p) de 1,92. Nous avons noté, pour les différents échantillons traités par des amines ou par le thiol, une légère augmentation de cette masse molaire (\cong 13 200 g.mol⁻¹) ainsi qu'une diminution de l' I_p (1,70). Cette variation provient de la précipitation dans le méthanol qui a été réalisée après traitement afin d'éliminer les amines et qui a conduit à l'élimination des plus faibles masses molaires de polymère.

Il est donc intéressant de noter la différence de stabilité chimique existant entre les copolymères poly(CTFE-*alt*-EV) et le PVDF⁴¹⁻⁴⁵, qui peut éventuellement s'expliquer par la présence de deux groupements CF₂ de part et d'autre du groupement -CH₂- dans le cas du PVDF et qui exercent un effet électroattracteur rendant les protons du CH₂ plus sensibles aux bases que dans le cas du copolymère poly(CTFE-*alt*-EV).

II. SYNTHÈSE ET MODIFICATION CHIMIQUE DES COPOLYMERES POLY(CTFE/HFP-*ALT*-VE)

1. Polymérisations CTFE/HFP-éthers vinyliques

Les copolymérisations ont été réalisées en autoclave, en présence de peroxyvalate de *tert*-butyle (TBPPI, 1 % / monomère) et de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, respectivement comme amorceur et solvant (Schéma 4).

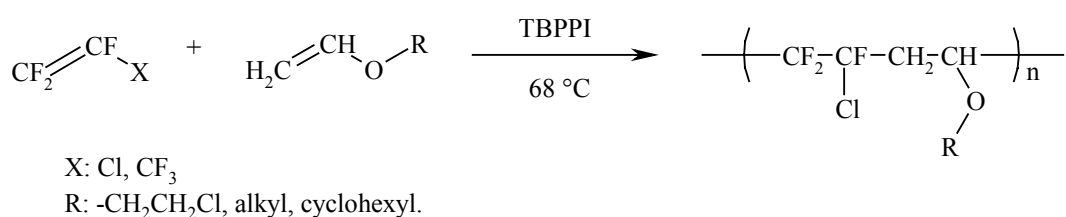


Schéma 4. Copolymérisation radicalaire entre les monomères fluorés (CTFE et HFP) et les éthers vinyliques.

Du K₂CO₃ est introduit au préalable pour éviter l'homopolymérisation cationique des éthers vinyliques ainsi que la formation de l'acétal issu de l'éther vinylique. Les monomères fluorés sont introduits en léger excès de façon à consommer intégralement l'éther vinylique. La polymérisation est effectuée à 68 °C, pendant 15 h. Différentes analyses, RMN, CES et analyses élémentaires, ont été réalisées.

Différents terpolymères et copolymères (Tableau 1) ont été synthétisés, à partir de différentes compositions molaires en CTFE, HFP, CEVE et CHVE. L'HFP est, comme souvent⁴⁶, incorporé afin de diminuer la cristallinité du copolymère final et ainsi favoriser son caractère filmogène. A notre connaissance, l'HFP n'avait jamais, seul ou en présence d'un comonomère fluoré, été utilisé en copolymérisation avec les éthers vinyliques.

Les rendements obtenus sont, en moyenne, proches de 85 %, ce qui est relativement satisfaisant si l'on se réfère à la littérature concernant les polymérisations CTFE/éthers vinyliques en solution, où les rendements sont compris entre 47 et 88 %^{31,32}.

L'introduction du CHVE permet de synthétiser un polymère avec un caractère moins hydrophile, limitant ainsi les risques d'hydrosolubilité du liant anionique final. En revanche, l'incorporation de BVE et d'EVE est de nature à améliorer les propriétés mécaniques du polymère final, nécessaires pour la préparation de membranes.

Tableau 2. Conditions expérimentales de synthèse et composition des copolymères poly(CTFE/HFP-*alt*-EV).

	Proportions initiale (%)						Taux d'incorporation des monomères dans le polymère (%)						Rdt (%)
	CTFE	HFP	CEVE	CHVE	EVE	BVE	CTFE	HFP	CEVE	CHVE	EVE	BVE	
DV183	50	-	20	30	-	-	50	-	12	38	-	-	83
DV248	50	-	50	-	-	-	50	-	50	-	-	-	80
DV250	-	50	50	-	-	-	-	50	50	-	-	-	64
DV256	-	50	50	-	-	-	-	50	50	-	-	-	85
DV257	25,3	24,7	50	-	-	-	18	32	50	-	-	-	88
DV296	50	-	30	-	20	-	50	-	26	-	24	-	91
DV297	50	-	30	-	-	20	50	-	27	-	-	23	93

Incertitude sur la composition du copolymère déterminée par RMN: ± 2 %.

Les taux d'incorporation de chacun des monomères ont été déterminés par analyse élémentaire et spectroscopie RMN (¹H et ¹⁹F).

Ainsi, les taux expérimentaux de carbone et d'hydrogène (%C et %H expérimentaux) contenus dans les divers copolymères et terpolymères sont conformes aux valeurs théoriques (%C et % H calculés), attendus dans le cas d'une alternance du CTFE ou de l'HFP avec les éthers vinyliques (Tableau 3). Toutefois, l'on peut noter que les valeurs théoriques et expérimentales des proportions d'atome sont plus proches dans le cas du carbone que dans celui de l'hydrogène, probablement en raison de la faible teneur en hydrogène qui peut donc être l'objet d'une plus grande incertitude.

Si les copolymères DV250 et DV256 présentent des compositions identiques, ils n'ont, en revanche, pas été purifiés dans les mêmes conditions puisque l'échantillon DV256 n'a pas été précipité dans le méthanol afin de conserver les faibles masses molaires. Ces faibles masses devraient avoir un effet plastifiant pour le polymère et ainsi favoriser l'aspect filmogène de la membrane.

Tableau 3. Propriétés et analyses élémentaires des différents copolymères synthétisés.

	M_n (g.mol ⁻¹)	I_p	$T_{g, \text{théo}}$ (°C)	$T_{g, \text{exp}}$ (°C)	% C		% H	
					calculé ^a	mesuré	calculé ^a	mesuré
DV183	14 800	2,4	53	52	45,63	43,86	5,22	4,98
DV248	20 600	2,4	13	26	32,31	32,84	3,16	5,44
DV250	-	-	61	-	32,76	-	2,75	-
DV256	7 800	1,8	61	-9	32,76	35,66	2,75	4,19
DV257	12 600	2,7	43	3	32,61	34,26	2,89	3,33
DV296	25 400	3,7	11	23	34,87	34,80	3,65	4,80
DV297	18 600	5,86	3	11	37,71	37,67	4,25	7,76

a : taux calculé à partir des compositions des polymères déterminées par RMN du ¹H et du ¹⁹F.

Dans le cas du terpolymère contenant deux monomères fluorés différents (CTFE et HFP), une analyse par spectroscopie RMN du ¹⁹F

Trois signaux apparaissent à -75,38 ppm (-CF₃, HFP), entre -109 et -123 ppm (-CF₂-, CTFE et HFP ; -CFCl-, CTFE), et à -182,71 ppm (-CF(CF₃)-, HFP). La composition en CTFE du polymère peut donc être calculée par l'équation 1 :

$$\% \text{CTFE} = \frac{\left(\int_{-109 \text{ ppm}}^{-123 \text{ ppm}} \text{CF}_2 + \text{CFCl} \right) - \frac{2 \times \int_{-75 \text{ ppm}} \text{CF}_3}{3}}{\left(\int_{-109 \text{ ppm}}^{-123 \text{ ppm}} \text{CF}_2 + \text{CFCl} \right) + \left(\int_{-75 \text{ ppm}} \text{CF}_3 \right) / 3} \quad (1)$$

Il est intéressant de noter que les signaux situés entre -109 et -123 ppm sont identiques pour les deux polymères, montrant que les groupements difluorométhylènes des deux monomères se traduisent par des signaux apparaissant dans la même zone spectrale. Afin d'identifier les quatre pics situés entre -109 et -123 ppm, il serait nécessaire de synthétiser et analyser par RMN du ¹⁹F des monoadduits et diadduits de couples CTFE-EV⁴⁷.

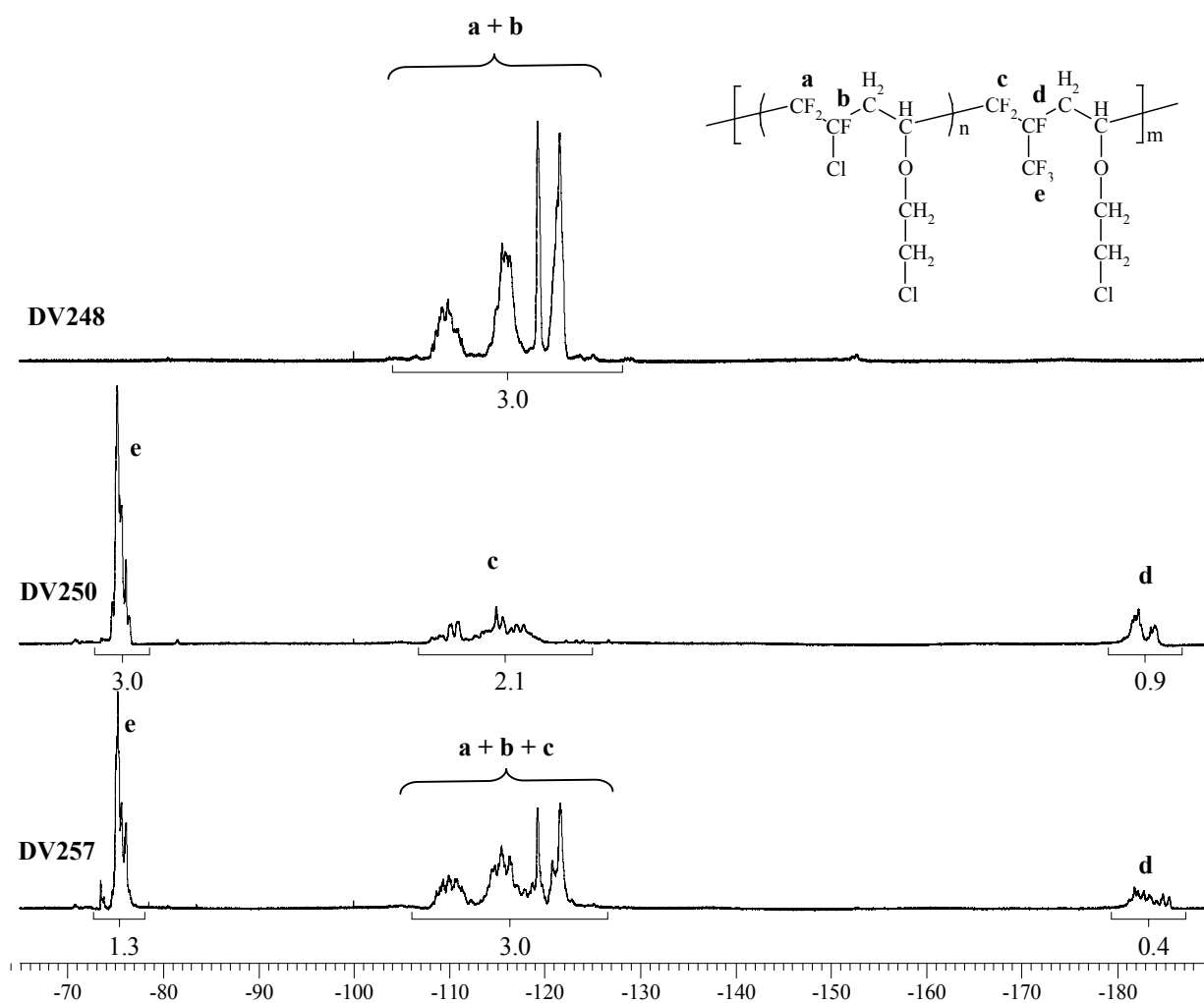


Figure 4. Spectre RMN ^{19}F des copolymères poly(CTFE-*alt*-CEVE) (DV248), poly(HFP-*alt*-CEVE) (DV250) et poly[(CTFE-*alt*-CEVE)-*co*-(HFP-*alt*-CEVE)] (DV257) en solution dans le CDCl_3 .

De même, la spectroscopie RMN ^1H (Figure 5) a permis de calculer la composition de poly[(CTFE-*alt*-CEVE)-*co*-(CTFE-*alt*-CHVE)] (DV183), poly[(CTFE-*alt*-CEVE)-*co*-CTFE-*alt*-CHVE)] (DV296) et poly[(CTFE-*alt*-CEVE)-*co*-(CTFE-*alt*-CHVE)] (DV297) en éthers vinyliques. Les signaux des groupements $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CHOR}-$ de la chaîne principale, qu'ils soient issus du CEVE, du CHVE, du EVE ou du BVE, apparaissent respectivement entre 2,4 et 3,4 ppm et à 4,82 ppm. Les signaux des groupements méthylènes du CEVE dans le polymère se situent à 3,75 ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{Cl}$) et 4,11 ppm ($-\text{O}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$).

Pour l'échantillon DV183, le groupement cyclohexyle apparaît sous la forme de 5 pics centrés à 1,32 ppm, 1,58 ppm, 1,78 ppm et 2,02 ppm pour les groupements $-\text{CH}_2-$ et 3,73 ppm pour le groupement $-\text{CH}<$.

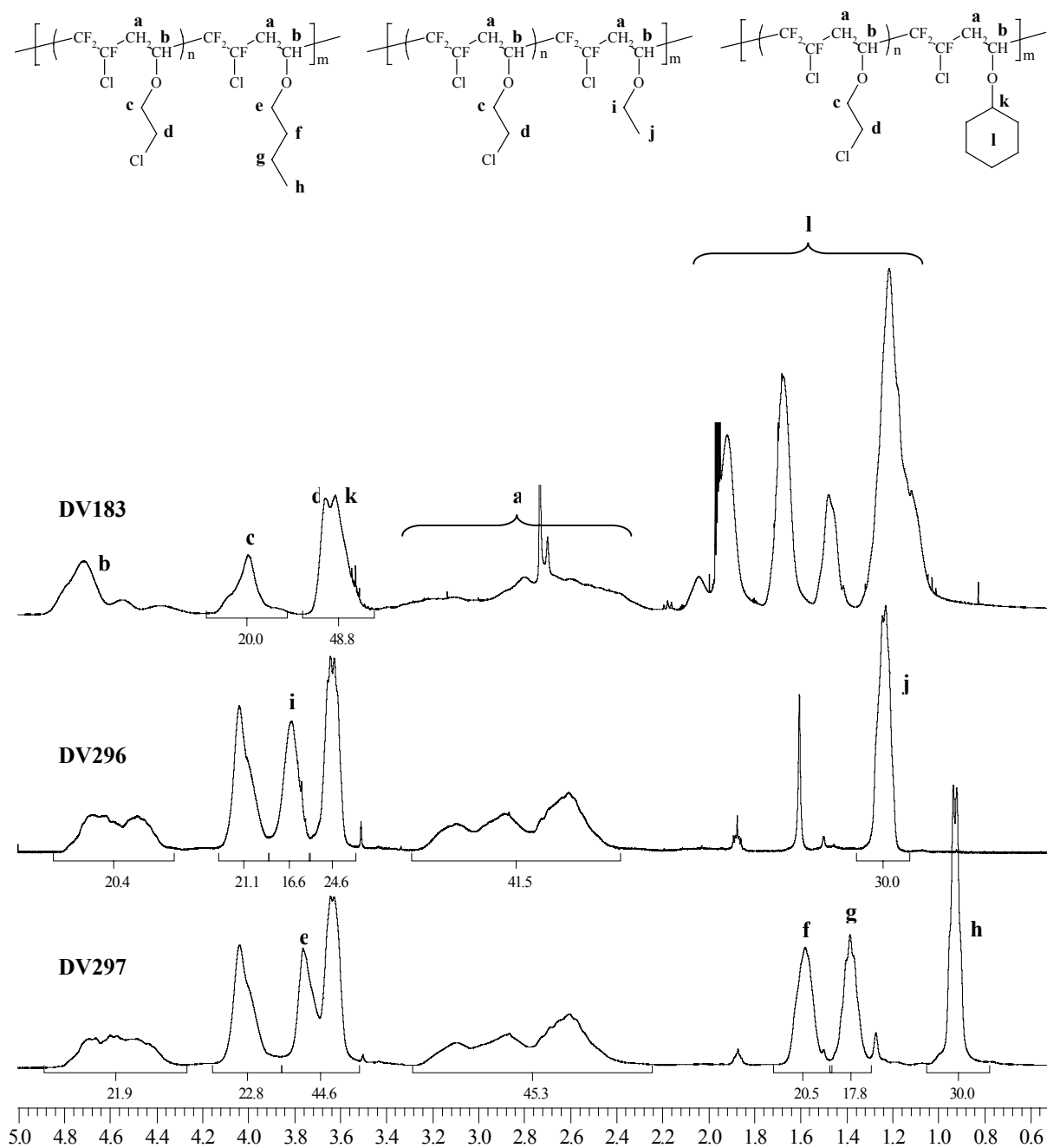


Figure 5. Spectres RMN du ^1H des terpolymères poly[(CTFE-*alt*-CEVE)-co-(CTFE-*alt*-CHVE)] (DV183), poly[(CTFE-*alt*-CEVE)-co-(CTFE-*alt*-EVE)] (DV296), poly[(CTFE-*alt*-CEVE)-co-(CTFE-*alt*-BVE)] (DV297) réalisés dans l'acétone d_6 , pour le premier, et dans le CDCl_3 pour les deux derniers.

La composition en CHVE et CEVE du copolymère DV183 est réalisée par intégration des signaux situés à 3,7 et 4,1 ppm, selon l'équation 2 :

$$\% \text{CEVE}_{\text{DV183}} = \frac{\left(\int_{4,1 \text{ ppm}} \text{OCH}_2 \right) / 2}{\left(\int_{3,7 \text{ ppm}} \text{CH}_2\text{Cl} + \text{OCH} \right) - \left(\int_{4,1 \text{ ppm}} \text{OCH}_2 \right) / 2} \quad (2)$$

En ce qui concerne le terpolymère DV296, les pics caractéristiques de la séquence alkyle du EVE apparaissent à 1,23 ppm (-O-CH₂-CH₃) et 3,81 ppm (-O-CH₂-CH₃). Le calcul du taux d'incorporation de CEVE est effectué d'après l'équation 3:

$$\% \text{ CEVE}_{\text{DV296}} = 1 - \frac{\left(\int_{1,23 \text{ ppm}}^{\text{CH}_3} \right) / 3}{\int_{4,36 \text{ ppm}}^{4,80 \text{ ppm}} \text{CH}} \quad (3)$$

Enfin, dans le terpolymère DV297, les protons de la séquence butyle du BVE apparaissent sous la forme de quatre massifs situés à 0,93 ppm (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1,38 ppm (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1,58 ppm (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃) et 3,76 ppm (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃). Le taux d'incorporation de l'éther 2-chloroéthylvinyle est déterminé selon l'équation 4:

$$\% \text{ CEVE}_{\text{DV297}} = 1 - \frac{\left(\int_{0,93 \text{ ppm}}^{\text{CH}_3} \right) / 3}{\int_{4,36 \text{ ppm}}^{4,80 \text{ ppm}} \text{CH}} \quad (4)$$

Les taux d'incorporation du CEVE et du CHVE dans le polymère correspondent assez bien aux proportions de monomères introduites initialement. Cette bonne concordance n'est pas surprenante à la vue des polarités de ces éthers vinyliques, relativement proches ($e_{\text{CEVE}} = -1,80$; $e_{\text{CHVE}} = -1,55$).

Compte tenu de ces résultats et du fait que l'on obtient de bons rendements, on peut considérer que les couples (oléfines fluorées / éthers vinyliques) étudiés polymérisent correctement par voie radicalaire.

Les masses molaires des copolymères, déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES), étalonnées avec du polystyrène, sont reportées dans le tableau 3. Ces masses molaires varient de 7 800 g.mol⁻¹ (DV256, non précipité dans le méthanol) à 25 400 g.mol⁻¹ (DV297). Bien que ces masses molaires soient relativement faibles, on peut les considérer comme suffisantes eu égard à l'application visée qui n'impose pas de bonnes propriétés mécaniques.

Les polymères obtenus possèdent des températures de transition vitreuse (T_g) allant de -9 à 52 °C. La synthèse de polymères de différentes températures de transition vitreuse nous a paru intéressante afin d'obtenir, après modification chimique, des polymères ayant des

propriétés filmogènes différentes, aspect essentiel pour la mesure des propriétés électrochimiques. En effet, la membrane ne doit pas être trop "souple" afin de ne pas fluer dans l'eau, ni être trop "cassante", pour favoriser sa mise en œuvre et pouvoir être manipulée lors des mesures de propriétés électrochimiques (CEI, conductivité, teneur en eau). Dans le Tableau 3 apparaissent les valeurs de température de transition vitreuse théoriques ($T_{g, \text{théo}}$), calculées par une approximation de la méthode de Fox⁴⁸(Equation 5), étant donné que cette technique ne s'applique normalement qu'aux copolymères, et non pas aux ter- ou-tétrapolymères. Les valeurs expérimentales ($T_{g, \text{exp}}$) ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage.

$$\frac{1}{T_g} = \sum_i \frac{w_i}{T_{gi}} \quad (5)$$

avec w_i et T_{gi} les fractions massiques et les températures de transition vitreuse (K) respectives des monomères i incorporés dans le polymère.

Les T_g théoriques ont pu être calculées en considérant les T_g du PCTFE, du poly(CHVE), du poly(EVE) et du poly(BVE) comme étant respectivement égales à 52 °C, 81 °C, -43 °C et -55 °C⁴⁹. Si la T_g du PHFP, théorique, l'HFP n'homopolymérise pas, a été rapportée par plusieurs auteurs⁵⁰⁻⁵², la valeur déterminée par Bonardelli et coll. ($T_{g\text{HFP}} = 160$ °C)⁵³ a été prise en compte, de même que celle du PCEVE déterminée par Schappacher et Deffieux^{54,55}. ($T_{g\text{PCEVE}} = -20,5$ °C). Ainsi, différents polymères ayant des températures de transition vitreuse allant de -9 à 52 °C ont été synthétisés. Cette diversité devrait nous permettre d'obtenir des polymères ayant des propriétés filmogènes adéquates. Si les T_g théoriques et expérimentales de l'échantillon poly[(CTFE-*alt*-CEVE)-*co*-(CTFE-*alt*-CHVE)] (DV183, $T_{g, \text{théo}} = 53$ °C, $T_{g, \text{exp}} = 52$ °C) sont quasiment identiques et si celles des polymères poly(CTFE-*alt*-CEVE) (DV248, $T_{g, \text{théo}} = 13$ °C, $T_{g, \text{exp}} = 26$ °C), poly[(CTFE-*alt*-CEVE)-*co*-(CTFE-*alt*-EVE)] (DV296, $T_{g, \text{théo}} = 11$ °C, $T_{g, \text{exp}} = 23$ °C) et poly[(CTFE-*alt*-CEVE)-*co*-(CTFE-*alt*-BVE)] (DV297, $T_{g, \text{théo}} = 3$ °C, $T_{g, \text{exp}} = 11$ °C) sont relativement voisines, une différence plus prononcée existe pour les terpolymères poly[(CTFE-*alt*-CEVE)-*co*-(HFP-*alt*-CEVE)] (DV256 et DV257). Celle-ci provient de l'HFP, d'une part parce que celui-ci entraîne la formation de polymères de masses légèrement plus faibles et donc une diminution de la température de transition vitreuse, et d'autre part parce que la T_g du PHFP (160 °C) prise en compte pour le calcul de la valeur $T_{g, \text{théo}}$ est discutable dans la mesure ou d'autres travaux font état d'une valeur différente.

2. Modification chimique des copolymères

2.1. Iodation des copolymères

La modification chimique du copolymère est réalisée en trois étapes (Schéma 5), à savoir la substitution du chlore par l'iode, la quaternisation par la triméthylamine et la substitution des contre-ions iodure par des ions hydroxydes.

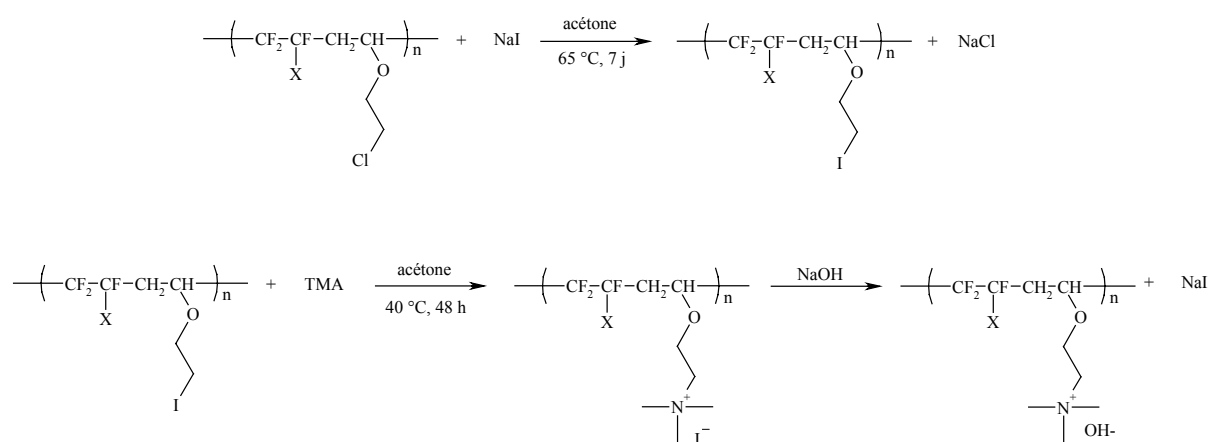


Schéma 5. Modification des poly(CTFE-*alt*-EV) par iodation puis quaternisation par la TMA.

De ces trois étapes, la première est de loin la plus longue, mais néanmoins indispensable. Décrite dans la littérature sur le même monomère 2-chloroéthylvinyl éther^{56,57}, cette réaction permet ensuite la quaternisation puisque le chlore n'est pas suffisamment réactif pour être substitué par une amine tertiaire. La substitution du chlore par l'iode via l'iodure de sodium (ou de potassium)⁵⁸ est notamment utilisée afin de synthétiser des agents de transfert⁵⁹⁻⁶¹ ou des macroagents de transfert⁶²⁻⁶⁵ à partir d'espèces chlorométhylbenzène. Néanmoins, dans ces cas précis, l'échange rapide car la nature benzylique du radical alkyle rend l'halogène très réactif, contrairement au chloroéthylvinyl éther où la chaîne aliphatique n'a pas d'effet sur le chlore. Cette substitution a dans un premier temps été réalisée sur le monomère CEVE, de manière à pouvoir suivre par RMN du ¹H (Figure 6) l'échange du chlore par l'iode au cours du temps et ainsi définir les conditions expérimentales qui seront ensuite utilisées pour la modification du copolymère.

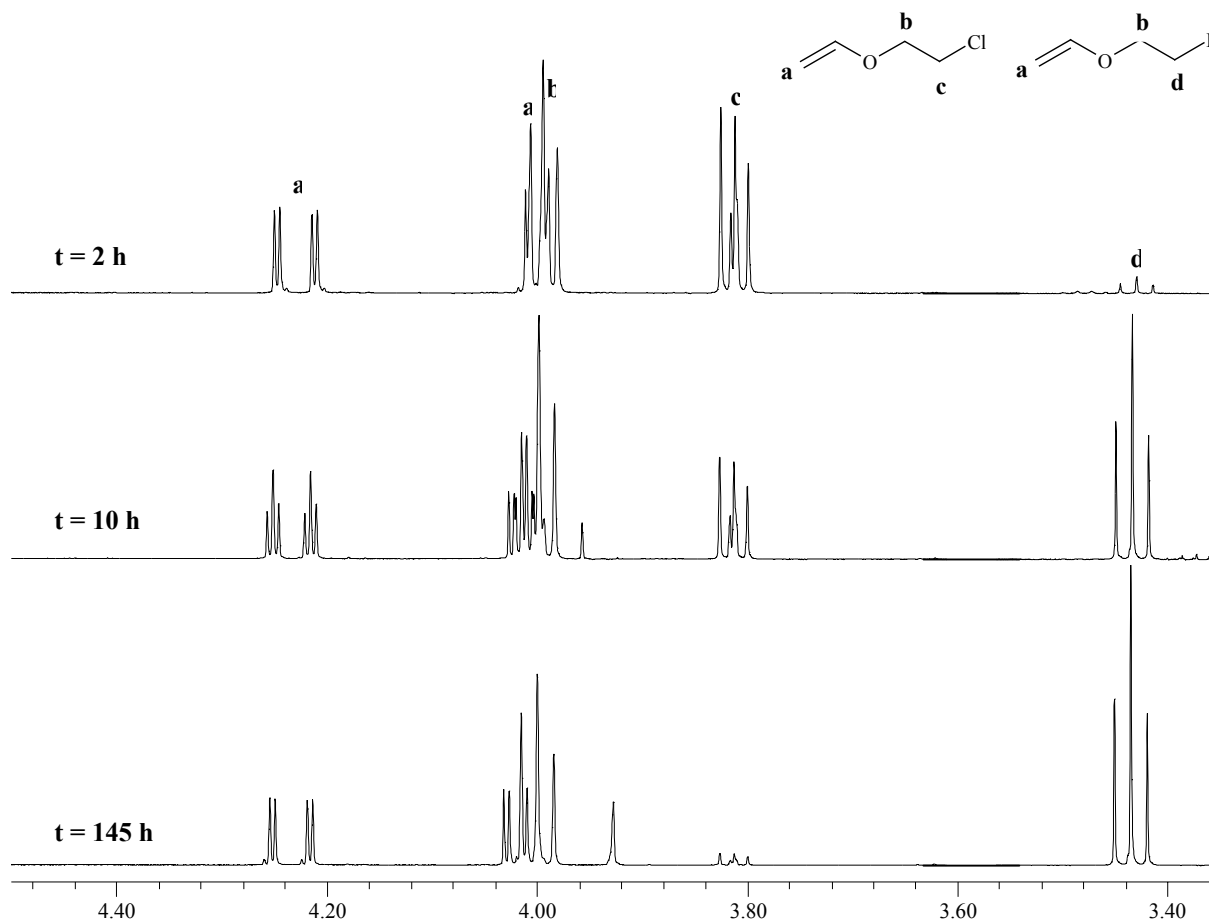


Figure 6. Spectres RMN du ^1H du brut résultant de l'iodation du CEVE aux temps $t = 2$ h, 10 h, 145 h, à 65 °C, en présence de 3 équivalents de NaI, et d'une concentration en CEVE = 0,234 M.

La conversion du CEVE en IEVE est déterminée par RMN, à partir des intégrations des signaux de RMN du ^1H correspondant aux protons $-\text{CH}_2\text{-Cl}$ et $-\text{CH}_2\text{-I}$, qui apparaissent respectivement à 3,82 et 3,44 ppm, grâce à l'équation 5:

$$\alpha_{\text{CEVE}} = \frac{\int_{3,44 \text{ ppm}}^{\text{CH}_2\text{I}}}{\int_{3,82 \text{ ppm}}^{\text{CH}_2\text{I}} + \int_{3,82 \text{ ppm}}^{\text{CH}_2\text{Cl}}} \quad (5)$$

La Figure 7 représente les conversions du CEVE en éther iodoéthylvinyle (IEVE), α_{CEVE} , en fonction du temps, selon la concentration du monomère dans l'acétone, obtenues avec 3 équivalents de NaI, à 65 °C (reflux).

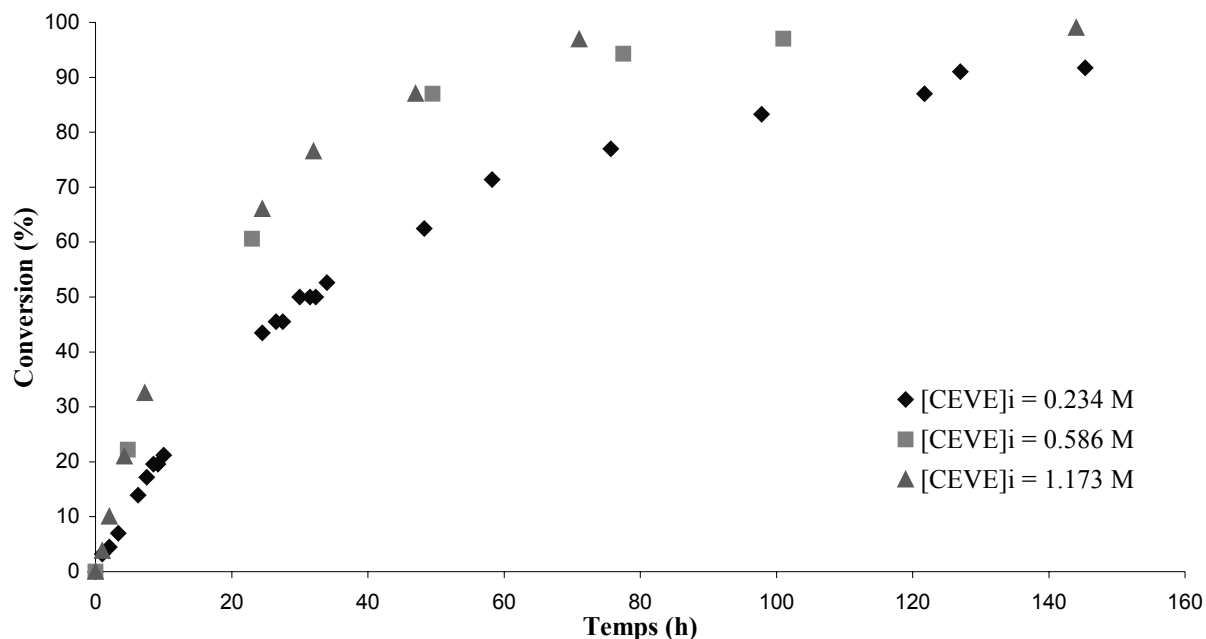


Figure 7. Conversion du CEVE en IEVE en fonction du temps et de différentes concentrations initiales en CEVE, à 65 °C, en présence de 3 équivalents de NaI par rapport au CEVE.

Une concentration de CEVE de 0,234 mol.L⁻¹ permet d'atteindre une conversion quasi-totale au bout de 7 j. Comme l'on pouvait s'y attendre, plus la concentration est élevée, plus la réaction est rapide. Toutefois, au-delà d'une concentration proche de 0,6 mol.L⁻¹, la vitesse de réaction n'évolue pratiquement plus. Les substitutions nucléophiles réalisées le seront donc avec une concentration en polymère (par rapport au groupement -CH₂Cl) de 0,6 mol.L⁻¹, 3 équivalents de NaI, à reflux, pendant 7 j.

Une réaction d'échange d'halogène comme celle-ci est appelée réaction de Finkelstein⁶⁶. Cette substitution nucléophile est de type S_{N2}, se traduisant par un mécanisme d'échange en une seule étape. De même, lorsque le sel d'halogénure est présent en large excès (concentration constante), ce qui est notre cas puisque la solution est saturée en NaI, cette réaction peut être considérée comme étant de pseudo-premier ordre. Ainsi, en traçant la courbe ln([CEVE]/[CEVE]₀) en fonction du temps, nous obtenons bien une droite, à partir de laquelle nous avons pu déterminer la constante de vitesse de cette substitution, soit $k = 5,25 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

En utilisant la relation 5, nous avons pu suivre pour nos polymères la conversion des extrémités -CH₂Cl en -CH₂I. Les valeurs ainsi obtenues sont reportées dans le tableau 4. Ces résultats mettent en évidence la difficulté de modifier complètement ces polymères et la difficulté de transposer une réaction d'un modèle sur un polymère. Cette diminution de la

conversion peut provenir de la moindre solubilité du polymère dans l'acétone par rapport au monomère et de l'accessibilité des sites $-\text{CH}_2\text{Cl}$, plus réduite chez les polymères. L'échantillon poly[(CTFE-*alt*-CEVE)-*co*-(CTFE-*alt*-CHVE)] DV183 a été "iodé" selon deux temps de réaction : 2 j (DV183I1) et 7 j (DV183I2).

Tableau 4. Taux de substitution des atomes de chlore des motifs CEVE par l'iode pour les différents copolymères poly(CTFE-*alt*-EV) synthétisés.

	DV183I1	DV183I2	DV248I	DV250I	DV256I	DV257I	DV296I	DV297I
Taux de iodation (%)	55	85	64	85	77	87	81	90

2.2. Introduction des groupements ammonium sur les copolymères

Ces groupes sont introduits par réaction de quaternisation impliquant la triméthylamine et les séquences iodoalkyles des polymères. Cette réaction est fréquemment utilisée pour la synthèse de polymères porteuses de groupements ammonium quaternaires^{43,44,67-70}. Il a d'ailleurs été démontré, sur les copolymères à base de chlorométhylstyrène, que ce type de substitution nucléophile s'effectuait de façon satisfaisante⁷¹. Ainsi, le temps de réaction de la substitution nucléophile entre l'iode et la TMA n'excède pas 48 h, à 40 °C. Dans certains cas, l'on observe un changement de solubilité se produisant au bout de 24 h. Celui-ci correspond à un changement profond de la nature chimique du polymère qui modifie son comportement en solution. Cette évolution de la solubilité peut être considéré comme le signe du greffage des fonctions ammonium.

Les polymères, intermédiaires iodés et quaternisés, ont été analysés par RMN du ^1H . Les spectres obtenus, ainsi que celui du copolymère initial (DV250), sont regroupés sur la Figure 8.

Les modifications chimiques successives apportées aux polymères se traduisent par le déplacement du signal correspondant au CH_2 terminal du motif éthyle de l'unité CEVE. Situé à 3,53 ppm avec le chlore comme substituant, il apparaît à 3,15 ppm avec l'iode comme substituant et se retrouve finalement à 3,30 ppm avec le groupe ammonium. Si la spectroscopie RMN du ^1H nous permet de constater que les différentes réactions ont effectivement fonctionné, la mauvaise résolution du spectre ne permet pas d'intégrer correctement les signaux et donc de calculer précisément le rendement de chaque réaction. Néanmoins, l'analyse comparée des spectres RMN ^1H du DV250 et DV250I permet de

constater la présence en faible quantité, après la réaction d'échange chlore/iode, de groupements $-\text{CH}_2\text{Cl}$ (pics vers 3,5 ppm).

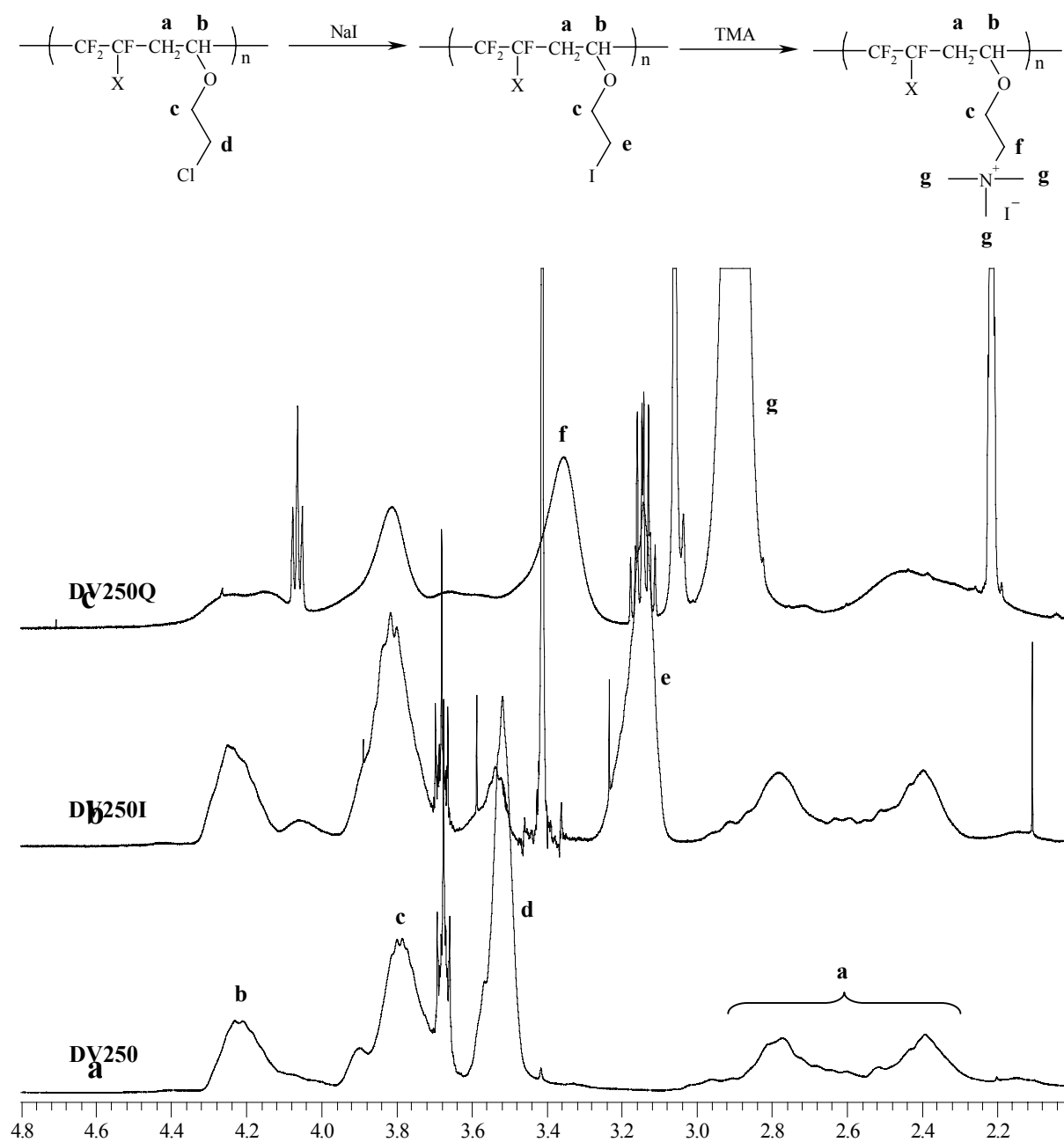


Figure 8. Spectres RMN du ^1H du copolymère poly(HFP-*alt*-CEVE) brut (DV250), iodé (DV250I) et quaternisé (DV250Q), réalisés dans le CDCl_3 pour les deux premiers, et de $\text{DMSO } d^6$ pour le troisième.

