



HAL
open science

Copolymères fluorés à base de fluorure de vinylidène porteur de groupements acide sulfonique ou acide phosphoniques pour membranes de piles à combustible

L. Sauguet

► **To cite this version:**

L. Sauguet. Copolymères fluorés à base de fluorure de vinylidène porteur de groupements acide sulfonique ou acide phosphoniques pour membranes de piles à combustible. Chimie. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2005. Français. NNT : . tel-00394712

HAL Id: tel-00394712

<https://theses.hal.science/tel-00394712>

Submitted on 15 Jun 2009

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 DOCTORAT

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

**SYNTHESE DE CO- ET TERPOLYMERES FLUORES A BASE DE
FLUORURE DE VINYLIDENE ET PORTEURS DE FONCTIONS
ACIDES SULFONIQUES POUR L'ELABORATION DE MEMBRANES
POUR PILES A COMBUSTIBLE**

par

Laurent SAUGUET

Maître ès Sciences

Soutenue le 19 décembre 2005 devant le Jury composé de :

M. B. BOUTEVIN, Professeur, Montpellier II

M. A. DEFFIEUX, Directeur de recherche, CNRS, Bordeaux

M. G. GEBEL, Ingénieur de recherche, CEA, Grenoble

M. J. ROZIERE, Professeur, Montpellier II

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

Président du Jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Directeur de Thèse

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire (UMR-CNRS 5076) 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 de poursuivre une thèse de doctorat.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Messieurs Alain Deffieux et Gérard Gebel 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 Monsieur Jacques Roziere, pour 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 programme européen n° ENK-5-2002-00669 pour avoir financé ces recherches. Je souhaite aussi remercier les différents intervenants européens rencontrés pour leurs conseils et leur collaboration.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Notre étude s'inscrit dans le cadre d'une recherche sur l'obtention de nouveaux matériaux conducteurs protoniques élaborés à partir de polymères fluorés, pouvant être utilisés comme membranes pour piles à combustible (PAC). La PAC est un générateur électrochimique qui transforme directement l'énergie chimique d'un combustible (hydrogène, gaz naturel, méthanol, éthanol ou éthylène glycol) avec un comburant (oxygène de l'air par exemple), en électricité, chaleur, eau et gaz carbonique. Son rendement théoriquement voisin de l'unité, peut atteindre des valeurs deux fois supérieures à celles mesurées au sein des moteurs thermiques. Ce générateur d'énergie non polluant fournissant de bons rendements semble donc promis à un grand avenir.

La pile à combustible, découverte en 1839 par Sir William Grove, est constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte. La première électrode, l'anode, est le siège de la réaction d'oxydation du combustible tandis qu'à la seconde se produit la réaction de réduction du comburant. Les réactifs sont issus de réservoirs extérieurs au système, qui alimentent en continu les électrodes. Les électrodes ne sont pas consommées pour produire le courant mais ont un rôle catalytique pour activer les réactions électrochimiques. L'électrolyte assure le passage des protons de l'anode à la cathode. Le transport électronique (des électrons produits à l'anode pour donner de l'électricité) est assuré par le circuit métallique extérieur à la pile produisant ainsi un travail électrique. Suivant la nature de l'électrolyte et les conditions d'utilisation, différents types de piles peuvent être distingués : par exemple, les piles basse température (25 – 100 °C) composées d'électrolytes alcalins (AFC) ou solides polymères (PEMFC), les piles moyenne température (190 °C) incorporant un électrolyte à base d'acide phosphorique (PAFC) et enfin les piles haute température (plus de 500 °C) avec les piles à carbonates fondus (MCFC) ou encore les piles à oxydes solides (SOFC).

Le cœur d'une pile à combustible PEMFC est préparé à partir d'une membrane électrolyte polymère possédant des groupements ioniques (membrane ionomère) principalement donneurs de protons. Ces fonctions acides sont à l'origine de propriétés spécifiques du matériau. Ces propriétés, comme par exemple la conductivité (la plus élevée possible) et le gonflement, sont indispensables pour l'application en pile à combustible. Les propriétés physico-chimiques requises par les membranes utilisées en PAC H₂/O₂ ou méthanol/O₂ sont i) une faible perméabilité au gaz (H₂, vapeur de méthanol), ii) une conductivité protonique élevée (de 0,01 à 0,10 S/cm) associées à iii) de bonnes propriétés

mécaniques, électrochimiques et une stabilité thermique et chimique (inertie chimique aux acides et au combustible).

Face à de telles exigences, deux grandes classes de polymères peuvent satisfaire à un tel cahier des charges : les polymères aromatiques et thermostables et les polymères fluorés. Les polymères utilisés dans la PEMFC peuvent être non fluorés tels que les polyéthylènes chlorosulfonate (Hypalon[®] - DuPont de Nemours), les résines phénolformaldéhydes sulfonées, les polystyrènes sulfonés (sPS), les copolymères triblocs styrène/éthylène-butadiène/styrène sulfonés, les poly(éther éther cétones) sulfonés (sPEEK), les polymères éthers aromatiques sulfonés (les poly(arylène éther sulfone) (sPSU : Udel[®] Victrex[®]), les poly(aryl éther cétone) sulfonés, les poly(oxyphénylènes), les polyparaphénylènes, les polymères hétérocycliques sulfonés (les polyphénylquinoxalines (sPPQ), les polybenzimidazoles sulfonés (sPBI), les polyimides sulfonés (sPI) et les polyphosphazènes sulfonés (sPP)). La synthèse et les propriétés de tels matériaux ont été décrites dans des revues récentes¹⁻³.

Le second type de polymères utilisés sont des macromolécules fluorées qui peuvent être aliphatiques telles que les ionomères perfluorosulfonates^{2,4,5} (Nafion[®] - DuPont de Nemours, Flemion[®] - Asahi Glass, Aciplex[®] - Asahi Chemical, Dow[®] - Dow Chemical, Hyflon[®] - Solvay Solexis) ou aromatiques (BAM3G[®] - Ballard ou Membranes 3M[®]). Cependant, même si les performances en terme de puissance et de durée de vie de ces matériaux perfluorés sont encore aujourd'hui une référence, les problèmes rencontrés de part la tenue en température, le coût élevé et la perméabilité au méthanol sont autant de facteurs limitants qui nous ont amené à chercher une alternative au Nafion[®], en réfléchissant en amont sur la synthèse de monomères fluorés originaux fonctionnels.

Cette thèse préparée au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire (UMR 5076) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, s'inscrit dans le cadre du projet européen n° ENK-5-2002-00669 collaboration entre le CNRS et différents partenaires européens : l'université d'Uppsala en Suède, DLR (équivalent de la NASA allemande) en Allemagne, IRD Fuel Cells A/S et American Power Conversion (APC) au Danemark, et a pour but de préparer une nouvelle génération de membranes PAC échangeuses de protons à partir de polymères fluorés. Lors de notre étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse de matériaux fluorés porteurs de fonctions acides sulfoniques issus de la co- ou terpolymérisation directe de monomères fonctionnels commerciaux ou synthétisés au laboratoire, avec des oléfines fluorées commerciales telles que le fluorure de vinylidène (VDF),

l'hexafluoropropène (HFP) et le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) mais pas le tetrafluoroéthylène (TFE) car dangereux, toxique et explosif ; en vue de la préparation de membranes originales. Afin d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques des polymères précédents, nous avons mis en œuvre la synthèse et l'utilisation d'un monomère fluoré porteur d'extrémité $-CF_2Br$ comme agent de réticulation (ou "cure site monomer") de nos matériaux (via le système peroxyde/triallyl isocyanurate). Pour tenter de trouver des applications à nos matériaux en matière de membranes, nous présenterons aussi les caractéristiques physico-chimiques de celles-ci.

Ce mémoire s'articule en cinq parties.

Ainsi, après avoir rappelé les caractéristiques du VDF, les propriétés et les applications du PVDF et des copolymères du VDF, la première partie constitue un état de l'art sur l'élaboration des différentes membranes utilisées en PAC. L'accent sera plus particulièrement mis sur la préparation de membranes obtenues par polymérisation directe d'oléfines fluorées avec des comonomères fluorés fonctionnels concernant essentiellement des fonctions acides sulfoniques ou phosphoniques.

La deuxième partie est consacrée au modèle (synthèse et caractérisation) de co- et de terpolymérisation du perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle (PFSVE) avec des co- et / ou termonomères (VDF, HFP, BrTFE et CTFE), permettant l'élaboration de membranes, après hydrolyse des polymères fluorés résultants, possédant des fonctions acides sulfoniques comme sites échangeurs de protons.

Le chapitre trois décrit la synthèse de copolymères possédant un bloc hautement cristallin insoluble dans le méthanol par polymérisations radicalaires contrôlées vivantes (ou pseudo-vivantes) sur le système modèle VDF/HFP en utilisant la polymérisation par transfert à l'iode (ITP) ou par addition fragmentation réversible en présence de xanthates (MADIX). Ces méthodes ont été par la suite extrapolées à des systèmes de copolymérisation radicalaire du VDF et PFSVE.

Ensuite, la synthèse du 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ène (BDFO), monomère original porteur d'extrémité $-CF_2Br$, permettant la réticulation des co- et terpolymères (dans lesquels il est incorporé) sera présentée. La préparation et la caractérisation de membranes PAC élaborées à partir de VDF, de PFSVE et de BDFO ont été mises en œuvre. Ces matériaux ont ensuite été caractérisés en terme de microstructure, propriétés thermiques, taux de gonflement, capacité d'échange ionique et conductivité.

Enfin, le chapitre cinq expose, l'étude modèle de polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) du styrène à partir du 8-bromo perfluorooctane comme amorceur. Les synthèses de copolymères greffés poly(VDF-co-BDFO)-g-PS préparés par greffage de polystyrène (PS) (méthode "grafting from") sur les copolymères originaux à base de VDF et de BDFO par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP), seront également décrites dans cette cinquième partie.