Les autres signaux, situés entre 2,30 et 2,90 ppm, à 3,78 ppm et 4,23 ppm, correspondent respectivement aux groupements $-\text{CTFE}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}(\text{OR})-\text{CTFE}-$, $-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-$ et $-\text{CTFE}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{OR})-\text{CTFE}-$ et restent inchangés au cours des différentes réactions.

Il faut également noter que la substitution de l'iode par la triméthylamine ne semble pas être associée à une réaction d'élimination qui peut se produire du fait de la basicité de l'amine et de la forte réactivité de l'iode (Schéma 6). En effet, cette réaction secondaire, si elle avait eu lieu, aurait conduit à la formation d'une liaison vinyle dont les protons devraient apparaître entre 5 et 7 ppm. Or, les spectres RMN du ^1H de tous les copolymères ayant réagi avec la TMA ne présentent pas de pics situés entre 5 et 6 ppm.

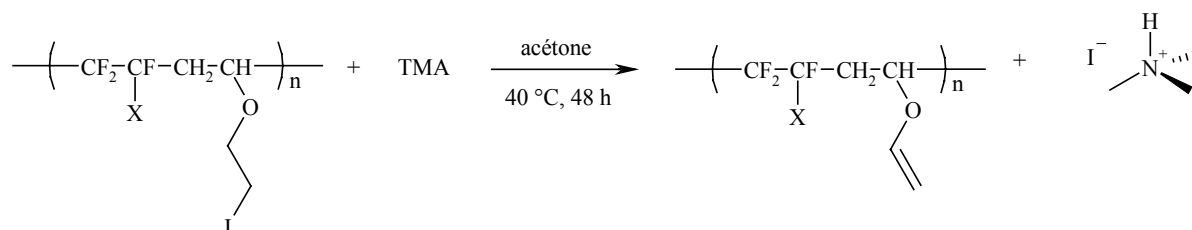


Schéma 6. Réaction d'élimination envisageable du groupement iodé par la TMA.

C. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES ET THERMIQUES

I. INTRODUCTION

Bien que nos polymères, comme liants d'électrodes, ne nécessitent pas des propriétés mécaniques suffisantes pour satisfaire une mise en œuvre sous la forme d'une membrane, la caractérisation des propriétés comme la capacité d'échange ionique (CEI), le taux de gonflement ou la conductivité ionique nous imposait la préparation de membranes autoportantes pour réaliser les mesures.

II. RESULTATS ET DISCUSSION

1. Propriétés électrochimiques des membranes

Les diverses propriétés électrochimiques des polymères ont été caractérisées à l'Institut Européen des Membranes (IEM) (Travaux réalisés par S. Roualdès).

Le Tableau 5 regroupe les valeurs obtenues (taux de gonflements, CEI et conductivité) pour les différents poly(CTFE-*alt*-CEVE) synthétisés ainsi que de la membrane réticulée ADP 5063 fournie par Solvay Solexis qui ont été utilisés comme électrolyte dans la pile

SAFC du projet. Elle est composée d'un copolymère alterné poly(éthylène-*alt*-CTFE) radiogreffé avec du chlorométhylstyrène (greffé de groupements ammonium par la suite) et du divinylbenzène (réticulation). Elle sert de référence quant aux propriétés électrochimiques de nos polymères.

Une partie des copolymères quaternisés (DV250Q, DV256Q, DV257Q, DV296Q, DV297Q) sont hydrosolubles et ne pourront donc pas être utilisés comme liant d'électrode. Au contraire, les copolymères DV183Q1, DV183Q2 et DV248Q, insolubles dans l'eau mais présentant une bonne solubilité dans le DMSO, ont été étudiés.

Tableau 5. Caractéristiques électrochimiques des différents copolymères poly(CTFE/HFP-*alt*-CEVE) quaternisés et rappel de leur composition en monomères.

	Composition du polymère (%)				Epaisseur (µm)	Solubilité (m _p /m _s) ^a	CEI _{th} ^b (meq.g ⁻¹)	Teneur en eau (%)	CEI (meq.g ⁻¹)	Conductivité (mS.cm ⁻¹)
	CTFE	HFP	CEVE	VE						
DV183Q1	50	-	12	CHVE (38)	125	DMSO (1/2)	0,52	19	0,5	0,13
DV183Q2	50	-	12	CHVE (38)	-	DMSO (1/2)	0,81	25	0,72	-
DV248Q	50	-	50	-	-	DMSO (1/2)	2,42	13	0,66	-
DV250Q	0	50	50	-	-	DMSO (1/2)	2,86		Hydrosoluble	
DV256Q^c	0	50	50	-	-	DMSO (1/2)	3,36		Hydrosoluble	
DV257Q^c	31,5	18,5	50	-	-	DMSO (1/2)	3,63		Hydrosoluble	
DV296Q	50	0	26,2	EVE (23,8)	-	DMSO (1/2)	1,93		Hydrosoluble	
DV297Q	50	0	27,2	BVE (22,8)	-	DMSO (1/2)	2,11		Hydrosoluble	
ADP 5063 (Solvay)	ETFE-g-CMS quaternisé				85	Réticulé	-	27	1,8	12

Incertitudes : épaisseur : 10 % ; conductivité : 12 % ; teneur en eau : 5 % ; CEI : 12,5 %.

a : m_p/m_s = masse de produit par rapport à la masse de solvant.

b : calculé par rapport à la quantité de CEVE, dans la condition où tous les Cl ont été substitués par des groupements ammonium : $CEI_{th} = \frac{\% CEVE \times 1000}{\% CEVE \times M_{TMAEVE} + \% VE \times M_{VE} + \% CF_2CFX \times M_{CF_2CFX}} \times T_I$ où %

VE et % CF₂CFX représentent respectivement les fractions d'éthers vinyliques (CHVE, EVE ou BVE) et d'oléfinés fluorés (CTFE et/ou HFP) dans le copolymère, et M_{TMAEVE} la masse molaire du CEVE quaternisé par la TMA et lavé avec de la soude (TMAEVE = triméthyléthylvinyl éther ammonium) et T_I le taux de iodation du copolymère.

c : copolymère de départ non précipité.

Les polymères DV183Q1 et DV183Q2 doivent probablement leur insolubilité aqueuse à leur faible teneur en groupements ammonium, ainsi que l'hydrophobie des groupements cyclohexyliques, limitant par conséquent l'hydrophilie du polymère. Cette remarque n'est

plus valable dans le cas du copolymère DV248Q, puisqu'il s'agit du polymère ayant la CEI théorique la plus élevée (2,42 meq.g⁻¹). Cette différence de solubilité pourrait provenir de la différence de propriétés mécaniques existant entre les polymères. En effet, si les masses molaires des différents polymères synthétisés sont sensiblement identiques ($7\ 800\text{ g.mol}^{-1} < M_n < 25\ 400\text{ g.mol}^{-1}$), la cristallinité et la température de transition vitreuse varient selon la nature des monomères incorporés. Par ailleurs, l'accessibilité des sites ammonium du polymère peut également être un facteur essentiel. Néanmoins, les membranes DV183Q2 et DV248Q se sont fendues lors de leur mise en place dans la cellule à électrodes de mercure, rendant impossible la mesure de leur conductivité.

La teneur en eau des polymères quaternisés insolubles dans l'eau varient entre 13 et 25 % pour des CEI comprises entre 0,5 et 0,72 meq.g⁻¹. En ce qui concerne la conductivité, la fragilité des polymères DV183Q2 et DV248Q a rendu la mesure impossible, seule celle du polymère DV183Q1 a pu être mesurée. Une valeur de 0,13 mS.cm⁻¹ a été obtenue.

Ce tableau souligne toute la difficulté qui consiste à trouver un compromis entre conductivité optimale, favorisée par une quantité de groupements ammonium maximale, et insolubilité dans l'eau, dans la mesure où les sites ammonium vont rendre le polymère hydrophile et que la réticulation n'est pas permise. Ainsi, le copolymère DV183Q1, dans lequel moins de CEVE a été introduit, et par conséquent, moins d'ions ammonium (CEI_{th} = 0,52 meq.g⁻¹), est bien insoluble dans l'eau, mais ceci aux dépens de sa CEI (0,50 meq.g⁻¹) et de sa conductivité (0,13 mS.cm⁻¹). Le cas inverse se présente pour les copolymères DV250Q, DV256Q, DV257Q, DV296Q et DV297Q, dont la teneur en groupements ammonium est supérieure mais dont l'hydrosolubilité rend leur application aux liants d'électrode impossible.

2. *Analyse thermique des polymères*

La Figure 9 représente les thermogrammes obtenus par analyse thermogravimétrique (ATG) des copolymères DV183 et DV248, alkyl chloré et alkyl ammonium. Les expériences ont été réalisées en mode dynamique, sous air, avec une montée en température de 10 °C.min⁻¹.

Dans les conditions utilisées, les copolymères poly(CTFE-*alt*-CHVE) (DV230) et poly(CTFE-*alt*-EVE) (DV267) ont une température de début de dégradation thermique supérieure à 300 °C, ce qui est en accord avec la littérature^{32,72}.

La comparaison des thermogrammes de la figure 9 met clairement en évidence une perte de la stabilité thermique de ces copolymères modifiés avec les fonctions ammonium. La stabilité est d'autant plus affectée que le nombre de groupes ammonium augmente. Cette dégradation est étroitement liée à la réaction de dégradation de type Hofmann de ces groupes ammonium.

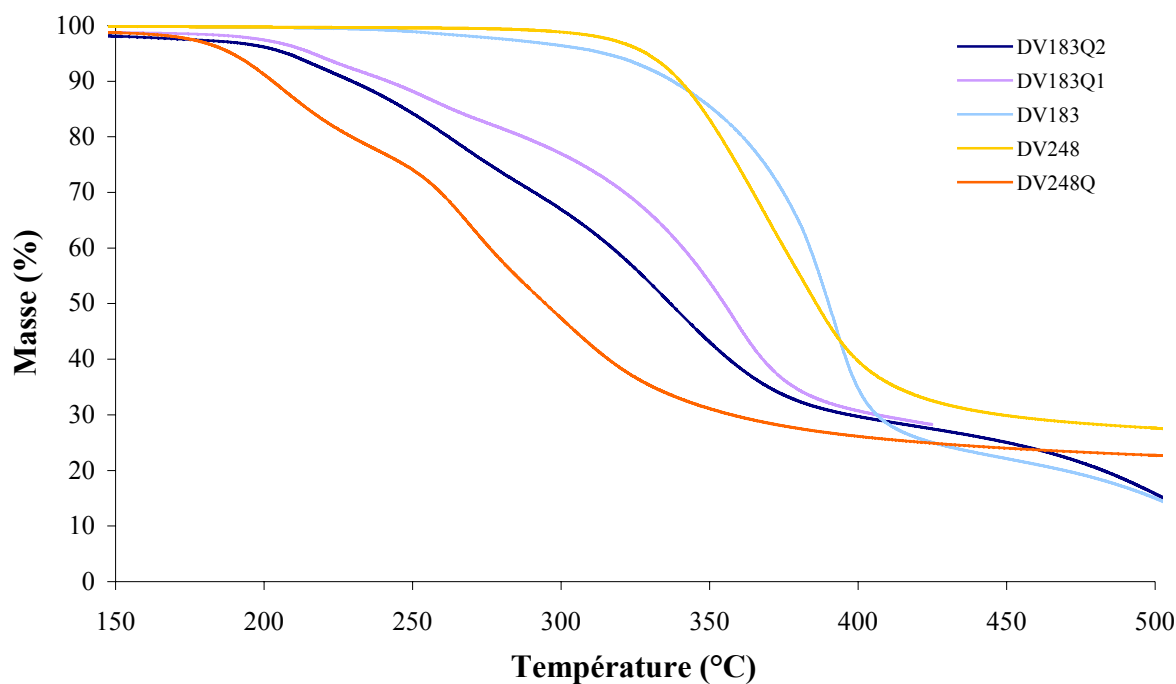


Figure 9. Thermogramme obtenu par ATG, sous air, à $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$, des copolymères poly(CTFE-*alt*-CEVE) originel (DV248) et quaternisé (DV248Q) et des terpolymères poly[(CTFE-*alt*-CHVE)-*co*-(CTFE-*alt*-CEVE)] originel (DV183), faiblement quaternisé (DV183Q1) et fortement quaternisé (DV183Q2).

Bien que cette simple analyse thermique ne permette pas de statuer clairement quant à la durabilité de ces polymères à une température donnée, on peut néanmoins considérer qu'à 50 °C (température de fonctionnement de la pile), ces polymères devraient résister. De plus, lors de la mise en forme des membranes à partir des différents polymères qui impose un séchage à 50 °C pendant 24 h, aucune modification de l'aspect de la membrane n'a été observé.

D. CONCLUSION

Des copolymères alternés poly(CTFE-*alt*-EV) ont été synthétisés à partir d'oléfines fluorées (CTFE, HFP) et d'éthers vinyliques (CEVE, CHVE, BVE, EVE). Au vu de leur stabilité en milieu basique et de leur propriétés, ils apparaissent potentiellement intéressants comme liant d'électrodes de SAFC. Ces polymères, obtenus avec de bons rendements (> 85%), ont été analysés par spectroscopies RMN ^1H et ^{19}F , par chromatographie d'exclusion stérique (CES) et analyse calorimétrique différentielle à balayage. La présence du 2-chloroethylvinyl éther (CEVE) dans ces polymères a permis, après deux substitutions successives par NaI et par la triméthylamine, d'introduire des groupes ammonium. Ces polymères porteurs de sites cationiques originaux sont susceptibles de conduire des ions hydroxydes. En fonction du taux de groupements ammonium, les différents électrolytes présentent des solubilités différentes. Nous avons ainsi obtenu des polymères solubles dans l'eau et d'autres insolubles dans l'eau mais solubles dans les solvants organiques, avec des CEI allant de $0,5 \text{ meq.g}^{-1}$ à $0,72 \text{ meq.g}^{-1}$.

E. REFERENCES

- (1) Tabata, Y; Du Plessis, TA. Radiation-induced copolymerization of chlorotrifluoroethylene with ethyl vinyl ether, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1971**; 9; 3425-35.
- (2) Yamabe, M; Higaki, H; Kojima, G. New fluoropolymer coatings, *Organic Coatings* **1984**; 7; 25-39.
- (3) Munekata, S. Fluoropolymers as coating material, *Progress in Organic Coatings* **1988**; 16; 113-34.
- (4) Scheirs, J; Burks, S; Locaspi, A. Developments in fluoropolymer coatings, *Trends in Polymer Science (Cambridge, United Kingdom)* **1995**; 3; 74-82.
- (5) Yamauchi, M; Hirono, T; Kedama, SI; Matsuo, M. Fluoropolymer emulsions, *Eur. Coat. J.* **1996**; 124-28.
- (6) Takakura, T. *CTFE/vinyl ether copolymers*, **1997**.
- (7) Asakawa, A; Unoki, M; Hirono, T; Takayanagi, T. Waterborne fluoropolymers for paint use, *J. Fluorine Chem.* **2000**; 104; 47-51.
- (8) Ichimura, M; Miyake, H; Kodama, S; Hisasue, M. Fluorine-containing copolymers, **1978**, DE 2804262, (Asahi Glass Co., Ltd., Japan).
- (9) Hisasue, M; Kojima, G; Kojima, H. Fluoro rubber vulcanizable with amines, **1979**, JP 54163985, (Asahi Glass Co., Ltd., Japan) (Chem. Abstr. 1980:182351).
- (10) Munekata, S; Miyazaki, N; Kaya, S; Takayanagi, T. Properties of Lumiflon as a coating material, *Asahi Garasu Kenkyu Hokoku* **1984**; 34; 205-24.
- (11) Miyazaki, N; Takayanagi, T. Characteristics properties and application of LUMIFLON 300 as coating on FRP, *Asahi Garasu Kenkyu Hokoku* **1986**; 36; 155-66.
- (12) Nakano, Y; Miyazaki, H; Watanabe, K. Waterproofing coatings, **1987**, JP 62073944, (Asahi Glass Co., Ltd., Japan) (Chem. Abstr. 1987:498345).
- (13) Chandrasekaran, S. Chlorotrifluoroethylene polymers, chlorotrifluoroethylene homopolymer, *Encycl. Polym. Sci. Eng.* **1985**; 3; 463-80.
- (14) Polyvinyl resins, **1937**, GB 465520, (I. G. Farbenindustrie A.-G.).
- (15) Hanford, WE. Chlorotrifluoroethylene and ethylene copolymer, **1940**, US 2392378, (E. I. du Pont de Nemours & Co.).
- (16) Ragazzini, M; Garbuglio, C; Carcano, D; Minasso, B; Cevidalli, G. Copolymerization of ethylene and chlorotrifluoroethylene by trialkylboron catalysts. I. Polymerization and reactivity ratios, *Eur. Polym. J.* **1967**; 3; 129-36.
- (17) Sibilgia, JP; Roldan, LG; Chandrasekaran, S. Structure of ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1972**; 10; 549-63.
- (18) Robertson, AB. Poly(ethylene-chlorotrifluoroethylene) fibers, *Applied Polymer Symposia* **1973**; No. 21; 89-100.
- (19) Garbuglio, C; Ragazzini, M; Pilati, O; Carcano, D; Cevidalli, G. Copolymerization of ethylene and chlorotrifluoroethylene by trialkylboron catalysts. II. Physicochemical characterization of the copolymers, *Eur. Polym. J.* **1967**; 3; 137-44.
- (20) Khanna, YP; Taylor, TJ; Chandrasekaran, S. Dielectric properties of Halar, an alternating copolymer of ethylene and chlorotrifluoroethylene, *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**; 38; 135-45.
- (21) Stanitis, G. *ECTFE copolymers*, **1997**.
- (22) Vecellio, M. Opportunities and developments in fluoropolymeric coatings, *Progress in Organic Coatings* **2000**; 40; 225-42.

- (23) Lin, S-C. Ignition resistance of ECTFE powder coatings, *Fluorine in Coatings V, Conference Papers, 5th, Orlando, FL, United States, Jan. 21-22, 2003*.
- (24) Ragazzini, M; Carcano, D; Modena, M; Serboli, GC. Copolymerization of propylene and chlorotrifluoroethylene. Estimation of monomer reactivity ratios, *Eur. Polym. J.* **1970**; 6; 763-72.
- (25) Ishigure, K; Tabata, Y; Oshima, K. Radiation-induced copolymerization of chlorotrifluoroethylene with olefins, *J. Macromol. Sci., Chem.* **1971**; 5; 263-73.
- (26) Ishigure, K; Tabata, Y; Oshima, K. Fluorine-19 nuclear magnetic resonance of chlorotrifluoroethylene-propylene alternating copolymer, *Macromolecules* **1975**; 8; 177-81.
- (27) Tabata, Y; Ishigure, K; Higaki, H; Oshima, K. Radiation-induced copolymerization of fluorine-containing monomers, *J. Macromol. Sci., Chem.* **1970**; 4; 801-13.
- (28) Ishigure, K; Tabata, Y; Oshima, K. Nuclear magnetic resonance spectra of isobutylene-chlorotrifluoroethylene copolymers, *Macromolecules* **1970**; 3; 27-9.
- (29) Carcano, D; Modena, M; Ragazzini, M; Pilati, O. Isobutene-chlorotrifluoroethylene copolymerization. Monomer reactivity ratios and structure of the copolymers, *Chim. Actual.* **1971**; 53; 547-55.
- (30) Kojima, G; Yamabe, M. A solvent-soluble fluoro-resin for paints, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi* **1984**; 42; 841-9 (Chem. Abstr. 1985:63609).
- (31) Boutevin, B; Cersosimo, F; Youssef, B. Studies of the alternating copolymerization of vinyl ethers with chlorotrifluoroethylene, *Macromolecules* **1992**; 25; 2842-6.
- (32) Gaboyard, M; Hervaud, Y; Boutevin, B. Photoinitiated alternating copolymerization of vinyl ethers with chlorotrifluoroethylene, *Polym. Int.* **2002**; 51; 577-84.
- (33) Reyntjens, WGS; Goethals, EJ. New materials from poly(vinyl ethers), *Polym. Adv. Technol.* **2001**; 12; 107-22.
- (34) Braun, D; Elsasser, H; Hu, F. Free radical terpolymerization of three non-homopolymerizable monomers. Part III, *Eur. Polym. J.* **2001**; 37; 1779-84.
- (35) Bartlett, PD; Nozaki, K. Polymerization of allyl compounds. III. The peroxide-induced copolymerization of allyl acetate with maleic anhydride, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**; 68; 1495-504.
- (36) Butler, GB; Chen, J. Studies of the mechanism of copolymerization of electron-donor dienes and acrylonitrile, *J. Macromol. Sci., Chem.* **1987**; A24; 813-28.
- (37) Walling, C; Mayo, FR. A note on the "alternating effect" in copolymerization, *J. Polym. Sci.* **1948**; 3; 895-7.
- (38) Gaylord, NG; Stolka, M; Takahashi, A; Maiti, S. Donor-acceptor complexes in copolymerization. XVIII. Alternating diene-dienophile copolymers. 1. Conjugated diene-maleic anhydride copolymers through radical-catalyzed polymerization, *J. Macromol. Sci., Chem.* **1971**; 5; 867-81.
- (39) Kimura, I; Asakura, J; Sasao, Y. A study on acid resistance of fluorocarbon resin coating "LUMIFLON", *Asahi Garasu Kenkyu Hokoku* **1995**; 44; 61-76.
- (40) Taguet, A; Sauguet, L; Ameduri, B; Boutevin, B. Fluorinated cotelomers based on vinylidene fluoride (VDF) and hexafluoropropene (HFP): synthesis, dehydrofluorination, and grafting by amines containing an aromatic ring, *J. Fluorine Chem.* **2006**; sous presse.
- (41) Taguet, A; Ameduri, B; Boutevin, B. Grafting of commercially available amines bearing aromatic rings onto poly(vinylidene-co-hexafluoropropene) copolymers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**; 44; 1855-68.
- (42) Brewis, DM; Mathieson, I; Sutherland, I; Cayless, RA; Dahm, RH. Pretreatment of poly(vinyl fluoride) and poly(vinylidene fluoride) with potassium hydroxide, *Int. J. Adhes. Adhes.* **1996**; 16; 87-95.

- (43) Danks, TN; Slade, RCT; Varcoe, JR. Comparison of PVDF- and FEP-based radiation-grafted alkaline anion-exchange membranes for use in low temperature portable DMFCs, *J. Mater. Chem.* **2002**; 12; 3371-73.
- (44) Danks, TN; Slade, RCT; Varcoe, JR. Alkaline anion-exchange radiation-grafted membranes for possible electrochemical application in fuel cells, *J. Mater. Chem.* **2003**; 13; 712-21.
- (45) Hinksman, P; Isaac, DH; Morrissey, P. Environmental stress cracking of poly(vinylidene fluoride) and welds in alkaline solutions, *Polym. Degrad. Stab.* **2000**; 68; 299-305.
- (46) Pianca, M; Bonardelli, P; Tato, M; Cirillo, G; Moggi, G. Composition and sequence distribution of vinylidene fluoride copolymer and terpolymer fluoroelastomers. Determination by fluorine-19 nuclear magnetic resonance spectroscopy and correlation with some properties, *Polymer* **1987**; 28; 224-30.
- (47) Boutevin, B; Cerosimo, F; Youssef, B; Kappler, P. Telomerization of vinyl ethers and their cotelomerization with fluorinated monomers, *J. Fluorine Chem.* **1991**; 52; 403-18.
- (48) Fox, TG. Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system, *Bull. Am. Phys. Soc. [2]* **1956**; 1; 123.
- (49) www.sigmaaldrich.com/aldrich/brochure/al_pp_transitions.pdf (consulté le 15/10/06).
- (50) Gelin, M-P; Ameduri, B. Radical solution copolymerization of vinylidene fluoride with hexafluoropropene, *J. Fluorine Chem.* **2005**; 126; 577-85.
- (51) Rodriguez, F. *Principles of Polymer Systems. 2nd Ed*, **1981**.
- (52) Brown, DW; Wall, LA. Radiation-induced copolymerization of tetrafluoroethylene and 3,3,3-trifluoropropene under pressure, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1968**; 6; 1367-79.
- (53) Bonardelli, P; Moggi, G; Turturro, A. Glass transition temperatures of copolymer and terpolymer fluoroelastomers, *Polymer* **1986**; 27; 905-9.
- (54) Schappacher, M; Deffieux, A. Synthesis of macrocyclic poly(2-chloroethyl vinyl ethers), *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**; 12; 447-53.
- (55) Schappacher, M; Deffieux, A. Macromolecular cavities of controlled size. 1. Synthesis of macrotricyclic poly(chloroethyl vinyl ethers) by living cationic polymerization, *Macromolecules* **1992**; 25; 6744-51.
- (56) Watanabe, S; Hirasa, O. 2-Iodoethyl vinyl ether and its manufacture, **1992**, JP 04046134, (Kogyo Gijutsuin, Japan) (Chem. Abstr. 1992:408670).
- (57) Atavin, AS; Gusarov, AV; Trofimov, BA; Nikitin, VM. Synthesis of 2-iodoethyl vinyl ether, *Zh. Vses. Khim. O-va. im. D. I. Mendeleeva* **1966**; 11; 594-5 (Chem. Abstr. 1967:94653).
- (58) Hauser, M. Reaction of vinyl chloroacetate with nucleophilic reagents, *J. Org. Chem.* **1962**; 27; 43-6.
- (59) Curran, DP; Bosch, E; Kaplan, J; Newcomb, M. Rate constants for halogen atom transfer from representative α -halo carbonyl compounds to primary alkyl radicals, *J. Org. Chem.* **1989**; 54; 1826-31.
- (60) Teodorescu, M. Synthesis of (vinyl acetate)-terminated polystyrene macromonomers by free-radical polymerization in the presence of vinyl iodoacetate, *Eur. Polym. J.* **2001**; 37; 1417-22.
- (61) Iovu, MC; Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization of vinyl acetate by degenerative transfer with alkyl iodides, *Macromolecules* **2003**; 36; 9346-54.
- (62) Teodorescu, M; Dimonie, M; Draghici, C; Vasilievici, G. Poly(ethylene oxide)-block-polystyrene copolymers obtained by radical polymerization involving chain-transfer processes, *Polym. Int.* **2004**; 53; 1987-93.

-
- (63) Teodorescu, M; Dimonie, M; Draghici, C; Serban, S; Vasilievici, G; Colesa, M. Grafting styrene onto poly(vinyl acetate) by free radical chain transfer reactions, *Reactive & Functional Polymers* **2004**; 61; 387-95.
- (64) Kowalczuk-Bleja, A; Trzebicka, B; Komber, H; Voit, B; Dworak, A. Controlled radical polymerization of p-(iodomethyl)styrene - A route to branched and star-like structures, *Polymer* **2004**; 45; 9-18.
- (65) Pouget, E; Tonnar, J; Eloy, C; Lacroix-Desmazes, P; Boutevin, B. Synthesis of Poly(styrene)-b-poly(dimethylsiloxane)-b-poly(styrene) Triblock Copolymers by Iodine Transfer Polymerization in Miniemulsion, *Macromolecules* **2006**; 39; 6009-16.
- (66) March, J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, Fourth Edition*, **1992**.
- (67) Warshawsky, A; Kedem, O. Polysulfone-based interpolymer anion exchange membrane, *J. Membr. Sci.* **1990**; 53; 37-44.
- (68) Xu, T; Zha, FF. Fundamental studies on a new series of anion exchange membranes: effect of simultaneous amination-crosslinking processes on membranes ion-exchange capacity and dimensional stability, *J. Membr. Sci.* **2002**; 199; 203-10.
- (69) Choi, Y-J; Kang, M-S; Cho, J; Moon, S-H. Preparation and characterization of LDPE/polyvinylbenzyl trimethyl ammonium salts anion-exchange membrane, *J. Membr. Sci.* **2003**; 221; 219-31.
- (70) Slade, RCT; Varcoe, JR. Investigations of conductivity in FEP-based radiation-grafted alkaline anion-exchange membranes, *Solid State Ionics* **2005**; 176; 585-97.
- (71) Herman, H; Slade, RCT; Varcoe, JR. The radiation-grafting of vinylbenzyl chloride onto poly(hexafluoropropylene-co-tetrafluoroethylene) films with subsequent conversion to alkaline anion-exchange membranes: optimization of the experimental conditions and characterization, *J. Membr. Sci.* **2003**; 218; 147-63.
- (72) Handforth, V. Properties and applications of novel fluoropolymer resins, *Journal of the Oil and Colour Chemists' Association* **1990**; 73; 145-8.

CHAPITRE IV

GREFFAGE ET MODIFICATION CHIMIQUE DE STYRENE SUR DES COPOLYMERES POLY(CTFE-*ALT*-ETHER VINYLIQUE)

Greffage et Modification Chimique de Styrène sur des Copolymères Poly(CTFE-*alt*-éther vinylique) et Poly(CTFE/HFP-*alt*-éther vinylique)

A. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la synthèse et l'étude de copolymères dont l'architecture macromoléculaire a été définie en vue d'améliorer la conductivité ionique. En effet, plusieurs travaux, concernant aussi bien les membranes anioniques¹⁻⁴ que cationiques⁵⁻¹⁰, ont montré que l'agencement des copolymères pouvait améliorer les propriétés de la membrane électrolyte, comme par exemple les propriétés conductrices ou mécaniques.

Ainsi, les polymères greffés, depuis les membranes radiogreffées jusqu'au Nafion[®], ont démontré leur efficacité dans le domaine des membranes échangeuses d'ions. L'une des raisons de leurs performances réside dans leur structuration de type biphasique. En effet, la présence, au sein d'un même polymère, de segments incompatibles, hydrophobes et hydrophiles, va favoriser une séparation de phase qui peut conduire à différentes morphologies nodulaires (giroïde, lamellaire, constituée de phases co-continues^{11,12} ou cylindrique), selon la proportion et la disposition de chaque bloc. Dans le cas précis de copolymères conducteurs ioniques, cette structuration peut donner lieu à la formation de phases contenant essentiellement des sites conducteurs, créant ainsi des chemins de conduction ionique. Ding et coll.¹³ ont montré l'influence du nombre et de la longueur des greffons sur la conductivité protonique de copolymères polystyrène-*g*-poly(styrène acide sulfonique) (PSt-*g*-PStSA) et démontré que, pour une même quantité greffée de PStSA :

- pour un taux de styrène sulfonique élevé (> 15 %), des greffons peu nombreux, mais longs ($\overline{DP_n} = 102$) favorisent la conductivité protonique,
- pour une quantité de PSSA inférieure à 10 %, les polymères possédant des greffons plus courts mais plus nombreux démontrent une meilleure conductivité protonique.

Cette différence de comportement vient de la séparation de phase engendrée par les polymères porteurs de greffons longs. Si ces greffons sont peu nombreux, les domaines issus de ces greffons ne sont pas reliés entre eux et la conduction ionique est difficilement obtenue. Au contraire, si ces greffons sont suffisamment nombreux, les domaines conducteurs sont en contact et permettent ainsi le transport des protons.

De la même manière, Hadjichristidis et coll.^{14,15} ont montré que la régularité avec laquelle étaient répartis les greffons sur la chaîne principale modifiait l'organisation structurale du copolymère, sans toutefois évaluer l'incidence de cette structuration sur les propriétés de conduction du polymère (PB-g-PSt).

Enfin, d'un point de vue chimique, la synthèse de copolymères greffés (ou à blocs) permet de copolymériser entre eux des monomères qui ne peuvent l'être par polymérisation conventionnelle. Par exemple, les oléfines fluorées peuvent, par des techniques de polymérisation contrôlée, copolymériser avec des composés styréniques¹⁶⁻¹⁸. Néanmoins, la synthèse de copolymères greffés fluorés par voie chimique reste marginale, au détriment du greffage par radiogreffage¹⁹.

Ces différentes observations ont guidé cette étude. En effet, l'objectif des travaux ci-après est de synthétiser un copolymère greffé, composé d'une chaîne principale fluorée, hydrophobe, et de greffons conducteurs, hydrophiles, porteurs de sites ammoniums afin d'obtenir un matériau capable de donner une morphologie de type biphasique. La synthèse de ces polymères a été réalisée en deux étapes. La première consiste à obtenir un polymère linéaire fluoré alors que la seconde permet la formation de chaînes latérales de type polystyrène. Les séquences polystyrène greffées sont ensuite fonctionnalisées par l'addition de motifs chlorométhyle puis modifiés réaction avec une amine tertiaire pour obtenir des groupements ammonium.

B. SYNTHÈSE DE LA CHAÎNE PRINCIPALE

I. INTRODUCTION

Pour que nos polymères fluorés présentent une solubilité dans les solvants organiques, nous avons choisi de préparer des copolymères de type poly(CTFE-*alt*-EV)²⁰⁻²⁵. Si le monomère CTFE présente un intérêt pour le greffage des séquences polystyrène, comme il le sera évoqué au paragraphe C.II., l'homopolymère PCTFE, qui est un polymère semi-cristallin²⁶⁻²⁸ et donc peu soluble, n'est pas en revanche un candidat intéressant pour le greffage des séquences polystyrène. En copolymérisant le CTFE avec, notamment, des monomères éthers vinyliques, l'on obtient des polymères amorphes et donc plus solubles. Ce choix s'est également fait en tenant compte de leur bonnes stabilités chimiques (cf Chapitre

III) et thermique. De plus, la diversité des éthers vinyliques commerciaux existants offre de nombreuses possibilités pour la synthèse des copolymères. Enfin, en utilisant de l'HFP (électroattracteur) qui copolymérise de la même façon (alternée, cf chapitre III) avec les éthers vinyliques (électrodonneurs), on peut contrôler la quantité de CTFE incorporée dans le copolymère et, donc le nombre de greffons polystyrène. En fonction du taux de CTFE introduit dans les polymères, on peut aboutir à deux types d'architecture : les polymères greffés ou les polymères brosses (Schéma 1).

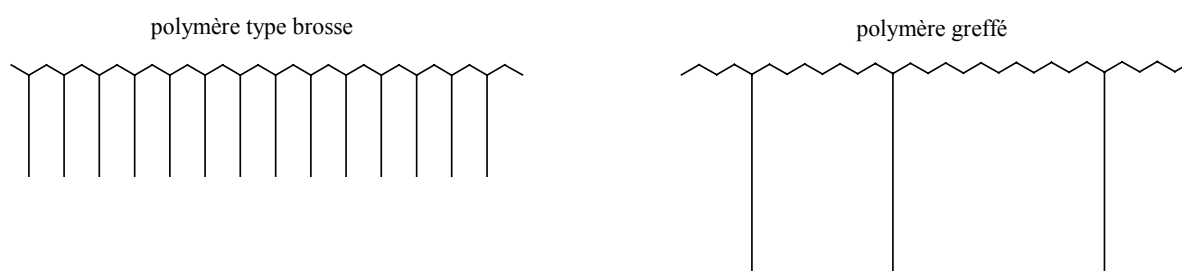


Schéma 1. Structures de copolymères brosses et greffés.

II. RESULTATS ET DISCUSSION

La synthèse des copolymères poly(CTFE-*alt*-CHVE) (DV230) et poly[(CTFE-co-HFP)-*alt*-CHVE] (DV236) a été effectuée en milieu aqueux, avec un autoclave muni d'une agitation mécanique, en présence de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1%) comme amorceur, de K_2CO_3 afin d'éviter toute homopolymérisation par voie cationique des éthers vinyliques, d'eau déminéralisée comme solvant, de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (3 % mass.), pour favoriser la dispersion des monomères fluorés.

Les autres copolymérisations et terpolymérisations ont eu lieu en solution, à l'aide d'un autoclave à agitation magnétique, en présence de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de *tert*-butylperoxyvalate (TBPPI) et de K_2CO_3 , respectivement comme solvant, amorceur et inhibiteur d'homopolymérisation par voie cationique des éthers vinyliques. Le CTFE, l'HFP, L'EVE et le BVE sont les monomères utilisés.

La copolymérisation entre le CTFE et les éthers vinyliques est exothermique, comme en témoignent les fortes augmentations de pression observées ainsi que les bons rendements obtenus pour des temps de polymérisation courts (DV230 et DV272). La composition des copolymères ainsi que le rendement des copolymérisations sont reportés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Caractéristiques chimiques des différents copolymères et terpolymères poly(CTFE-*alt*-éther vinylique) synthétisés.

	Proportion dans le milieu (%)					Taux d'incorporation (%)					t (h)	T (°C)	Rdt (%)
	CTFE	HFP	CHVE	EVE	BVE	CTFE	HFP	CHVE	EVE	BVE			
DV230	50	-	50	-	-	50	-	50	-	-	3,5 ^b	68	74
DV236	10	40	50	-	-	15	35	50	-	-	0,8 ^b	74	44 ^a
DV266	50	-	-	-	50	50	-	-	-	50	15,0	67	91
DV267	50	-	-	50	-	50	-	-	50	-	15,0	65	85
DV268	11	39	-	-	50	8	42	-	-	50	8,5	67	81
DV272	11	39	-	50	-	10	40	-	50	-	4,0	67	89

Incertitude sur la composition du copolymère déterminée par RMN: $\pm 2\%$.

a. copolymérisation interrompue au bout de 45 min pour cause de problème d'agitation mécanique.

b. copolymérisations en émulsion, les autres étant réalisées en solution.

Comme dans le chapitre précédent, les taux d'incorporation des monomères oléfines fluorées/éthers vinyliques ont été déterminés par analyse élémentaire (Tableau 2) et par RMN ^{19}F pour les taux d'oléfines fluorées incorporées dans les terpolymères (Tableau 1). Les analyses élémentaires fournissent des teneurs en carbone et en hydrogène voisines de celles attendues pour des copolymères alternés. Par exemple, la différence entre teneurs théorique et expérimentale en carbone est, pour chaque copolymère ou terpolymère, inférieure à 1 %.

Tableau 2. Analyses élémentaires, masses molaires et propriétés thermiques des différents copolymères synthétisés.

	% C		% H		$M_{n\text{ th}}^a$ (g.mol ⁻¹)	$M_{n\text{ exp}}$ (g.mol ⁻¹)	Ip	$T_{g,\text{théo}}$ (°C)	$T_{g,\text{exp}}$ (°C)
	calculé	mesuré	calculé	mesuré					
DV230	49,50	48,78	5,81	6,74	12 100	42 200	2,6	66	43
DV236	48,28	47,86	5,30	7,34	13 300	19 600	2,1	104	55
DV266	44,36	44,57	5,59	6,46	10 800	23 800	4,4	-8	-8
DV267	38,22	38,24	4,27	5,44	9 400	25 500	5,4	8	14
DV268	43,38	42,90	4,95	5,24	12 200	3 300	1,9	30	-20
DV272	37,92	38,57	3,75	4,68	10 800	5 300	3,6	52	6

a : $M_{n\text{ th}} = (\sum n(\text{Mi})) / n(\text{TBPI})$ avec Mi les différents monomères incorporés.

Pour les terpolymères, il est intéressant de constater que le taux de CTFE et d'HFP est en adéquation avec les proportions initiales de ces monomères. Si cette incorporation quasi-quantitative s'avère compréhensible en tenant compte des polarités relativement voisines de ces deux monomères ($e_{\text{CTFE}} = 1,56^{29-31}$; $e_{\text{HFP}} = 1,50^{32}$), elle peut paraître surprenante quand on connaît la faible réactivité de l'HFP par rapport à son homologue chloré. Cette

terpolymérisation est un exemple de TIC (Termonomer Induced Copolymerisation), dont le principe est, afin d'associer des monomères qui ne copolymérisent pas entre eux, d'ajouter un termonomère qui possède une bonne réactivité avec chacun des deux monomères précédents.

Pour mieux comprendre la manière dont ces deux oléfines terpolymérisent avec un éther vinylique, nous avons suivi la réaction de polymérisation entre le CTFE, l'HFP et le CHVE. Pour cela, nous avons utilisé des conditions expérimentales similaires à la synthèse du polymère poly[(CTFE-*co*-HFP)-*alt*-CHVE] (DV236), mais en remplaçant l'eau par le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane. Des prélèvements réguliers dans le milieu réactionnel nous ont permis de suivre l'évolution du taux d'incorporation de l'HFP dans le polymère en fonction de la conversion du CHVE (étant donné que l'on synthétise des polymères alternés, la conversion du CHVE peut servir de référence) (Figure 1). Le taux d'incorporation du CTFE par rapport à l'HFP a été déterminé par RMN du ^{19}F à partir de l'équation 1. Le taux de la conversion du CHVE a quant à lui été déterminé par RMN ^1H à l'aide de l'équation 2 :

$$\% \text{CTFE} = \frac{\left(\int_{-109 \text{ ppm}}^{-123 \text{ ppm}} \text{CF}_2 + \text{CFCl} \right) - \frac{2 \times \int_{-75 \text{ ppm}} \text{CF}_3}{3}}{\left(\int_{-109 \text{ ppm}}^{-123 \text{ ppm}} \text{CF}_2 + \text{CFCl} \right) + \left(\int_{-75 \text{ ppm}} \text{CF}_3 \right) / 3} \quad (1)$$

$$\% \text{CHVE} = \frac{\int_{-3,5 \text{ ppm}} \text{CH}}{\int_{-3,5 \text{ ppm}} \text{CH} + \int_{-6,3 \text{ ppm}} \text{CH}} \quad (2)$$

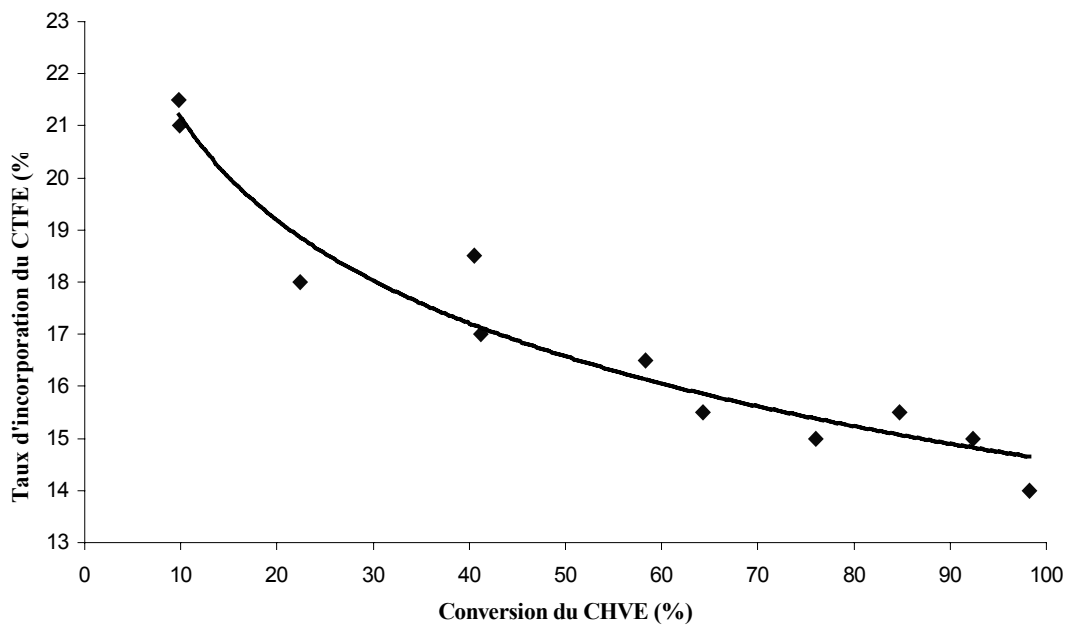


Figure 1. Evolution du taux d'incorporation du CTFE en fonction de la conversion du CHVE lors de la terpolymérisation entre le CTFE (10 %mol), l'HFP (40 %mol) et le CHVE (50 %mol), à 67 °C, en présence de TBPPI comme amorceur.