Références

- (1) Jones, D. J.; Roziere, J. *Handbook of fuel cells, New-York, Wiley, 2003, Chapitre 3, 447-463.*
- (2) Doyle, M.; Rajendran, G. *Perfluorinated membranes, In Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications; Fuel Cell Technology and Applications, Vol. 3 (Eds, Vielstich W, Hubert A, Gasteiger M, Lamm A) Wiley, New-York, 2003, Chapitre 3, 351-395.*
- (3) Hickner Michael, A.; Ghassemi, H.; Kim Yu, S.; Einsla Brian, R.; McGrath James, E. *Chem. Rev. 2004, 104, 4587-4611.*
- (4) Arcella, V.; Ghielmi, A.; Tommasi, G. *Ann. N. Y. Acad. Sci. 2003, 984, 226-244.*
- (5) Souzy, R.; Ameduri, B. *Prog. Polym. Sci. 2005, 30, 644-687.*

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

PLAN :

PARTIE A : LE FLUORURE DE VINYLIDENE

I.1 INTRODUCTION

I.2 LE FLUORURE DE VINYLIDENE

I.3 LE POLYFLUORURE DE VINYLIDENE

I.4 COPOLYMERES DU FLUORURE DE VINYLIDENE

I.5 CONCLUSION

PARTIE B : LES MEMBRANES POLYMERES POUR PILE A COMBUSTIBLE

I.1 INTRODUCTION

I.2 LES MEMBRANES POLYMERES POUR PILE A COMBUSTIBLE

I.3 LES MEMBRANES ECHANGEUSES DE PROTONS A BASE DE FLUORURE DE VINYLIDENE

PARTIE A : LE FLUORURE DE VINYLIDENE

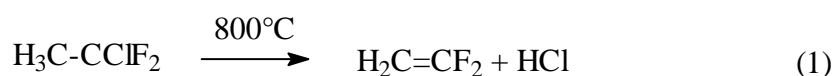
I.1 INTRODUCTION

Le fluorure de vinylidène (1,1-difluoroéthylène, VDF ou VF₂) est le monomère de base de l'ensemble de nos (co)polymères. Cette oléfine fluorée a l'avantage de ne pas contenir d'atome de chlore ou de brome, par conséquent sa toxicité est moindre comparée au CTFE et BrTFE. De plus, il ne possède pas le caractère explosif du TFE et il est bien moins coûteux que le TFE, l'HFP, le CTFE ou le BrTFE. Nous avons présenté dans un premier temps sa synthèse, ses principales caractéristiques et ses propriétés. Nous discutons ensuite du polymère issu de l'homopolymérisation du VDF : le PVDF, ainsi que des travaux portant sur les copolymères à base de VDF. Nous décrivons leurs principales méthodes de synthèses et leurs propriétés.

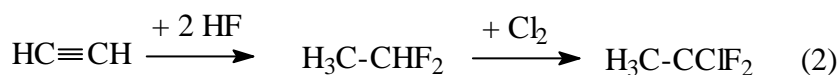
I.2 LE FLUORURE DE VINYLIDENE

I.2.1 Synthèse

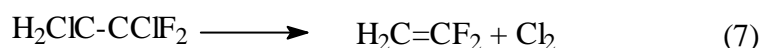
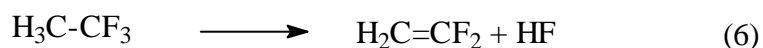
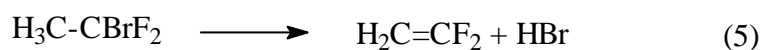
Le fluorure de vinylidène est un gaz incolore, inodore et non toxique, dont le point d'ébullition à pression atmosphérique est égal à -82 °C. Il est synthétisé de façon industrielle par déshydrochloration pyrolytique du 1-chloro-1,1-difluoroéthane¹⁻⁴ selon la réaction :



Ce précurseur, le 1-chloro-1,1-difluoroéthane, peut être préparé selon trois voies⁴⁻⁶ :



Mais d'autres voies de synthèse du VDF ont aussi été réalisées : la déshydrobromation du 1-bromo-1,1-difluoroéthane⁷, la déshydrofluoration du 1,1,1-trifluoroéthane⁸ ou bien encore la déchloration du 1,2-dichloro-1,1-difluoroéthane⁹ :



Le fluorure de vinylidène peut être stocké et convoyé sans inhibiteur de polymérisation. Cependant, dans certain cas, des terpènes ou des quinones peuvent être employés. Les principaux producteurs du VDF sont Arkéma (ex-Atofina et ex-ELF Atochem), (France), Daikin Kogyo Co.,Ltd Inc. (Japon), 3M/Dyneon, Dupont (USA) et Solvay S.A. Cie, (Belgique), Kureha (Japon), 3F (Chine).

I.2.2 Propriétés

Ses principales propriétés sont présentées dans le Tableau 1¹⁰⁻¹³.

Propriétés	Valeurs	Références
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	64,04	
Points de fusion (°C)	-144	
Point d'ébullition (°C)	-82	
<u>Constantes critiques</u>		
Tc (°C)	30,1	10
Pc (Pa)	0,443	10
Dc (Kg.m ⁻³)	417	10
Densité à l'état liquide à 26,6 °C (Kg.m ⁻³)	617	10
Limites explosives (% vol. dans l'air)	5,8-20,3	11
Chaleur de formation, H _{f(g)} ^o (KJ.mol ⁻¹)	-335	12
Chaleur spécifique, Cp (g) à 25 °C (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)	60	10
Energie d'activation, Ea, (KJ.mol ⁻¹)	161	13

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du fluorure de vinylidène.

I.3 LE POLYFLUORURE DE VINYLIDENE

I.3.1 Synthèse

Industriellement, l'homopolymérisation du VDF est généralement réalisée par des procédés tels que la suspension ou l'émulsion¹⁴⁻¹⁸. Néanmoins, la synthèse de PVDF peut-être effectuée en solution ou bien en masse.

I.3.1.1 Polymérisation en suspension

C'est une technique qui met en jeu un système dispersant (eau + agent dispersant), ce qui permet à chaque gouttelette de monomère de se comporter comme un micro réacteur de type masse. Les monomères doivent être très purs si on veut éviter des problèmes de polymérisation ou de qualité du produit. Les impuretés peuvent influencer la cinétique et la qualité du produit. Elles peuvent être d'origine organique ou métallique (Fe, Cu, Ni...). L'eau favorise la dispersion du monomère en gouttelettes, qui seront les centres de polymérisation. Elle aide à l'évacuation des calories dégagées par la réaction et permet d'obtenir un milieu réactionnel véhiculable. Cette eau doit être aussi pure que possible et contenir peu d'ions. Les rapports eau/monomères varient en général de 1 à 4 suivant les types de produits, les possibilités d'échange thermique des autoclaves. Ces rapports doivent être les plus faibles possibles pour avoir une productivité maximale. Les agents dispersants ont un double rôle i) disperser le monomère en gouttelettes dans la phase aqueuse (action tensioactive) ii) contrôler ou éviter la réagglomération de ces gouttelettes (effets protecteurs). Ils sont introduits à raison de 0,5 à 3%/monomères ; ils se retrouvent en partie dans le produit fini : une fraction est liée chimiquement au polymère (greffage), une partie est dissoute dans l'eau et éliminée à l'essorage. Il existe une grande variété de dispersants, mais deux classes sont surtout utilisées :

- i) les acétates de polyvinyle partiellement hydrolysés, appelés "alcools polyvinyliques"
- ii) les dérivés cellulosiques

Pour les réactions en suspension, les principales classes insolubles dans l'eau d'amorceurs utilisés sont :

-Diacylperoxydes	$R-CO-O-O-CO-R$		
peroxyde de lauroyle	$R = C_{11}H_{23}$		Temps de demi-vie à 60 °C : 12 h
peroxyde de benzoyle	$R = C_6H_5$		Temps de demi-vie à 60 °C : 50 h
			Temps de demi-vie à 91 °C : 1 h
-Peroxydicarbonates	$R-O-CO-O-O-CO-O-R$		
X 17	$R = CH_3-CH_2$		Temps de demi-vie à 60 °C : 1 h
-Peroxyesters	$R_1-O-O-CO-R_2$		
<i>tertio</i> -amyle peroxy-pivalate (TAPPI)			
$R_1 = CH_3-CH_2-C(CH_3)_2$	$R_2 = (CH_3)_3C$		Temps de demi-vie à 60 °C : 3 h
<i>tert</i> -butyle peroxy-pivalate (TBPPI)			
$R_1 = R_2 = tBu$			Temps de demi-vie à 75 °C : 1 h
-Composés azo	$R-N=N-R$		
AIBN	$R = (CH_3)_2CCN$		Temps de demi-vie à 60 °C : 17 h
			Temps de demi-vie à 82 °C : 1 h

Le choix de la nature et de la dose de l'amorceur est fondamental pour obtenir une cinétique de réaction correcte et un produit de bonne qualité. Dans certains cas, on peut ajouter un agent de transfert, comme le carbonate de di-éthyle ou l'acétate d'éthyle, permettant de régler les masses molaires du polymère. Enfin, les conditions classiques pour la production de PVDF industriel sont : $T = 60$ °C, $P = 120$ bars avec une conversion quasi-quantitative en VDF.

1.3.1.2 Polymérisation en émulsion

Les procédures décrites pour la polymérisation en suspension sont généralement assez similaires à celles de la polymérisation en émulsion. Pour ce procédé, l'amorceur est hydrosoluble et il est nécessaire d'employer un tensioactif fluoré chimiquement stable. La littérature rapporte l'emploi notamment de perfluorooctanoate de sodium ou d'ammonium^{16,19,20} et d'acides carboxyliques perfluorochlorés ou de leurs sels solubles dans l'eau¹⁴, néanmoins ces tensioactifs sont actuellement condamnés et abandonnés car bioaccumulables. Les conditions opératoires typiques sont : $T = 122$ °C, $P_0 = 54,4$ bars, et un temps de réaction de 18 heures¹⁴. Dans ces conditions, on observe un taux de conversion de 83 % et l'on obtient un polymère de haute masse molaire présentant de bonnes propriétés

mécaniques. Les autres principaux amorceurs qui ont été employés pour la polymérisation du VDF sont le peroxydicarbonate de diisopropyle¹⁷, ou bien le monoperoxyde d'acide succinique¹⁶.

1.3.1.3 Polymérisation en solution

Des hydrocarbures fluorés ou chlorofluorés ont été employés comme solvants pour la polymérisation en solution. De nombreux amorceurs tels que le peroxyde de di-*tertio*-butyle, le peroxyde de dicumyle, le perbenzoate de *tertio*-butyle¹⁹, et des amorceurs fluorés tels que le peroxyde de bis(perfluoropropènyle) et le peroxyde de bis(ω -hydrooctafluorovaléryle)²¹ ont été utilisés avec succès. Les polymérisations, conduites à environ 70 °C et à des pressions inférieures à 35 bars, ont produit du PVDF avec des taux de conversion et des masses molaires plus faibles que ceux obtenus lors de polymérisations en émulsion ou suspension.