La Figure 1 montre que les premiers terpolymères synthétisés sont relativement riches en CTFE (22 % pour $\alpha_{\text{CHVE}} < 10$ %), sachant que la concentration initiale de ce monomère était de 10 % (pour 40 % d'HFP et 50 % de CHVE). Ainsi, bien qu'à la fin de la polymérisation, le taux d'incorporation du CTFE se situe autour de 15 %, soit un taux proche de la concentration initiale du monomère CTFE, cette évolution de la proportion d'HFP dans le polymère traduit une moindre réactivité de l'HFP vis-à-vis du CTFE. Il est intéressant de remarquer qu'étant donné l'incapacité de l'HFP à homopolymériser, il est rare de rencontrer des copolymères composés d'une telle quantité d'HFP.

D'autre part, les copolymères composés d'HFP possèdent des masses molaires nettement plus faibles que les copolymères poly(CTFE-*alt*-EV), alors que ces deux types de copolymères sont synthétisés avec des rendements équivalents, supérieurs à 80 %. Etant donné les masses molaires satisfaisantes obtenues au cours du chapitre précédent, avec des copolymères à base d'HFP comme unique oléfine fluorée, il semble que les faibles masses molaires sont obtenues lorsque le CTFE et l'HFP sont incorporés lors d'une même terpolymérisation.

En outre, nous remarquons que les masses molaires des polymères obtenus par polymérisation en milieu aqueux sont nettement supérieures à celles issues des polymérisations en solution. Cette différence, concernant ce type de copolymérisation en émulsion^{22,23}, peut s'expliquer par le fait que, de manière générale, la polymérisation en émulsion permet d'obtenir de plus hautes masses que celles issues de polymérisations en solution^{33,34}.

Cependant, l'hypothèse de réactions de transfert au solvant lors des copolymérisations en solution n'est pas, selon nous, recevable, étant donné que le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane possède une très faible constante de transfert^{35,36}.

En utilisant différents éthers vinyliques nous avons préparé des copolymères dont la T_g varie entre -20 et 55 °C (Tableau 2). Plusieurs équations existent afin de calculer la T_g d'un copolymère en fonction de sa composition³⁷⁻⁴¹. Comme dans le chapitre précédent, la relation de Fox³⁸ (Equation 3) a été utilisée pour déterminer la T_g des différents copolymères :

$$\frac{1}{T_g} = \sum_i \frac{W_i}{T_{gi}} \quad (3)$$

avec w_1 , w_2 et T_{g1} , T_{g2} les fractions massiques et les températures de transition vitreuse (K) respectives des monomères 1 et 2 composant le copolymère.

Les T_g des homopolymères de l'HFP et du CTFE, (théorique), du CHVE, de l'EVE et du BVE prises en compte sont, respectivement, 160⁴², 52, 81, -43 et -55 °C⁴³. L'on remarque que la T_g expérimentale de la plupart des polymères est proche de celle calculée (Tableau 2). Néanmoins, comme nous l'avons mentionné dans le deuxième chapitre, une nette différence est observée pour les copolymères contenant de l'HFP. Celle-ci peut s'expliquer par la faible masse molaire de ces copolymères ($M_n \cong 3\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$), ou par la valeur de T_g surestimée de l'homopolymère du PHFP considérée (160 °C) prise en compte pour calculer la $T_{g, \text{théo}}$ des copolymères, ou enfin, de l'inadaptation de la loi de Fox pour calculer les T_g des terpolymères.

Différents copolymères poly(CTFE-*alt*-EV) ont ainsi été synthétisés avec des rendements élevés (> 85 %). La variété de leur composition en CTFE permet d'envisager le greffage de séquences polystyrène à différentes densités.

C. GREFFAGE DU STYRENE PAR ATRP

I. INTRODUCTION

1. Rappels sur les techniques de synthèse des polymères greffés

Les polymères greffés sont caractérisés par quatre paramètres⁴⁴ :

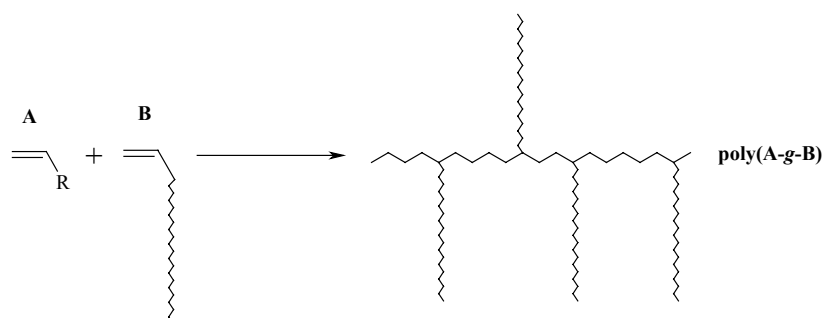
- la nature de la chaîne principale et des greffons,
- le degré de polymérisation ($\overline{DP_n}$) et l'indice de polymolécularité (I_p) de la chaîne principale et des greffons,
- la densité de greffage (quantité et espacement des greffons),
- la distribution des greffons (uniformité du greffage).

Ces paramètres peuvent être plus ou moins contrôlés selon la méthode de greffage utilisée.

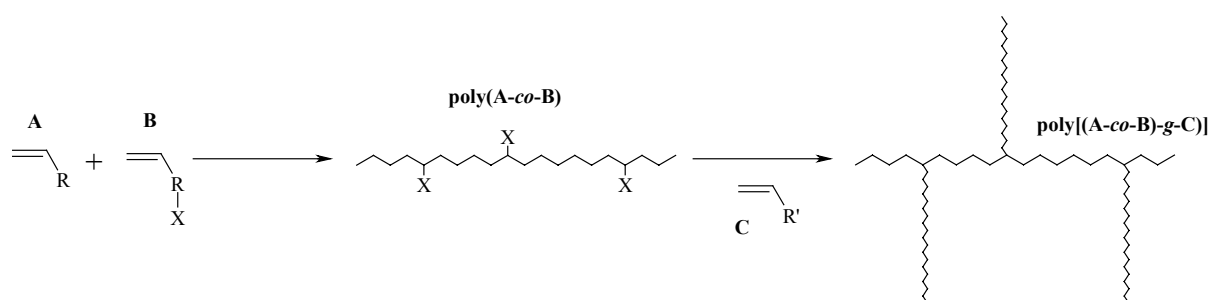
Les méthodes les plus utilisées sont au nombre de trois⁴⁵ (Schéma 2):

le greffage "through" qui consiste à copolymériser un monomère avec un macromonomère, est une voie très répandue. Les procédés de synthèse de macromonomères se divisent en deux

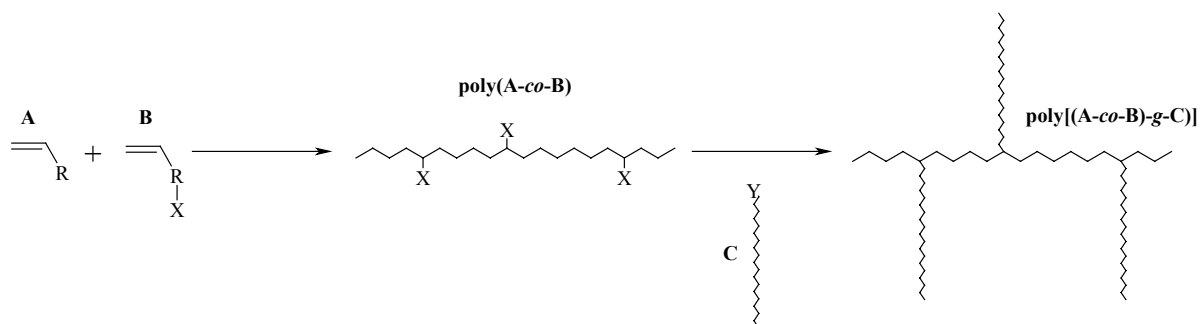
catégories. La voie directe consiste à synthétiser un macromonomère par polymérisation à partir d'un amorceur porteur d'une liaison vinylique. L'ATRP (polymérisation radicalaire par transfert d'atome)⁴⁶⁻⁵⁰, la RAFT (polymérisation radicalaire contrôlée par addition-fragmentation réversible)⁵¹⁻⁵³, l'ITP (polymérisation par transfert à l'iode)⁵⁴ et la polymérisation ionique^{55,56} permettent ce type de synthèse. La synthèse de macromonomère par voie indirecte a lieu en couette deux étapes : la synthèse d'un oligomère monofonctionnel (polymérisation radicalaire conventionnelle⁵⁷, contrôlée⁵⁸⁻⁶¹ ou ionique⁶²) puis la transformation de cette fonction en double liaison.



1) greffage "through" (macromonomère)



2) greffage "from"



3) greffage "onto"

Schéma 2. Les trois principales différentes voies de synthèse de copolymères greffés.

L'activation de l'espèce porteuse de l'halogène, que l'on peut considérer comme l'amorceur, se fait par une réaction d'oxydo-réduction, où le métal de transition va arracher l'halogène et ainsi former l'espèce active. L'équilibre entre espèces active et dormante est caractérisé par les constantes d'activation et de désactivation (k_{act} et k_{desact}), alors que k_p et k_t représentent les constantes des étapes de propagation et de terminaison, cette dernière n'étant pas souhaitée puisqu'elle rompt le caractère vivant de cette polymérisation.

L'ATRP, comme toutes les polymérisations radicalaires contrôlées, permet de synthétiser des polymères à caractère vivant, ayant des masses molaires proches des masses visées et de faibles indices de polymolécularité ($I_p < 1,5$). Ces aspects font de cette polymérisation un outil efficace pour l'élaboration de copolymères à architectures contrôlées (blocs, greffés, dendrimères).

3. *Le greffage par ATRP*

Parce que l'ATRP nécessite, comme amorceur, un composé halogéné, le greffage "from" à partir de polymères halogénés (en général Cl, Br et I) a pu être réalisé par cette technique^{44,50,65,92,93}. Récemment, ce type de greffage a été réalisé sur des polymères à base d'oléfines α - et β -fluorés. Ainsi, Hester et coll.⁹⁴ ont réussi à greffer des méthacrylates sur du PVDF en utilisant les atomes de fluor des groupements fluorométhylène du PVDF comme amorceurs. Néanmoins, l'atome de fluor étant peu actif en tant qu'amorceur d'ATRP⁹⁰, les polymères obtenus possèdent, des densités de greffage extrêmement faibles (< 0,1 %).

Sauguet et coll.¹⁷ ont également synthétisé des copolymères fluorés, greffés, à base de PVDF. Toutefois, ils ont utilisé un comonomère porteur de groupements $-CF_2Br$, le 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ène. L'atome de brome, beaucoup plus actif que les atomes de fluor des motifs VDF, a permis le greffage "from" de polystyrène de façon contrôlée.

Zhang et Russell¹⁶ ont synthétisé par ATRP et toujours par greffage, des copolymères poly[(VDF-co-CTFE)-g-St] et poly[(VDF-co-CTFE)-g-tBA] à partir de copolymères statistiques poly(VDF-co-CTFE). Dans ce cas, l'atome de chlore du CTFE sert d'amorceur lors du greffage du styrène et de l'acrylate de *tert*-butyle. Cette modification de copolymères fluorés apparaît très prometteuse car la bonne réactivité du CTFE avec d'autres oléfines (VDF, TFE, ...) permet d'envisager l'élaboration de nouveaux matériaux pouvant répondre à diverses applications (membranes, tensio-actifs,...).

L'utilisation de l'ATRP est cependant restreinte à quelques familles d'oléfines : les styréniques, les acrylates, les acrylamides et l'acrylonitrile⁹⁰. Étant donné les impératifs de stabilité chimique qui nous sont imposés, notre choix s'est porté sur les monomères styréniques. De plus, le chlorométhylstyrène, qui est le monomère le plus approprié pour introduire des fonctions ammonium⁷¹, ne peut non plus être utilisé. En effet, le CMS conduit, en polymérisation par ATRP, à la formation de dendrimères⁹⁵.

II. RESULTATS ET DISCUSSION

La bonne solubilité des copolymères poly(CTFE-*alt*-EV) offre de nombreuses possibilités en ce qui concerne le choix du solvant de polymérisation. Cela permet de trouver un solvant qui nous assurera une polymérisation en phase homogène. Dans un premier temps, nous avons effectué une série de polymérisations à partir du copolymère poly(CTFE-*alt*-EVE) DV267 (en raison de sa très bonne solubilité dans les solvants organiques), dans le but de tester différents paramètres tels que le solvant, la température et la concentration en styrène. Le CuBr et l'HMTETA (1,1,4,7,10,10-hexaméthyltriéthylènetétramine) ont été choisis comme complexe catalytique (Schéma 4).

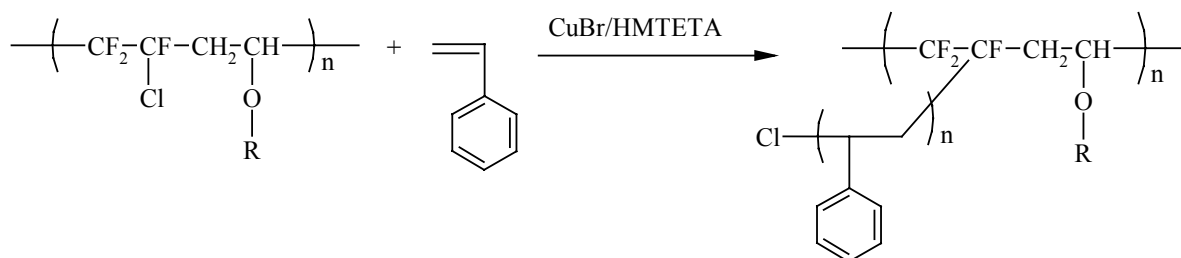


Schéma 4. Greffage de styrène sur du poly(CTFE-*alt*-EV) par ATRP.

Les conditions expérimentales et les masses molaires des copolymères synthétisés sont répertoriées dans le Tableau 3.

La conversion du styrène (α_{St}) et la proportion massique de PSt par rapport à la celle totale de copolymère ($\%PSt_{mas}$) ont été calculées par RMN ¹H. α_{St} a été déterminé à partir des signaux correspondant au monomère libre, situés à 4,74 et 5,27 ppm ($CH_2=CH(C_6H_5)$), 6,19 ppm ($CH_2=CH(C_6H_5)$) et entre 6,7 et 6,9 ppm ($CH_2=CH(C_6H_5)$), et aux protons aromatiques du polystyrène, situés entre 5,8 et 6,8 ppm (Figure 2), d'après l'équation :

$$\alpha_{St} = \frac{\left(\int_{5,8 \text{ ppm}}^{6,9 \text{ ppm}} (\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}) - 6 \times \int_{5,27 \text{ ppm}} \text{CH} \right)}{\left(\int_{5,8 \text{ ppm}}^{6,9 \text{ ppm}} (\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}) - \int_{5,27 \text{ ppm}} \text{CH} \right)} \quad (4)$$

Tableau 3. Greffage par polymérisation du styrène à partir du copolymère poly(CTFE-*alt*-EVE) DV267.

	amorceur	[Cl]:[CuBr]: [HMTETA]:[St]	Solvant (V _s /V _{st}) ^b	T (°C)	t (h)	α _{St} (%)	M _n ^c (g.mol ⁻¹)	I _p	%PSt
DV277	DV267	1,0:0,1:0,1:10,0	DMF (2,3/1)	110	2,75	Gel	18 000	4,1	67 ^d
DV279	DV267	1,00:0,08:0,08:10,00	NMP (3,6/1)	120	14	Gel	12 200	3,7	89 ^d
DV284	DV267	1,00:0,08:0,08:20,00	NMP (3,9/1)	100	32	66	15 400	6,9	88
DV285	DV267	1,00:0,08:0,08:21,00	NMP (3,9/1)	110	13	Gel (49% à t=12h)	-	-	-
DVtest	-	0,00:0,08:0,08:20,00	NMP (3,9/1)	100	30	18	29 100	2,4	100

Incertitude sur la composition du copolymère déterminée par RMN: ± 2 %.

a : [Cl]:[CuBr]:[HMTETA]:[St] = [motifs chlorés]:[CuBr]:[HMTETA (ligand)]:[styrène].

b : V_s/V_{st} : volume de solvant / volume de styrène.

c : étalonnage par des étalons polystyrène.

d : produit récupéré après filtration et lavage au THF du gel obtenu.

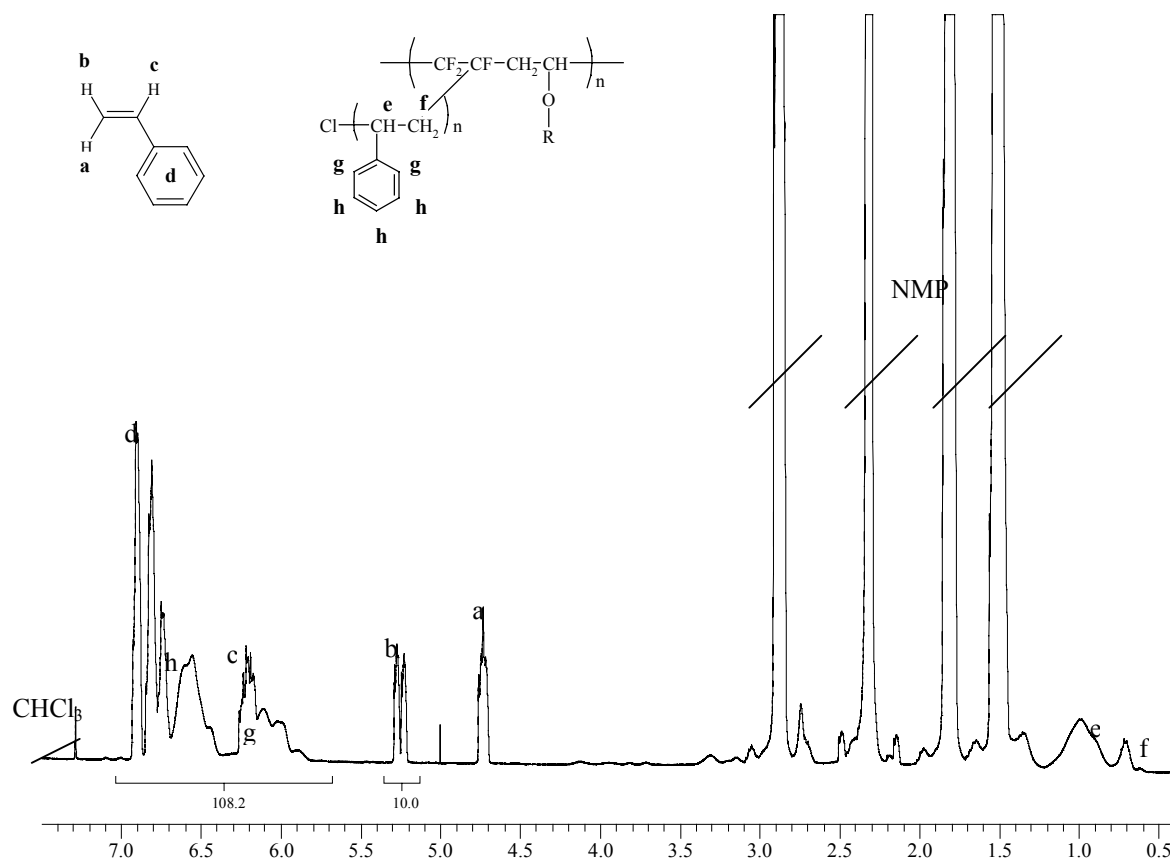


Figure 2. Spectre RMN ¹H du copolymère poly(CTFE-*alt*-EVE)-g-PSt (DV285) à t = 12 h dans le CDCl₃.

Les autres signaux caractéristiques des greffons polystyrène, et plus précisément des protons $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ apparaissent respectivement à 1,0 et 1,4 ppm, pour les groupements $-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}-$.

%PSt_{mas} a été déterminé par intégration des signaux situés entre 6,3 et 7,3 ppm et entre 4,35 et 4,75 ppm (Figure 3) qui correspondent respectivement aux protons aromatiques des greffons polystyrène et aux protons (-CF₂CFR'-CH₂-CH(OR)-) de la chaîne principale, selon les équations 5a et 5b:

$$\%PSt_{mas} = \frac{X}{1+X} \quad (5a)$$

$$X = \frac{\left(\int_{6,3 \text{ ppm}}^{7,3 \text{ ppm}} C_6H_5 \right) \times M_{St}}{\int_{4,35 \text{ ppm}}^{4,75 \text{ ppm}} CH \times 5 \times M_{\text{motif CH}}} \quad (5b)$$

avec M_{St} et M_{motif CH} les masses molaires respectives du styrène et d'un motif contenant une seule unité CH appartenant à l'ex-liaison vinylique des éthers vinyliques incorporés dans le polymère.

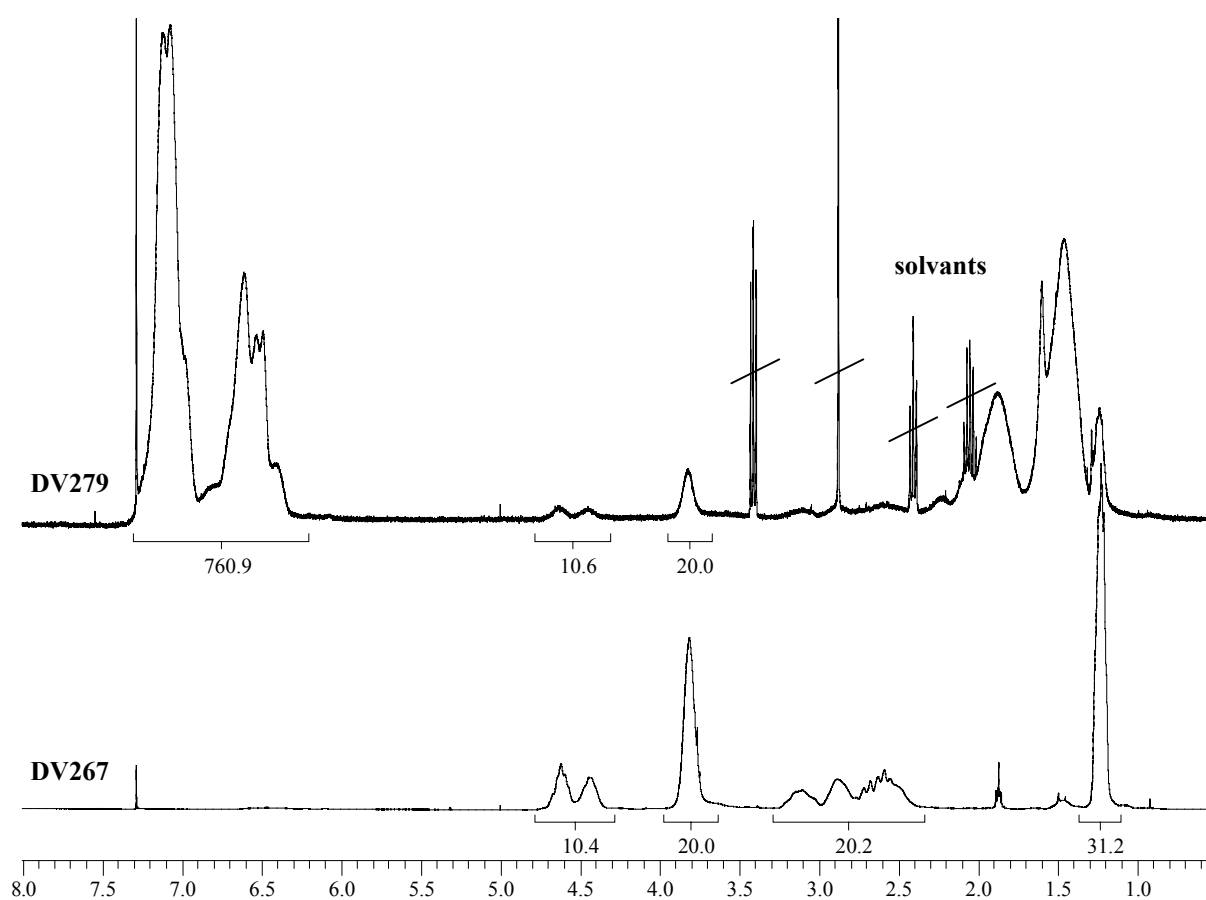


Figure 3. Spectres RMN du ¹H des copolymères poly(CTFE-*alt*-EVE) (DV267) et poly(CTFE-*alt*-EVE)-*g*-PSt (DV279) effectués dans CDCl₃.

Les copolymères poly[(CTFE-*alt*-EVE)-*g*-PSt] possèdent donc des fractions en polystyrène comprises entre 67 et 88 %.

Sur la Figure 3, apparaissent également les signaux des protons des éthylvinyl éthers de la chaîne principale (-CH₂-CH(OCH₂CH₃)-, 1,3 ppm ; -CH₂-CH(OCH₂CH₃)-, entre 2,0 et 3,3 ppm ; -CH₂-CH(OCH₂CH₃)-, 3,8 ppm) et des greffons polystyrène (-CH₂-CH(C₆H₅)-, 1,4 ppm ; -CH₂-CH(C₆H₅)-, 1,9 ppm).

Si l'apparition du massif entre 6,5 et 7,3 ppm confirme la présence de poly(styrène) dans le copolymère, il n'en est pas moins que la densité de greffage du copolymère reste faible. En effet, les greffons polystyrènes synthétisés par ATRP, à partir de macroamorceurs chlorés possèdent à leur extrémité des groupements -CHCl-C₆H₅, groupements qui devraient apparaître, en RMN ¹H, vers 4,5 ppm, proche du signal du proton de l'éther vinylique. Or, la comparaison de l'intégrale dans cette zone avant et après greffage, fait apparaître une augmentation peu significative.

Cette faible densité de greffage du copolymère DV267 est également visible en RMN ¹⁹F, car l'on n'observe pas de nouveau signal après greffage correspondant au fluor du groupement -CF[CH₂CH(C₆H₅)_n]- issus de l'amorçage par -CFCI-.

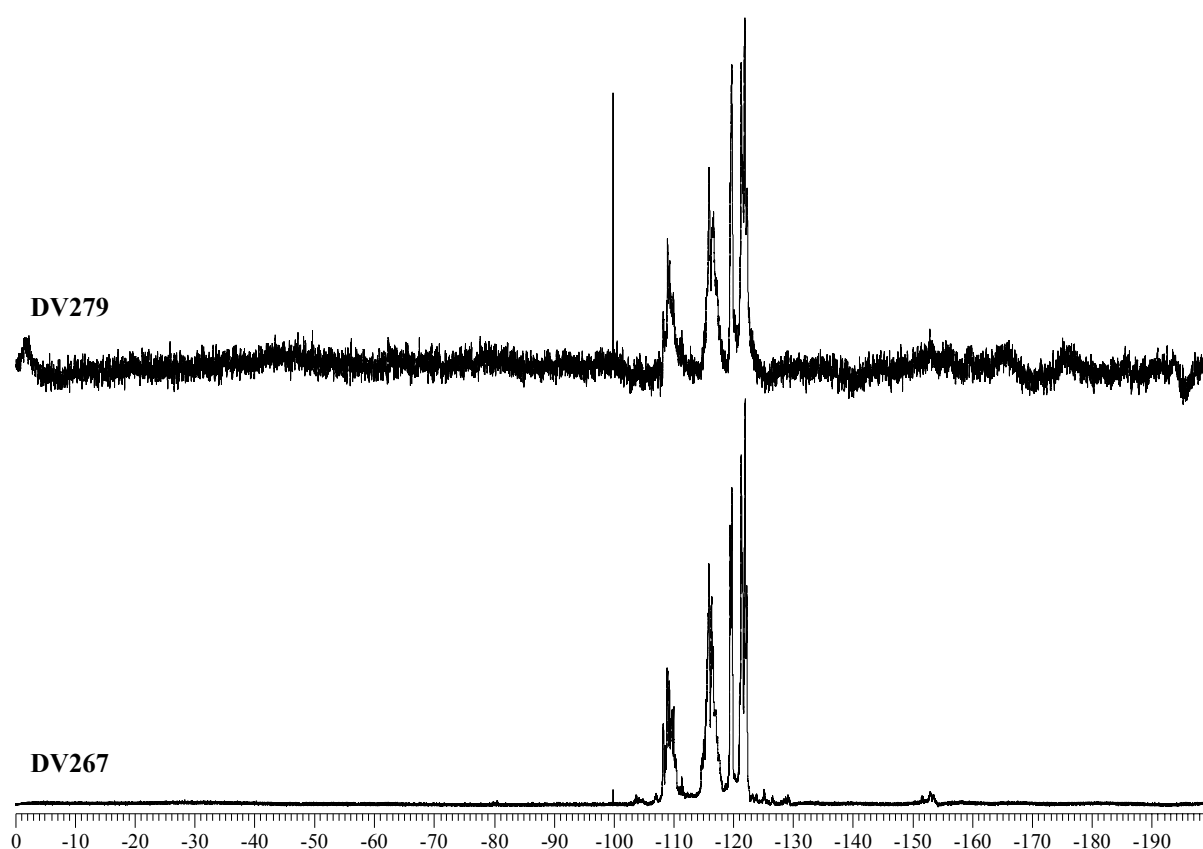


Figure 4. Spectres RMN ¹⁹F des copolymères poly(CTFE-*alt*-EVE) DV267 et DV279 poly[(CTFE-*alt*-EVE)-*g*-St].

Cette observation se reproduisant à chaque greffage, plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce résultat :

- le greffage peut ne pas avoir eu lieu, à cause d'une constante d'activation de l'atome de chlore trop faible. Le polystyrène présent dans le milieu provient alors de la polymérisation thermique du styrène⁹⁶.
- la valeur de la constante d'activation de $-CF_2-CFCl-CH_2-$ est effectivement faible, mais suffisante pour pouvoir amorcer une polymérisation par ATRP. Cependant, dès la première unité de styrène introduite, deux macro-amorceurs se retrouvent alors en compétition : celui, initial, issu du copolymère PFEVE et celui qui vient d'être formé, par addition de l'atome de chlore sur l'unité styrène. Si la valeur de k_{act} de ce dernier est supérieure, l'addition des monomères styrène se fera essentiellement sur les quelques chaînes créées, limitant ainsi le nombre de greffons, mais favorisant l'augmentation de leur masse molaire.
- L'effet stérique des chaînes polystyrène, qui empêche la réaction des atomes de chlore voisins, peut également être l'une des raisons de la faible densité de greffage.

L'une des techniques possibles pour vérifier la première hypothèse est de précipiter le polymère synthétisé dans un non-solvant du poly(CTFE-*alt*-EV), qui soit également un solvant des polystyrènes. Si, en apparence, cette méthode est facile à mettre en œuvre, toute la difficulté est de trouver un solvant adéquat en ne connaissant pas la différence de solubilité entre nos copolymères greffés et le polystyrène. De ce fait, nous avons préféré réaliser une expérience dans des conditions identiques à celles utilisées pour la synthèse du polymère DV284 (poly[(CTFE-*alt*-EVE)-*g*-St]), sans ajouter le macro-amorceur poly(CTFE-*alt*-EVE) (DV267). Dans ces conditions, une éventuelle polymérisation du styrène résulterait d'un amorçage thermique. Pour suivre l'évolution de cette réaction, nous avons également utilisé la RMN du 1H . Nous pouvons ainsi comparer la conversion du styrène ayant lieu avec et sans macro-amorceur (Figure 5).

Comme l'on peut le voir sur la figure 5 la polymérisation du styrène dans ces conditions se produit, mais de façon limitée. En présence du macro-amorceur, nous atteignons, après 30 h, une conversion en monomère de 60 % pour une conversion de 18 % avec le styrène seul. L'on peut donc considérer que les copolymères obtenus sont donc principalement des copolymères greffés et non un mélange de deux polymères (poly(CTFE-*alt*-EVE) et PSt).

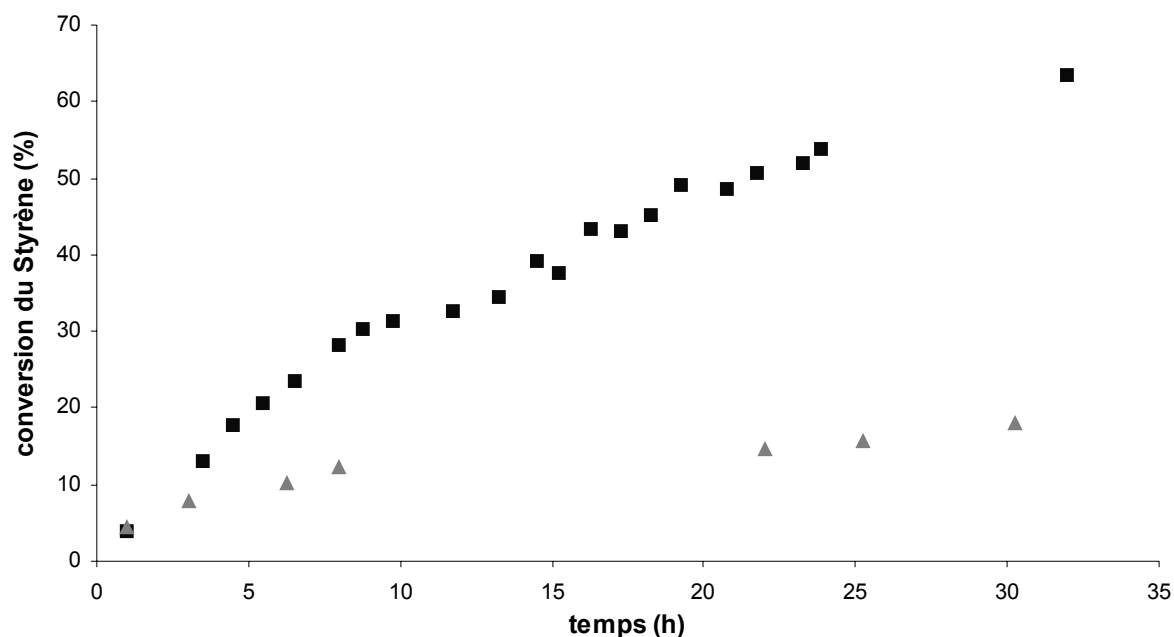


Figure 5. Conversions du styrène obtenues lors d'un greffage par ATRP (DV284) à partir d'un copolymère poly(CTFE-*alt*-EVE) (■) (100 °C, [Cl]:[CuCl]:[HMTETA]:[St] = 1:0,08:0,08:20) et par amorçage thermique (▲) (DVtest, 100 °C, [Cl]:[CuCl]:[HMTETA]:[St] = 0,00:0,08:0,08:20).

En ce qui concerne l'effet du solvant, le diméthylformamide (DMF) conduit très rapidement (au bout de 2 h 45 min) à la formation d'un gel (DV277, Tableau 3), consécutive à une réticulation et provenant soit d'une réaction de recombinaison entre deux greffons en croissance, soit d'une réaction de transfert d'un greffon en croissance sur l'atome de carbone du motif CTFE porteur de l'atome de chlore.

Par la suite, nous avons donc, effectué la polymérisation dans la N-méthylpyrrolidinone, solvant moins polaire, pénalisant la solubilité du complexe catalytique, et donc ralentissant la polymérisation par ATRP. Si, à 120°C, le polymère réticule (DV279), la polymérisation s'est avérée extrêmement lente à 100°C (DV284). Ainsi, bien qu'un gel ait été obtenu à 110°C (DV285), la conversion atteinte après 12h (49%) nous a incité à considérer ces conditions expérimentales comme conditions de référence pour la synthèse des autres polymères.

Les prélèvements effectués au cours des différentes polymérisations nous ont permis de suivre l'évolution de la concentration en styrène au cours de la réaction. La Figure 6 représente la variation de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps (ou courbe cinétique) pour le copolymère DV284.

La droite obtenue suggère que la réaction de polymérisation est du premier ordre, ce résultat peut être considéré comme un indicateur du caractère vivant de la polymérisation¹⁶.

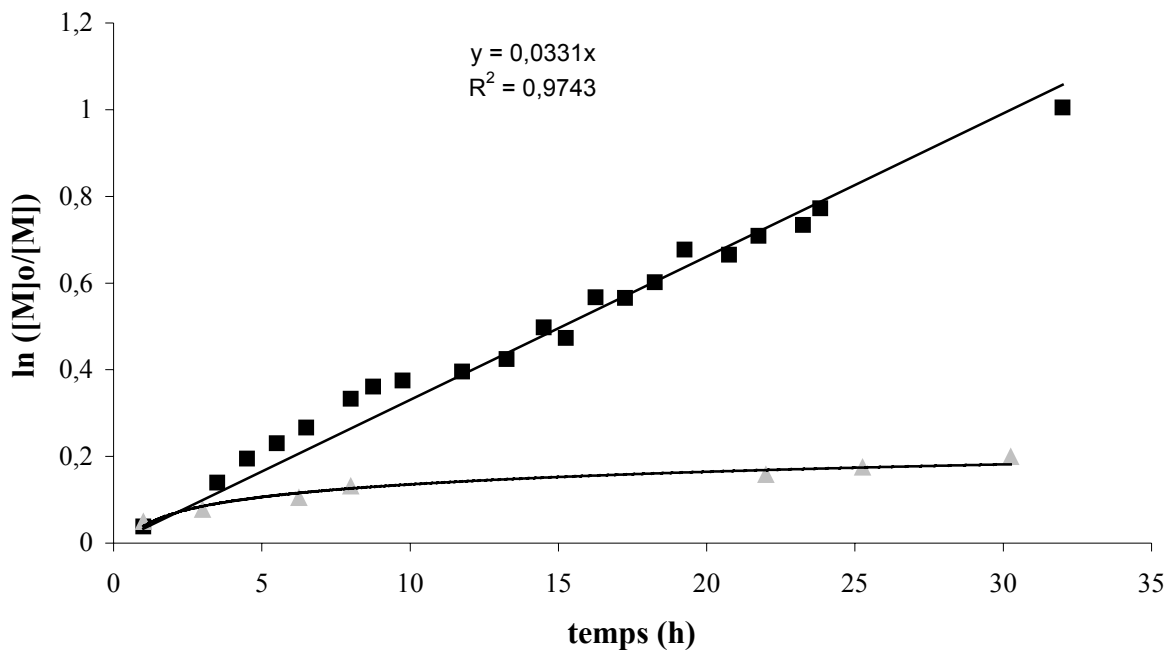


Figure 6 $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps pour la synthèse de l'échantillon poly(CTFE-*alt*-EVE)-g-PSt DV284 (■) ($T = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $[Cl]:[CuCl]:[HMTETA]:[St] = 1,00:0,08:0,08:20,00$) et pour l'échantillon DVtest (▲) (amorçage thermique, $100\text{ }^\circ\text{C}$, $[Cl]:[CuCl]:[HMTETA]:[St] = 0,00:0,08:0,08:20,00$).

Afin de confirmer le caractère vivant de cette réaction de greffage, nous avons suivi l'évolution des masses molaires au cours de la polymérisation.

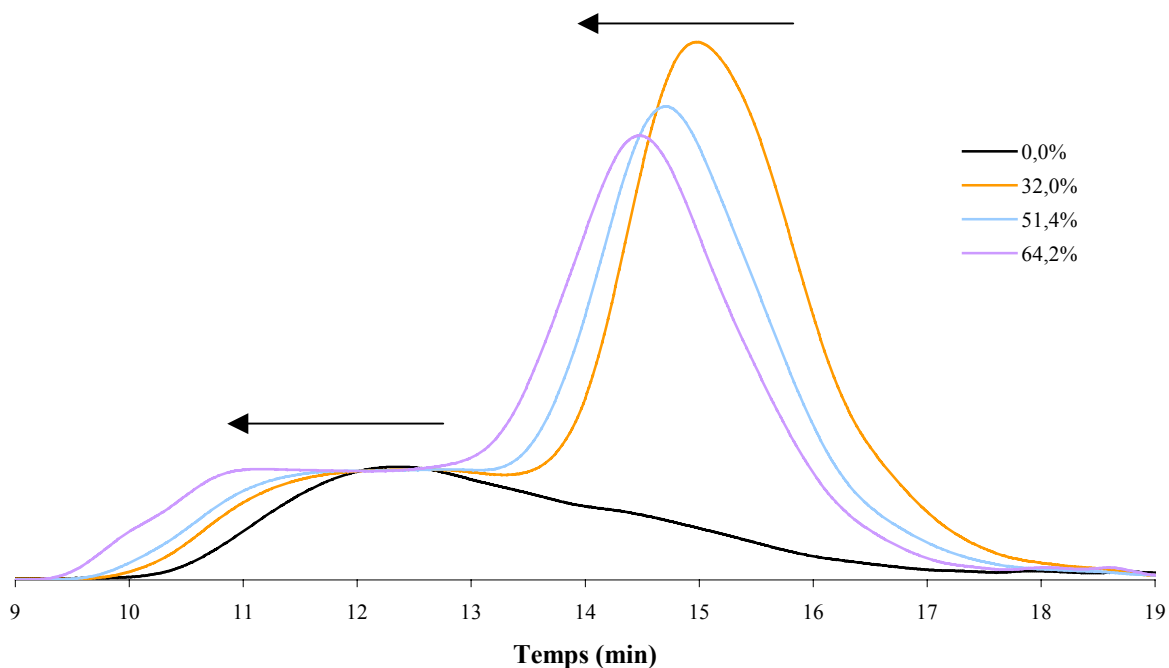


Figure 7. Chromatogrammes CES du terpolymère poly(CTFE-*alt*-EVE)-g-PSt (DV284) à des taux de conversion en styrène de 0,0 %, 32,0 %, 51,4 % et 64,2 % avec le THF comme solvant.