1.3.1.4 Polymérisation en masse

L'étude des défauts d'enchaînements des motifs VDF et la cristallinité du PVDF résultant, fait l'objet de nombreux travaux rapportés dans la littérature^{22,23}, en raison des propriétés électriques particulières de ce polymère qui sont directement influencées par sa cristallinité. Des polymérisations amorcées par des systèmes organométalliques ont été réalisées à basses températures et ont permis d'obtenir avec succès du PVDF ne comportant que très peu d'enchaînement tête-tête et queue-queue. Natta et *coll.*²⁴ ont utilisé à cet effet le borane de triisobutyle activé par l'oxygène et ont procédé à une polymérisation en masse du VDF à 25 °C. Ils ont observé la formation de polymères de hautes masses molaires présentant un haut degré de cristallinité et des points de fusion de l'ordre de 10 °C supérieurs à ceux généralement rencontrés pour le PVDF.

1.3.1.5 Polymérisation en CO₂ supercritique

Plus récemment, DeSimone^{25,26} a décrit la polymérisation du VF₂ en milieu CO₂ supercritique. En travaillant à une température de 75 °C, une pression de 275 bars, avec le diéthylperoxy dicarbonate (DEPDC) et sans tensioactif, le VF₂ polymérise comme dans le cas d'une polymérisation en solution. Le PVDF précipite au cours de la polymérisation.

I.3.2 Propriétés du PVDF

I.3.2.1 Propriétés physiques

Les meilleurs solvants du PVDF sont le diméthyl acétamide (DMAc), le diméthylformamide (DMF), l'hexaméthylphosphoramide (HMPA) et le diméthylsulfoxyde (DMSO). L'acétone est fortement absorbée à température ambiante et provoque le gonflement du polymère. Mais il peut le solubiliser à chaud si le PVDF n'a pas une masse molaire trop élevée.

Le PVDF industriel a une masse molaire comprise entre $2 \cdot 10^4$ à $5 \cdot 10^5$ g.mol⁻¹. Cette détermination est rendue possible grâce à l'utilisation de la viscosité et de la relation de Mark-Houwink-Sakurada :

$$[\eta] = K[M_v]^\alpha,$$

où $[\eta]$ représente la viscosité intrinsèque, M_v la masse viscosimétrique, K et α sont les constantes de Mark-Houwink-Sakurada. Elles sont déterminées pour une température et un solvant donnés. Dans le cas du PVDF, ces constantes ont été déterminées dans le DMAc à 25 °C par Welch^{23,27} :

$$K = 2,13 \cdot 10^{-4} \text{ d.g}^{-1} \text{ et } \alpha = 0,62.$$

Le PVDF est un polymère fortement cristallin : l'indice de cristallinité et le degré de cristallisation du polymère dépendent en fait beaucoup des traitements thermiques et mécaniques auxquels il a été soumis. La littérature rapporte des valeurs du degré de cristallinité allant de 20 à 68 %^{22,28,29}.

Le PVDF existe sous quatre formes cristallines : α , β , γ , et δ . Lovinger²³ a résumé les résultats les plus récents à ce sujet. La forme α est la plus couramment rencontrée et est généralement obtenue par cristallisation du polymère à l'état fondu par refroidissement à vitesse modérée ou rapide. La forme β peut être obtenue par étirement de films de PVDF. La troisième forme se retrouve quant à elle dans les films cristallisés à partir de solutions de PVDF dans le DMAc³⁰. La forme δ a été récemment découverte en étirant la forme α soumise à des champs électriques.

La température de fusion du polymère peut varier entre 158 et 197 °C en fonction de la masse molaire et des défauts d'enchaînement, tandis que la température de transition vitreuse est de -40 °C ce qui assure un domaine d'utilisation variant de 0 à 150 °C.

Le PVDF est un polymère difficilement réticulable, néanmoins des copolymères à base de VDF (notamment des poly(VDF-co-HFP)) peuvent être réticulés par les amines, les bisphénols et les radiations^{31,32}.

Le PVDF est un excellent isolant thermique : il peut dissiper un intense rayonnement thermique en se décomposant sans s'enflammer à des températures supérieures à 340 °C. Les réactions de décompositions thermiques du PVDF ont été étudiées par Nguyen³³. Il apparaît que la réaction prédominante est l'élimination d'HF (fluorure d'hydrogène), le second produit de décomposition majoritaire étant le trifluorobenzène provenant de ruptures de chaînes et de cyclisations, ce phénomène se produisant surtout à des températures excédant 530 °C.

1.3.2.2 Propriétés chimiques

Le PVDF résiste aux acides organiques, aux alcools, aux solvants halogénés, aux hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, aux huiles, aux sels, aux oxydants puissants ainsi qu'aux halogènes, à l'exception du chlore et du fluor.

Il est cependant attaqué par l'acide sulfurique à chaud, par les amines et par les bases.

1.3.2.3 Propriétés mécaniques

Le PVDF présente une bonne résistance en traction élevée, une bonne dureté, un faible fluage et une excellente résistance à l'abrasion^{28,29}.

1.3.2.4 Propriétés électriques

Ce polymère fluoré possède des propriétés piézo-électriques, pyro-électriques et ferro-électriques remarquables. L'ensemble de ces propriétés et leur lien avec la structure cristalline du PVDF ont été étudiés de façon approfondie par Lovinger²³.