Pour cela, les masses molaires du copolymère poly[(CTFE-*alt*-EVE)-*g*-St] DV284 à différents taux de conversion en styrène (32,0, 51,4 et 64,2 %) ont été déterminées par chromatographie CES, avec des étalons polystyrène et un réfractomètre (RI) comme détecteur (Figure 7).

Au fur et à mesure de la conversion du styrène, un déplacement des signaux des masses molaires vers des temps d'élution plus faibles est observé. Ceci traduit une augmentation des masses molaires des copolymères, ce qui est en accord avec la croissance des chaînes de polystyrène à partir des copolymères poly(CTFE-*alt*-EVE). Néanmoins, comme indiqué dans le Tableau 3, la masse molaire du copolymère greffé final DV284 (15 400 g.mol⁻¹) est plus faible que celle de la chaîne principale utilisée comme macroamorceur (25 500 g.mol⁻¹). D'une part, le caractère fluoré et l'architecture des polymères représentent une source d'erreur importante quant au calcul de leurs masses molaires, dans la mesure où les étalons utilisés sont des échantillons polystyrène. Par ailleurs, l'on observe (Figure 7) que certains chromatogrammes présentent une bimodalité apparaissant lors du greffage du styrène. Or, il faut tenir compte du fait que le poly(CTFE-*alt*-EVE) DV267 possède un I_p relativement élevé (5,4) et également du fait de sa solubilité relative dans la N-méthylpyrrolidone à 100 °C. En effet, dans ce cas précis, les copolymères de faibles masses (< 10 000 g.mol⁻¹) sont davantage solubles que leurs homologues de masse plus élevée et seront donc des sites d'activation d'ATRP privilégiés. Ce greffage sur des polymères de faibles masses molaires provoque donc une diminution de la masse molaire moyenne des copolymères présents dans le milieu réactionnel. De plus, lorsque ces polymères greffés atteignent des masses molaires importantes, leur solubilité s'amointrit et les copolymères poly(CTFE-*alt*-EVE) qui, au début de la polymérisation, n'étaient pas des sites d'amorçage préférentiels le redeviennent, expliquant le déplacement du signal apparaissant à un temps d'élution d'environ douze minutes. Ce phénomène est confirmé par la baisse de l'intensité du signal correspondant à l'amorçage des faibles masses (au temps d'élution \cong 15 min) par rapport à l'intensité du second signal (au temps d'élution \cong 12 min).

En ce qui concerne les autres polymères greffés synthétisés, ils ont tous conduit à la formation de gels, issus de la réticulation par recombinaison entre greffons et/ou sites chlorés du CTFE. Ils ont néanmoins été filtrés puis lavés au THF afin de récupérer la fraction soluble non réticulée. Aussi est-il impossible de comparer les masses molaires des polymères solubles par rapport à la masse molaire du copolymère utilisé comme macro-amorceur DV267.

Le greffage de styrène a ensuite été effectué sur les différents copolymères et terpolymères poly(CTFE-*alt*-EV), en utilisant la NMP comme solvant (3,9 volumes de

solvant pour 1 de styrène). Les conditions expérimentales ainsi que les caractéristiques chimiques des produits obtenus apparaissent dans le Tableau 4.

Tableau 4. Greffage par polymérisation du styrène à partir de différents copolymères poly(CTFE-*alt*-EV).

	Amorceur Composition	[Cl]:[CuBr]: [HMTETA]:[St]	T (°C)	t (h)	Conver- sion (%)	M_n (g.mol ⁻¹)	I_p	%PSt _{mas}
DV292	DV230 CTFE (50)/CHVE(50)	1:0,1:0,1:26	110	4,4	Gel	32 300	8,5	83 ^b
DV293	DV272 CTFE(11)/HFP(39)/EVE(50)	1:0,4:0,4:104	110	10	26	43 700	5,5	81
DV294	DV236 CTFE(15)/HFP(35)/CHVE(50)	1:0,5:0,5:143	110	5,5	16	44 700	2,5	74
DV295	DV266 CTFE(50)/BVE(50)	1:0,09:0,09:23	110	3,5	Gel (26 à t = 2,75 h)	-	-	-
DV306	DV266 CTFE(50)/BVE(50)	1:0,08:0,08:20	110	1,5	Gel	-	-	-
DV307	DV268 CTFE(8)/HFP(42)/BVE(50)	1:0,08:0,08:80	110	5	17	20 900	2,2	29
DV308	DV268 CTFE(8)/HFP(42)/BVE(50)	1:0,08:0,08:40	110	5,5	22	22 700	3,4	27
DV309	DV266 CTFE(50)/BVE(50)	1:0,08:0,08:20	100	12	18	36 400	7,0	74

Incertitude sur la composition du copolymère déterminée par RMN: ± 2 %.

a : $V_S = V(\text{solvant})$; $V_M = V(\text{monomère})$.

b : produit récupéré après filtration et lavage au THF du gel obtenu.

Malgré les conditions utilisées, calquées sur les tests effectués précédemment sur le copolymère poly(CTFE-*alt*-EVE) (DV267), qui, en terme de solvant, de température, de temps de réaction et de concentrations en réactifs, auraient du permettre d'éviter toute réticulation, des gels ont parfois été obtenus (DV292, DV295 et DV306). Il est cependant intéressant de noter que ces réticulations ont toutes été obtenues pour de faibles concentrations en styrène (pour des rapports [Cl]:[St] compris entre 1:20 et 1:26). Ces réticulations, issues de réactions de recombinaison ou de transfert entre greffons polystyrène, sont donc favorisées par la diminution de la concentration en styrène du milieu, cette baisse ayant pour effet d'augmenter la compétition entre étapes de propagation (croissance des greffons) et de transfert (réticulation). Ainsi, il paraît préférable d'utiliser de fortes concentrations en monomère, et de jouer sur le temps de polymérisation et sur le taux de conversion du styrène pour contrôler la longueur des greffons.

Comme les polymères greffés synthétisés possèdent des taux de polystyrène variable, compris entre 24 et 83 %, cela nous permet d'envisager la modification chimique de ces copolymères, en additionnant des groupes ammonium avec des taux variables.

Comme effectué précédemment pour le polymère DV284, la variation de $\ln([M]_0/[M])$, où $[M]_0$ désigne la concentration initiale du monomère et $[M]$ la concentration du monomère au temps, en fonction du temps a été suivie en fonction du temps de polymérisation de DV293 (Figure 8). Cette variation a été étudiée de façon à comparer le greffage du styrène sur des copolymères possédant des taux d'incorporation de CTFE différents (50 %_{mol} pour DV284 et 11 %_{mol} pour DV293).

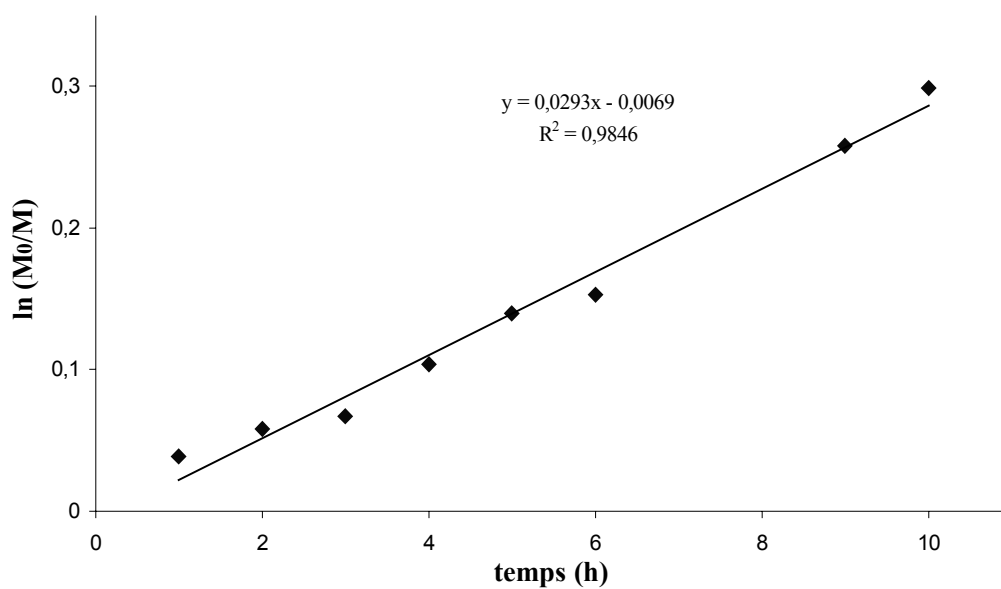


Figure 8. $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps pour la synthèse de l'échantillon poly[(CTFE-*alt*-EVE)-*co*-(HFP-*alt*-EVE)]-g-PSt (DV293, T = 110 °C).

Comme l'on peut le constater, la variation est linéaire, ce qui traduit une polymérisation de premier ordre. Afin de vérifier le caractère vivant de la polymérisation, il est nécessaire d'observer le comportement des masses molaires des copolymères lors du greffage. Les chromatogrammes CES du copolymère poly[(CTFE-*alt*-EVE)-*co*-(HFP-*alt*-EVE)]-g-PSt DV293 apparaissent sur la Figure 9.

Contrairement au chromatogramme du poly(CTFE-*alt*-EVE)-g-PSt DV284 présenté auparavant, celui du polymère poly[(CTFE-*alt*-EVE)-*co*-(HFP-*alt*-EVE)]-g-PSt DV293 apparaît, par CES avec détecteur RI, sous forme d'un signal négatif, qui s'explique par un taux de fluor élevé dû au monomère HFP qui possède deux fois plus d'atomes de fluor que le CTFE. Il est bien connu que les composés fluorés apparaissent sous la forme d'un signal négatif en chromatographie d'exclusion stérique (CES). Par contre, dès 3,8 % de conversion en styrène, la proportion de composés hydrocarbonés par rapport à celle de composés fluorés augmente, provoquant une "inversion" du signal apparaissant dès lors de façon positive. Une

autre différence notable est que l'on n'observe pas cette fois-ci de bimodalité des chromatogrammes, probablement en raison d'une polymolécularité des chaînes principales moins élevée (I_p (DV272) = 3,6 (pour DV293); I_p (DV267) = 5,4 (pour DV284)) et d'un poids moléculaire plus faible ($5\,300\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour DV272 contre $25\,500\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour DV267). En effet, la chaîne principale possédant une masse molaire inférieure, sa solubilité s'en trouve favorisée tout comme l'amorçage des greffons polystyrène.

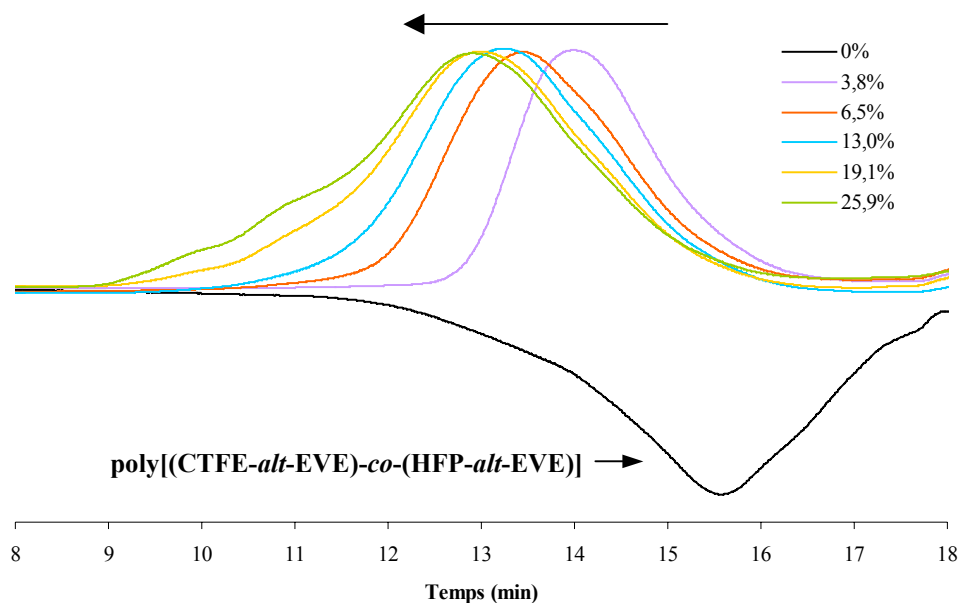


Figure 9. Chromatogrammes CES du polymère poly[(CTFE-*alt*-EVE)-*co*-(HFP-*alt*-EVE)]-g-PSt (DV293) à différents taux de conversion en styrène.

Ainsi, au fur et à mesure de la polymérisation, le succès du greffage est attesté par le déplacement des signaux caractéristiques des masses molaires des polymères greffés vers des temps d'élution plus courts.

La même évolution des masses molaires a été observée pour les copolymères poly[(CTFE-*alt*-CHVE)-*co*-(HFP-*alt*-CHVE)]-g-PSt (DV294), poly[(CTFE-*alt*-BVE)-*co*-(HFP-*alt*-BVE)]-g-PSt (DV307 et DV308) et poly(CTFE-*alt*-BVE)-g-PSt (DV309). Comme les copolymères DV277 et DV279, le copolymère poly(CTFE-*alt*-CHVE)-g-PSt (DV292), qui a réticulé durant l'étape de greffage, a été filtré et lavé plusieurs fois au THF de façon à récupérer la fraction soluble, et donc utilisable par la suite, du copolymère greffé.

La Figure 10 représente l'évolution des masses molaires et des indices de polymolécularité du polymère greffé DV293 lors de la réaction de greffage du styrène, en fonction de la conversion en styrène.

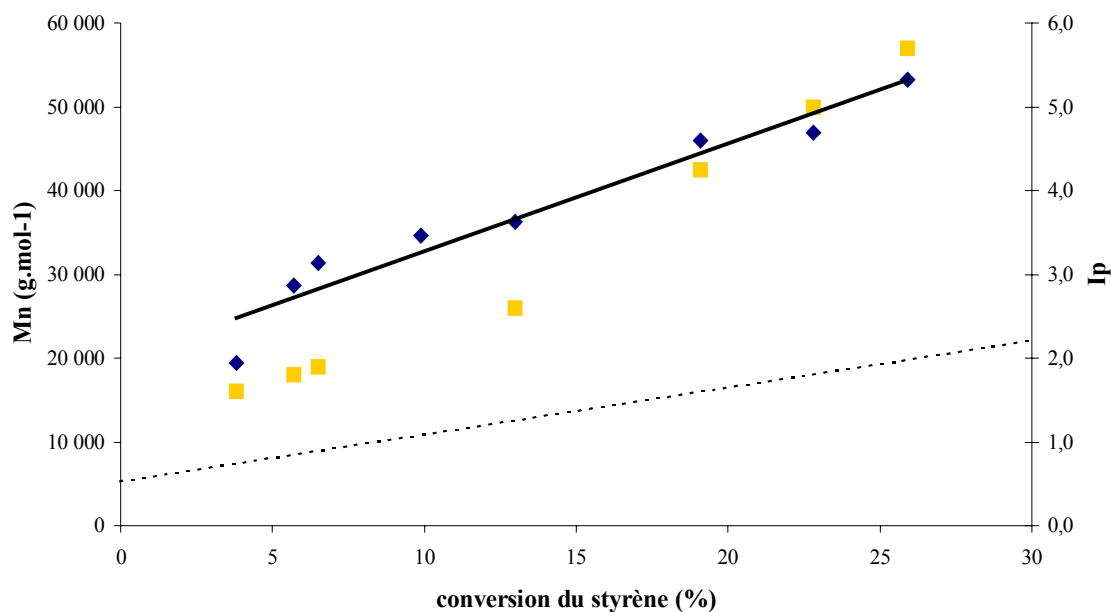


Figure 10. Evolution des masses molaires (♦) et de l'indice de polymolécularité (■) du polymère poly[(CTFE-*alt*-EVE)-*co*-(HFP-*alt*-EVE)]-g-PSt (DV293) lors du greffage du styrène, en fonction de la conversion du styrène. La droite théorique de l'évolution des masses molaires lors du greffage est représentée en pointillés.

Comme l'on peut le constater sur la figure 9, les masses molaires augmentent en fonction de la conversion en styrène. Il en va de même pour l'indice de polymolécularité. Si l'augmentation linéaire des masses molaires est attendue lors d'une polymérisation radicalaire contrôlée, celle de l' I_p ne l'est pas. Elle souligne la présence déjà évoquée précédemment pour le polymère DV284, de deux amorceurs présents dans le milieu, à savoir les atomes de chlore de la chaîne principale, et ceux des bouts de greffons polystyrène. En effet, l'on peut considérer que l'addition du styrène s'opère sur ces deux types d'amorceur, générant ainsi une diversité des masses molaires.

D. MODIFICATION CHIMIQUE DU POLYMERE GREFFE

I. INTRODUCTION

La modification chimique des divers copolymères à blocs poly[(CTFE-*alt*-EV)-g-St] a été réalisée en deux étapes : la chlorométhylation des greffons polystyrène puis l'introduction

des groupements ammonium selon une réaction de quaternisation de la triméthylamine avec les groupes chlorométhyle (Schéma 5).

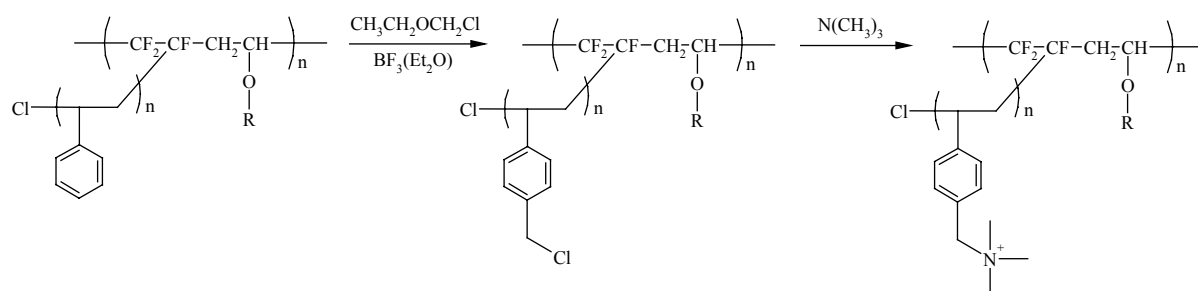


Schéma 5. Modification chimique du poly(CTFE-*alt*-EV)-g-PSt par chlorométhylation puis quaternisation.

Plusieurs techniques de chlorométhylation de polymères styréniques ou de polysulfones ont été décrites dans la littérature. L'une des techniques les plus utilisées, mais aussi des plus anciennes⁹⁷, est la chlorométhylation par le chlorométhyl méthyl éther (CMME), catalysé par un acide de Lewis (ZnCl_2 , SnCl_4 , AlCl_3)^{98,99}. Néanmoins, le CMME étant très cancérigène¹⁰⁰, d'autres procédés ont été mis au point. Par exemple, l'utilisation du chlorométhyl éthyl éther (CMEE)^{101,102}, même si celui-ci reste très dangereux, ou de chlorométhyl éthers de masse molaire plus importante¹⁰³ a été envisagée. D'autres voies ont été étudiées, comme la génération in situ du chlorométhyl éther¹⁰⁴, l'utilisation d'agents tels que le chlorure méthoxyacétique^{105,106}, le formaldéhyde (en présence d'acide chlorhydrique)⁹⁸, le dichlorométhane (réaction de Friedel-Crafts)¹⁰⁷, le chlorotriméthyl silane (en mélange avec du trioxane¹⁰⁸ ou du paraformaldéhyde¹⁰⁹).

Dans ce travail, notre choix s'est porté sur la chlorométhylation par le CMEE, en utilisant, comme catalyseur, le $\text{BF}_3(\text{OEt}_2)$ qui présente l'avantage, contrairement aux acides de Lewis "métalliques", de pouvoir être utilisés en milieu non anhydre¹⁰¹.

II. RESULTATS ET DISCUSSION

Le taux de chlorométhylation de chaque polymère (Tableau 5) a pu être déterminé par RMN du ^1H (Figure 11), en utilisant l'intégrale du signal correspondant au groupement $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Cl}$ formé qui apparaît à 4,5 ppm. Néanmoins, comme celui-ci se superpose à celui du groupement $-\text{CH}<$ de l'éther vinylique, il a été nécessaire de soustraire la contribution de

ce dernier à la valeur de l'intégrale, et ce en prenant en compte le signal centré à 3,7 ppm correspondant aux protons $-O-\underline{C}H_2-R$ des éthers vinyliques.

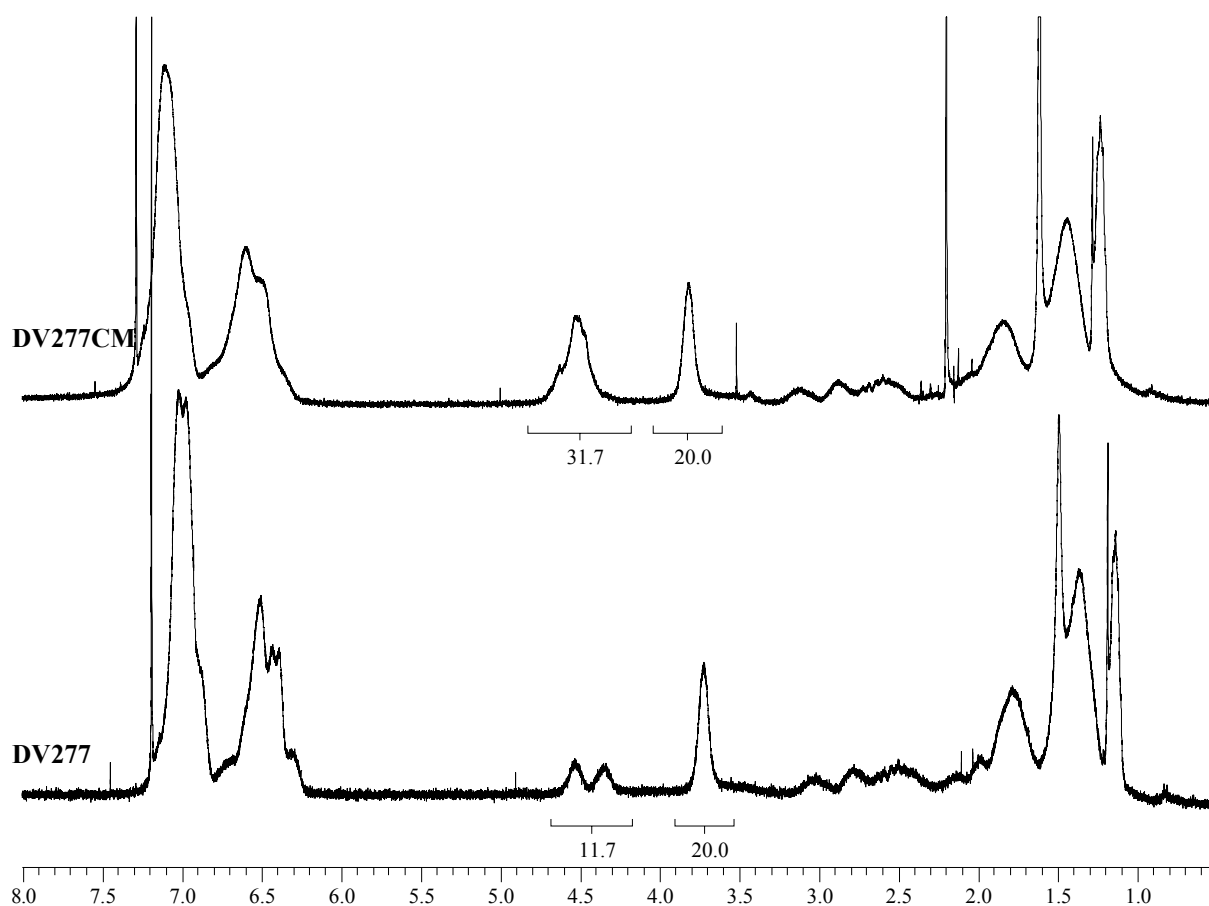


Figure 11. Spectres RMN du 1H du polymère poly[CTFE-*alt*-EVE]-*g*-St] brut (DV277) et chlorométhylé (DV277CM).

Tableau 5. Résultats des chlorométhylations des différents copolymères poly[(CTFE-*alt*-VE)-*g*-St].

	DV277CM	DV279CM	DV284CM	DV292CM	DV293CM
n_{Cl} (meq.g ⁻¹)	0,8	0,8	1,2	0,2	0,2
	DV294CM	DV307CM	DV308CM	DV309CM	
n_{Cl} (meq.g ⁻¹)	0,2	0,4	0,1	0,5	

Les chlorométhylations réalisées sur les différents polymères ont été obtenues avec des taux compris entre 0,1 à 1,2 meq.g⁻¹. Par rapport aux taux obtenus par Sparrow¹⁰¹ (n_{Cl} compris entre 0,1 et 0,2 meq.g⁻¹), nos résultats peuvent être considérés, pour certains (DV292CM, DV293CM, DV294CM, DV308CM), comme décevants. En effet, si l'on considère que nos copolymères ont été solubilisés dans le milieu réactionnel, au contraire de ceux traités par ces mêmes auteurs (des copolymères poly(St-*co*-DVB) réticulés, insolubles

dans l'hexane), les sites aromatiques de nos copolymères devraient être plus accessibles et donc fonctionnalisés avec de meilleurs rendements.

Ainsi, afin d'optimiser les propriétés électrochimiques des copolymères poly[(CTFE-*alt*-EV)-*g*-St], il serait nécessaire d'approfondir les conditions expérimentales de chlorométhylation, de façon à obtenir des copolymères possédant davantage de groupements $-C_6H_4-CH_2-Cl$, favorisant les propriétés de conduction ionique du matériau.

L'introduction des groupements ammonium a ensuite été effectuée à 50 °C, dans l'acétone, pendant 48h en substituant le chlore des groupes chlorométhyle par la TMA. La réactivité d'un atome de chlore benzylique est telle que sa substitution par un nucléophile dans ces conditions est considérée comme totale.

E. PROPRIETES THERMIQUES

I. DETERMINATION DE LA TEMPERATURES DE TRANSITION VITREUSE DES POLYMERES GREFFES

La température de transition vitreuse (T_g) de différents copolymères greffés (DV292, DV294, DV307 et DV368), des chaînes principales (respectivement DV230, DV236, DV268 et DV268) et du PSt ($M_n = 29\,500\text{ g.mol}^{-1}$, $I_p = 1,02$) ont été déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) (Figure 12). Les T_g des autres polymères n'étaient pas visibles sur l'appareil de DSC utilisé.

Comme attendu, les thermogrammes des polymères greffés dévoilent deux T_g correspondant aux transitions vitreuses des chaînes principales poly(CTFE/HFP-*alt*-EV) et des greffons poly(styrène) montrant les segments amorphes des deux "entités". Une différence sensible, plus ou moins importante, apparaît entre la valeur de la T_g des copolymères poly(CTFE-*alt*-EV) avant et après greffage (T_g (DV230) = 43 °C puis T_{g1} (DV292) = 52 °C ; T_g (DV236) = 55 °C puis T_{g1} (DV294) = 56 °C ; T_g (DV268) = -20 °C puis T_{g1} (DV307) = -3 °C et T_{g1} (DV308) = -2 °C). En effet, comme précédemment décrit dans la littérature^{17,110,111}, le greffage de polymères ayant des températures de transition vitreuse supérieures à celle de la chaîne principale provoque une augmentation de la valeur de la T_g de cette dernière. Dans notre cas, les greffons poly(styrène), d'une T_g plus élevée que la chaîne principale (T_{g2} (DV292) \cong T_{g2} (DV294) \cong T_{g2} (DV307) \cong T_{g2} (DV308) \cong 92 °C), gênent la mobilité de cette

chaîne, ceci se traduisant par une augmentation de sa T_g . L'architecture de ces copolymères ne modifie que très peu la température de transition vitreuse des greffons par rapport à des poly(styrène) linéaires "classiques" (T_g (PSt) = 97 °C) contrairement à la chaîne principale.

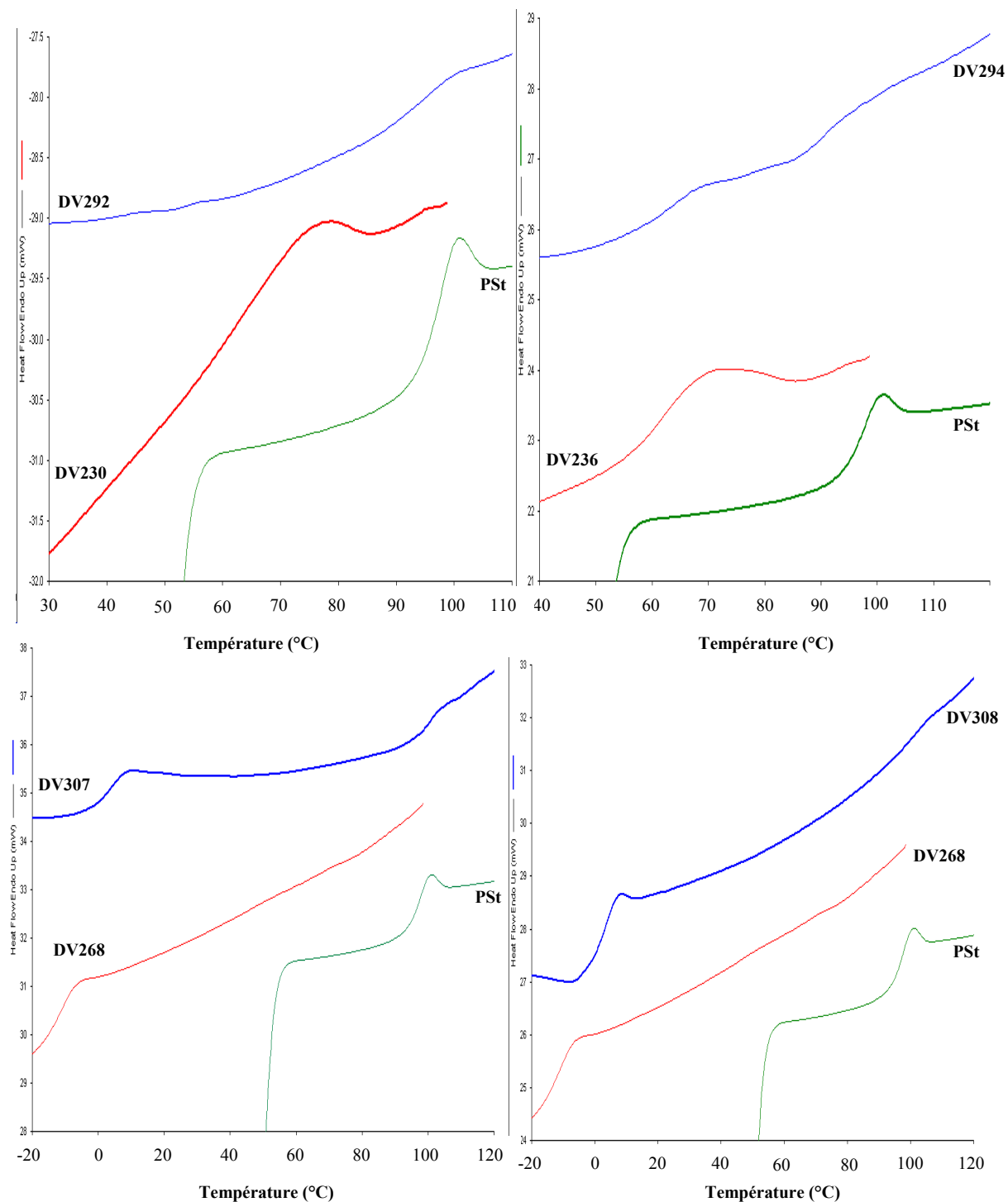


Figure 12. Thermogrammes des polymères greffés poly[(CTFE-*alt*-EV)-*g*-PSt] (DV292, DV294, DV307 et DV308), issus respectivement des copolymères poly(CTFE-*alt*-EV) (DV230, DV236, DV268 et DV268) obtenus par DSC. Sur chaque diagramme figure le thermogramme d'un échantillon poly(styrène) de masse molaire 29 100 g.mol⁻¹ ($I_p = 1,02$) présentant une T_g de 97 °C.

II. STABILITE THERMIQUE

La stabilité des copolymères poly(CTFE-*alt*-EV) et des copolymères obtenus à partir de ceux-ci après greffage, chlorométhylation et quaternisation a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG), sous air, entre 40 et 550 °C, avec une vitesse de montée en température de 10 °C.min⁻¹. Pour les copolymères porteurs de fonctions ammonium, on observe dans les conditions de test un début de décomposition thermique (T_d) supérieur à 200 °C. Cette observation est plutôt favorable compte tenu de l'application visée et pour laquelle la température n'excède pas 50 °C.

Tableau 6. Températures de décomposition (95 % de la masse initiale de polymère) des différents copolymères greffés quaternisés, déterminées par ATG, sous air.

	DV277Q	DV279Q	DV284Q	DV292Q	DV293Q	DV294Q	DV307Q	DV308Q	DV309Q
$T_{d\ 5\%}$ (°C)	210	201	233	279	193	253	293	305	280

Sur la Figure 13 sont représentés les thermogrammes des copolymères poly(CTFE-*alt*-CHVE) (DV230) et poly(CTFE-*alt*-EVE) (DV267) ainsi que les polymères obtenus par modification de ces derniers.

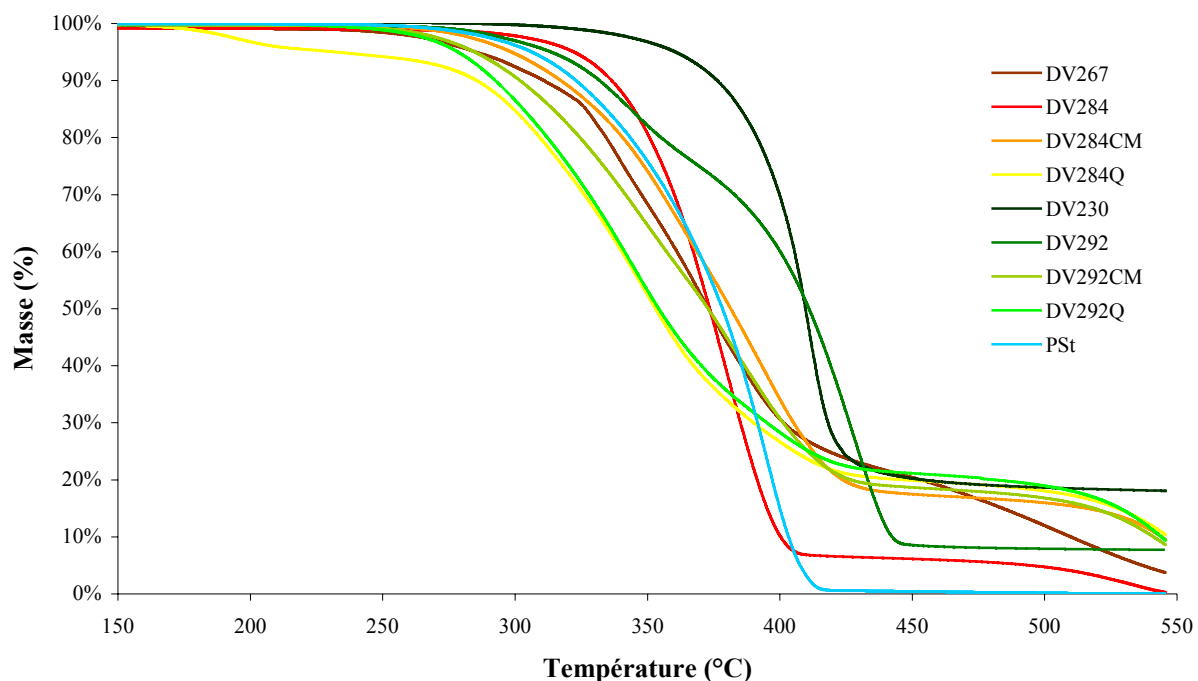


Figure 13. Thermogrammes des copolymères poly(CTFE-*alt*-EV) DV267 et DV230 et, respectivement, de leur équivalents greffés (DV284 et DV292), chlorométhylés (DV284CM et DV292CM) et quaternisés (DV284Q et DV292Q), obtenus par ATG, sous air, à 10 °C.min⁻¹.

L'influence des différentes modifications chimiques successives sur la tenue thermique des copolymères est notable. Tout d'abord, le greffage de poly(styrène) sur les copolymères poly(CTFE-*alt*-EV) peut avoir des conséquences différentes sur la stabilité thermique. Par exemple, alors que le copolymère poly(CTFE-*alt*-EV) ($T_{d\ 5\%}$ (DV267) = 285 °C) voit la valeur de sa température de décomposition augmenter après greffage de poly(styrène) ($T_{d\ 5\%}$ (DV284) = 322 °C), celle-ci diminue après greffage ($T_{d\ 5\%}$ (DV292) = 313 °C) du copolymère poly(CTFE-*alt*-CHVE) ($T_{d\ 5\%}$ (DV230) = 361 °C).

Le poly(styrène) est connu pour avoir, sous azote, une température de début de dégradation située autour de 380 °C¹¹²⁻¹¹⁴. Dans nos conditions (sous air, 10 °C.min⁻¹), un échantillon de polystyrène ($M_n = 29\ 300\ \text{g.mol}^{-1}$, $I_p = 1,02$) a une $T_{d\ 5\%}$ située à 306 °C, ce qui explique que les températures de décomposition des polymères DV230 et DV267 aient évolué (respectivement une diminution et augmentation), après greffage, vers des températures voisines de 315 °C, étant donné leur forte composition en poly(styrène) (88 % et 83 % respectivement pour DV284 et DV292).

En ce qui concerne les polymères greffés porteurs des fonctions ammonium, le début des dégradations s'observe à plus basse température. Ceci est dû à la dégradation d'Hofmann par simple effet thermique.

F. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES

Les copolymères greffés synthétisés sont tous insolubles dans l'eau. Par ailleurs, leur mise en solution dans divers solvants organiques, tels que le DMSO, la NMP, le DMF ou encore la MEC s'est avérée très difficile. Or, la solubilité est un critère essentiel, non seulement pour pouvoir élaborer les électrodes de piles à combustible, mais aussi pour préparer des membranes indispensables à la mesure des propriétés électrochimiques. De nouveaux essais de solubilisation ont été effectués à partir de mélanges THF/eau de différentes proportions, le THF, solvant non polaire devant permettre la solubilisation des segments fluorés, pendant que l'eau doit favoriser la dissolution des groupements ammonium quaternaires hydrophiles. Néanmoins, aucune de ces solutions n'a conduit à une solubilisation satisfaisante des copolymères.

De plus, si une forte dilution du polymère DV284Q (20 mL de solvant pour 1 g de polymère) a effectivement autorisé l'élaboration d'une membrane, celle-ci, trop friable, s'est avérée inutilisable dans le cadre de mesures de propriétés électrochimiques.

G. CONCLUSION

Connaissant l'influence de la structure des copolymères échangeurs d'ions sur leurs propriétés de transport ionique, mais également mécaniques, nous avons considéré qu'il était intéressant de synthétiser des polymères fluorés à chaînes latérales polystyrène. Pour cela, plusieurs étapes ont été nécessaires. Ainsi, la copolymérisation entre le CTFE, dont l'atome de chlore permet ensuite le greffage de styrène (de type "from", par ATRP) et l'HFP, qui permet de contrôler le nombre de sites d'amorçage des séquences polystyrène, nous a permis de préparer des copolymères originaux en utilisant comme autres monomères des éthers vinyliques. Nous avons obtenu des polymères possédant divers taux de polystyrène et présentant des propriétés physico-chimiques différentes. A partir de ces co- et terpolymères, le greffage de styrène par ATRP a ensuite été réalisé. La cinétique de polymérisation a été étudiée, par spectroscopie RMN du ^1H et par chromatographie CES, confirmant le caractère contrôlé du greffage.

Afin de fonctionnaliser ces polymères greffés, deux étapes de modification chimique ont été nécessaires. La première, une chlorométhylation en présence de chlorométhyléthyl éther comme agent de chlorométhylation et de $\text{BF}_3(\text{OEt}_2)$ comme catalyseur, a conduit à l'obtention de polymères ayant un taux de groupements $-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-Cl}$ comprises entre 0,1 et 1,2 meq.g $^{-1}$. La seconde a consisté en la quaternisation des intermédiaires précédents par la TMA. Si ces copolymères démontrent de bonnes stabilités thermiques ($200\text{ }^\circ\text{C} < T_{d\ 5\%} < 300\text{ }^\circ\text{C}$), leur insolubilité dans les solvants organiques usuels constitue un frein à leur caractérisation électrochimique, mais également à leur utilisation comme liant d'électrode.

H. REFERENCES

- (1) Terada, I; Horie, H; Kanke, Y; Miyake, H. Ion-exchange membranes for recovery of acids, *Kobunshi Kako* **1991**; 40; 402-5 (Chem. Abstr. 1992:43715).
- (2) Terada, I; Sugaya, Y; Miyake, H; Horie, H. Development of anion-exchange membranes for diffusion dialysis. New ion-exchange membranes for the recovery of acids, *Hyomen* **1992**; 30; 133-7 (Chem. Abstr. 1992:410849).
- (3) Hwang, G-J; Ohya, H. Preparation of anion exchange membrane based on block copolymers. Part II. The effect of the formation of macroreticular structure on the membrane properties, *J. Membr. Sci.* **1998**; 149; 163-69.
- (4) Hwang, G-J; Ohya, H. Preparation of anion-exchange membrane based on block copolymers. Part 1. Amination of the chloromethylated copolymers, *J. Membr. Sci.* **1998**; 140; 195-203.
- (5) Yang, Y; Shi, Z; Holdcroft, S. Synthesis of Sulfonated Polysulfone-block-PVDF Copolymers: Enhancement of Proton Conductivity in Low Ion Exchange Capacity Membranes, *Macromolecules* **2004**; 37; 1678-81.
- (6) Yang, Y; Shi, Z; Holdcroft, S. Synthesis of poly[arylene ether sulfone-b-vinylidene fluoride] block copolymers, *Eur. Polym. J.* **2004**; 40; 531-41.
- (7) Shi, Z; Holdcroft, S. Synthesis of Block Copolymers Possessing Fluoropolymer and Non-Fluoropolymer Segments by Radical Polymerization, *Macromolecules* **2004**; 37; 2084-89.
- (8) Shi, Z; Holdcroft, S. Synthesis and Proton Conductivity of Partially Sulfonated Poly([vinylidene difluoride-co-hexafluoropropylene]-b-styrene) Block Copolymers, *Macromolecules* **2005**; 38; 4193-201.
- (9) Yang, Y; Holdcroft, S. Synthetic strategies for controlling the morphology of proton conducting polymer membranes, *Fuel Cells (Weinheim, Germany)* **2005**; 5; 171-86.
- (10) Rubatat, L; Shi, Z; Diat, O; Holdcroft, S; Frisken, BJ. Structural Study of Proton-Conducting Fluorous Block Copolymer Membranes, *Macromolecules* **2006**; 39; 720-30.
- (11) Ruzette, A-V; Leibler, L. Block copolymers in tomorrow's plastics, *Nature Materials* **2005**; 4; 19-31.
- (12) Leibler, L. Nanostructured plastics: Joys of self-assembling, *Prog. Polym. Sci.* **2005**; 30; 898-914.
- (13) Ding, J; Chuy, C; Holdcroft, S. Solid polymer electrolytes based on ionic graft polymers: effect of graft chain length on nano-structured, ionic networks, *Adv. Funct. Mater.* **2002**; 12; 389-94.
- (14) Xenidou, M; Beyer, FL; Hadjichristidis, N; Gido, SP; Tan, NB. Morphology of Model Graft Copolymers with Randomly Placed Trifunctional and Tetrafunctional Branch Points, *Macromolecules* **1998**; 31; 7659-67.
- (15) Beyer, FL; Gido, SP; Bueschl, C; Iatrou, H; Uhrig, D; Mays, JW; Chang, MY; Garetz, BA; Balsara, NP; Tan, NB; Hadjichristidis, N. Graft Copolymers with Regularly Spaced, Tetrafunctional Branch Points: Morphology and Grain Structure, *Macromolecules* **2000**; 33; 2039-48.
- (16) Zhang, M; Russell, TP. Graft Copolymers from Poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) via Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules* **2006**; 39; 3531-39.
- (17) Sauguet, L; Boyer, C; Ameduri, B; Boutevin, B. Synthesis and Characterization of Poly(vinylidene fluoride)-g-poly(styrene) Graft Polymers Obtained by Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene, *Macromolecules* **2006**; ACS ASAP.

- (18) Valade, D; Boyer, C; Ameduri, B; Boutevin, B. Poly(vinylidene fluoride)-*b*-poly(styrene) Block Copolymers by Iodine Transfer Polymerization (ITP): Synthesis, Characterization, and Kinetics of ITP, *Macromolecules* **2006**; 39; 8639-51.
- (19) Ameduri, B; Boutevin, B. *Well-Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications*. Amsterdam: Elsevier, **2004**.
- (20) Yamabe, M; Higaki, H; Kojima, G. New fluoropolymer coatings, *Organic Coatings* **1984**; 7; 25-39.
- (21) Tabata, Y; Du Plessis, TA. Radiation-induced copolymerization of chlorotrifluoroethylene with ethyl vinyl ether, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1971**; 9; 3425-35.
- (22) Yamauchi, M; Hirono, T; Kedama, SI; Matsuo, M. Fluoropolymer emulsions, *Eur. Coat. J.* **1996**; 124-28.
- (23) Asakawa, A; Unoki, M; Hirono, T; Takayanagi, T. Waterborne fluoropolymers for paint use, *J. Fluorine Chem.* **2000**; 104; 47-51.
- (24) Boutevin, B; Cersosimo, F; Youssef, B. Studies of the alternating copolymerization of vinyl ethers with chlorotrifluoroethylene, *Macromolecules* **1992**; 25; 2842-6.
- (25) Gaboyard, M; Hervaud, Y; Boutevin, B. Photoinitiated alternating copolymerization of vinyl ethers with chlorotrifluoroethylene, *Polym. Int.* **2002**; 51; 577-84.
- (26) Chandrasekaran, S. Chlorotrifluoroethylene polymers, chlorotrifluoroethylene homopolymer, *Encycl. Polym. Sci. Eng.* **1985**; 3; 463-80.
- (27) Bringer, RP. Fluorine-containing polymers. Chlorotrifluoroethylene polymers, *Encycl. Polym. Sci. Technol.* **1967**; 7; 204-19.
- (28) West, AC. Fluorine compounds, organic - poly(chlorotrifluoroethylene), *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 3rd Ed.* **1980**; 11; 49-54.
- (29) Brown, DW; Wall, LA. Radiation-induced copolymerization of tetrafluoroethylene and 3,3,3-trifluoropropene under pressure, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1968**; 6; 1367-79.
- (30) Greenley, RZ. *Free radical copolymerization reactivity ratios*. Brandrup, J; Immergut, EH, Eds. Polymer Handbook. New York: Wiley; **1989**. Vol. II, 3rd ed. p[^]pp 181-308.
- (31) Greenley, RZ. *Q et e values for free radical copolymerization of vinyl monomers and telogen*. Abe, A; Bloch, DR; Immergut, EH, Eds. Polymer Handbook. New York: Wiley; **1999**. Vol. II, 4th ed. p[^]pp 309-78.
- (32) Moggi, G; Bonardelli, P; Russo, S. Emulsion polymerization of the vinylidene fluoride-hexafluoropropene system, *Conv. Ital. Sci. Macromol., [Atti], 6th* **1983**; 2; 405-8.
- (33) de la Cal, JC; Leiza, JR; Asua, JM; Butte, A; Storti, G; Morbidelli, M. Emulsion polymerization, *Handbook of Polymer Reaction Engineering* **2005**; 1; 249-322.
- (34) Wang, Q; Fu, S; Yu, T. Emulsion polymerization, *Prog. Polym. Sci.* **1994**; 19; 703-53.
- (35) Souzy, R; Ameduri, B; Boutevin, B. Synthesis of functional polymers-vinylidene fluoride based fluorinated copolymers and terpolymers bearing bromoaromatic side-group, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**; 42; 5077-97.
- (36) Sauguet, L; Ameduri, B; Boutevin, B. Fluorinated copolymers and terpolymers based on vinylidene fluoride and bearing sulfonic acid side-group, *Polymer* **2006**; sous presse.
- (37) Gordon, M; Taylor, JS. Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Noncrystalline copolymers, *Journal of Applied Chemistry* **1952**; 2; 493-500.
- (38) Fox, TG. Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system, *Bull. Am. Phys. Soc. [2]* **1956**; 1; 123.

- (39) Johnston, NW. Sequence distribution-glass transition effects, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* **1976**; C14; 215-50.
- (40) Brown, DW; Wall, LA. Glass transition temperatures of several fluorine-containing polymers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1969**; 7; 601-8.
- (41) Couchman, PR. Composition-dependent glass-transition temperatures and copolymers, *Nature (London)* **1982**; 298; 729-30.
- (42) Bonardelli, P; Moggi, G; Turturro, A. Glass transition temperatures of copolymer and terpolymer fluoroelastomers, *Polymer* **1986**; 27; 905-9.
- (43) www.sigmaaldrich.com/aldrich/brochure/al_pp_transitions.pdf (consulté le 15/10/06).
- (44) Borner, HG; Matyjaszewski, K. Graft copolymers by atom transfer polymerization, *Macromol. Symp.* **2002**; 177; 1-15.
- (45) Boyer, C. Université de Montpellier II, **2005**.
- (46) Shen, Y; Zhu, S; Zeng, F; Pelton, R. Versatile Initiators for Macromonomer Syntheses of Acrylates, Methacrylates, and Styrene by Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules* **2000**; 33; 5399-404.
- (47) Zeng, F; Shen, Y; Zhu, S; Pelton, R. Synthesis and Characterization of Comb-Branched Polyelectrolytes. 1. Preparation of Cationic Macromonomer of 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules* **2000**; 33; 1628-35.
- (48) Matyjaszewski, K; Beers, KL; Kern, A; Gaynor, SG. Hydrogels by atom transfer radical polymerization. I. poly(N-vinylpyrrolidinone-g-styrene) via the macromonomer method, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**; 36; 823-30.
- (49) Shinoda, H; Miller, PJ; Matyjaszewski, K. Improving the Structural Control of Graft Copolymers by Combining ATRP with the Macromonomer Method, *Macromolecules* **2001**; 34; 3186-94.
- (50) Beers, KL; Kern, A; Matyjaszewski, K. Graft/comb copolymers by atom transfer radical polymerization: hydrogels, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1997**; 38; 695-96.
- (51) Nair, CPR; Chaumont, P; Charmot, D. Addition-fragmentation behavior of a captodative group-substituted acrylic ester in free-radical polymerization and reactivity of the derived macromonomers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**; 37; 2511-24.
- (52) Nair, CPR; Chaumont, P; Charmot, D. Copolymerization behavior of pentadiene-functional macromonomers obtained by free radical addition-fragmentation, *Polymer* **1998**; 40; 2111-19.
- (53) Nair, CPR; Chaumont, P; Charmot, D. Diene-functional macromonomers by a single-step free radical addition-fragmentation reaction. Synthesis and kinetics, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1995**; 33; 2773-86.
- (54) Teodorescu, M. Synthesis of (vinyl acetate)-terminated polystyrene macromonomers by free-radical polymerization in the presence of vinyl iodoacetate, *Eur. Polym. J.* **2001**; 37; 1417-22.
- (55) Shen, Y; Zeng, F; Zhu, S; Pelton, R. Novel Cationic Macromonomers by Living Anionic Polymerization of (Dimethylamino)ethyl Methacrylate, *Macromolecules* **2001**; 34; 144-50.
- (56) Shen, Y; Zhu, S; Pelton, R. A Capping Method for Nitrogen Anion Initiated Living Anionic Polymerization for Synthesizing Alkyl Methacrylate Macromonomers, *Macromolecules* **2001**; 34; 376-81.
- (57) Chen, GF; Jones, FN. Synthesis of acrylic macromonomers by free-radical-initiated polymerization. Conversion to comblike copolymers, *Macromolecules* **1991**; 24; 2151-5.

- (58) Schulze, U; Fonagy, T; Komber, H; Pompe, G; Pionteck, J; Ivan, B. Synthesis of Poly(propene-g-styrene) Graft Copolymers by Metallocene Catalyzed Copolymerization of Propene with Allyl-Terminated Polystyrene Macromonomer Obtained via Quasiliving Atom Transfer Radical Polymerization and the Effect of the Grafts on Blending Polypropene with Polystyrene, *Macromolecules* **2003**; 36; 4719-26.
- (59) Muehlebach, A; Rime, F. Synthesis of well-defined macromonomers and comb copolymers from polymers made by atom transfer radical polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**; 41; 3425-39.
- (60) Schoen, F; Hartenstein, M; Mueller, AHE. New Strategy for the Synthesis of Halogen-Free Acrylate Macromonomers by Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules* **2001**; 34; 5394-97.
- (61) Cai, Y; Hartenstein, M; Mueller, AHE. Synthesis of Amphiphilic Graft Copolymers of n-Butyl Acrylate and Acrylic Acid by Atom Transfer Radical Copolymerization of Macromonomers, *Macromolecules* **2004**; 37; 7484-90.
- (62) Tsukahara, Y; Tsutsumi, K; Yamashita, Y; Shimada, S. Radical polymerization behavior of macromonomers. 2. Comparison of styrene macromonomers having a methacryloyl end group and a vinylbenzyl end group, *Macromolecules* **1990**; 23; 5201-8.
- (63) Chung, TC; Lu, HL; Ding, RD. Synthesis of Polyethylene-g-polystyrene and Polyethylene-g-poly(p-methylstyrene) Graft Copolymers, *Macromolecules* **1997**; 30; 1272-78.
- (64) Chung, TC; Rhubright, D. Polypropylene-graft-Polycaprolactone: Synthesis and Applications in Polymer Blends, *Macromolecules* **1994**; 27; 1313-19.
- (65) Paik, HJ; Gaynor, SG; Matyjaszewski, K. Synthesis and characterization of graft copolymers of poly(vinyl chloride) with styrene and (meth)acrylates by atom transfer radical polymerization, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**; 19; 47-52.
- (66) Chung, TC; Janvikul, W; Lu, HL. A Novel "Stable" Radical Initiator Based on the Oxidation Adducts of Alkyl-9-BBN, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**; 118; 705-6.
- (67) Inoue, Y; Matsugi, T; Kashiwa, N; Matyjaszewski, K. Graft Copolymers from Linear Polyethylene via Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules* **2004**; 37; 3651-58.
- (68) Kaneyoshi, H; Inoue, Y; Matyjaszewski, K. Synthesis of block and graft copolymers with linear polyethylene segments by combination of degenerative transfer coordination polymerization and atom transfer radical polymerization, *Macromolecules* **2005**; 38; 5425-35.
- (69) Matyjaszewski, K; Teodorescu, M; Miller, PJ; Peterson, ML. Graft copolymers of polyethylene by atom transfer radical polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**; 38; 2440-48.
- (70) Vosloo, JJ; Tonge, MP; Fellows, CM; D'Agosto, F; Sanderson, RD; Gilbert, RG. Synthesis of Comblike Poly(butyl methacrylate) Using Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer and an Activated Ester, *Macromolecules* **2004**; 37; 2371-82.
- (71) Danks, TN; Slade, RCT; Varcoe, JR. Comparison of PVDF- and FEP-based radiation-grafted alkaline anion-exchange membranes for use in low temperature portable DMFCs, *J. Mater. Chem.* **2002**; 12; 3371-73.
- (72) Danks, TN; Slade, RCT; Varcoe, JR. Alkaline anion-exchange radiation-grafted membranes for possible electrochemical application in fuel cells, *J. Mater. Chem.* **2003**; 13; 712-21.

- (73) Zouahri, A; Assouag, M; Robin, JJ; Boutevin, B; Elbachiri, A; Elmidaoui, A. Comparative ozonization of LDPE and HDPE and grafting of some monomers to elaborate new ion exchange membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**; 101; 4423-29.
- (74) Zouahri, A; Elmidaoui, A; Ameduri, B; Hervaud, Y; Boutevin, B. Synthesis of ion exchange membranes from ozonized high density polyethylene, *Eur. Polym. J.* **2002**; 38; 2247-54.
- (75) Boutevin, B; Robin, JJ; Torres, N; Casteil, J. Graft copolymerization of styrene onto ozonized polyethylene, *Macromol. Phys. Chem.* **2002**; 203; 245-52.
- (76) Brondino, C; Boutevin, B; Parisi, J-P; Schrynemackers, J. Adhesive properties onto galvanized steel plates of grafted poly(vinylidene fluoride) powders with phosphonated acrylates, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**; 72; 611-20.
- (77) Chen, Y; Ying, L; Yu, W; Kang, ET; Neoh, KG. Poly(vinylidene fluoride) with Grafted Poly(ethylene glycol) Side Chains via the RAFT-Mediated Process and Pore Size Control of the Copolymer Membranes, *Macromolecules* **2003**; 36; 9451-57.
- (78) Yamamoto, K; Tanaka, H; Sakaguchi, M; Shimada, S. Well-defined poly(methyl methacrylate) grafted to polyethylene with reverse atom transfer radical polymerization initiated by peroxides, *Polymer* **2003**; 44; 7661-69.
- (79) Miwa, Y; Yamamoto, K; Sakaguchi, M; Shimada, S. Well-Defined Polystyrene Grafted to Polypropylene Backbone by "Living" Radical Polymerization with TEMPO, *Macromolecules* **2001**; 34; 2089-94.
- (80) Miwa, Y; Yamamoto, K; Sakaguchi, M; Shimada, S. Living Radical Graft Polymerization of Styrene to Polypropylene with 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl-1-oxy, *Macromolecules* **1999**; 32; 8234-36.
- (81) Xanthos, M; Dagli, SS. Compatibilization of polymer blends by reactive processing, *Polym. Eng. Sci.* **1991**; 31; 929-35.
- (82) Moad, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion, *Prog. Polym. Sci.* **1999**; 24; 81-142.
- (83) Boyer, C; Boutevin, B; Robin, JJ. Study of the synthesis of graft copolymers by a reactive process. Influence of the copolymer structure on the adhesion of polypropylene onto poly(vinylidene fluoride), *Polym. Degrad. Stab.* **2005**; 90; 326-39.
- (84) Yu, Z-Z; Ou, Y-C; Hu, G-H. Influence of interfacial adhesion on toughening of polyethylene-octene elastomer/nylon 6 blends, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**; 69; 1711-18.
- (85) Yin, Z; Koulic, C; Pagnouille, C; Jerome, R. Reactive Blending of Functional PS and PMMA: Interfacial Behavior of in situ Formed Graft Copolymers, *Macromolecules* **2001**; 34; 5132-39.
- (86) Hou, SS; Kuo, PL. Morphological, thermal and solid-state NMR study on a novel PMMA/crosslinked silicone semi-IPN, *Polymer* **2001**; 42; 9505-11.
- (87) Kihara, N; Xu, Y; Fukutomi, T. Utilization of chain transfer to graft polymerization. I. Graft polymerization onto the polystyrene bearing allylthio group, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**; 35; 817-22.
- (88) Ameduri, B; Boutevin, B; Kostov, GK; Petrova, P. Synthesis and polymerization of fluorinated monomers bearing a reactive lateral group. Part 10. Copolymerization of vinylidene fluoride (VDF) with 5-thioacetoxy-1,1,2-trifluoropentene for the obtaining of a novel PVDF containing mercaptan side-groups, *Designed Monomers and Polymers* **1999**; 2; 267-85.
- (89) Kamigaito, M; Ando, T; Sawamoto, M. Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization, *Chem. Rev.* **2001**; 101; 3689-745.
- (90) Matyjaszewski, K; Xia, J. Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.* **2001**; 101; 2921-90.

- (91) Wang, J-S; Matyjaszewski, K. Controlled/"living/" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**; 117; 5614-15.
- (92) Zhang, M; Mueller, AHE. Cylindrical polymer brushes, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**; 43; 3461-81.
- (93) Cheng, G; Boeker, A; Zhang, M; Krausch, G; Mueller, AHE. Amphiphilic Cylindrical Core-Shell Brushes via a "Grafting From" Process Using ATRP, *Macromolecules* **2001**; 34; 6883-88.
- (94) Hester, JF; Banerjee, P; Won, YY; Akthakul, A; Acar, MH; Mayes, AM. ATRP of Amphiphilic Graft Copolymers Based on PVDF and Their Use as Membrane Additives, *Macromolecules* **2002**; 35; 7652-61.
- (95) Gaynor, SG; Edelman, S; Matyjaszewski, K. Synthesis of Branched and Hyperbranched Polystyrenes, *Macromolecules* **1996**; 29; 1079-81.
- (96) Pascual, S; Coutin, B; Tardi, M; Polton, A; Vairon, JP. Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Initiated by 1-Chloro-1-phenylethane/Copper(I) Chloride/Bipyridine in the Presence of Dimethylformamide, *Macromolecules* **1999**; 32; 1432-37.
- (97) Pepper, KW; Paisley, HM; Young, MA. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. VI. Anion-exchange resins derived from styrene-divinylbenzene copolymers, *Journal of the Chemical Society* **1953**; 4097-105.
- (98) Camps, M; Chatzopoulos, M; Camps, JM; Montheard, JP. Chloromethylation of polystyrenes and styrene copolymers. Applications, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1987**; C27; 505-57.
- (99) Clas, SD; Eisenberg, A. Synthesis and bulk physical properties of styrene-alkoxide ionomers. Part II: Sodium salts of poly(styrene-co-4-hydroxymethylstyrene), *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1986**; 24; 2757-66.
- (100) Van Duuren, BL; Sivak, A; Goldschmidt, BM; Katz, C; Melchionne, S. Carcinogenicity of haloethers, *J. Natl. Cancer Inst.* **1969**; 43; 481-6.
- (101) Sparrow, JT. Improved procedure for the chloromethylation of polystyrene-divinylbenzene, *Tetrahedron Lett.* **1975**; 4637-8.
- (102) Frechet, JMJ; De Smet, MD; Farrall, MJ. Application of phase-transfer catalysis to the chemical modification of cross-linked polystyrene resins, *J. Org. Chem.* **1979**; 44; 1774-9.
- (103) Warshawsky, A; Deshe, A; Gutman, R. Safe halomethylation of aromatic polymers via BCME-free long chain haloalkylethers, *British Polymer Journal* **1984**; 16; 234-8.
- (104) Bootsma, JPC; Eling, B; Challa, G. The reaction of pendent vinyl groups during chloromethylation of styrene-divinylbenzene copolymers, *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents* **1984**; 3; 17-22.
- (105) Abassi, F; Hodge, P; Khoshdel, E. Chloromethylation of polystyrene using methoxyacetyl chloride, *Polymer Communications* **1988**; 29; 368-70.
- (106) McKillop, A; Madjdabadi, FA; Long, DA. A simple and inexpensive procedure for chloromethylation of certain aromatic compounds, *Tetrahedron Lett.* **1983**; 24; 1933-6.
- (107) Bicak, N; Koza, G; Yagci, Y. Studies on the chloromethylation of polystyrene resins, *J. Polym. Mater.* **1991**; 8; 189-92.
- (108) Itsuno, S; Uchikoshi, K; Ito, K. Novel method for halomethylation of cross-linked polystyrenes, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**; 112; 8187-8.
- (109) Avram, E; Luca, C; Petrovan, S; Mihailescu, C. Polymers with pendent functional groups II Investigation on the chloromethylation of polystyrene, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **1996**; 35; 757-68.

- (110) Roy, D; Guthrie, JT; Perrier, S. Graft Polymerization: Grafting Poly(styrene) from Cellulose via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization, *Macromolecules* **2005**; 38; 10363-72.
- (111) Gacal, B; Durmaz, H; Tasdelen, MA; Hizal, G; Tunca, U; Yagci, Y; Demirel, AL. Anthracene-Maleimide-Based Diels-Alder "Click Chemistry" as a Novel Route to Graft Copolymers, *Macromolecules* **2006**; 39; 5330-36.
- (112) Faravelli, T; Pinciroli, M; Pisano, F; Bozzano, G; Dente, M; Ranzi, E. Thermal degradation of polystyrene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2001**; 60; 103-21.
- (113) Roland, AI; Schmidt-Naake, G. Thermal degradation of polystyrene produced by nitroxide-controlled radical polymerization, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2001**; 58-59; 143-54.
- (114) Anderson, DA; Freeman, ES. Kinetics of the thermal degradation of polystyrene and polyethylene, *J. Polym. Sci.* **1961**; 54; 253-60.

CHAPITRE V
SYNTHESE DE COPOLYMERES STYRENIQUES STATISTIQUES
ET A BLOCS

Synthèse de Copolymères Styréniques Statistiques et à Blocs

A. INTRODUCTION

La poursuite de notre recherche sur l'effet de l'architecture sur les propriétés conductrices des polymères conducteurs ioniques nous a amené à étudier les copolymères à blocs. Ce chapitre est donc consacré à la synthèse et à l'étude comparée de polystyrène à blocs possédant des séquences polystyrène porteurs de séquences ioniques et d'autres porteurs de motifs fluorés.

En ce qui concerne les polymères conducteurs ioniques, beaucoup de travaux ont été décrits sur la synthèse et l'étude des propriétés électrochimiques, mécaniques et de structuration des copolymères statistiques¹⁻⁴, ou à blocs⁵⁻¹⁰. Néanmoins, la littérature reste plus discrète sur la comparaison des propriétés de ces deux architectures. Généralement, les monomères utilisés pour la synthèse de copolymères statistiques et à blocs à application PAC ne sont pas les mêmes dans la mesure où des monomères qui ne polymérisent pas entre eux sont souvent utilisés pour la synthèse de copolymères diblocs⁶⁻¹⁰. A notre connaissance, seuls les travaux de Hwang et coll.^{11,12}, sur les copolymères à blocs à base de PES, ont permis de montrer l'amélioration des propriétés mécaniques des copolymères à blocs par rapport aux copolymères statistiques.

Les polymères styréniques peuvent aussi bien être polymérisés de façon radicalaire conventionnelle que par polymérisation radicalaire contrôlée¹³⁻¹⁷. C'est pourquoi nous avons synthétisé des copolymères à base de chlorométhyl styrène (CMS), dont l'atome de chlore peut permettre le greffage d'une fonction ammonium, et le *1H,1H,2H,2H*-perfluorooctyl-éthylèneoxyméthyl styrène (StF), ce dernier, fortement hydrophobe, permettant de contrôler l'insolubilité du matériau dans l'eau tout en évitant de recourir à la réticulation qui est habituellement utilisée dans la littérature pour la synthèse de membranes styréniques de PAC.

Les synthèses de copolymères statistiques, en présence de peroxyde de benzoyle (BPO), et à blocs, en présence de C₆F₁₃I comme agent de transfert et de BPO comme amorceur, sont décrites dans le schéma 1.

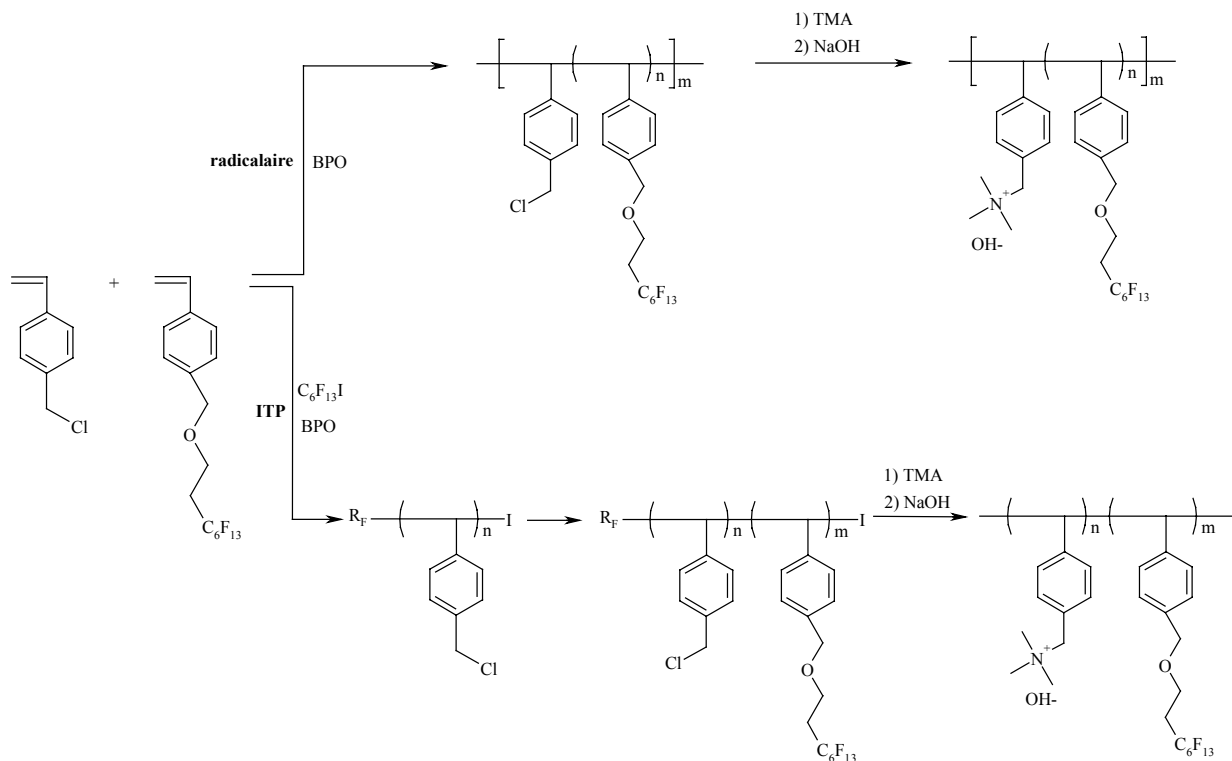


Schéma 1. Schéma des polymérisations envisagées entre le StF et le CMS : copolymères à blocs et copolymères statistiques.

B. SYNTHÈSE DU *1H,1H,2H,2H*-PERFLUOROCTYL-ETHYLENEOXYMETHYL STYRENE (StF)

I. INTRODUCTION

Höpken et Möller¹⁸ ont décrit, en 1991, la synthèse de *1H,1H,2H,2H*-perfluoroalkyl-éthylèneoxyméthyl styrène (StF) par catalyse par transfert de phase (CTP), à partir du CMS et de *1H,1H,2H,2H*-perfluoroalcools (Schéma 2), afin de synthétiser des matériaux à faibles tensions de surface. Cette synthèse avait précédemment fait l'objet de travaux au sein de notre laboratoire¹⁹.

Ce monomère a été testé avec succès en homopolymérisation^{18,20} et en copolymérisation conventionnelle, avec le styrène¹⁸ par exemple, mais également pour la synthèse de copolymères à blocs par NMP²¹⁻²⁴, par ATRP²⁵ ou encore en utilisant des macroamorceurs siloxane²⁶. Si ce monomère a également été utilisé pour la synthèse, par NMP, de copolymères "brosses"²⁷, les

1H,1H,2H,2H-perfluoroalkyl-éthylèneoxyméthyl styrènes n'ont jamais, à notre connaissance, été polymérisés par ITP, ni utilisés pour une application membrane échangeuse d'anions.

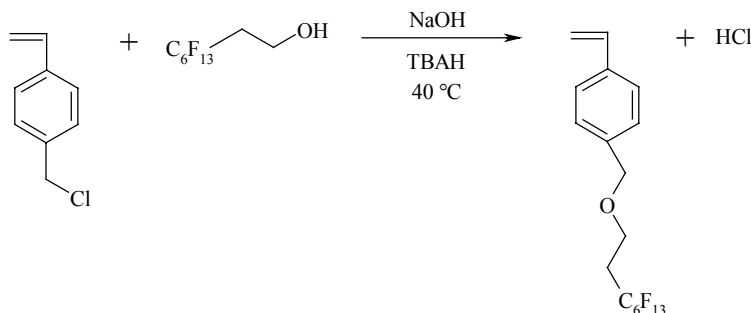


Schéma 2. Synthèse du *1H,1H,2H,2H*-perfluorooctyl-éthylèneoxyméthyl styrène (StF) par CTP, en présence de TBAH comme catalyseur de transfert de phase.

II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU STF

Le monomère StF a été obtenu avec un rendement de 66 %, après de nombreuses purifications nécessaires à l'élimination du CMS et des éventuels oligomères formés.

Les signaux caractéristiques, en RMN ^1H du StF, dans du CDCl_3 , apparaissent à 2,48 ppm (triplet de triplet, $J_{\text{H-F}} = 18 \text{ Hz}$, $J_{\text{H-H}} = 6 \text{ Hz}$, **g** (Figure 1)), 3,80 ppm (triplet, **f**), 4,56 ppm (singulet, **e**), 5,30 ppm (doublet, $J = 12 \text{ Hz}$, **b**), 5,81 ppm (doublet, $J = 18 \text{ Hz}$, **a**), 6,75 ppm (quintuplet, **c**) et 7,34 et 7,43 ppm (deux doublets, **d**). Sur le spectre RMN du ^1H de ce monomère, figurent également les signaux du *1H,1H,2H,2H*-perfluoroalcool résiduel à 2,48 ($\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-C}_6\text{F}_{13}$, signal identique à celui du monomère) et 3,89 ppm ($\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{-C}_6\text{F}_{13}$). Ce résidu ne devrait pas avoir de conséquence sur les diverses polymérisations, et sera éliminé par la suite lors de la précipitation des copolymères.

En RMN ^{19}F , les pics de résonance des atomes de fluor du groupement C_6F_{13} du monomère restent identiques à ceux de l'alcool de départ : -81,3 ppm ($\text{CF}_3\text{-C}_4\text{F}_8\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-}$), -113,6 ppm ($\text{CF}_3\text{-C}_4\text{F}_8\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-}$) et -122,1 ppm, -123,1 ppm, -123,9 ppm et 126,5 ppm ($\text{CF}_3\text{-C}_4\text{F}_8\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-}$).

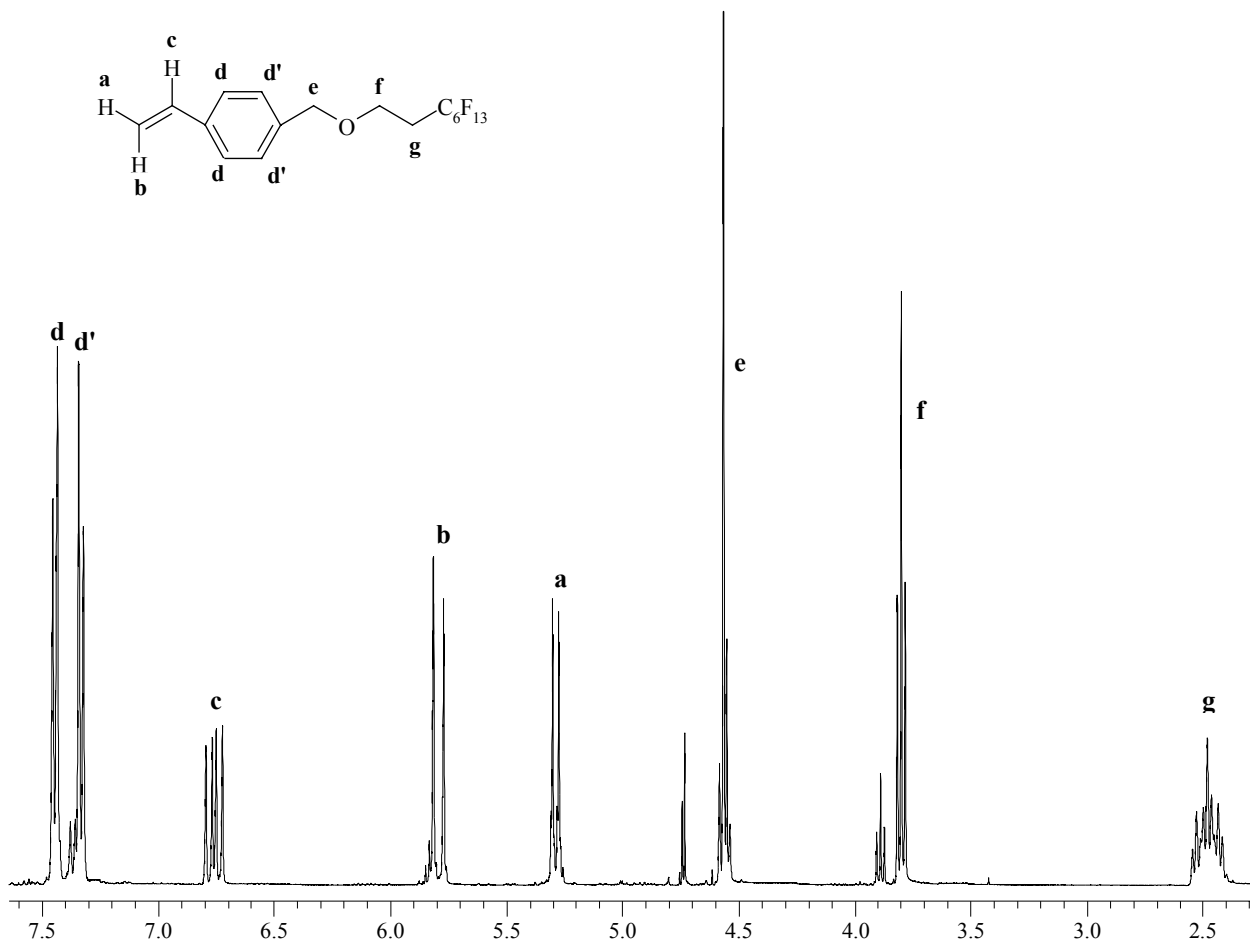


Figure 1. Spectre RMN 1H du 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl-éthylèneoxyméthyl styrène (StF) réalisé dans le CDCl₃.

C. SYNTHÈSE DE COPOLYMERES STATISTIQUES POLY(CMS-co-StF)

Le 1H,1H,2H,2H-perfluoroalkyl-éthylèneoxyméthyl styrène n'a, à notre connaissance, jamais été copolymérisé avec le chlorométhyl styrène. Cependant, sa capacité à copolymériser de façon radicalaire avec le styrène^{18,20} laisse présager des copolymérisations satisfaisantes, en terme de rendement et d'incorporation des deux comonomères.

Différentes copolymérisations ont été réalisées dans le toluène, à partir de divers amorceurs, et donc à diverses températures (Tableau 1). Ne connaissant pas la quantité de StF nécessaire à l'obtention d'un copolymère quaternisé insoluble dans l'eau, plusieurs proportions initiales de CMS et de StF ont été utilisées afin de synthétiser une large gamme de copolymères plus ou moins riches en StF. Néanmoins, pour que de tels copolymères puissent avoir une

capacité d'échange ionique (théorique) supérieure à 1 meq.g^{-1} , la quantité d'unités StF incorporées dans le copolymère (y) doit être inférieure à 64 % (taux déterminé d'après les équations 1a et 1b) :

$$\text{CEI} = \frac{1}{M_x + \frac{y}{x} M_y} \quad (1a)$$

$$\text{CEI} \geq 1 \Leftrightarrow \frac{y}{x} \leq 1,68 \Leftrightarrow y \leq 0,64 \quad (1b)$$

avec x et y la proportion respective de chlorométhylstyrène (CMS) et de *1H,1H,2H,2H*-perfluoroalkyl-éthylèneoxyméthylstyrène (StF) dans le copolymère et M_x et M_y les masses molaires respectives du CMS quaternisé par la TMA et du StF.

Tableau 1. Conditions expérimentales des copolymérisations CMS/StF et caractéristiques des copolymères.

	Proportion dans le milieu (%)		Incorporation dans le copolymère ^a (%)		A ₂	T (°C)	Concentrations [M] ₀ : [A] ₀	Rdt (%)	M _n (g.mol ⁻¹)	I _p
	CMS	StF	CMS	StF						
DV223	50	50	66	34	AIBN	70	100:2	62	23 000	2,3
DV224	36	64	58	42	AIBN	70	100:3	58	26 900	2,1
DV225	75	25	83	17	AIBN	70	100:2	63	26 400	2,5
DV226	85	15	92	8	AIBN	70	100:2	49	32 800	2,2
DV241	10	90	23	77	AIBN	70	100:10	50	-	-
DV264	50	50	65	35	AIBN+ TBPPI ^b	70	100:3+ 100:6	60	8 300	2,7
DV270	36	64	50	50	BPO	90	100:2	48	9 000	2,4
DV271	10	90	25	75	BPO	90	100:2	65	5 500	1,4
DV274	25	75	40	60	BPO	90	100:2	69	-	-
DV281	5	95	13	87	BPO	90	100:2	53	-	-

Incertitude sur la composition du copolymère déterminée par RMN: ± 2 %.

a : déterminé par RMN (voir par ailleurs).

b : introduction de 1% d'AIBN puis copolymérisation relancée après ajout de 1 % de TBPPI.

AIBN : azobisisobutyronitrile, TBPPI : *tert*-butylperoxyvalate, BPO : peroxyde de benzoyle.

Les rendements des copolymérisations varient entre 48 % (DV270) et 69 % (DV274). Ces rendements moyens proviennent essentiellement de la forte dissolution des monomères dans le milieu ($m_M/m_{\text{toluène}} = 0,2$, alors que Hopken et Möller¹⁸, par exemple, utilisent une proportion $m_M/m_{\text{toluène}}$ de 3,3). Un volume important de toluène a été utilisé afin d'éviter la formation d'un gel au cours de la copolymérisation, à cause de la faible solubilité due au StF, les chaînes poly(CMS-*co*-StF) pouvant précipiter lors de la polymérisation.

Les compositions des copolymères synthétisés ont été déterminées par RMN du ^1H , selon l'équation suivante :

$$\% \text{StF} = \frac{\int_{3,7 \text{ ppm}}^{\text{OCH}_2}}{\int_{4,5 \text{ ppm}}^{\text{(CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{Cl)}}} \quad (2)$$

Le spectre RMN du ^1H du copolymère poly(CMS-*co*-StF) DV226 est présenté sur la figure 2.

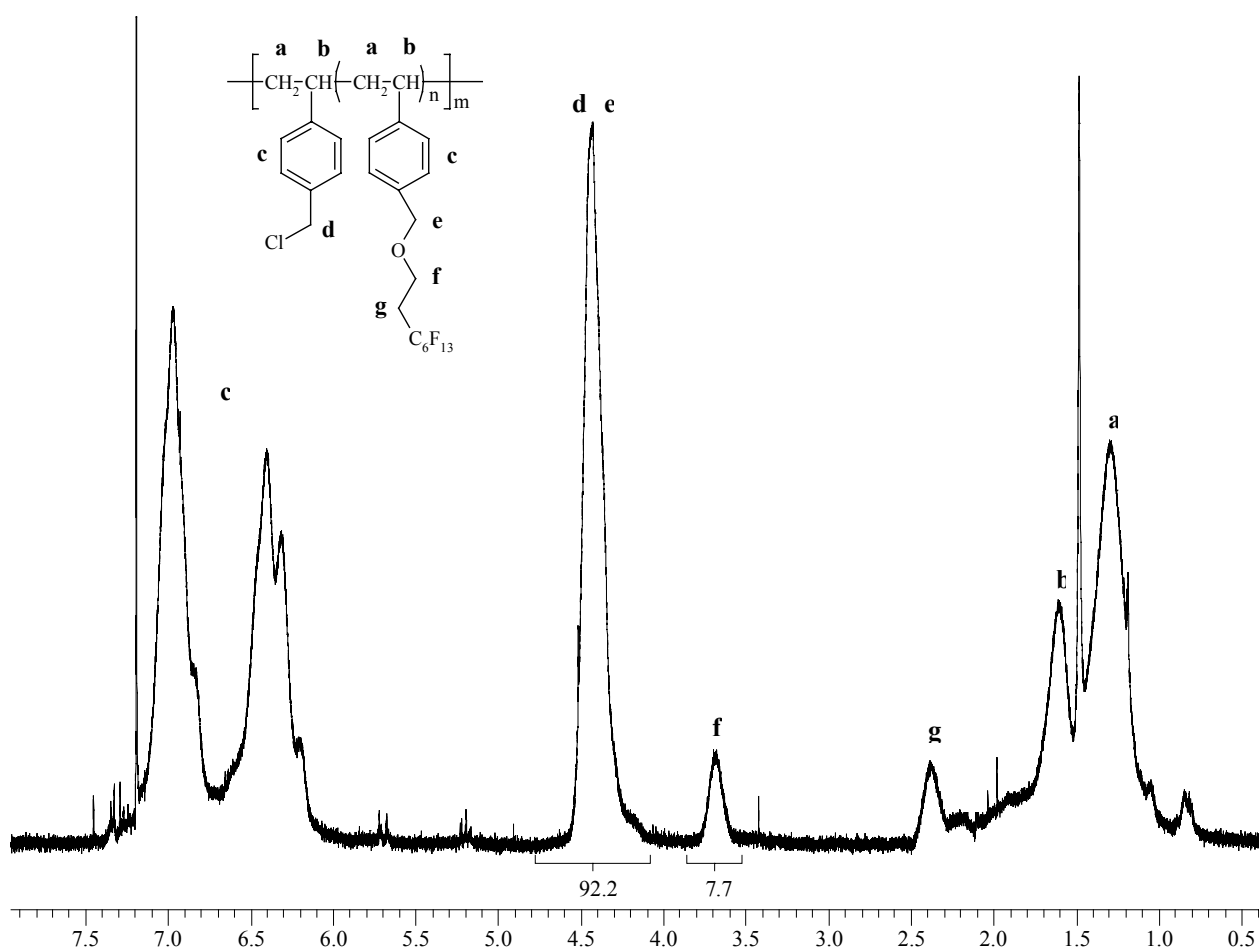


Figure 2. Spectre RMN du ^1H du copolymère poly(CMS-*co*-StF) DV226, réalisé dans le CDCl_3 .