1.3.2.5 Comportement aux radiations

Le PVDF peut subir des réticulations lorsqu'il est soumis à des radiations ionisantes, ce qui se traduit par une augmentation de la résistance du polymère à la traction et une diminution de son allongement à la rupture mais l'avantage est que l'on peut synthétiser des copolymères greffés, comme récemment reporté³⁴. Malgré l'apparition d'une légère

coloration, le polymère conserve d'excellentes propriétés mécaniques. Le PVDF est peu sensible aux rayonnements UV et aux radiations nucléaires.

I.3.3 Applications

Le PVDF trouve principalement ses applications dans des revêtements, câblerie et génie chimie, mais aussi dans l'industrie alimentaire.

I.3.3.1 *Revêtements*

Les propriétés du PVDF en font un matériau de choix dans la formulation de peintures destinées aux bâtiments (profilés, rideaux métalliques, toitures, bardages, etc...) et appliqués en usine. Ainsi, il est possible d'appliquer le PVDF sous forme de peinture poudre. Commercialement développée pour le revêtement de panneaux et de profilés d'aluminium extrudé, la poudre PVDF est considérée comme la relève des poudres polyester pour assurer durabilité et performance. Des bâtiments aussi célèbres que la Grande Arche ou la Pyramide du Louvre à Paris, utilisent du PVDF comme revêtement. Certaines formulations nécessitent l'emploi de polyméthacrylate de méthyle³⁵ pour adhésion (Kynar[®]).

I.3.3.2 *Câblerie*

Si le PVDF ne peut être utilisé en tant qu'isolant pour courants hautes fréquences, il trouve des applications pour le gainage de fils et câbles électriques destinés aux milieux humides, corrosifs ou radioactifs^{28,29}. Des câbles composés d'un gainage primaire en polymère fluoré et secondaire en PVDF sont souvent employés dans les faux plafonds des grands immeubles modernes, en raison de leur résistance au feu.

I.3.3.3 *Génie chimique*

Résistant à de nombreux milieux corrosifs et pouvant être utilisé jusqu'à 150 °C en service continu, le PVDF convient pour la fabrication de tuyauteries, raccords, joints, vannes et pompes^{28,29}. Grâce à sa facilité de mise en oeuvre, c'est un matériau de choix pour le génie chimique. C'est notamment le polymère offrant la plus grande résistance et imperméabilité sous faible épaisseur au brome liquide, ce qui en fait un matériau idéal pour le transport

(‘liner’ de PVDF pour des citernes) de cet élément. Pour la chaudronnerie destinée au génie chimique, le PVDF est proposé sous forme de produit semi-fini, de tubes, coudes et raccords de différents diamètres et de plaques, éventuellement recouvertes d’un tissu de fibres de verre.

I.3.3.4 Industrie alimentaire

Le PVDF permet de manipuler en toute sécurité la nourriture et les boissons telles que les produits laitiers, pharmaceutiques ou médicaux comme le sang. Ainsi, il est agréé par l’USDA (Dpt of Agriculture) pour la nourriture et les produits laitiers, les viandes et les volailles ; l’USP (pharmacopoeia) pour sa non toxicité ; le NSF (National Sanitation Foundation) pour le contact avec l’eau potable ; le FDA (Food & Drug Administration) pour le contact alimentaire.

I.4 COPOLYMERES DU FLUORURE DE VINYLIDENE

Le VDF a été copolymérisé avec de nombreux monomères. C. Tournut a décrit dans deux intéressantes revues les comonomères hydrogénés du VDF^{36,37}. Dans notre étude, nous ne nous intéresserons qu’aux monomères porteurs d’atomes de fluor. De plus, nous différencierons ceux porteurs de fonctions, des autres non fonctionnels.

I.4.1 Copolymères fluorés non fonctionnels

Nous avons décidé de classer les monomères selon le nombre croissant d’atomes de fluor portés par les carbones éthyléniques, puis par le nombre de groupements fluorés. Dans le cas le plus général, ces copolymérisations sont préparées par amorçage radicalaire et conduisent à des copolymères statistiques.

I.4.1.1 VDF/CF₃COCF₃

Les copolymères du VDF (Figure 1) avec CF₃COCF₃ (hexafluoroacétone, HFA) sont cristallins et intéressants pour leurs propriétés électriques et optiques. Actuellement, de nombreuses études sont menées sur le comportement du copolymère poly(VDF-co-HFA) lors

de mélange avec d'autres polymères comme le 2-éthylhexyl-co-acide acrylique-co-acétate de vinyle³⁸, le méthacrylate de méthyle³⁹ ou enfin l'acrylate d'éthyle⁴⁰).

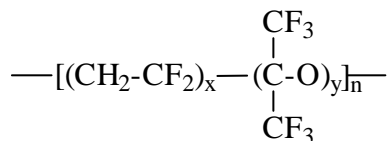


Figure 1 : copolymère poly(VDF-co-HFA).

I.4.1.2 VDF/H₂C=CH-Rf

Des copolymères à base de VDF et de H₂C=CH-Rf (Rf = alkylperfluoré C_nF_{2n+1} avec n variant de 1 à 9) ont été préparés en suspension. Les propriétés physiques des matériaux obtenus ont ainsi été étudiées par la société Shin-Etsu Chemicals^{41,42}. Par exemple, un copolymère poly(VDF-co-H₂C=CH-CF₃) (contenant 6,8 % mol. de motif H₂C=CH-CF₃, $\overline{M}_w = 2 \cdot 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) présente une flexibilité supérieure à celle d'un homopolymère PVDF.