Sur ce spectre apparaissent des signaux communs aux deux motifs CMS et StF, comme celui entre 0,5 et 2,5 ppm où l'on observe à la fois les pics des protons $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})-$ (**a**) et $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})-$ (**b**) ou encore celui entre 6 et 7,5 ppm qui correspond aux protons

aromatiques des deux monomères. Néanmoins, le calcul de la composition des copolymères peut être réalisé grâce aux signaux spécifiques aux deux monomères, situés, pour le StF, à 2,4 ppm ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}_F$, **g**), 3,7 ppm ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}_F$, **f**) et 4,4 ppm ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R}_F$, **e**), et, pour le CMS, à 4,4 ppm également ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-Cl}$, **d**). Les masses molaires des copolymères synthétisés varient entre 5 500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (DV271) et 32 800 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les mesures de chromatographie d'exclusion stérique ont été effectuées avec la calibration par des étalons polystyrène, les valeurs des masses molaires ainsi obtenues sont probablement sous estimées²¹. Néanmoins, nous pouvons noter que la température de copolymérisation influence les masses molaires obtenues. En effet, une température moins élevée (70 °C), avec l'utilisation d'AIBN comme amorceur, a conduit à des copolymères de masses molaires comprises entre 23 000 et 33 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, alors que les réactions ayant lieu à 90 °C, amorcées par le BPO, ont permis d'obtenir des copolymères de masses molaires inférieures à 10 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Etant donné la solubilité imposée par le cahier des charges, l'obtention de faibles masses molaires, inférieures à 10 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, peut s'avérer intéressante au vu des problèmes de solubilité que peut engendrer l'incorporation d'un monomère comme le StF²¹.

D. SYNTHÈSE DE COPOLYMERES A BLOCS POLY(CMS-B-STF)

I. INTRODUCTION

1. Les copolymères à blocs

Les copolymères à blocs sont des matériaux connus pour leurs diverses applications industrielles tels les joints pour l'aéronautique et l'aérospatiale (élastomères thermoplastiques, TPE)²⁸⁻³⁴, les adhésifs, les surfactants^{35,36}, les compatibilisants³⁷⁻³⁹ ou encore, bien-sûr, les membranes pour piles à combustibles^{6,7,9-12,40}. Différentes stratégies de synthèse de copolymères à blocs ont été élaborées⁴¹. Celles-ci peuvent être divisées en deux catégories :

- l'addition séquentielle de monomères,
- l'addition, généralement par réaction chimique, entre deux blocs mono- ou di-fonctionnels.

La première voie, la plus utilisée, peut être réalisée par polymérisation ionique (cationique^{42,43} et anionique⁴⁴), par polymérisation par transfert de groupe (GTP), par méthathèse, par catalyse par métaux de transition, mais également par polymérisation radicalaire contrôlée, qui a connu un essor très important depuis les années 90. Ainsi, la polymérisation par les nitroxydes (NMP)⁴⁵, la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)⁴⁶⁻⁵², la polymérisation radicalaire par addition-fragmentation réversible (RAFT)⁵³⁻⁶¹, la polymérisation par transfert à l'iode (ITP)^{62,63} et la polymérisation par transfert à l'iode en mode inverse (RITP)⁶⁴ ont permis la synthèse de copolymères à blocs.

Le second procédé, basé sur l'addition de blocs fonctionnels, est notamment à l'origine de la synthèse de certaines membranes pour PEMFC, tels que les copolymères PVDF-*b*-PES^{9,10}, (PVDF-*co*-HFP)-*b*-PSSNa^{6,7}, mais aussi pour SAFC^{11,12}.

De nombreux copolymères fluorés ont été synthétisés par les différentes techniques citées précédemment et sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2. Copolymères fluorés à blocs décrits dans la littérature.

Méthode	Amorceur, catalyseur ou agent de transfert	Structure du copolymère à bloc
Polymérisations radicalaires		
Iniferter	Thiuram	PtBuMA- <i>b</i> -PTFEMA ⁶⁵ , PS- <i>b</i> -PFOA ^{66,67} , PDMAEMA- <i>b</i> -PFOA ⁶⁸
	Tetraphenyl ethane	PTFEMA- <i>b</i> -PS ⁶⁹
ITP	R _F I	P(fluoroalkene)- <i>b</i> -P(fluoroalkene) ^{29,32,33,62,63}
	R _F I	PVDF- <i>b</i> -PS ⁷⁰
ATRP	PVDF-I	PVDF- <i>b</i> -PMMA ⁷¹
	PVDF-CCl ₃	PVDF- <i>b</i> -PS, PVDF- <i>b</i> -PMMA, PVDF- <i>b</i> -PEA ⁴⁷
	P(VDF- <i>co</i> -HFP)-CCl ₃	P(VDF- <i>co</i> -HFP)- <i>b</i> -PS ^{6,7} , P(VDF- <i>co</i> -HFP)- <i>b</i> -PMMA ⁶ PS- <i>b</i> -PFA ⁷² , PMA- <i>b</i> -PFA ⁷³ , PFAS- <i>b</i> -PS ⁷⁴ , PtBuMA- <i>b</i> -PFAEM ⁷⁵
RAFT	Aromatic dithioester	P(VC ₂ - <i>co</i> -MA)- <i>b</i> -PFA ⁷⁶
NMP	P _M -TEMPO (_M = S or FAS)	PFAS- <i>b</i> -PS ²⁴ , PS- <i>b</i> -PFAS, PS- <i>b</i> -PFA ²¹
Téloré- risation	PFPE-I	PFPE- <i>b</i> -PVDF, PFPE- <i>b</i> -P(VDF- <i>co</i> -HFP) ⁷⁷
	PFPE-Br	PFPE- <i>b</i> -PVDF ^{78,79} , PFPE- <i>b</i> -P(VDF- <i>co</i> -HFP), PFPE- <i>b</i> -PTFE ⁷⁸
	DBTFE	PVDF- <i>b</i> -PSu ⁹
Polymérisations non-radicalaires		
Cationique	CF ₃ SO ₃ H	PVE- <i>b</i> -PPFVE ⁸⁰
	ZnCl ₂	PVE- <i>b</i> -PFVE ⁸¹⁻⁸³
	X/scCO ₂	PFVE- <i>b</i> -PHVE ⁸⁴
	PTFE-OH	PTFE- <i>b</i> -PCL ⁸⁵
Anionique	Sec-BuLi/1,1-diphenyl ethylene	PS- <i>b</i> -PFAS ⁸⁶ , PS- <i>b</i> -SFPI ⁸⁷
	BuLi/LiCl	PMMA- <i>b</i> -PFMA ⁸⁸⁻⁹⁰ , PS- <i>b</i> -PBD/R _F ^{91,92}
	1,1-diphenyl-3-methyl pentyllithium/LiCl	PtBuMA- <i>b</i> -P(2-FBSMA) ⁹³ PFAS- <i>b</i> -PI ²⁴ fluorination by HFPO of PS- <i>b</i> -PI ⁹⁴
Métathèse	C ₈ F ₁₇	PTFE- <i>b</i> -PE ⁹⁵
GTP	MMTP	PMMA- <i>b</i> -PFMA ⁹⁶⁻¹⁰⁰ , PTHPMA- <i>b</i> -PFMA ¹⁰¹
ROMP		PFPE- <i>b</i> -PCL ¹⁰²
Polycon- densation		P(DSB- <i>b</i> -HEO) ^{103,104}
		P(A/R _F)-PU ^{105,106}

*t*BuMA: *tert*-butyl methacrylate, TFEMA: trifluoroethyl methacrylate, S: styrene, FOA: 1,1-dihydro-perfluorooctyl acrylate, DMAEMA: 2-dimethylaminoethyl methacrylate, MMA: methyl methacrylate, EA: ethyl acrylate, HFP: hexafluoropropene, FA: F-acrylate, VC2: vinylidene chloride, MA: methyl acrylate, FAS: fluoroalkoxy styrene, PFPE: perfluoropolyether, TFE: tetrafluoroethylene, DBTFE: 1,2-dibromotetrafluoroethane, Su: sulfone, VE: vinyl ether, PFVE: perfluorovinyl ether, FVE: fluorovinyl ether, CL: caprolactone, SFPI: semifluorinated polyisoprene, FMA: 1H,1H,2H,2H-perfluoroalkyl methacrylate, BD: 1,3-butadiene, FBSMA: 2-(*N*-methyl perfluorobutane sulfonamido) ethyl methacrylate, I: isoprene, HFPO: hexafluoropropene oxide, E: ethylene, MMTP: 1-methoxy-2-methyl-1-trimethylsilyloxy-1-propene, THPMA: tetrahydropyranyl methacrylate, HEO: hexaethylene oxide, A: amide and PU: polyurethane.

ITP, ATRP, RAFT, NMP, GTP and ROMP = Iodine Transfer Polymerization, Atom Transfer Radical Polymerization, Reversible Addition-Fragmentation Transfer, Nitroxide Mediated Polymerization, Group Transfer Polymerization and Ring-Opening Metathesis Polymerization.

2. La polymérisation par transfert à l'iode (ITP)

L'ITP, développée par Tatemoto dans les années 70^{107,108}, est une technique de polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif⁶². Comme toutes les polymérisations radicalaires contrôlées, elle repose sur un équilibre entre espèces radicalaires en croissance (ou "propageantes") et espèces dites dormantes, porteuses d'une terminaison réversible, en l'occurrence, ici, l'atome d'iode (Schéma 3).

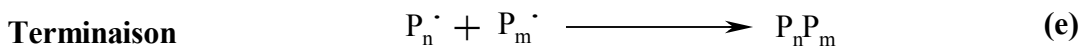
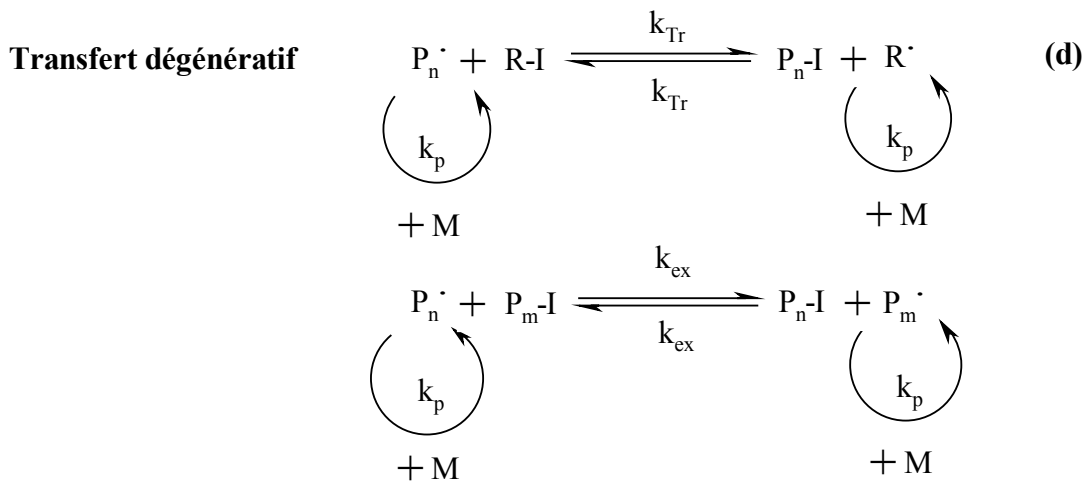
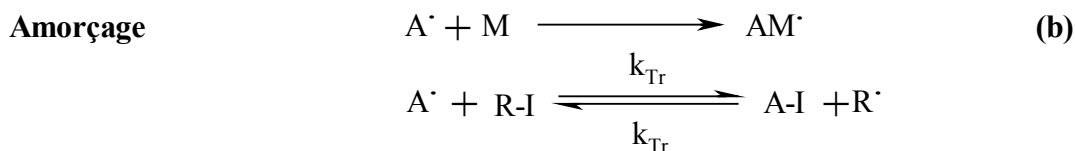
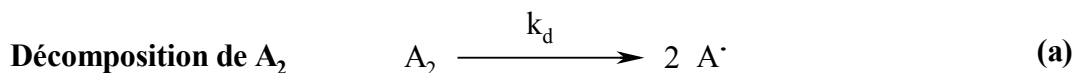


Schéma 3. Mécanisme de la polymérisation par transfert à l'iode.

Les radicaux A^\bullet , formés par décomposition thermique de l'amorceur (étape a), s'additionnent sur le monomère ou sur l'agent de transfert (étape b) pour conduire à la synthèse d'espèces radicalaires qui vont ensuite propager (étape c). Les espèces propageantes P_n^\bullet transfèrent ensuite sur l'agent de transfert (étape d), avec formation de l'espèce dormante P_nI et des radicaux R^\bullet (équilibre caractérisé par la constante C_{Tr}) ou sur un polymère sous sa forme dormante (P_mI), avec production d'espèces P_m^\bullet et P_nI (équilibre caractérisé par C_{ex}) (étape d). La terminaison consiste en la recombinaison d'espèces propageantes, P_n^\bullet et P_m^\bullet et conduit à la formation de chaînes mortes P_nP_m , impliquant une perte du contrôle de la polymérisation (étape e), ce qui est à minimiser. Un agent de transfert RI possédant une C_{Tr} élevée (< 1) et donc une liaison C-I faible, permet de contrôler la polymérisation alors qu'un agent de transfert dont la C_{Tr} est faible (< 1) provoque une diminution du contrôle des masses molaires des polymères formés^{52,56,109,110}.

Ce procédé de polymérisation vivante, permet, outre le contrôle des masses molaires et un faible indice de polymolécularité (I_p), d'obtenir des polymères ré-amorçables et, ainsi, des copolymères à blocs.

II. RESULTATS ET DISCUSSION

1. Synthèse des polymères $R_F(CMS)_nI$ par ITP

L'ITP du styrène en présence d'agents de transfert fluoroiodés, et plus particulièrement $C_6F_{13}I$, a déjà été décrite dans la littérature, en solution⁷⁰, et en émulsion¹¹¹.

Afin de ne pas rencontrer de problèmes d'insolubilité du bloc poly(StF), la mise en œuvre du copolymère dibloc a consisté en la synthèse séquencée (ou "step-wise") d'un premier bloc $R_F(CMS)_nI$, par polymérisation par transfert à l'iode (ITP) à partir d'un agent de transfert $C_6F_{13}I$ puis l'utilisation de ce macro-agent de transfert pour effectuer l'ITP du StF et ainsi obtenir un copolymère de type $R_F(CMS)_n(StF)_mI$.

Plusieurs blocs $R_F(CMS)_nI$ ont été synthétisés en visant des \overline{DP}_n égaux à 30 (DV314), 60 (DV315) et 90 (DV316), de façon à pouvoir obtenir des copolymères de masses et de compositions différentes (Tableau 3). Les échantillons ont été analysés par spectroscopie RMN 1H (Figure 3) et ^{19}F (Figure 4) et par chromatographie CES.

Tableau 3. Synthèse de polymères R_F(CMS)_nI de différentes masses molaires, par ITP, en présence C₆F₁₃I comme agent de transfert.

	[M]:[AT]:[A ₂]	A ₂	Solvant (V _S /V _M)	T (°C)	t (h)	M _{n th} ^a (g.mol ⁻¹)	α _{CTA} (%)	α _M (%)	M _{n RMN} ^b (g.mol ⁻¹)	M _{n CES} ^c (g.mol ⁻¹)	Ip
DV314	30,00:1,0:0,15	BPO	Toluène	90	12	5 000	46	45	4 900	-	-
	+ 0,15 [A ₂] ^d	BPO	Toluène	90	12	-	90	84	4 700	8 600	1,7
DV315	60,00:1,00:0,15	BPO	Toluène	90	12	9 600	32	10	3 300	-	-
	+ 0,15 [A ₂] ^d	BPO	Toluène	90	12	-	65	26	4 100	-	-
	+ 0,15 [A ₂] ^d	BPO	Toluène	90	12	-	98	41	4 300	8 600	2,4
DV316	90,00:1,00:0,15	BPO	Toluène	90	12	14 200	32	25	11 200	-	-
	+ 0,15 [A ₂] ^d	BPO	Toluène	90	12	-	68	65	13 600	-	-
	+ 0,15 [A ₂] ^d	BPO	Toluène	90	12	-	99	94	13 500	19 600	2,3

a : masses molaires visées, calculées selon l'équation suivante : $M_n = \frac{[\text{CMS}]}{[\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}]} \times M_{\text{CMS}} + M_{\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}}$, M_{CMS} et M_{C₆F₁₃I}

les masses molaires respectives du CMS (152,62 g.mol⁻¹) et du C₆F₁₃I (445,95 g.mol⁻¹).

b : masses molaires calculées à partir des analyses RMN du ¹H et du ¹⁹F, d'après l'équation suivante :

$$M_{n \text{ RMN}} = \frac{[\text{CMS}] \times \alpha_{\text{CMS}}}{[\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}] \times \alpha_{\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}}} \times M_{\text{CMS}} + M_{\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}} \text{ avec } \alpha_{\text{CMS}} \text{ et } \alpha_{\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}} \text{ les conversions respectives du CMS et du}$$

C₆F₁₃I, calculées à partir des équations 3a et 3b.

c : masses molaires calculées par chromatographie d'exclusion stérique, avec calibration par étalons polystyrènes.

d : polymérisation relancée avec ajout d'amorceur afin d'augmenter la conversion du CMS.

Les conversions du monomère et de l'agent de transfert ont respectivement été calculées à partir des équations suivantes :

$$\alpha_{\text{CMS}} = 1 - \frac{\int_{5,55 \text{ ppm}} \text{CH}_a + \int_{6,05 \text{ ppm}} \text{CH}_b}{\int_{4,6 \text{ ppm}}^{4,9 \text{ ppm}} \text{CH}_2} \quad (3a)$$

$$\alpha_{\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}} = 1 - \frac{\int_{-59 \text{ ppm}} \text{CF}_2\text{I}}{\int_{-81 \text{ ppm}} \text{CF}_3} \quad (3b)$$

Le calcul de la conversion du chlorométhylstyrène a été effectué par intégration des signaux centrés à 5,55 ppm et 6,05 ppm (**e**, Figure 3) correspondant aux protons vinyliques du CMS (CH₂=CH-C₆H₄-) et à 4,7 ppm (**h**), attribués aux protons -CH₂Cl des monomères résiduels et des polymères formés (Figure 3).

Les autres signaux apparaissant sur le spectre de la figure 3 peuvent être attribués aux groupements phényles (entre 6,6 et 7,6 ppm, **c**), et aux groupements -CH₂- et -CH< du squelette carboné, respectivement centrés à 1,75 (**a**) et 2,1 ppm (**b**) des polymères synthétisés et au proton du groupement -CH< de la liaison vinylique du CMS (7,0 ppm, **f**). Enfin, l'on peut regretter de ne pas pouvoir observer le signal caractéristique des extrémités -CH(C₆H₄-)I des polymères

synthétisés qui se trouve, dans le cas du styrène, à 4,6 ppm⁷⁰, sous le signal du groupement – C₆H₄-CH₂-Cl. Ce signal nous aurait en effet permis de confirmer que les polymères aient bien été synthétisés par ITP ainsi que leur potentiel à être par la suite utilisés comme agents de transfert.

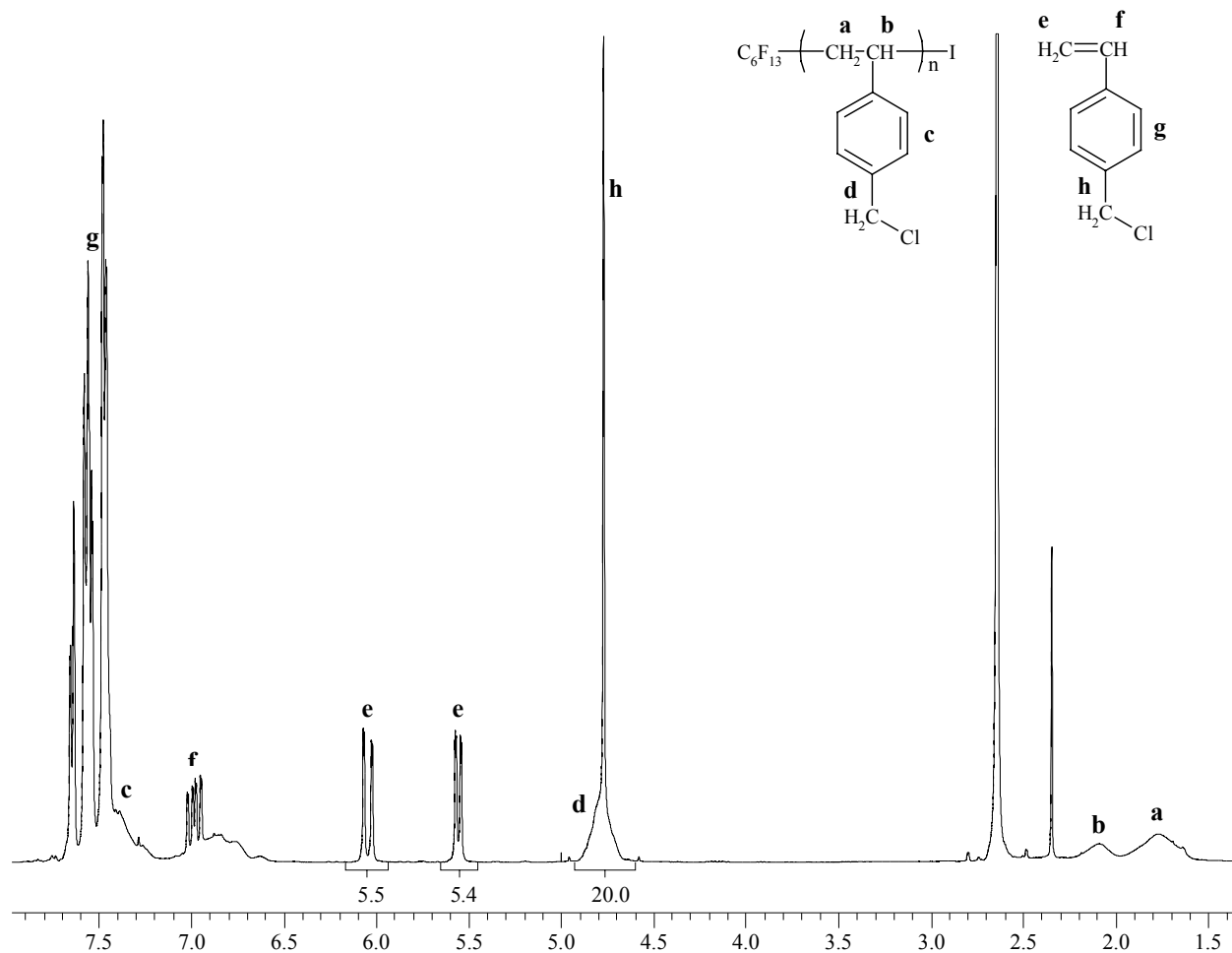


Figure 3. Spectre RMN du ¹H du polymère intermédiaire R_F-(CMS)_n-I (DV314) obtenu après une addition unique d'amorceur (réalisé dans le CDCl₃).

De même, la conversion de l'agent de transfert a été déterminée grâce au signal des extrémités -CF₃, centré à -81 ppm (**a**, Figure 4) servant de référence à ce calcul, et à celui des extrémités iodées -CF₂I, situé à -59 ppm (**d**), qui subit un blindage à -112 ppm (**d'**), correspondant à l'addition d'un motif CMS et à la formation du groupement C₅F₁₁CF₂-CH₂-CH(C₆H₄-CH₂Cl)_n-I (Figure 4).

L'addition du CMS sur l'agent de transfert par ITP engendre également un blindage du signal correspondant au groupement $-\text{CF}_2-$ situé en position α par rapport au groupe $-\text{CF}_2\text{I}$, de -113 ppm (**c**) à -121 ppm (**c'**). Les signaux situés entre -120 et -126 ppm sont attribués aux groupements fluorométhylène de l'agent de transfert (**b**).

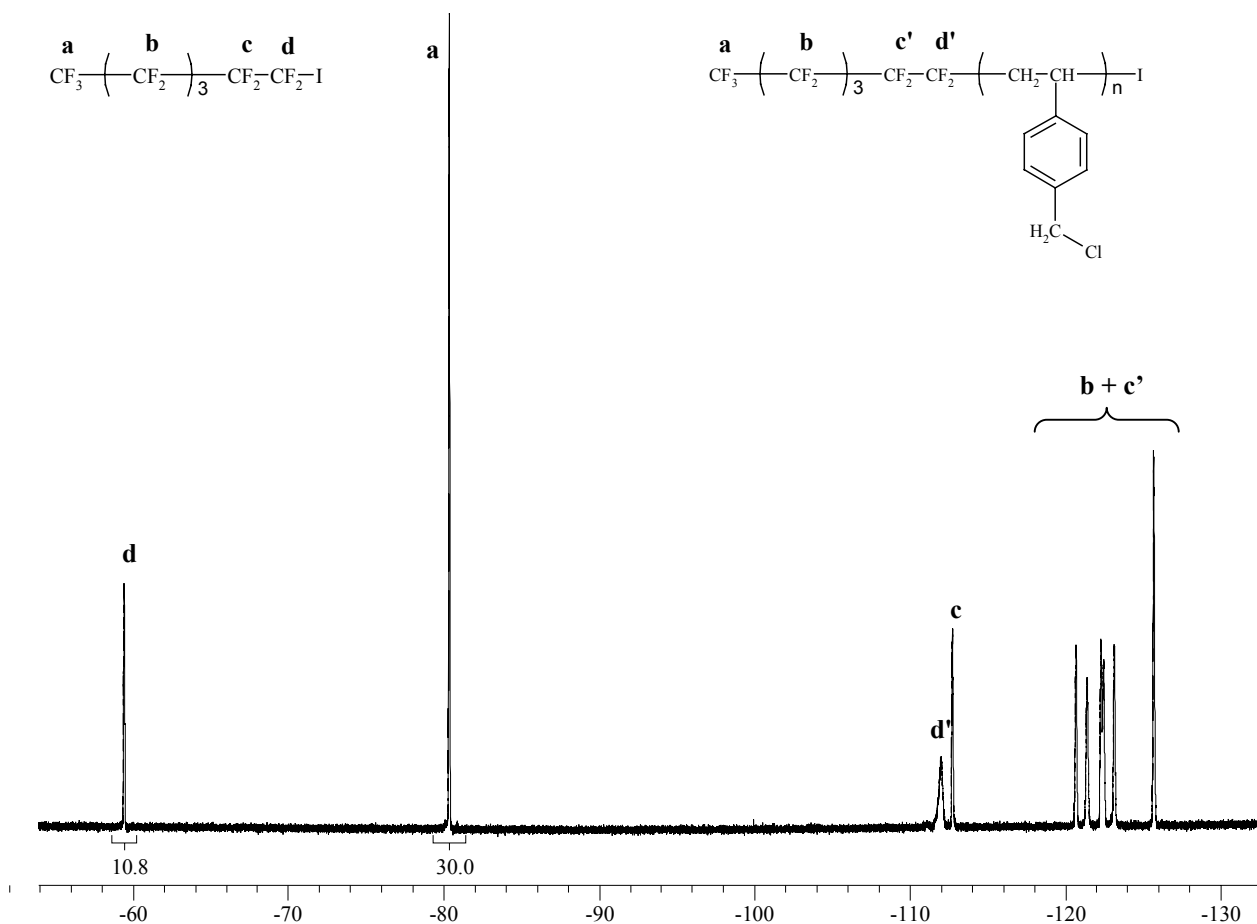


Figure 4. Spectre RMN du ^{19}F du polymère intermédiaire $\text{R}_F(\text{CMS})_n\text{-I}$ (DV314) obtenu après une seule addition d'amorceur.

Contrairement à une polymérisation par ITP "habituelle", l'agent de transfert n'est pas consommé rapidement. Ainsi, le transfert dégénératif se produit en même temps sur l'agent de transfert initial et sur les polymères $\text{R}_F(\text{CMS})_n\text{I}$ préalablement formés (Schéma 3), entraînant de la diversité des chaînes présentes dans le milieu et, donc, une augmentation de l'indice de polymolécularité (I_p (DV314) = 1,7 ; I_p (DV315) = 2,4 ; I_p (DV316) = 2,3 ; Tableau 3). Lansalot et coll.¹¹¹ ont déterminé la valeur de la constante de transfert du $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ en ITP du styrène en solution. Celle-ci, égale à 1,4, est donc proche de 1, expliquant le difficile contrôle de la

polymérisation, puisque cette valeur situe la polymérisation à la limite de l'ITP ($C_{Tr} > 1$) et de la télomérisation ($C_{Tr} < 1$). Cette observation confirme également certains de nos travaux⁷⁰ qui ont montré que la polymérisation du styrène en solution, en présence de $C_6F_{13}CH_2CF_2I$ comme agent de transfert, est une télomérisation plutôt qu'une polymérisation contrôlée.

Les masses molaires mesurées par chromatographie CES sont nettement supérieures aux masses molaires déterminées par spectroscopies RMN du 1H et du ^{19}F (voir équation de la légende du tableau 3) à partir des taux de conversion du monomère et de l'agent de transfert. Etant donnée la quantité d'amorceur utilisée (15 % par rapport à l'agent de transfert), du poly(CMS) a certainement été formé par amorçage direct, expliquant également les différences relevées entre valeurs attendues et expérimentales.

2. Synthèse des copolymères à blocs $R_F(CMS)_n(StF)_mI$

A partir des premiers blocs $R_F(CMS)_nI$ synthétisés précédemment, et cette fois-ci utilisés dans un rôle de macro-agents de transfert, des copolymères diblocs de masses molaires et de compositions différentes ont été synthétisés par ITP (Tableau 4). Ces polymérisations ont été réalisées à 90°C, pendant 12 h, en présence de BPO comme amorceur et de toluène comme solvant (50 mL pour 15 g de StF). Afin d'avoir un taux de conversion en StF le plus élevé possible, nous avons, pour chaque échantillon, "relancé" par deux fois la polymérisation, sur une durée de 12 h, à 90 °C, après ajout d'une quantité d'amorceur identique à celle initialement introduite.

Les spectres obtenus par RMN du 1H du bloc $R_F(CMS)_nI$ et du copolymère dibloc poly(CMS-*b*-StF) obtenu à partir de celui-ci sont présentés sur la figure 5. Ce spectre est composé des mêmes signaux que ceux apparaissant sur les spectres des copolymères statistiques (Figure 2). Ainsi, les signaux communs aux deux motifs apparaissent à 1,2 et 1,6 ppm (respectivement $-CH_2-CH(C_6H_4R)-$ (**a**, Figure 2) et $-CH_2-CH(C_6H_4R)-$ (**b**)), entre 6,0 et 7,0 ppm (protons aromatiques, **c**) et celui du CMS à 4,7 ppm ($-C_6H_4-CH_2-Cl$, **d**). Quant aux signaux du StF, ils se trouvent à 2,7 ppm ($-C_6H_4-CH_2-O-CH_2-CH_2-R_F$, **g**), 3,8 ppm ($-C_6H_4-CH_2-O-CH_2-CH_2-R_F$, **f**) et 4,6 ppm ($-C_6H_4-CH_2-O-CH_2-CH_2-R_F$, **e**). Les bouts de chaîne $-CH(C_6H_4R)-I$ sont

masqués par les signaux **d** et **e** (figure 5). Les compositions ont ensuite été déterminées selon l'équation 2 utilisée précédemment.

Tableau 4. Conditions expérimentales de synthèse des copolymères diblocs P(CMS)_n(StF)_m-I.

Macro-AT	[M]:[AT]:[A ₂]	Rdt (%)	Composition ^a (%)		M _{n exp} ^b (g.mol ⁻¹)	Composition ^c (%)		M _{n exp} ^d (g.mol ⁻¹)	M _{n exp} ^e (g.mol ⁻¹)	I _p	
			CMS	StF		CMS	StF				
DV317	DV314	23,00:1,00:0,15 + 2 ajouts [A ₂] ^f	48	74	26	17 600	74	26	17 600	15 200	2,3
DV318	DV314	46,00:1,00:0,15 + 2 ajouts [A ₂] ^f	41	67	33	21 200	68	32	20 700	17 500	2,3
DV319	DV315	23,00:1,00:0,15 + 2 ajouts [A ₂] ^f	56	87	13	12 400	76	24	16 700	10 100	2,6
DV320	DV315	46,00:1,00:0,15 + 2 ajouts [A ₂] ^f	21	87	13	12 400	82	18	14 200	11 000	2,4
DV321	DV316	23,00:1,00:0,15 + 2 ajouts [A ₂] ^f	81	67	33	49 300	66	34	49 000	20 300	2,3
DV322	DV316	46,00:1,00:0,15 + 2 ajouts [A ₂] ^f	25	82	18	32 800	39	61	110 700	23 900	2,1

a : déterminé par RMN du ¹H.

b : déterminé à partir des compositions issues de l'analyse RMN du 1H de l'équation : $M_n = M_{n, \text{bloc1}} + \frac{(M_{n, \text{bloc1}} - M_{\text{C6F13I}}) \times \% \text{StF} \times M_{\text{StF}}}{M_{\text{CMS}} \times \% \text{CMS}}$

avec M_{n bloc1} la masse molaire du macroamorceur calculée par CES, M_{C6F13I}, M_{StF} et M_{CMS} les masses molaires respectives du C₆F₁₃I (445,95 g.mol⁻¹), du StF (480,27 g.mol⁻¹) et du CMS (152,623 g.mol⁻¹), %StF et %CMS les compositions respectives des copolymères en StF et en CMS.

c : déterminé par analyse élémentaire du carbone et de l'hydrogène, à partir des équations : $x = \frac{x/y}{1 + x/y}$ et

$\frac{x}{y} = \frac{17 \times M_c - M_y \times \%C}{\%C \times M_x - 9 \times M_c}$ avec x et y les compositions respectives du copolymère en CMS et en StF, M_c, M_y et M_x,

les masses molaires respectives du carbone (12,011 g.mol⁻¹), du CMS et du StF et %C la proportion d'atome de carbone déterminée par analyse élémentaire contenue dans le copolymère.

d : déterminé à partir des compositions issues de l'analyse élémentaire et de l'équation de la note b.

e : déterminé par chromatographie CES.

f : polymérisation relancée par deux fois avec une quantité d'amorceur identique à celle introduite au départ.

Comme décrit auparavant, le StF a engendré des problèmes de solubilité du copolymère dans lequel il est incorporé. L'architecture à blocs des copolymères poly(CMS-*b*-StF) qui favorise, par différence de propriétés entre les deux monomères, la formation de systèmes micellaires synthétisés, devrait accentuer cette caractéristique. C'est pourquoi nous avons utilisé différentes techniques de mesure des masses molaires, à savoir la spectroscopie RMN du ¹H et l'analyse élémentaire du carbone, qui permettent le calcul des masses molaires à partir de celui des compositions et la chromatographie CES, munie d'un détecteur UV (les groupements fluorés

du StF pouvant être à l'origine d'un signal négatif) et étalonnée avec des échantillons poly(styrène).

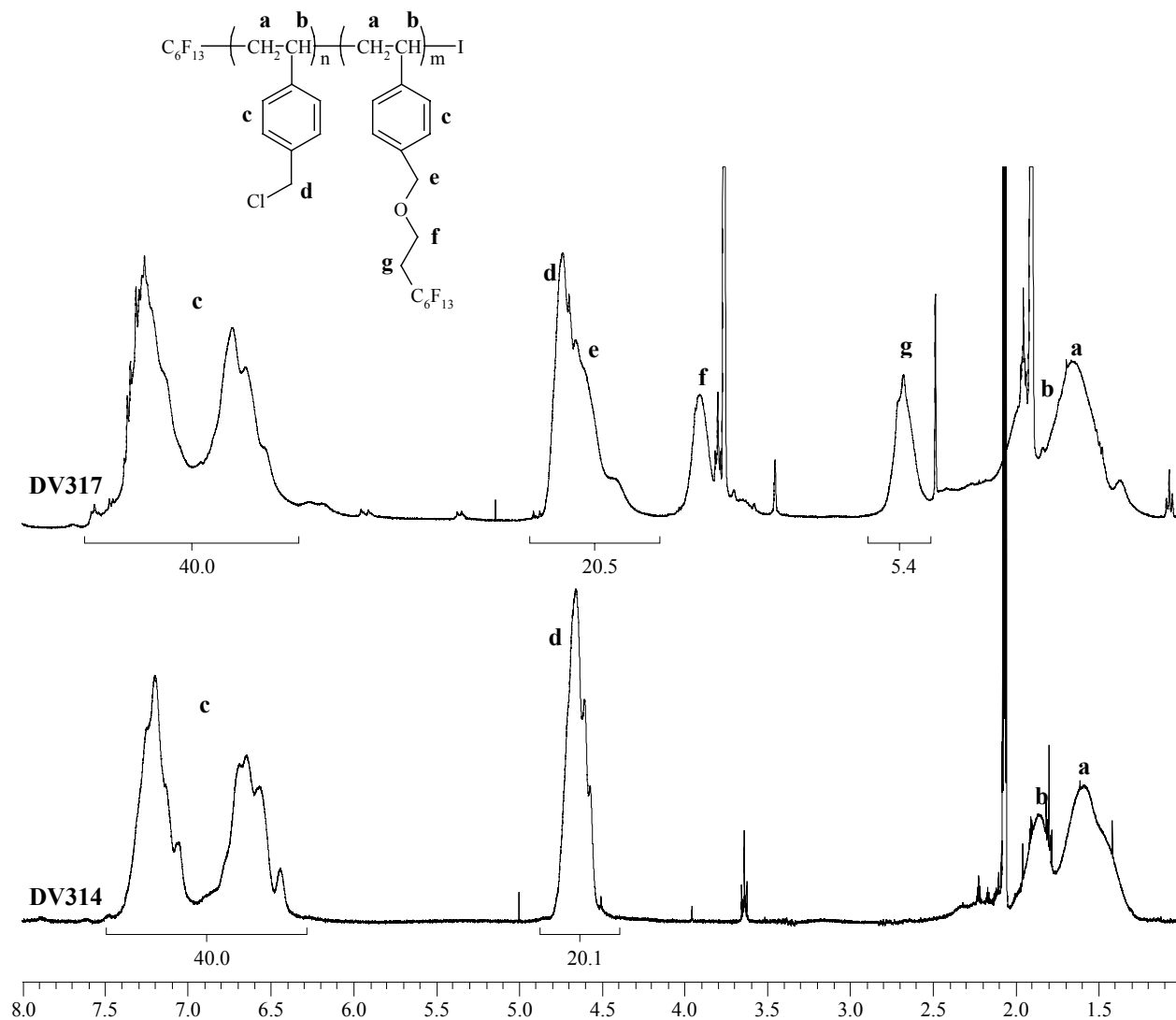


Figure 5. Spectres RMN du ¹H du polymère R_F(CMS)_nI (DV314) et du copolymère R_F(CMS)_n(StF)_mI (DV317) synthétisé par ITP à partir de ce dernier.

Cette dernière démontre une augmentation des masses molaires pour chacun des copolymères synthétisés (Figure 6), ce qui est attendu lors de la synthèse de copolymères à blocs. Néanmoins, cette augmentation est relativement faible par rapport aux valeurs obtenues à partir des autres analyses puisque la spectroscopie RMN du ¹H attribue aux copolymère des masses plus élevées et que l'analyse de l'élément carbone accentue davantage encore cette différence (par exemple, pour l'échantillon DV322, $M_{n\text{CES}} = 23\,900\text{ g.mol}^{-1}$; $M_{n\text{RMN}} = 32\,800\text{ g.mol}^{-1}$; $M_{n\text{AE}}$

= 110 700 g.mol⁻¹). Ces différences soulignent le manque de solubilité du polymère, en particulier dans le THF, qui est pourtant selon nous le solvant le plus adéquat pour ce type de copolymère. Ce ci n'est pas surprenant si l'on considère l'importance décroissante du solvant en chromatographie CES, spectroscopie RMN et analyse élémentaire (où les échantillons se trouvent sous forme de poudre). Ainsi, les valeurs de masse molaire et de composition obtenues par analyse élémentaire (équation dans la légende du tableau 4) nous paraissent comme les plus réalistes. La synthèse des copolymères à blocs a donc conduit à diverses compositions en monomères, allant de 18 % (DV320) à 61 % (DV322) en StF, à différentes masses molaires allant de 14 200 g.mol⁻¹ (DV320) à 110 700 g.mol⁻¹ (DV320).