I.4.1.3 VDF/H₂C=C(CF₃)₂

Contre toute attente, la copolymérisation en émulsion du VDF avec l'hexafluoroisobutylène (ou 3,3,3-trifluoro-2-trifluorométhylpropène, HFIB) conduit à un copolymère présentant une structure alternée⁴³⁻⁴⁷ alors que ces deux monomères ont des caractères électroattracteurs. Ce produit a été commercialisé par la société Allied sous la marque de CMX[®]^{46,48}, avant que sa production ne soit stoppée en raison de la toxicité de l'HFIB. Les propriétés exceptionnelles de ces matériaux sont liées à la protection offerte par les deux groupements -CF₃ sur les groupes méthylènes adjacents. Les propriétés de ces matériaux ont été comparées à celles du PVDF et du PTFE et reportées par Minhas et Petrucelli⁴⁶. Ce copolymère alterné très cristallin (T_m = 327 °C), possède également une T_g élevée de 132 °C⁴⁷ et sa solubilité dans les solvants organiques usuels est faible. Sa stabilité thermique et chimique ainsi que sa très faible tension superficielle de surface sont comparables à celles du PTFE et font de ces copolymères des matériaux aux propriétés exceptionnelles.

I.4.1.4 VDF/H₂C=CHF

En 1966, la société italienne Montecatini a décrit la synthèse de copolymères poly(VDF-co-VF)⁴⁹. Les copolymérisations ont été réalisées dans un milieu dispersant à base de persulfate d'ammonium et d'alcool *tertio*-butylique. Les mêmes auteurs ont, par la suite, déterminés les rapports de réactivité des deux monomères^{50,51} : $r_{\text{VDF}} = 0,17-0,43$, $r_{\text{VF}} = 3,8-5,5$. Ces valeurs nous indiquent que le fluorure de vinyle s'incorpore mieux que le VDF lors de cette copolymérisation car sa propagation est favorisée par rapport à son addition sur une unité VDF.

I.4.1.5 VDF/HFC=CF-CF₃

Dans le but de concurrencer les élastomères VDF/hexafluoropropène (I.4.1.12), la société Montefluos a proposé un nouveau copolymère à base de VDF et d'1-hydropentafluoropropène (HPFP). La société Ausimont (maintenant Solexis) commercialise un fluoroélastomère à base de poly(VDF-co-HPFP) sous le nom de Tecnoflon[®] SL (Tableau 2), mais la réactivité du HPFP vis à vis du VDF reste faible.

I.4.1.6 VDF/F₂C=CH-CF₃

Des copolymères poly(VDF-co-F₂C=CH-CF₃) ont été synthétisés par 3M/Dyneon⁵² et par Montedison⁵³, afin de supplanter ceux obtenus par copolymérisation du VDF avec HFP, menant ainsi à des élastomères fluorés originaux, mais dont leurs thermostabilités inférieures ne pourraient pas permettre de trouver un développement efficace. De plus, le PFP est faiblement réactif et les copolymères sont obtenus avec de faibles rendements. Néanmoins, des études fondamentales ont été entreprises par une équipe russe⁵⁴, l'amorçage se faisant par irradiation (bombardement électronique), et ceci particulièrement sur la cinétique de copolymérisation. Les rapports de réactivité des deux comonomères ont été déterminés, ainsi $r_{\text{VDF}} = 9,0$ et $r_{\text{CF}_2=\text{CHCF}_3} = 0,06$ prouvant que VDF est nettement plus réactif que le F₂C=CH-CF₃⁵⁴.

Co-monomères	Noms commerciaux	Société	Comportement
F ₂ C=CF(CF ₃)	Daief [®] 801	Daikin	E
	Fluorel [®]	3M/Dyneon	E
	Tecnoflon [®]	Ausimont/Solexis	E
	SKF [®] -26	Société Russe	E
	Viton [®]	DuPont	E
	Kynarflex [®]	Atofina/Arkema	Tp ou E
	Solef [®]	Solvay Solexis	Tp
F ₂ C=CFCl	Kel-F [®]	3M/Dyneon	Tp ou E
	SKF [®] -32	Société Russe	Tp
	Voltalef [®]	Atofina/Arkema	Tp
	Foraflon [®]	Atofina/Arkema	E
	Kf polymer [®]	Kureha	Tp
	Solef [®]	Solvay Solexis	Tp
HFC=CF(CF ₃)	Tecnoflon [®] SL	Ausimont	Tp ou E
H ₂ C=C(CF ₃) ₂	CMX [®]	Allied	Tp
F ₂ C=CF ₂	Kynar [®] SL, 7200	Atofina/Arkema	Tp
CF ₃ COCF ₃	-	Central Glass	Tp

Tableau 2 : Copolymères commerciaux du VDF (Tp : Thermoplastique E : Elastomère).