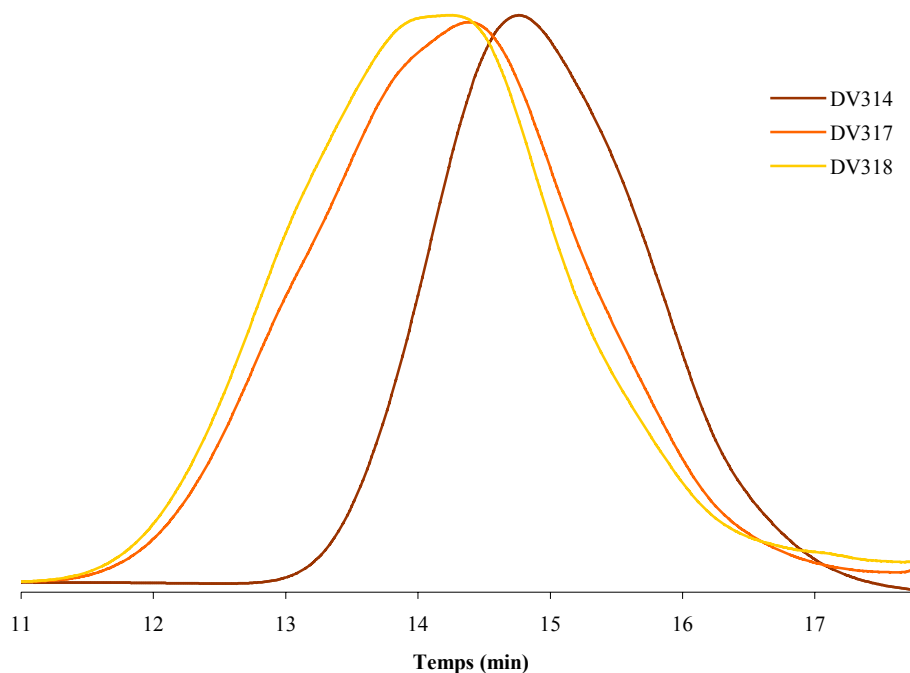


Figure 6. Chromatogrammes CES du polymère R_F(CMS)_nI (DV314) et des copolymères à blocs R_F(CMS)_n(StF)_mI (DV317 et DV318).

E. QUATERNISATION DES COPOLYMERES

La quaternisation des polymères a ensuite été effectuée à 50 °C, dans l'acétone, pendant 48h et avec la triméthylamine (TMA) comme agent quaternisant. L'activité d'un atome de chlore

benzylique est telle que sa substitution par un nucléophile dans ces conditions est considérée comme totale. De plus, la solubilité des copolymères étant relativement moyenne, il est difficile d'analyser par RMN du ^1H le rendement et l'efficacité de la quaternisation.

F. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES ET THERMIQUES DES COPOLYMERES

I. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES

L'utilisation du StF comme comonomère du CMS devait permettre d'apporter l'hydrophobie nécessaire au polymère. Cependant, le groupement C_6F_{13} - de ce même monomère entraîne également une forte insolubilité en milieu organique, ne permettant pas la détermination des propriétés électrochimiques de tous les polymères (Tableau 5).

Tableau 5. Propriétés électrochimiques des différents copolymères StF/CMS statistiques et à blocs synthétisés précédemment.

Echantillon	Composition du polymère ^a		CEI _{th} (meq.g ⁻¹)	Solubilité (m _p /m _s) ^b	Teneur en eau (%)	CEI _{exp} (meq.g ⁻¹)	Conductivité (mS.cm ⁻¹)
	CMS	StF					
Copolymères statistiques							
DV223Q	66	34	2,36	DMSO (1/3)			hydrosoluble
DV270Q	50	50	1,52	DMSO (1/3)	20,1	0,83	Trop cassante
				70 °C			
DV271Q	25	75	0,62	insoluble			non mesurées
DV274Q	40	60	1,12	insoluble			non mesurées
DV281Q	13	87	0,29	insoluble			non mesurées
Copolymères à blocs							
DV317Q	74	26	2,90	THF-eau (1/3-3)			membrane friable et hétérogène (présence de cloques)
DV318Q	68	32	2,49	insoluble			non mesurées
DV319Q	76	24	3,05	THF-eau (1/5-5)			membrane friable et hétérogène (présence de cloques)
DV320Q	82	18	3,55	THF-eau (1/3-3)			membrane friable et hétérogène (présence de cloques)
DV321Q	66	34	2,36	insoluble			non mesurées
DV322Q	39	61	1,08	insoluble			non mesurées
ADP 5063 (Solvay)	ETFE-g-CMS quaternisé		-	réticulé	27	1,8	12

a : composition du copolymère déterminée par RMN du ^1H pour les copolymères statistiques et par analyse élémentaire pour les copolymères à blocs.

b : m_p/m_s = masse de produit par rapport à la masse de solvant.

Néanmoins, des résultats intéressants sont à relever, notamment, au niveau de l'hydrosolubilité des copolymères. Par exemple, le copolymère statistique quaternisé DV223Q, qui est composé de 34 % de StF, se solubilise dans l'eau (c'est pour cette raison que les copolymères DV225, DV226 et DV264, qui contiennent moins de StF que l'échantillon DV223, et qui présentent donc une plus grande hydrophilie potentielle, n'ont pas été quaternisés). Or, son équivalent, en terme de composition, copolymère à bloc (DV317Q, 26 % de StF), est lui insoluble dans l'eau. Cette différence de comportement souligne donc l'importance et l'influence de la structuration du copolymère sur ses propriétés.

Les solubilités des différents copolymères synthétisés varient selon leur composition et leur architecture. A l'exception des échantillons DV223Q (hydrosoluble) et DV270Q solubles dans le DMSO, les copolymères quaternisés sont de deux types : ceux solubles dans des mélanges THF-eau et ceux insolubles. En ce qui concerne les copolymères à blocs, une proportion de StF supérieure à 30 % entraîne une forte insolubilité du matériau, alors que les copolymères statistiques observent le même comportement à partir d'une quantité de StF supérieure à 60 %. Les propriétés électrochimiques de ces copolymères n'ont pu être mesurées, du fait de l'insolubilité des uns et de la mise en forme difficile des autres (craquèlement, surface hétérogène). Néanmoins, si l'on tient compte de la valeur de la CEI du copolymère DV270Q ($CEI_{exp} = 0,83 \text{ meq.g}^{-1}$), en comparaison avec sa CEI théorique ($CEI_{th} = 1,52 \text{ meq.g}^{-1}$), on peut penser que certains copolymères à blocs dont les valeurs de CEI_{th} sont plus élevées (CEI_{th} (DV317Q) = $2,90 \text{ meq.g}^{-1}$; CEI_{th} (DV318Q) = $3,05 \text{ meq.g}^{-1}$; CEI_{th} (DV320Q) = $3,55 \text{ meq.g}^{-1}$) pourraient présenter des conductivités très intéressantes, même si leurs propriétés mécaniques n'en ont pas permis la mesure.

II. STABILITE THERMIQUE

Les analyses thermogravimétriques des copolymères statistiques poly(CMS-*co*-StF), DV270, et à blocs poly(CMS-*b*-StF), DV321, ainsi que de leur forme quaternisée (DV270Q et DV321Q) sont représentées sur la Figure 7. Les copolymères ont des températures de début de décomposition supérieures à 190 °C, à l'exception du copolymère quaternisé DV270Q, dont la perte de masse rapide survenant dès 50 °C provient d'une perte d'eau et de triméthylamine, résidus de l'étape de quaternisation. D'autre part, nous constatons le comportement similaire des

copolymères à blocs DV321 (non quaternisé) et DV321Q (quaternisé), démontrant que les points principaux de fragilité de ces copolymères ne sont pas, comme dans les chapitres précédents, les groupements ammonium, mais se trouve plutôt au niveau des motifs StF, dont l'enchaînement –CH₂-CF₂- peut être sujet à des réactions de déshydrofluoration. Cette observation est confirmée par la diminution de la température de décomposition du polymère poly(CMS)I (DV316, $T_{d\ 5\%} = 311\text{ °C}$) lorsque celui-ci devient un copolymère à blocs poly(CMS)(StF) (DV321, $T_{d\ 5\%} = 220\text{ °C}$), alors que l'augmentation de la masse molaire du polymère ayant lieu au cours de l'addition du second bloc devrait favoriser au contraire une augmentation de la température de décomposition du polymère.

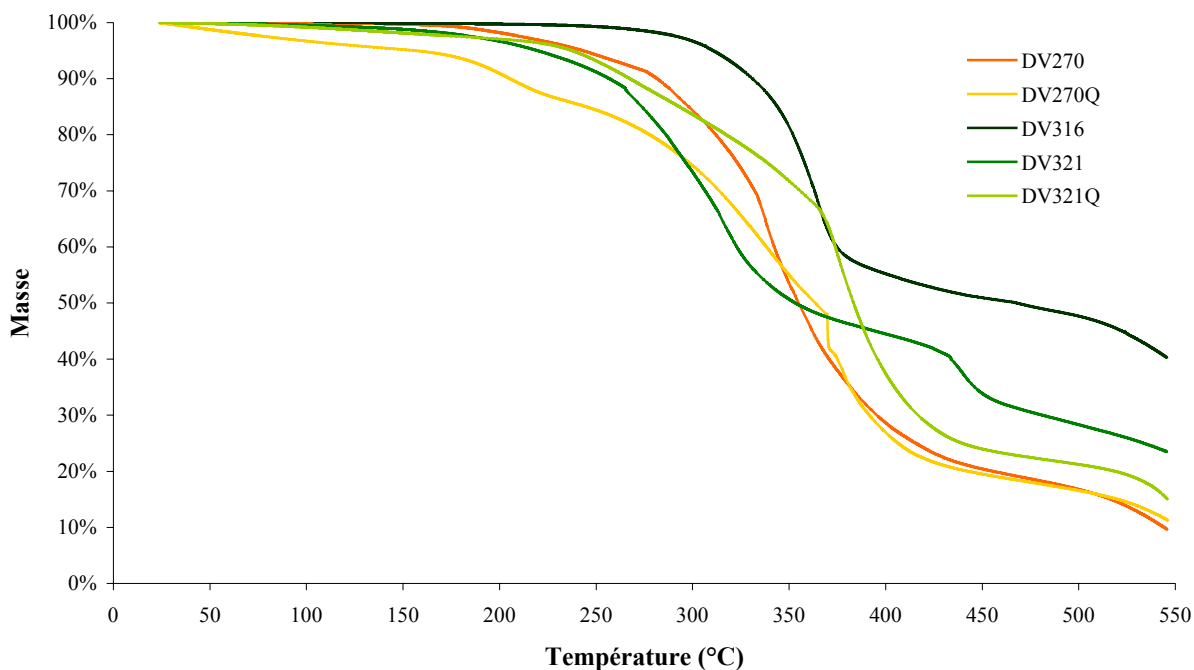


Figure 7. Thermogrammes ATG des copolymères statistiques poly(CMS-*co*-StF) initial (DV270) et quaternisé (DV270Q), du polymère R_F(CMS)_nI (DV316), des copolymères à blocs résultants, poly(CMS-*b*-StF), initial (DV321) et quaternisé (DV321Q), sous air, avec une montée en température de 10 °C.min⁻¹.

G. CONCLUSION

La synthèse de copolymères d'architectures différentes à base de CMS et de StF a été réalisée. Après avoir synthétisé par catalyse par transfert de phase un monomère styrénique

porteur d'un groupement perfluorohexyle (StF), nous avons obtenu différents copolymères statistiques poly(CMS-*co*-StF) avec des rendements situés autour de 65 %, par polymérisation radicalaire conventionnelle. Les compositions et les masses molaires de ces copolymères ont été respectivement déterminées par spectroscopies RMN du ^1H et du ^{19}F et par chromatographie CES. Dans un second temps, en utilisant une technique de polymérisation radicalaire contrôlée basée sur le transfert dégénératif, la polymérisation par transfert à l'iode (ITP), nous avons obtenu des copolymères à blocs poly(CMS-*b*-StF) de masses molaires et compositions variables. En raison de l'insolubilité que peut apporter le StF lorsqu'il est incorporé dans un polymère, nous avons analysé leur structure chimique par RMN du ^1H et du ^{19}F , CES, et analyse élémentaire (carbone). Ces polymérisations ont conduit à l'obtention de copolymères ayant des indices de polymolécularité élevés, à cause de la faible constante de transfert de l'agent de transfert utilisé, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$. Ensuite, une étape de quaternisation a permis la fonctionnalisation des copolymères et la formation des sites ammonium échangeurs d'anions. Enfin, ces copolymères ont présenté des solubilités ainsi que des propriétés filmogènes diverses puisque une partie de ces copolymères s'est révélée soluble dans l'eau tandis que l'autre, soluble dans un milieu THF-eau, s'est avérée impossible à mettre en forme, interdisant toute mesure de propriété électrochimique. Toutefois, il est intéressant de remarquer que l'architecture "bloc" permet la synthèse de copolymères insolubles dans l'eau à partir de quantités de StF nettement inférieures à celles nécessaires pour rendre un copolymère statistique hydrophobe. Or, le StF étant incorporé au détriment du CMS, et, donc, du nombre de sites ammonium, on peut donc considérer que les copolymères à blocs sont relativement bien appropriés pour une application telle que la notre, permettant l'obtention de CEI plus élevées.

H. REFERENCES

- (1) Souzy, R; Ameduri, B; Boutevin, B; Capron, P; Marsacq, D; Gebel, G. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on fluoropolymers incorporating perfluorovinyl ether sulfonic acids and Fluoroalkenes: Synthesis and characterization, *Fuel Cells (Weinheim, Germany)* **2005**; 5; 383-97.
- (2) Souzy, R; Ameduri, B; Boutevin, B; Gebel, G; Capron, P. Functional fluoropolymers for fuel cell membranes, *Solid State Ionics* **2005**; 176; 2839-48.
- (3) Sauguet, L; Ameduri, B; Boutevin, B. Fluorinated, crosslinkable terpolymers based on vinylidene fluoride and bearing sulfonic acid side groups for fuel-cell membranes, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**; 44; 4566-78.
- (4) Taguet, A; Ameduri, B; Boutevin, B. Grafting of commercially available amines bearing aromatic rings onto poly(vinylidene-co-hexafluoropropene) copolymers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**; 44; 1855-68.
- (5) Kim, J; Kim, B; Jung, B. Proton conductivity and methanol permeability of membranes made from partially sulfonated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene copolymers, *J. Membr. Sci.* **2002**; 207; 129-37.
- (6) Shi, Z; Holdcroft, S. Synthesis of Block Copolymers Possessing Fluoropolymer and Non-Fluoropolymer Segments by Radical Polymerization, *Macromolecules* **2004**; 37; 2084-89.
- (7) Shi, Z; Holdcroft, S. Synthesis and Proton Conductivity of Partially Sulfonated Poly([vinylidene difluoride-co-hexafluoropropylene]-b-styrene) Block Copolymers, *Macromolecules* **2005**; 38; 4193-201.
- (8) Rubatat, L; Shi, Z; Diat, O; Holdcroft, S; Frisken, BJ. Structural Study of Proton-Conducting Fluorous Block Copolymer Membranes, *Macromolecules* **2006**; 39; 720-30.
- (9) Yang, Y; Shi, Z; Holdcroft, S. Synthesis of poly[arylene ether sulfone-b-vinylidene fluoride] block copolymers, *Eur. Polym. J.* **2004**; 40; 531-41.
- (10) Yang, Y; Shi, Z; Holdcroft, S. Synthesis of Sulfonated Polysulfone-block-PVDF Copolymers: Enhancement of Proton Conductivity in Low Ion Exchange Capacity Membranes, *Macromolecules* **2004**; 37; 1678-81.
- (11) Hwang, G-J; Ohya, H. Preparation of anion exchange membrane based on block copolymers. Part II. The effect of the formation of macroreticular structure on the membrane properties, *J. Membr. Sci.* **1998**; 149; 163-69.
- (12) Hwang, G-J; Ohya, H. Preparation of anion-exchange membrane based on block copolymers. Part I. Amination of the chloromethylated copolymers, *J. Membr. Sci.* **1998**; 140; 195-203.
- (13) Priddy, DB. Recent advances in styrene polymerization, *Adv. Polym. Sci.* **1994**; 111; 67-114.
- (14) Hall, HK, Jr.; Padias, AB. Styrene: a unique molecule, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1996**; 37; 538-39.
- (15) Patten, TE; Matyjaszewski, K. Atom-transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials, *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **1998**; 10; 901-15.
- (16) Niessner, N; Gausepohl, H. Polystyrenes and styrene copolymers - an overview, *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers* **2003**; 25-42.
- (17) Butte, A; Storti, G; Morbidelli, M. Living free radical polymerization of styrene, *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers* **2003**; 111-28.

- (18) Hopken, J; Moller, M. Low-surface-energy polystyrene, *Macromolecules* **1992**; 25; 1461-7.
- (19) Boutevin, B; Boileau, S; Pietrasanta, Y; Lantz, A. Manufacture of fluorinated olefins, **1985**, Fr 2566401, (Atochem S. A., Fr.).
- (20) Bouteiller, V; Garnault, AM; Teyssie, D; Boileau, S; Moller, M. Synthesis, thermal and surface characterization of fluorinated polystyrenes, *Polym. Int.* **1999**; 48; 765-72.
- (21) Lacroix-Desmazes, P; Andre, P; Desimone, JM; Ruzette, A-V; Boutevin, B. Macromolecular surfactants for supercritical carbon dioxide applications: Synthesis and characterization of fluorinated block copolymers prepared by nitroxide-mediated radical polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**; 42; 3537-52.
- (22) Lacroix-Desmazes, P; Boutevin, B; Taylor, DK; DeSimone, JM. Synthesis of fluorinated block copolymers by nitroxide-mediated radical polymerization for supercritical carbon dioxide applications, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2002**; 43; 285-86.
- (23) Li, X; Andruzzi, L; Chiellini, E; Galli, G; Ober, CK; Hexemer, A; Kramer, EJ; Fischer, DA. Semifluorinated Aromatic Side-Group Polystyrene-Based Block Copolymers: Bulk Structure and Surface Orientation Studies, *Macromolecules* **2002**; 35; 8078-87.
- (24) Andruzzi, L; Chiellini, E; Galli, G; Li, X; Kang, SH; Ober, CK. Engineering low surface energy polymers through molecular design: synthetic routes to fluorinated polystyrene-based block copolymers, *J. Mater. Chem.* **2002**; 12; 1684-92.
- (25) Radhakrishnan, K; Switek, KA; Hillmyer, MA. Synthesis of semifluorinated block copolymers by atom transfer radical polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**; 42; 853-61.
- (26) Bertolucci, M; Galli, G; Chiellini, E; Wynne, KJ. Wetting Behavior of Films of New Fluorinated Styrene-Siloxane Block Copolymers, *Macromolecules* **2004**; 37; 3666-72.
- (27) Andruzzi, L; Hexemer, A; Li, X; Ober, CK; Kramer, EJ; Galli, G; Chiellini, E; Fischer, DA. Control of Surface Properties Using Fluorinated Polymer Brushes Produced by Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization, *Langmuir* **2004**; 20; 10498-506.
- (28) Tatemoto, M; Tomoda, M; Ueta, Y. Co-crosslinkable mixture, **1980**, DE 2940135, (Daikin Kogyo Co., Ltd., Japan).
- (29) Yagi, T; Tsuda, N; Noguchi, T; Sakaguchi, K; Tanaka, Y; Tatemoto, M. Fluorine-containing block copolymer and artificial lens comprising the same, **1991**, EP 422644, (Daikin Industries, Ltd.).
- (30) Hung, MH. Iodine-containing chain-transfer agents for fluoroolefin polymerization, **1993**, US 5231154, (du Pont de Nemours, E. I., and Co.).
- (31) Arcella, V; Brinati, G; Albano, M; Tortelli, V. Fluorinated thermoplastic elastomers having superior mechanical and elastic properties, **1995**, EP 661312, (Ausimont S.P.A.).
- (32) Arcella, V; Brinati, G; Albano, M; Tortelli, V. Fluorinated thermoplastic elastomers having superior mechanical and elastic properties and their manufacture, **1995**, EP 683186, (Ausimont S.P.A.).
- (33) Gayer, U; Schuh, T; Arcella, V; Albano, M. Fluorinated thermoplastic elastomer compositions and articles therefrom, **1998**, EP 885928, (Ausimont S.P.A.).
- (34) Ameduri, B; Boutevin, B. *Well-Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications*. Amsterdam: Elsevier, **2004**.

- (35) Davis, KA; Charleux, B; Matyjaszewski, K. Preparation of block copolymers of polystyrene and poly(t-butyl acrylate) of various molecular weights and architectures by atom transfer radical polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**; 38; 2274-83.
- (36) Burguiere, C; Pascual, S; Bui, C; Vairon, J-P; Charleux, B; Davis, KA; Matyjaszewski, K; Betremieux, I. Block Copolymers of Poly(styrene) and Poly(acrylic acid) of Various Molar Masses, Topologies, and Compositions Prepared via Controlled/Living Radical Polymerization. Application as Stabilizers in Emulsion Polymerization, *Macromolecules* **2001**; 34; 4439-50.
- (37) Alstaedt, V; Kirschnik, T; Ott, H; Abetz, V. Block copolymers for the use in polymer blends, *TECHNOMER '99, Fachtagung ueber Verarbeitung und Anwendung von Polymeren, 16th, Chemnitz, Germany, Nov. 11-13, 1999* **1999**; 1; A1/1-A1/4.
- (38) Wootthikanokkhan, J; Tongrubbai, B. Compatibilization efficacy of poly(isoprene-butyl acrylate) block copolymers in natural/acrylic rubber blends, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**; 88; 921-27.
- (39) Zhang, G; Wu, Q; Wang, W. Compatibilizing effect of copolymers in polymer blends I. Block copolymers, *Gaofenzi Tongbao* **2003**; 37-42.
- (40) Pineri, M; Gebel, G; Cornet, N; Jousse, F; Mercier, R. Sulfonated polyimides, membranes prepared with same and a fuel cell device comprising said membranes, **2001**, Wo 2001025312, (Commissariat a l'Energie Atomique, Fr.; Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)).
- (41) Hadjichristidis, N; Pitsikalis, M; Iatrou, H. Synthesis of block copolymers, *Adv. Polym. Sci.* **2005**; 189; 1-124.
- (42) Goethals, EJ; Verdonck, B. Living/controlled cationic polymerizations, *Living and Controlled Polymerization: Synthesis, Characterization and Properties of the Respective Polymers and Copolymers* **2006**; 131-72.
- (43) Verdonck, B; Goethals, EJ; Du Prez, FE. Block copolymers of methyl vinyl ether and isobutyl vinyl ether with thermo-adjustable amphiphilic properties, *Macromol. Phys. Chem.* **2003**; 204; 2090-98.
- (44) Hadjichristidis, N; Pitsikalis, M; Pispas, S; Iatrou, H. Polymers with Complex Architecture by Living Anionic Polymerization, *Chem. Rev.* **2001**; 101; 3747-92.
- (45) Hawker, CJ; Bosman, AW; Harth, E. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations, *Chem. Rev.* **2001**; 101; 3661-88.
- (46) Zhang, Z; Ying, S; Shi, Z. Synthesis of fluorine-containing block copolymers via ATRP. 1. Synthesis and characterization of PSt-PVDF-PSt triblock copolymers, *Polymer* **1998**; 40; 1341-45.
- (47) Destarac, M; Matyjaszewski, K; Silverman, E; Ameduri, B; Boutevin, B. Atom Transfer Radical Polymerization Initiated with Vinylidene Fluoride Telomers, *Macromolecules* **2000**; 33; 4613-15.
- (48) Matyjaszewski, K; Xia, J. Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.* **2001**; 101; 2921-90.
- (49) Kamigaito, M; Ando, T; Sawamoto, M. Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization, *Chem. Rev.* **2001**; 101; 3689-745.
- (50) Percec, V; Guliashvili, T; Popov, AV. Living radical polymerization of halogen-containing and acrylic monomers and the formation of block copolymers therefrom, **2005**, US 2005131186, (USA).

- (51) Percec, V; Guliashvili, T; Popov, AV; Ramirez-Castillo, E. Synthesis of poly(methyl methacrylate)-b-poly(vinyl chloride)-b-poly(methyl methacrylate) block copolymers by CuCl/2,2'-bipyridine-catalyzed living radical block copolymerization initiated from a,w-di(iodo)poly(vinyl chloride) prepared by single-electron-transfer/degenerative-chain-transfer mediated living radical polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**; 43; 1478-86.
- (52) David, G; Boyer, C; Tonnar, J; Ameduri, B; Lacroix-Desmazes, P; Boutevin, B. Use of Iodocompounds in Radical Polymerization, *Chem. Rev.* **2006**; 106; 3936-62.
- (53) Jin, Y-Z; Hahn, YB; Nahm, KS; Lee, Y-S. Preparation of stable polyurethane-polystyrene copolymer emulsions via RAFT polymerization process, *Polymer* **2005**; 46; 11294-300.
- (54) Kubo, K; Goto, A; Sato, K; Kwak, Y; Fukuda, T. Kinetic study on reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) process for block and random copolymerizations of styrene and methyl methacrylate, *Polymer* **2005**; 46; 9762-68.
- (55) Mertoglu, M; Garnier, S; Laschewsky, A; Skrabania, K; Storsberg, J. Stimuli responsive amphiphilic block copolymers for aqueous media synthesised via reversible addition fragmentation chain transfer polymerization (RAFT), *Polymer* **2005**; 46; 7726-40.
- (56) Monteiro, MJ. Modeling the molecular weight distribution of block copolymer formation in a reversible addition-fragmentation chain transfer mediated living radical polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**; 43; 5643-51.
- (57) Albertin, L; Stenzel, MH; Barner-Kowollik, C; Foster, LJR; Davis, TP. Well-Defined Diblock Glycopolymers from RAFT Polymerization in Homogeneous Aqueous Medium, *Macromolecules* **2005**; 38; 9075-84.
- (58) Bussels, R; Bergman-Goettgens, C; Meuldijk, J; Koning, C. Multiblock copolymers synthesized in aqueous dispersions using multifunctional RAFT agents, *Polymer* **2005**; 46; 8546-54.
- (59) Eberhardt, M; Theato, P. RAFT polymerization of pentafluorophenyl methacrylate: Preparation of reactive linear diblock copolymers, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**; 26; 1488-93.
- (60) Mori, H; Nakano, S; Endo, T. Controlled Synthesis of Poly(N-ethyl-3-vinylcarbazole) and Block Copolymers via RAFT Polymerization, *Macromolecules* **2005**; 38; 8192-201.
- (61) Favier, A; Charreyre, M-T. Experimental requirements for an efficient control of free-radical polymerizations via the reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) process, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**; 27; 653-92.
- (62) Tatemoto, H. *Int. Polym. Sci. Technol.* **1985**; 12; 85-91.
- (63) Tatemoto, H. *Polymeric Materials Encyclopedia*. Salamone, JC, Ed. *Polymeric Materials Encyclopedia*. Boca Raton: CRC Press; **1996**. Vol. 5. p[^]pp 3847-62.
- (64) Boyer, C; Lacroix-Desmazes, P; Robin, J-J; Boutevin, B. Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP) of Methyl Methacrylate, *Macromolecules* **2006**; 39; 4044-53.
- (65) Kageishi, K; Yasuda, S; Kishi, N. Acrylic block copolymer coating compositions, **1987**, JP 62230811, (Atom Chemical Paint Co., Ltd., Japan) (Chem. Abstr. 1988:152228).
- (66) Guan, Z; DeSimone, JM. Fluorocarbon-Based Heterophase Polymeric Materials. 1. Block Copolymer Surfactants for Carbon Dioxide Applications, *Macromolecules* **1994**; 27; 5527-32.

- (67) Kassis, CM; Steehler, JK; Betts, DE; Guan, Z; Romack, TJ; DeSimone, JM; Linton, RW. XPS Studies of Fluorinated Acrylate Polymers and Block Copolymers with Polystyrene, *Macromolecules* **1996**; 29; 3247-54.
- (68) Arnold, ME; Nagai, K; Spontak, RJ; Freeman, BD; Leroux, D; Betts, DE; DeSimone, JM; DiGiano, FA; Stebbins, CK; Linton, RW. Microphase-Separated Block Copolymers Comprising Low Surface Energy Fluorinated Blocks and Hydrophilic Blocks: Synthesis and Characterization, *Macromolecules* **2002**; 35; 3697-707.
- (69) Roussel, J; Boutevin, B. Control of free-radical polymerization of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate (TEMA) by a substituted fluorinated tetraphenylethane-type INITER, *J. Fluorine Chem.* **2001**; 108; 37-45.
- (70) Valade, D; Boyer, C; Ameduri, B; Boutevin, B. Poly(vinylidene fluoride)-b-poly(styrene) Block Copolymers by Iodine Transfer Polymerization (ITP): Synthesis, Characterization, and Kinetics of ITP, *Macromolecules* **2006**; 39; 8639-51.
- (71) Jo, S-M; Lee, W-S; Ahn, B-S; Park, K-Y; Kim, K-A; Paeng, I-SR. New AB or ABA type block copolymers: atom transfer radical polymerization (ATRP) of methyl methacrylate using iodine-terminated PVDFs as macroinitiators, *Polym. Bull. (Berlin)* **2000**; 44; 1-8.
- (72) Hikita, M; Takizuka, N; Tanaka, K; Takahara, A; Kajiyama, T. Characterizations and surface wettability of fluorinated block copolymers synthesized by atom transfer radical polymerization, *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **2004**; 29; 225-28.
- (73) Granville, AM; Boyes, SG; Akgun, B; Foster, MD; Brittain, WJ. Thermoresponsive Behavior of Semifluorinated Polymer Brushes, *Macromolecules* **2005**; 38; 3263-70.
- (74) Borkar, S; Jankova, K; Siesler, HW; Hvilsted, S. New highly fluorinated styrene-based materials with low surface energy prepared by ATRP, *Macromolecules* **2004**; 37; 788-94.
- (75) Li, K; Guo, J; Li, X; Wu, P; Han, Z. Synthesis and characterization of diblock copolymer of butyl methacrylate and perfluoroalkyl acrylate, *Gaofenzi Xuebao* **2002**; 235-41 (Chem. Abstr. 2002:348383).
- (76) Rixens, B; Severac, R; Boutevin, B; Lacroix-Desmazes, P. Migration of additives in polymer coatings: fluorinated additives and poly(vinylidene chloride)-based matrix, *Polymer* **2005**; 46; 3579-87.
- (77) Gelin, M-P; Ameduri, B. Fluorinated block copolymers containing poly(vinylidene fluoride) or poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) blocks from perfluoropolyethers: synthesis and thermal properties, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**; 41; 160-71.
- (78) Moggi, G; Marchionni, G. Fluorinated copolymers containing perfluoropolyether blocks, **1989**, EP 320005, (Ausimont S.r.l.).
- (79) Moggi, G; Modena, S; Marchionni, G. A vinylidene fluoride block copolymer containing perfluoropolyether groups, *J. Fluorine Chem.* **1990**; 49; 141-6.
- (80) Percec, V; Lee, M. Molecular engineering of liquid crystal polymers by living polymerization. 21. Synthesis and characterization of AB block copolymers based on w-[(4-cyano-4'-biphenyl)-oxy]alkyl vinyl ether, 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl vinyl ether, and 2-(4-biphenyloxy)ethyl vinyl ether with 1H,1H,2H,2H-perfluorododecyl vinyl ether, *J. Macromol. Sci., Chem.* **1992**; A29; 723-40.

- (81) Matsumoto, K; Kubota, M; Matsuoka, H; Yamaoka, H. Water-soluble fluorine-containing amphiphilic block copolymer: synthesis and aggregation behavior in aqueous solution, *Macromolecules* **1999**; 32; 7122-27.
- (82) Matsumoto, K; Mazaki, H; Nishimura, R; Matsuoka, H; Yamaoka, H. Perfluoroalkylphilic Character of Poly(2-hydroxyethyl vinyl ether)-block-poly[2-(2,2,2-trifluoroethoxy)ethyl vinyl ether] Micelles in Water: Selective Solubilization of Perfluorinated Compounds, *Macromolecules* **2000**; 33; 8295-300.
- (83) Matsumoto, K; Mazaki, H; Matsuoka, H. Fluorinated Amphiphilic Vinyl Ether Block Copolymers: Synthesis and Characteristics of Their Micelles in Water, *Macromolecules* **2004**; 37; 2256-67.
- (84) Clark, MR; Kendall, JL; DeSimone, JM. Cationic Dispersion Polymerizations in Liquid Carbon Dioxide, *Macromolecules* **1997**; 30; 6011-14.
- (85) Storozhakova, NA; Efanova, EY; Rakhimov, AI. Reactions of Polyfluorinated Telomeric Alcohols with ϵ -Caprolactam, *Russian Journal of Applied Chemistry (Translation of Zhurnal Prikladnoi Khimii)* **2002**; 75; 1715-17.
- (86) Sugiyama, K; Izhizone, T; Hirao, A; Nakahama, S. Anionic polymerization of fluorostyrenes, *Acta Polym.* **1995**; 46; 424-31.
- (87) Genzer, J; Sivaniah, E; Kramer, EJ; Wang, J; Koerner, H; Char, K; Ober, CK; DeKoven, BM; Bubeck, RA; Fischer, DA; Sambasivan, S. Temperature Dependence of Molecular Orientation on the Surfaces of Semifluorinated Polymer Thin Films, *Langmuir* **2000**; 16; 1993-97.
- (88) Hems, WP; Yong, T-M; van Nunen, JLM; Cooper, AI; Holmes, AB; Griffin, DA. Dispersion polymerization of methyl methacrylate in supercritical carbon dioxide - evaluation of well defined fluorinated AB block copolymers as surfactants, *J. Mater. Chem.* **1999**; 9; 1403-07.
- (89) Imae, T; Tabuchi, H; Funayama, K; Sato, A; Nakamura, T; Amaya, N. Self-assemblies of block copolymer of 2-perfluorooctylethyl methacrylate and methyl methacrylate, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**; 167; 73-81.
- (90) Ito, H; Imae, T; Nakamura, T; Sugiura, M; Oshibe, Y. Self-association of water-soluble fluorinated diblock copolymers in solutions, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**; 276; 290-98.
- (91) Antonietti, M; Forster, S; Micha, MA; Oestreich, S. Novel fluorinated block copolymers for the construction of ultra-low energy surfaces and as dispersion stabilizers in solvents with low cohesion energy, *Acta Polym.* **1997**; 48; 262-68.
- (92) Ren, Y; Lodge, TP; Hillmyer, MA. A simple and mild route to highly fluorinated model polymers, *Macromolecules* **2001**; 34; 4780-87.
- (93) Busse, K; Kressler, J; van Eck, D; Hoering, S. Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers Based on tert-Butyl Methacrylate and 2-(N-Methylperfluorobutanesulfonamido)ethyl Methacrylate and Its Behavior in Water, *Macromolecules* **2002**; 35; 178-84.
- (94) Ren, Y; Lodge, TP; Hillmyer, MA. A New Class of Fluorinated Polymers by a Mild, Selective, and Quantitative Fluorination, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**; 120; 6830-31.
- (95) McLain, SJ; Sauer, BB; Firment, LE. Surface Properties and Metathesis Synthesis of Block Copolymers Including Perfluoroalkyl-Ended Polyethylenes, *Macromolecules* **1996**; 29; 8211-19.

-
- (96) Krupers, MJ; Cabelo, FME; Moeller, M. Surface-active semifluorinated diblock copolymers prepared by group transfer polymerization, *Macromol. Symp.* **1996**; 102; 99-106.
- (97) Krupers, MJ; Moeller, M. Synthesis and characterization of semifluorinated polymers via group transfer polymerization, *J. Fluorine Chem.* **1997**; 82; 119-24.
- (98) Krupers, MJ; Sheiko, SS; Moeller, M. Micellar morphology of a semifluorinated diblock copolymer, *Polym. Bull. (Berlin)* **1998**; 40; 211-17.
- (99) Feast, WJ; Khosravi, E. Synthesis of fluorinated polymers via ROMP: a review, *J. Fluorine Chem.* **1999**; 100; 117-25.
- (100) Khosravi, E. Novel polymeric materials via ROMP using well-defined initiators, *NATO Science Series, II: Mathematics, Physics and Chemistry* **2002**; 56; 133-41.
- (101) Yang, S; Wang, J; Ogino, K; Valiyaveettil, S; Ober, CK. Low-Surface-Energy Fluoromethacrylate Block Copolymers with Patternable Elements, *Chem. Mater.* **2000**; 12; 33-40.
- (102) Bratton, D; Brown, M; Howdle, SM. Novel fluorinated stabilizers for ring-opening polymerization in supercritical carbon dioxide, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**; 43; 6573-85.
- (103) Boeker, A; Reihs, K; Wang, J; Stadler, R; Ober, CK. Selectively thermally cleavable fluorinated side chain block copolymers: surface chemistry and surface properties, *Macromolecules* **2000**; 33; 1310-20.
- (104) Cacialli, F; Feast, WJ; Friend, RH; de Jong, M; Lovenich, PW; Salaneck, WR. Synthesis and characterisation of poly(distyrylbenzene-block-hexa(ethylene oxide)) and its fluorinated analogue-two new block copolymers and their application in electroluminescent devices, *Polymer* **2002**; 43; 3555-61.
- (105) Chapman, TM; Benrashid, R; Gribbin, KL; Keener, JP. Determination of Low Critical Surface Energies of Novel Fluorinated Poly(amide urethane) Block Copolymers. 1. Fluorinated Side Chains, *Macromolecules* **1995**; 28; 331-5.
- (106) Chapman, TM; Marra, KG. Determination of Low Critical Surface Tensions of Novel Fluorinated Poly(amide urethane) Block Copolymers. 2. Fluorinated Soft-Block Backbone and Side Chains, *Macromolecules* **1995**; 28; 2081-5.
- (107) Tatemoto, M; Nakagawa, T. Segmented polymers, **1978**, DE 2729671, (Daikin Kogyo Co., Ltd., Japan).
- (108) Tatemoto, M; Suzuki, T; Tomoda, M; Furukawa, Y; Ueta, Y. Polymer containing fluorine, **1978**, DE 2815187, (Daikin Kogyo Co., Ltd., Japan).
- (109) Litvinenko, G; Mueller, AHE. General Kinetic Analysis and Comparison of Molecular Weight Distributions for Various Mechanisms of Activity Exchange in Living Polymerizations, *Macromolecules* **1997**; 30; 1253-66.
- (110) Boyer, C; Valade, D; Lacroix-Desmazes, P; Ameduri, B; Boutevin, B. Kinetics of the iodine transfer polymerization of vinylidene fluoride, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**; 44; 5763-77.
- (111) Lansalot, M; Farcet, C; Charleux, B; Vairon, J-P; Pirri, R. Controlled free-radical miniemulsion polymerization of styrene using degenerative transfer, *Macromolecules* **1999**; 32; 7354-60.
-

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail consistait à synthétiser des copolymères fluorés porteurs de groupements ammonium quaternaires insolubles dans l'eau, mais solubles dans des solvants organiques usuels (DMSO, DMF, ...), de façon à pouvoir les utiliser comme liants d'électrodes. Ces copolymères devaient présenter une conductivité la plus élevée possible, ainsi qu'un caractère filmogène satisfaisant afin de pouvoir analyser leurs propriétés électrochimiques (CEI, teneur en eau, conductivité).

Une étude bibliographique approfondie nous a permis, dans un premier temps, de mettre en évidence l'importance de la structure chimique des groupements ammonium et du squelette carboné. En effet, les conditions fortement basiques auxquelles seront soumis nos polymères interdisent, par exemple, l'utilisation de certains polymères et copolymères fluorés tels que le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) ou les copolymères à base de VDF, ou, encore, celle de groupements ammonium aromatiques (type pyridinium). Cette étude a par la suite montré que la synthèse de copolymères à architecture contrôlée (copolymères à blocs, greffés,...) pouvaient, d'une part, améliorer les propriétés électrochimiques des polymères conducteurs, mais également être une solution alternative à la réticulation pour éviter tout risque d'hydrosolubilité. Or, étant donnée la solubilité que nos polymères doivent présenter en milieu organique, et que la réticulation ne peut donc pas être un recours, l'élaboration de copolymères architecturés a été un critère essentiel de ce travail, notamment au travers des deux derniers chapitres.

Notre première démarche a consisté à utiliser un monomère commercial porteur d'un groupement ammonium quaternaire, le DADMAC, pour le copolymériser avec le CTFE, de façon à obtenir un copolymère poly(CTFE-*co*-DADMAC) insoluble dans l'eau. Néanmoins, devant la solubilité non-satisfaisante de ces copolymères (soit hydrosolubles, soit insolubles), une nouvelle approche, à partir de la substitution du contre-ion chlorure du poly(DADMAC) par un ion fluoré (NTf_2^-), a été étudiée. Cette technique, testée à partir de différentes conditions expérimentales et de différentes concentrations en ions NTf_2^- , a permis la synthèse simple et rapide de polymères échangeurs d'anions, par simple "précipitation" des ions dans

la solution de PDADMAC. Ces copolymères modifiés, à contre-ions fluorés, présentent des conductivités allant jusqu'à $0,9 \text{ mS.cm}^{-1}$ ont été obtenues.

A partir de copolymères poly(CTFE-*alt*-CEVE) se différenciant notamment par la valeur de leur T_g , et obtenus avec des rendements satisfaisants ($> 85 \%$), des polymères porteurs de fonctions ammonium quaternaires ont pu être synthétisés. Pour cela, différentes modifications chimiques successives, à savoir une iodation, dont une étude cinétique a été réalisée, puis une quaternisation, ont conduit à des copolymères originaux porteurs de groupements ammonium. Certains des copolymères se sont révélés hydrosolubles, pendant que d'autres, pourtant plus chargés en fonctions ammonium, possédaient un caractère suffisamment d'hydrophobe pour être insoluble en milieu aqueux, démontrant ainsi le rôle de la cristallinité dans la solubilité du polymère.

Ces copolymères poly(CTFE-*alt*-EV) ont aussi été utilisés, pour la synthèse de copolymères greffés. Notre choix s'est porté sur la polymérisation par ATRP qui a permis le greffage de styrène après rupture de la liaison C-Cl des motifs CTFE incorporés. Le caractère vivant de cette polymérisation a été vérifié, et la modification chimique, par chlorométhylation puis quaternisation, des cycles aromatiques des fonctions styréniques a été réalisée, conduisant à des polymères cationiques originaux, dont la trop forte insolubilité en milieu organique n'a pas permis la caractérisation électrochimique.

Enfin, un intérêt particulier a porté sur la comparaison des propriétés électrochimiques et de solubilité de copolymères statistiques, et blocs, constitués de chlorométhylstyrène, quaternisable, et de *1H,1H,2H,2H*-perfluorooctyl-éthylèneoxyméthyl styrène (StF), monomère hydrophobe. Les copolymères obtenus se sont avérés difficilement analysables, en raison, notamment, du manque de filmogénéité des membranes élaborées. Toutefois, les deux catégories de copolymères ont démontré des différences nettes de solubilité, les copolymères à blocs nécessitant notamment une quantité plus faible moindre de StF pour être insolubles dans l'eau.

Les différents travaux réalisés au cours de cette thèse reflètent la difficulté de combiner insolubilité en milieu aqueux et conductivité ionique élevée. En effet, la réussite de l'un se fait généralement au détriment de l'autre, dans la mesure où les groupements ammonium sont à la fois responsables de la bonne conductivité du polymère, mais également de l'hydrosolubilité du matériau. Dans une approche d'assemblage électrode-membrane-électrode, étant donné que l'élaboration de l'électrode nécessite une mise en solution du platine (catalyseur), du noir de carbone (conducteur électronique) et du liant, la réticulation de

ce dernier ne peut pas être effectuée. Néanmoins, une post-réticulation de l'électrode finale pourrait être envisagée. Pour cela, divers procédés sont habituellement utilisés : la post-réticulation par voie photochimique (rayonnement UV), par hydrolyse (fonctions silanes) et par voie thermique. Cette dernière, la plus intéressante pour notre application, pourrait être utilisée par incorporation de monomères porteurs de fonctions isocyanate (Schéma 1).

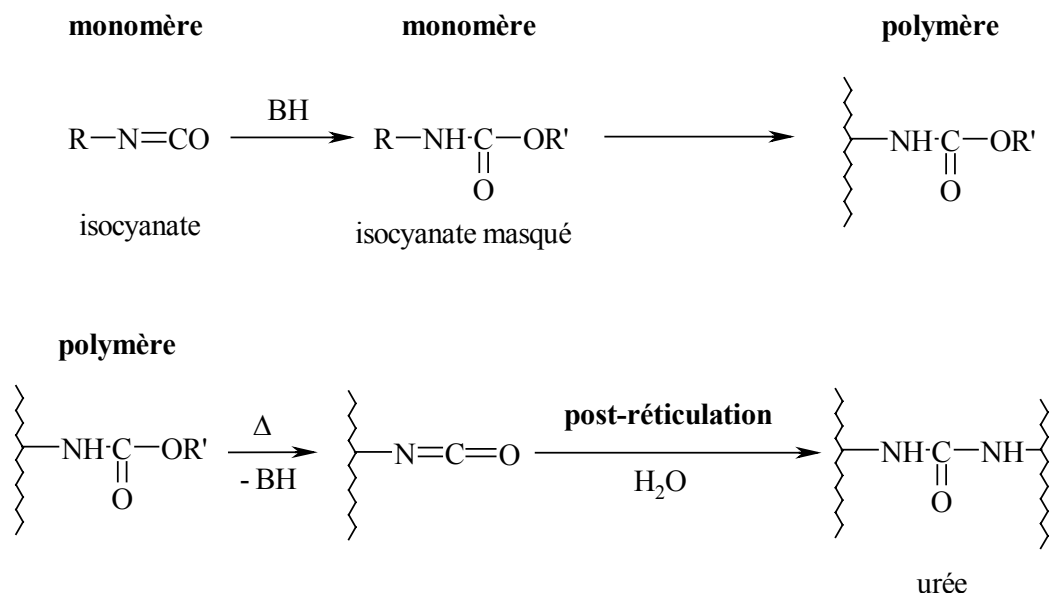


Schéma 1. Principe d'une post-réticulation par utilisation d'isocyanates masqués. BH représente le groupement protecteur des fonctions isocyanate, et peut être choisi en fonction de la température de post-réticulation souhaitée.

Ainsi, par exemple, le diméthyl m-isopropénylbenzylisocyanate (TMI[®]), qui copolymérise avec les monomères styréniques, et qui porte une fonction isocyanate, pourrait être utilisé pour les copolymères synthétisés dans les chapitres IV et V. De la même façon, l'allylisocyanate pourrait être utilisé en copolymérisation avec le DADMAC, pour permettre ensuite, après chauffage, la réticulation du copolymère.

PARTIE EXPERIMENTALE

Partie Expérimentale

A. SYNTHÈSES ET MODIFICATIONS CHIMIQUES

I. CHAPITRE II : MODIFICATION CHIMIQUE DU CONTRE-IONIQUE DU POLY(CHLORURE DE DIALLYLDIMETHYL AMMONIUM)

1. Copolymérisations CTFE-DADMAC

Le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) et le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane ont été gracieusement offerts par Solvay S.A. (Tavaux, France et Bruxelles, Belgique). Le chlorure de diallylammonium (DADMAC), en solution dans l'eau (35 %), le diméthylformamide (DMF) et l'acétonitrile, de pureté analytique, ont été fournis par Aldrich Chimie (Saint Quentin-Fallavier, France), le DADMAC "sec" (99 %) par Fluka, le *tert*-butylperoxypivalate (TBPPI) et le peroxyde de di-*tert*-butyle (DTBP) par Akzo (Compiègne, France), le liquide ionique (1-hexyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl) imide par Merck et le FORAFAC par Arkema.

Le CTFE étant gazeux, les copolymérisations ont été réalisées en autoclave. Cet autoclave, munie d'un manomètre, d'une vanne d'entrée, d'un agitateur magnétique, d'un disque de sécurité, subit un test de pression avec 30 bars d'azote. Une fois l'azote évacué, le réacteur est placé sous vide pendant 25 min, puis le DADMAC, l'amorceur (TBPPI ou DTBP), 80 mL de solvant (1,1,1,3,3-pentafluorobutane, DMF ou acétonitrile) et le CTFE sont respectivement introduits. L'autoclave est alors placé dans un bain d'huile sur un agitateur magnétique chauffant à 70 °C pendant 15 h. Au cours de la polymérisation, on observe initialement une augmentation de la pression, due à la montée en température, puis une diminution de celle-ci, induite par la transformation du monomère fluoré en gazeux (CTFE) en polymère.

Le produit de cette polymérisation est séché à 70 °C, sous vide d'une pompe à palette. Le polymère est alors caractérisé par spectroscopie RMN du ^1H et du ^{19}F et par analyse élémentaire (AE).

2. *Modifications chimiques des contre-ions du PDADMAC*

Les différentes masses molaires de PDADMAC ($< 100\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 35 % en masse dans l'eau ; entre 250 000 et 300 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 20 % en masse dans l'eau), l'eau de qualité HPLC et le méthanol de pureté analytique ont été fournis par Aldrich Chimie (Saint Quentin-Fallavier, France) et le bis(trifluorométhane)sulfonimide (NTF_2^-) de lithium par Fluka.

Chacun des deux réactifs (PDADMAC et NTF_2^-) est dilué dans l'eau ou le méthanol puis la solution de sel est ajoutée goutte à goutte dans la solution de polymère sous forte agitation magnétique. Selon les expériences, différents paramètres, tels que la température, la concentration des réactifs, la durée de l'agitation ou la quantité d'ions bis(trifluorométhane)sulfonimide introduite ont été modifiés et testés.

Le produit est ensuite filtré sur fritté, le filtrat séché avec un lyophilisateur et le précipité à l'étuve sous vide à 50 °C. Les deux produits sont caractérisés par analyse élémentaire.

II. *CHAPITRE III : SYNTHÈSE ET MODIFICATION CHIMIQUE DE COPOLYMERES ALTERNES POLY(CTFE-ALT-CHLOROETHYL VINYL ETHER)*

1. *Copolymérisations*

Le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropène (HFP) et le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane ont été gracieusement offerts par Solvay S.A. (Tavaux, France et Bruxelles, Belgique). Les différents éthers vinyliques (cyclohexyl vinyl ether et chloroethyl vinyl ether), le tétrahydrofurane (THF) et le méthanol, de pureté analytique, ont été fournis par Aldrich Chimie (Saint Quentin-Fallavier, France), le K_2CO_3 par SDS et le *tert*-butylperoxyvalate (PERPI) par Akzo (Compiègne, France).

L'état gazeux de monomères comme le CTFE ou l'HFP nécessite une autoclave. Cet autoclave, muni d'un manomètre, d'une vanne d'entrée, d'un agitateur magnétique, d'un disque de sécurité, et dans lequel on a préalablement introduit du K_2CO_3 (3 %mol / éther vinylique) afin d'empêcher toute homopolymérisation de l'éther vinylique par catalyse acide, subit un test de pression avec 30 bars d'azote. Une fois l'azote évacué, le réacteur est placé sous vide pendant 25 min, puis le(s) éther(s) vinylique(s), le PERPI et 80 mL de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane puis le(s)

monomère(s) fluoré(s) gazeux sont respectivement introduits. L'autoclave est alors placée dans un bain d'huile sur un agitateur magnétique chauffant à 70 °C pendant 15 h. Au cours de la polymérisation, ont lieu une augmentation de la pression à l'intérieur du réacteur, due à la montée en température et à l'exothermie de la réaction, puis une diminution de celle-ci, provoquée par la transformation du monomère fluoré en gazeux (CTFE ou HFP) en polymère en solution.

Le produit de cette polymérisation est dissous dans du THF puis précipité dans le méthanol afin d'éliminer les restes de solvant, monomères, K_2CO_3 , amorceur et oligomères puis placé dans une étuve sous vide à 50 °C pour être séché. Le polymère est alors caractérisé par spectroscopie RMN du 1H et du ^{19}F , par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et par analyse élémentaire (AE).

2. *Modifications chimiques*

2.1. Iodation du polymère

Le polymère est solubilisé dans l'acétone dans un ballon monocol muni d'un barreau aimanté. Ensuite, 3 équivalents d'iodure de sodium sont introduits dans le ballon que l'on place dans un bain d'huile, sur un agitateur chauffant et sous un réfrigérant. La réaction dure sept jours, à reflux. Le polymère est ensuite filtré, pour éliminer le chlorure de sodium formé, précipité dans le méthanol afin d'enlever NaI et NaCl, séché sous vide, à 50 °C et analysé par RMN du 1H .

2.2. Quaternisation

Dans un monocol muni d'un agitateur magnétique, le polymère est solubilisé dans de l'acétone. La triméthylamine (3 éq / sites iodés du polymère) est ajoutée, un réfrigérant l'est aussi, puis la réaction est portée à 40 °C, pendant 48 h. Le polymère, qui a changé de solubilité (solvants non polaires vers solvants polaires), est séché par évaporation de l'amine et de l'acétone et, enfin, est analysé par RMN du 1H .

Afin d'échanger les contre-ions iodure par des hydroxydes, le polymère est plongé dans une solution de soude 1M, sous agitation pendant 24 h. L'opération est répétée une nouvelle fois, puis le polymère est lavé plusieurs fois avec de l'eau de qualité HPLC et séché sous vide à 50 °C.

III. CHAPITRE IV : GREFFAGE ET MODIFICATION CHIMIQUE DE STYRENE SUR DES COPOLYMERES ALTERNES POLY(CTFE-ALT-ETHER VINYLIQUE)

Le CTFE, l'HFP et le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane ont été gracieusement offerts par Solvay S.A. (Tavaux, France et Bruxelles, Belgique). Les différents éthers vinyliques (cyclohexylvinyl éther (CHVE), ethylvinyl éther (EVE) et butylvinyl éther (BVE)), l'acétone, le tétrahydrofurane (THF), le diméthyl formamide (DMF), la N-méthyl pyrrolidinone (NMP) et le méthanol, tous de pureté analytique, le CuBr (purifié dans l'acide acétique puis dans l'éther diéthylique et séché sous vide), le 1,1,4,7,10,10-hexaméthyltriéthylène tétramine (HMTETA, 97 %) et le styrène ont été fournis par Aldrich Chimie (Saint Quentin-Fallavier, France), le K₂CO₃ par SDS, l'éther chlorométhyléthylique, le dichlorure de zinc, la triméthylamine (45 %) par Acros, et le *tert*-butylperoxyvalate (PERPI) par Akzo (Compiègne, France).

1. Synthèse de la chaîne principale

La procédure de copolymérisation en solution en autoclave, ainsi que la purification et les analyses du produit sont semblables à celles décrites dans le chapitre III. Le CHVE, L'EVE et le BVE, le CTFE et l'HFP ont été utilisés comme monomères. Le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et le *tert*-butylperoxyvalate ont été respectivement utilisés comme solvant et amorceur.

Néanmoins, les copolymérisations et terpolymérisations du CTFE, de l'HFP et du CHVE ont été réalisées en milieu aqueux, en présence de 1% de persulfate de sodium (Na₂S₂O₈) comme amorceur, dans le but d'obtenir de plus hautes masses. Afin de favoriser la dispersion des monomères fluorés dans l'eau, 5g de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane ont été ajoutés aux 80 mL d'eau. Une fois l'eau évaporée, la purification et les analyses ont été réalisées selon le même protocole que précédemment.

2. Greffage du styrène

Tout d'abord, le polymère est solubilisé dans un premier ballon dans les 2/3 du volume de solvant (NMP ou DMF), le reste du solvant, le CuBr (préalablement purifié par lavage à l'acide acétique et à l'éther diéthylique), que l'on dissout le plus possible, le styrène et le HMTETA sont successivement introduits, dans un second ballon. Il est à noter que le styrène est introduit en excès par rapport à la longueur de greffon souhaitée, de façon à pouvoir interrompre la réaction au bout d'une conversion en monomère faible (< 60 %) et ainsi limiter le phénomène de réticulation pouvant se produire lors des greffages par ATRP. Après que les deux solutions ont été placées 10 min sous bullage d'argon, la solution contenant le monomère est versée dans celle de polymère puis le ballon est placé dans le bain d'huile porté auparavant à la température désirée (90, 100, 110, ou 120 °C). Des prélèvements sont effectués à intervalles réguliers, analysés par spectroscopie RMN ^1H et par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

3. Modification chimique des greffons polystyrènes

3.1. Chlorométhylation

La chlorométhylation du polystyrène a été largement décrite dans la littérature¹⁻³. Si la chlorométhylation par le chlorométhyl méthyl éther est l'une des méthodes les plus utilisées et efficaces^{4,5}, la toxicité de ce composé, hautement cancérigène⁶, pose problème. Le chlorométhyl éthyl éther, légèrement moins toxique, a donc été utilisé.

Dans un ballon, le polymère est solubilisé dans du dichlorométhane (10 mL pour 1g de polymère), puis le chlorométhyl éthyl éther (5 eq / St) est introduit. Le mélange est alors soumis à une agitation à température ambiante pendant 30 min. Enfin, le catalyseur ($\text{BF}_3(\text{OEt}_2)$, 2 eq), est ajouté puis le ballon est fermé à l'aide d'un septum et placé dans un bain d'huile à 40 °C, sous agitation magnétique. La réaction est interrompue au bout de 3 h, le polymère précipité dans du méthanol, filtré, puis lavé au méthanol et au pentane. Le produit est séché à l'étuve sous vide, à 50 °C, pendant 48 h, et analysé par RMN du ^1H .

3.2. Quaternisation

La quaternisation des polymères greffés est semblable à la quaternisation décrite dans le chapitre III. On utilise la triméthylamine et l'acétone, respectivement comme agent quaternisant et solvant, à 40 °C pendant 48 h. Le produit est séché à la pompe à vide pendant 4 h à 70 °C.

IV. CHAPITRE V : SYNTHÈSE DE COPOLYMERES STYRENIQUES FLUORES STATISTIQUES ET A BLOCS

Le *1H,1H,2H,2H*-perfluorooctanol, le 1-iodoperfluorohexane et le 1,4-diiodoperfluorobutane ont été gracieusement offerts par Atofina. Le 4-chlorométhylstyrène (CMS, 90 %) et le hydrogénosulfate de tétrabutyle ammonium (TBAH) ont été fournis par Acros, l'hydroxyde de sodium, l'iodure de sodium, le sable de Fontainebleau, la silice et le charbon actif par SDS, l'acétone, le pentane, le dichlorométhane, le toluène et le chloroforme, le THF, le méthanol, tous de pureté analytique, le 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN, recristallisé dans le méthanol), le peroxyde de benzoyle (BPO, recristallisé dans le méthanol) par Aldrich Chimie (Saint Quentin-Fallavier, France).

1. Synthèse du perfluorohexyl-éthylèneoxyméthyl styrène (StF)

La procédure utilisée pour synthétiser ce monomère, décrite par Höpken et Möller⁷, consiste en une catalyse par transfert de phase. Le *1H,1H,2H,2H*-perfluorooctanol (99,45 g, 0,273 mol) et la soude (700 mL à 50 %) sont introduit dans un ballon tricol de 2 L muni d'un réfrigérant et d'un agitateur mécanique puis le mélange est agité pendant 1 h. Le dichlorométhane (700 mL) et le TBAH (9,15 g, 0,027 mol) sont ensuite introduits à leur tour, sans cesser l'agitation mécanique. Après 1 h, le CMS (45,1 g, 0,295 mol) est ajouté goutte à goutte, colorant ainsi en jaune la solution, puis le mélange est porté à 40 °C pendant 20 h conduisant à un milieu réactionnel marron.

Ensuite, la solution subit plusieurs extractions avec une solution HCl 1 M, puis avec de l'eau. Le dichlorométhane est alors évaporé, la solution est ensuite placée sous vide ($20 \cdot 10^{-3}$ mbars), avec une montée progressive en température jusqu'à 70 °C, avec un pallier de 3 h à cette

même température afin d'éliminer non seulement les traces de CH_2Cl_2 mais aussi le CMS qui n'a pas réagi. Du pentane puis du charbon actif sont mélangés à la solution qui est alors filtrée sur silice. Plusieurs fois lavée au pentane, la colonne est ensuite éluée avec un mélange pentane/chloroforme (70/30). Le produit, jaune, séché sous pompe à vide, d'une pureté de 83 % est obtenu avec un rendement de 66 % et analysé par RMN ^1H (CDCl_3 , δ (ppm),) : 2,48 (triplet détriplé, $^3J_{\text{H-F}} = 18$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6$ Hz, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}_\text{F}$) ; 3,80 (triplet, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}_\text{F}$) ; 4,56 (singulet, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-$) ; 5,30 et 5,81 (doublets, $^3J_{\text{H-H}} = 12$ Hz et $^3J_{\text{H-H}} = 18$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-$) ; 6,75 (doublet de doublets, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-$) ; 7,34 et 7,43 (doublets, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$).

2. Synthèse des copolymères poly(CMS-co-StF)

Le CMS, le StF, le toluène, l'amorceur (BPO ou AIBN) et un barreau aimanté sont introduits dans un ballon monocol et mis sous courant d'argon pendant 10 min. Recouvert d'un bouchon à jupe, le ballon est placé dans un bain d'huile, porté à température (70 et 90 °C respectivement pour l'AIBN et le BPO) et mis sous agitation pendant 12 h. En ce qui concerne les polymérisations avec l'AIBN, elles sont reconduites pendant 12 h après un nouvel ajout d'amorceur. Par la suite, le toluène est évaporé, le produit dissout dans du THF puis précipité par deux fois dans le méthanol afin d'éliminer tout résidu de solvant, d'amorceur et de monomère. Le produit est enfin analysé par RMN ^1H et chromatographie SEC.

Enfin, une quaternisation dans des conditions similaires (nature et volume de solvant, quantité de TMA, temps et température) à celles détaillées dans les paragraphes précédents est effectuée.

3. Synthèse des copolymères poly(CMS-b-StF) par ITP

Un ballon monocol, recouvert de papier d'aluminium, contenant un barreau aimanté, du toluène, l'agent de transfert ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$), l'amorceur (BPO) et le CMS, est placé sous flux d'argon pendant 10 min. Le ballon, clos d'un bouchon à jupe, est placé dans un bain d'huile à 90 °C pendant 12 h. Des prélèvements sont effectués au bout de ces 12 h et analysés par RMN ^1H . Ainsi, si la conversion est trop faible, la polymérisation est relancée après ajout d'amorceur. La synthèse du premier bloc terminée, le toluène est évaporé, le produit solubilisé dans le THF et

précipité dans le méthanol d'une part, pour éliminer les résidus de solvant, d'amorceur, de monomère et d'agent de transfert, puis lavé avec une solution aqueuse de thiosulfate de sodium afin d'éliminer l'iode issu de l'ITP. Le polymère est filtré et séché à l'étuve sous vide à température ambiante.

La deuxième étape de la synthèse, qui consiste en l'introduction du deuxième bloc PStF, est similaire à la réaction précédente, en utilisant toutefois comme agent de transfert le premier bloc précédemment synthétisé. Les étapes de prélèvement, de purification et d'analyses sont semblables à celles réalisées lors de la synthèse du premier bloc, à l'exception de la précipitation, réalisée dans le pentane.

Enfin, une quaternisation dans des conditions similaires (nature et volume de solvant, quantité de TMA, temps et température) à celles détaillées dans les paragraphes précédents est effectuée.

B. ANALYSES CHIMIQUES

Les différentes analyses RMN ^1H et ^{19}F ont été réalisées à température ambiante sur des appareils Bruker AC 400. Le solvant deutéré est l'acétone d_6 ou le CDCl_3 . La référence interne est le TMS pour la RMN ^1H et le CFCl_3 pour la RMN ^{19}F . Les déplacements chimiques sont donnés en ppm.

Les chromatographies d'exclusion stérique (SEC) ont été effectuées dans du THF, sur un appareil Spectra-Physics équipé de deux colonnes de type Plgel $5\mu\text{m}$ Mixed-C (Polymer Laboratories) et d'un détecteur RI Spectra Physics SP8430. Des étalons polystyrènes ont été utilisés. L'analyse a lieu à $70\text{ }^\circ\text{C}$, avec un flux de $0,6\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les analyses calorimétriques différentielles à balayage (DSC) ont été réalisées sur un appareil de type Perkin Elmer Pyris 1. Les échantillons, d'une masse proche de 10 mg, sont étudiés à froid, de -100 à $100\text{ }^\circ\text{C}$, et à chaud, de 50 à $200\text{ }^\circ\text{C}$. Une montée en température ($20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), un refroidissement ($20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) puis une nouvelle chauffe sont programmées, les valeurs de T_g et T_f étant déterminées à partir de la dernière montée en température.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées avec un appareil TGA 51 de TA Instruments. Les échantillons, de masse comprise entre 10 et 15 mg, sont chauffés de 30 à 500 °C (10 °C.min⁻¹), sous air, puis refroidis.

Les analyses élémentaires (C, H, S) ont eu lieu à l'Université Montpellier II.

C. ANALYSES ELECTROCHIMIQUES

Les différentes analyses électrochimiques des polymères synthétisés ont été réalisées, dans le cadre du projet ALCAPAC, par Stéphanie Roualdès, Maître de Conférence à l'Institut Européen des Membranes (IEM).

I. MISE EN FORME DE LA MEMBRANE

Le polymère (1 g) est solubilisé dans du DMSO (2 g), filtré sur un filtre SEC, déposé sur une plaque de verre puis placé dans une étuve sous vide, à froid pendant 12 h, puis à 50 °C pendant 48 h. La membrane est ensuite « décollée » par immersion dans l'eau puis séchée à l'air ambiant.

II. PROTOCOLE DE STABILISATION DES MEMBRANES

Ce protocole est effectué dès réception des membranes, pour conditionnement, en amont de toute caractérisation ultérieure. Il consiste en quatre étapes :

- l'immersion de l'échantillon de membrane dans HNO₃ 0,1 M pendant 1 h (≈ 100 mL de solution / 10 cm² de membrane),
- le rinçage à l'eau distillée + essuyage des 2 faces de l'échantillon avec du papier filtre,
- l'immersion dans HCl 0,1 M pendant 1 h (≈ 100 mL de solution / 10 cm² de membrane),
- le rinçage dans NaCl 0,1 M.

Ce cycle de stabilisation doit être effectué 2 fois ; les membranes sont ensuite conservées dans une solution de HCl 0,1 M.

III. MESURE DE LA TENEUR EN EAU

Cette mesure est réalisée en trois étapes :

- l'immersion de l'échantillon de membrane dans HCl 0,1 M pendant 2 h (\approx 250 mL de solution / 10 cm² de membrane),
- l'essuyage des 2 faces de l'échantillon avec du papier filtre,
- le séchage à 120 °C au dessiccateur halogène HR53 (Mettler Toledo)

La valeur de la teneur en eau peut ensuite être calculée selon l'équation suivante :

$$\text{Teneur en eau (\%)} = \frac{m_h - m_s}{m_s} \times 100$$

avec m_h : masse humide de l'échantillon (g) mesurée avant séchage,

m_s : masse sèche de l'échantillon (g) mesurée après séchage.

IV. MESURE DE LA CEI

Le protocole de la mesure de la CEI a eu lieu de la façon suivante :

- essuyage des faces de l'échantillon de membrane avec du papier filtre,
- immersion dans HCl 1 M pendant 1 h (\approx 250 mL de solution / 10 cm² de membrane) (à effectuer 2 fois),
- rinçages successifs à l'eau distillée jusqu'à obtention d'une solution de rinçage totalement neutre (pH = 7),
- immersion dans HNO₃ 1 M (solution d'échange) pendant 12 h ou plus (\approx 250 mL de solution d'échange / 10 cm² de membrane),
- dosage des Cl⁻ de la solution d'échange avec AgNO₃ 0,001 M (solution titrante).

Le volume de solution d'échange doit être mesuré avec précision.

La capacité d'échange ionique (CEI en meq.g⁻¹) est ensuite calculée par l'équation suivante :

$$\text{CEI} = \frac{[\text{Cl}^-] \cdot V}{m_s}$$

avec $[\text{Cl}^-]$: concentration de la solution d'échange en Cl⁻ (mol.L⁻¹),

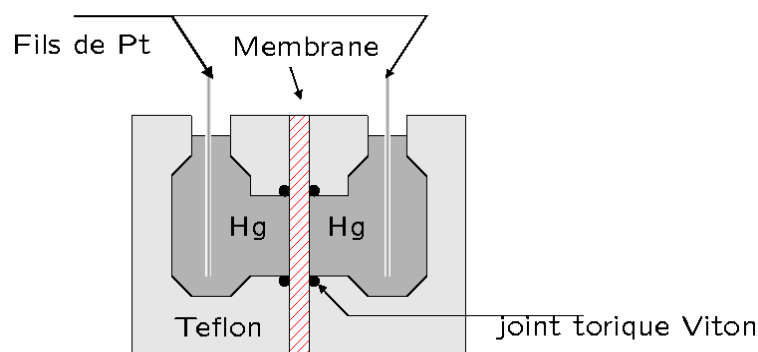
V : volume de la solution d'échange (mL),

m_s : masse sèche de l'échantillon (g) déterminée par pesée au dessiccateur halogène HR53 (Mettler Toledo):

V. MESURE DE LA CONDUCTIVITE

Une cellule à électrodes de mercure a permis de mesurer la conductivité. Cette technique est utilisée pour mesurer la conductivité à température ambiante. La cellule est constituée de deux compartiments en PTFE contenant chacun un réservoir de mercure ouvert sur une surface S . La membrane est insérée entre les deux compartiments et l'étanchéité est assurée à l'aide d'un joint torique en Viton.

- Diamètre du diaphragme : $D = 1 \text{ cm}$
- Surface active : $S = 0,785 \text{ cm}^2$



La valeur de la conductivité est donnée par la formule suivante :

$$\sigma = l / RS$$

où l est l'épaisseur de la membrane, R la résistance estimée par spectroscopie d'impédance et S la surface active de membrane.

Pour l'expérience la membrane est sortie de sa solution d'équilibrage et essuyée délicatement avec du papier filtre.

D. REFERENCES

- (1) Pepper, KW; Paisley, HM; Young, MA. Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. VI. Anion-exchange resins derived from styrene-divinylbenzene copolymers, *Journal of the Chemical Society* **1953**; 4097-105.
- (2) Bootsma, JPC; Eling, B; Challa, G. The reaction of pendent vinyl groups during chloromethylation of styrene-divinylbenzene copolymers, *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents* **1984**; 3; 17-22.
- (3) Itsuno, S; Uchikoshi, K; Ito, K. Novel method for halomethylation of cross-linked polystyrenes, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**; 112; 8187-8.
- (4) Clas, SD; Eisenberg, A. Synthesis and bulk physical properties of styrene-alkoxide ionomers. Part II: Sodium salts of poly(styrene-co-4-hydroxymethylstyrene), *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1986**; 24; 2757-66.
- (5) Camps, M; Chatzopoulos, M; Camps, JM; Montheard, JP. Chloromethylation of polystyrenes and styrene copolymers. Applications, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1987**; C27; 505-57.
- (6) Van Duuren, BL; Sivak, A; Goldschmidt, BM; Katz, C; Melchionne, S. Carcinogenicity of haloethers, *J. Natl. Cancer Inst.* **1969**; 43; 481-6.
- (7) Hopken, J; Moller, M. Low-surface-energy polystyrene, *Macromolecules* **1992**; 25; 1461-7.

CODE	DESCRIPTION
Chapitre II : modification chimique du contre-ion du PDADMAC	
DV018	Poly(CTFE _{0,19} - <i>co</i> -DADMAC _{0,81}), hydrosoluble
DV026	Poly(CTFE _{0,29} - <i>co</i> -DADMAC _{0,71}), hydrosoluble
DV038	Poly(CTFE _{0,44} - <i>co</i> -DADMAC _{0,56}), hydrosoluble
DV039	Poly(CTFE- <i>co</i> -DADMAC), insoluble
DV047	Poly(CTFE- <i>co</i> -DADMAC), insoluble
DV048	Poly(CTFE _{0,5} - <i>co</i> -DADMAC _{0,5}), hydrosoluble
DV075	Poly(CTFE- <i>co</i> -DADMAC), insoluble
DV085	Poly(CTFE _{0,67} - <i>co</i> -DADMAC _{0,33}), hydrosoluble
DV086	Poly(CTFE _{0,41} - <i>co</i> -DADMAC _{0,59}), hydrosoluble
DV089	Poly(CTFE _{0,61} - <i>co</i> -DADMAC _{0,39}), hydrosoluble
DV168	PDADMAC/NTf ₂ ⁻ (0,93), solutions LiNTf ₂ concentrées
DV169	PDADMAC/NTf ₂ ⁻ (0,88), solutions LiNTf ₂ concentrées
DV170	PDADMAC/NTf ₂ ⁻ (0,92), solutions LiNTf ₂ concentrées
DV172	PDADMAC/NTf ₂ ⁻ (0,46), solutions LiNTf ₂ concentrées
DV178	PDADMAC/NTf ₂ ⁻ (0,29), solutions LiNTf ₂ concentrées
DV179	PDADMAC/NTf ₂ ⁻ (0,94), solutions LiNTf ₂ concentrées
DV180	PDADMAC/NTf ₂ ⁻ (0,87), solutions LiNTf ₂ concentrées
DV202	PDADMAC/NTf ₂ ⁻ (0,93), solutions LiNTf ₂ concentrées
DV212	PDADMAC (hautes masses) / NTf ₂ ⁻ (0,29), solutions LiNTf ₂ diluées
DV218	PDADMAC (hautes masses) / NTf ₂ ⁻ (0,35), solutions LiNTf ₂ diluées
DV262	PDADMAC (hautes masses) / NTf ₂ ⁻ (0,18), solutions LiNTf ₂ diluées
DV273	PDADMAC (hautes masses) / NTf ₂ ⁻ (0,83), solutions LiNTf ₂ diluées
DV310	PDADMAC (hautes masses) / NTf ₂ ⁻ (0,58), solutions LiNTf ₂ diluées
DV311	PDADMAC (hautes masses) / NTf ₂ ⁻ (0,88), solutions LiNTf ₂ diluées
DV312	PDADMAC (hautes masses) / NTf ₂ ⁻ (0,96), solutions LiNTf ₂ diluées
DV313	PDADMAC (hautes masses) / NTf ₂ ⁻ (0,99), solutions LiNTf ₂ diluées
DV286	PDADMAC (faibles masses) / NTf ₂ ⁻ (0,75), solutions LiNTf ₂ diluées
DV289	PDADMAC (faibles masses) / NTf ₂ ⁻ (0,61), solutions LiNTf ₂ diluées
DV302	PDADMAC (faibles masses) / NTf ₂ ⁻ (0,79), solutions LiNTf ₂ diluées
DV303	PDADMAC (faibles masses) / NTf ₂ ⁻ (0,89), solutions LiNTf ₂ diluées
DV304	PDADMAC (faibles masses) / NTf ₂ ⁻ (0,89), solutions LiNTf ₂ diluées
DV305	PDADMAC (faibles masses) / NTf ₂ ⁻ (0,99), solutions LiNTf ₂ diluées
Chapitre III: synthèse et modification chimique de copolymères poly(CTFE-<i>alt</i>-CEVE)	
DV045	Poly(CTFE- <i>alt</i> -CHVE)
DV055	Poly(CTFE- <i>alt</i> -CHVE) + NaOH 2,5M
DV056	Poly(CTFE- <i>alt</i> -CHVE) + NaOH 1,25M
DV061	Poly(CTFE- <i>alt</i> -CHVE) + H ₂ N(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂ + TMA
DV063	Poly(CTFE- <i>alt</i> -CHVE) + TEA
DV064	Poly(CTFE- <i>alt</i> -CHVE) + TMA
DV065	Poly(CTFE- <i>alt</i> -CHVE) + TEA
DV066	Poly(CTFE- <i>alt</i> -CHVE) + HO-(CH ₂) ₂ -SH + TEA
DV183	Poly[(CTFE- <i>alt</i> -CEVE) _{0,12} - <i>co</i> -(CTFE- <i>alt</i> -CHVE) _{0,38}]
DV248	Poly(CTFE- <i>alt</i> -CEVE)
DV250	Poly(HFP- <i>alt</i> -CEVE)
DV256	Poly(HFP- <i>alt</i> -CEVE)
DV257	Poly[(CTFE- <i>alt</i> -CEVE) _{0,18} - <i>co</i> -(HFP- <i>alt</i> -CEVE) _{0,32}]
DV296	Poly[(CTFE- <i>alt</i> -CEVE) _{0,26} - <i>co</i> -(CTFE- <i>alt</i> -EVE) _{0,24}]
DV297	Poly[(CTFE- <i>alt</i> -CEVE) _{0,27} - <i>co</i> -(CTFE- <i>alt</i> -EVE) _{0,23}]
DVXXXI	Polymères décrits précédemment sous leur forme iodée
DVXXXQ	Polymères décrits précédemment sous leur forme quaternisée

CODE	DESCRIPTION
Chapitre IV: greffage et modification chimique de styrène sur des copolymères poly(CTFE-<i>alt</i>-EV)	
DV230	Poly(CTFE- <i>alt</i> -CHVE)
DV236	Poly[(CTFE- <i>alt</i> -CHVE) _{0,15} - <i>co</i> -(HFP- <i>alt</i> -CHVE) _{0,35}]
DV266	Poly(CTFE- <i>alt</i> -BVE)
DV267	Poly(CTFE- <i>alt</i> -EVE)
DV268	Poly[(CTFE- <i>alt</i> -BVE) _{0,08} - <i>co</i> -(HFP- <i>alt</i> -BVE) _{0,42}]
DV272	Poly[(CTFE- <i>alt</i> -BVE) _{0,1} - <i>co</i> -(HFP- <i>alt</i> -BVE) _{0,4}]
DV277	DV267- <i>g</i> -PSt
DV279	DV267- <i>g</i> -PSt
DV284	DV267- <i>g</i> -PSt
DV285	DV267- <i>g</i> -PSt
DV292	DV230- <i>g</i> -PSt
DV293	DV272- <i>g</i> -PSt
DV294	DV236- <i>g</i> -PSt
DV295	DV266- <i>g</i> -PSt
DV306	DV266- <i>g</i> -PSt
DV307	DV268- <i>g</i> -PSt
DV308	DV268- <i>g</i> -PSt
DV309	DV266- <i>g</i> -PSt
DVXXXCM	Polymères décrits précédemment sous leur forme chlorométhylée
DVXXXQ	Polymères décrits précédemment sous leur forme quaternisée
Chapitre V : synthèse de copolymères styréniques statistiques et à blocs	
DV223	Poly(CMS _{0,66} - <i>co</i> -StF _{0,34})
DV224	Poly(CMS _{0,58} - <i>co</i> -StF _{0,42})
DV225	Poly(CMS _{0,83} - <i>co</i> -StF _{0,17})
DV226	Poly(CMS _{0,92} - <i>co</i> -StF _{0,08})
DV241	Poly(CMS _{0,23} - <i>co</i> -StF _{0,77})
DV264	Poly(CMS _{0,65} - <i>co</i> -StF _{0,35})
DV270	Poly(CMS _{0,50} - <i>co</i> -StF _{0,50})
DV271	Poly(CMS _{0,25} - <i>co</i> -StF _{0,75})
DV274	Poly(CMS _{0,40} - <i>co</i> -StF _{0,60})
DV281	Poly(CMS _{0,13} - <i>co</i> -StF _{0,87})
DV314	R _F (CMS) _n -I ($M_n = 8\ 600\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
DV315	R _F (CMS) _n -I ($M_n = 8\ 600\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
DV316	R _F (CMS) _n -I ($M_n = 8\ 600\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
DV317	Poly(CMS _{0,74} - <i>b</i> -StF _{0,26}) (à partir de DV314)
DV318	Poly(CMS _{0,68} - <i>b</i> -StF _{0,32}) (à partir de DV314)
DV319	Poly(CMS _{0,76} - <i>b</i> -StF _{0,24}) (à partir de DV315)
DV320	Poly(CMS _{0,82} - <i>b</i> -StF _{0,18}) (à partir de DV315)
DV321	Poly(CMS _{0,66} - <i>b</i> -StF _{0,34}) (à partir de DV316)
DV322	Poly(CMS _{0,39} - <i>b</i> -StF _{0,61}) (à partir de DV316)

**SYNTHESE DE COPOLYMERES FLUORES PORTEURS DE GROUPEMENTS AMMONIUM POUR LIANTS
D'ELECTRODES DE PILES A COMBUSTIBLE ALCALINES A CŒUR SOLIDE**

RESUME

La synthèse de liants d'électrodes de pile à combustible alcaline à cœur solide (SAFC), conducteurs d'ions hydroxyde, solubles en milieu organique, insolubles dans l'eau, stables thermiquement et résistants aux bases, à partir de copolymères fluorés, constituent l'objectif de ce travail. Quatre stratégies ont été envisagées afin d'obtenir de tels matériaux. La première consiste à modifier un polyélectrolyte commercial porteur de groupements ammonium, en incorporant des contre-ions fluorés (ions bis(trifluorométhyl)sulfonimidure), de façon à obtenir un polymère insoluble dans l'eau. Des polymères de solubilité satisfaisante, possédant des conductivités proches de 1 mS.cm^{-1} ont ainsi été obtenus. La seconde est la modification chimique de copolymères poly(CTFE-*alt*-éther chloroéthyl vinylique), avec la synthèse de polymères porteurs de groupements ammonium, via le passage par un intermédiaire iodé. L'utilisation de divers termonomères a permis l'obtention de polymères originaux présentant une large gamme de propriétés (mécaniques, chimiques et physiques) et de capacités d'échange ionique (jusqu'à $0,8 \text{ meq.g}^{-1}$). Par la suite, l'accent a été mis sur la synthèse de copolymères de diverses architectures. Ainsi, la troisième voie consiste à greffer du polystyrène sur des polymères poly(CTFE/HFP-*alt*-éther vinylique). Une étude cinétique a démontré le caractère vivant de cette réaction de greffage. Puis, une chlorométhylation et une substitution nucléophile ont été réalisées afin de fonctionnaliser le polymère. Enfin, la dernière stratégie repose sur la synthèse, à partir de chlorométhylstyrène et de *1H,1H,2H,2H*-perfluorooctyl-éthylèneoxyméthyl styrène, de copolymères statistiques et à blocs. Cette dernière étude a démontré l'intérêt de la structure à blocs, qui favorise l'insolubilité du polymère en milieu aqueux.

MOTS-CLES

pile à combustible, SAFC, liant d'électrode, CTFE, DADMAC, bis(trifluorométhyl)sulfonimidure de lithium, HFP, éther vinylique, styrène, chlorométhylstyrène, copolymères greffés, copolymères alternés, copolymères à blocs, quaternisation, groupements ammonium quaternaire, ATRP, ITP, taux de gonflement, capacité d'échange ionique, conductivité ionique, propriétés thermiques.

**SYNTHESIS OF FLUORINATED COPOLYMERS BEARING AMMONIUM GROUPS FOR ELECTRODS BINDERS OF SOLID
ALKALINE FUEL CELL**

ABSTRACT

The following study examines the synthesis of electrode binders for solid alkaline fuel cell (SAFC) application, which must have the following properties; hydroxide ion exchanger, solubility in organic medium, insolubility in water, thermal stability and base resistance. Four strategies have been considered to obtain such fluorinated materials. The first one consists of modifying a commercial polyelectrolyte bearing ammonium groups to incorporate fluorinated counter-anions (bis(trifluoromethane)sulfonimide ion, TFSI), in order to obtain a polymer which is insoluble in water. This achieved polymers which showed desirable solubility characteristics and conductivity close to 1 mS.cm^{-1} . The second strategy considers the chemical modification of poly(CTFE-*alt*-chloroethyl vinyl ether) copolymers by the synthesis of polymers bearing ammonium groups, via an iodinated intermediate. The use of various termonomers allowed polymers to be obtained with a range of mechanical properties and ionic exchange capacities (up to 0.8 meq.g^{-1}). The third and fourth strategies focus on developing more complex polymer architecture: Initially from poly(CTFE/HFP-*alt*-vinyl ether), to which polystyrene was grafted. Nucleophilic substitution and chloromethylation were performed in order to functionalize the polymer. Finally, random and block copolymers were synthesized from vinylbenzyl chloride and *1H,1H,2H,2H*-perfluorooctyl-ethyleneoxymethyl styrene; it was observed that the block copolymers improved water insolubility.

KEYWORDS

fuel cell, SAFC, electrode binder, CTFE, DADMAC, bis(trifluoromethane)sulfonimid lithium salt, HFP, vinyl ether, styrene, vinylbenzyl chloride, graft copolymers, alternated copolymers, block copolymers, quaternization, quaternary ammonium groups, ATRP, ITP, swelling rate, ionic exchange capacity, ionic conductivity, thermal properties.

DISCIPLINE

Chimie des matériaux

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE

Ingénierie et Architectures Macromoléculaires (ENSCM, UMR5253)
8, rue de l'Ecole Normale
34296 MONTPELLIER CEDEX 5