I.4.1.7 VDF/F₂C=CH-C₆F₁₃

Au laboratoire, des copolymérisations du VDF avec le F₂C=CH-C₆F₁₃ (préparé en deux étapes par télomérisation du VDF avec le C₆F₁₃I, puis par déshydrofluoration du monoadduit) ont été réalisées en solution dans l'acétate de méthyle en utilisant du peroxyphthalate de *tertio*-butyle comme amorceur⁵⁵. Cette étude a permis de déterminer les rapports de réactivité suivants : $r_{\text{VDF}} = 12,0 \pm 3,0$ et $r_{\text{F}_2\text{C}=\text{CH-C}_6\text{F}_{13}} = 0,9 \pm 0,4$ à 74 °C. Ces résultats démontrent la faible réactivité du monomère vis à vis du VDF et donc sa faible incorporation dans le copolymère. Cette différence élevée de réactivité est en bon accord avec celle entre le VDF et le F₂C=CH-CF₃ (paragraphe I.4.1.6). La microstructure qui en résulte se compose de microblocs de PVDF séparés par une unité F₂C=CH-C₆F₁₃.

I.4.1.8 VDF/F₂C=CHF

Le VDF copolymérise très bien avec le trifluoroéthylène (TrFE). Les rapports de réactivité ($r_{\text{VDF}} = 0,7$ et $r_{\text{TrFE}} = 0,50$ ⁵⁶) confirment cette bonne affinité du VDF avec le TrFE. De nos jours, les copolymères poly(VDF-co-TrFE) contenant une quantité de TrFE comprise entre 17 et 50 % mol. ont un développement commercial limité à quelques tonnes par an. Ces copolymères ont trouvé des applications diverses grâce à leurs propriétés pyrro- et ferro-électriques⁵⁷. En effet, actuellement, de nombreux travaux concernent l'étude de ces propriétés et ceci par diverses techniques : Microscopie à Force Atomique⁵⁸, simulation dynamique⁵⁹, R.M.N 2D⁶⁰ etc.....

I.4.1.9 VDF/F₂C=CFORf

Les premières copolymérisations d'un perfluoroalkoxy alkyl vinyl éther (F₂C=CFORf) avec le VDF ont été réalisées dans les années soixantes par la société DuPont et ceci selon un procédé en émulsion avec le PMVE (Rf = CF₃)⁶¹. En 1966, la NASA⁶² a décrit l'intérêt de la copolymérisation du VDF avec le F₂C=CFOC_nF_{2n+1} (n = 1, 2 ou 3) amorcée par l'AIBN sous haute pression (P > 1000 bars). Des fluoroélastomères avec des Tgs situées entre -25 et -20 °C ont ainsi été synthétisés.

Le PMVE a montré son aisance à copolymériser avec le VDF. Deux études cinétiques, l'une en solution dans l'acétate d'éthyle comme solvant^{63,64} et l'autre en suspension⁶⁵, ont respectivement décrit les rapports de réactivité égaux à $r_{\text{VDF}} = 3,4$; $r_{\text{PMVE}} = 0$ et $r_{\text{VDF}} = 1,06$; $r_{\text{PMVE}} = 0,11$. Ces études démontrent que le PMVE i) n'homopolymérise pas ($r_{\text{PMVE}} \approx 0$) et ii) qu'il s'incorpore assez bien avec le VDF en s'intercallant entre les blocs d'oligomères VDF. De plus, les élastomères poly(VDF-co-PMVE) présentent un comportement intéressant puisque les Tgs sont plus basses que -44 °C⁶⁶.

Enfin, des travaux récents⁶⁷ ont décrit leur utilisation dans les séparateurs de batteries au lithium à partir de copolymères poly(VDF-co-F₂C=CFOC_nF_{2n+1}) (avec n = 1, 2 ou 3) et ceci synthétisé par microémulsion.

Encore plus récemment, la société Dyneon⁶⁸ a revendiqué la synthèse de poly(VDF-co-PAAVE) à partir de comonomères de structure F₂C=CFO-(CF₂O)_n-(C₂F₄O)_m-R dont les Tg avoisinent -119 °C.

1.4.1.10 VDF/F₂C=CFBr

Le VDF a été copolymérisé avec le BrFC=CF₂ en émulsion⁶⁹. Les rapports de réactivité ont ainsi été déterminés : $r_{\text{VDF}} = 0,43$; $r_{\text{F}_2\text{C}=\text{CFBr}} = 1,43$. Ce comonomère est généralement introduit afin de réticuler les copolymères obtenus.

1.4.1.11 VDF/F₂C=CFCl

Les premiers copolymères poly(VDF-co-CTFE) ont été produits dès 1955, devenant les premiers élastomères fluorés commerciaux. Comme l'indiquent les rapports de réactivité ($r_{\text{VDF}} = 0,73$; $r_{\text{CTFE}} = 0,75$ ⁶⁹ ou $r_{\text{VDF}} = 0,17$; $r_{\text{CTFE}} = 0,52$ ²⁸), le CTFE réagit très bien avec le VDF en copolymérisation. Actuellement, selon les propriétés et les applications désirées, de nombreux copolymères poly(VDF-co-CTFE) sont proposés avec des quantités de CTFE variables. Ainsi, un matériau thermoplastique est obtenu lorsque la proportion de CTFE est inférieure à 15 % molaire. Par contre, si celle-ci est comprise entre 30 et 50 % mol., le polymère aura un comportement élastomère.

1.4.1.12 VDF/F₂C=CFCF₃

Le premier copolymère poly(VDF-co-HFP) fut produit en 1957 par la société DuPont de Nemours sous le nom commercial de Viton[®]. En 1958, la société 3M commercialisait Fluorel[®] et un peu plus tard Ausimont et Daikin mettaient respectivement sur le marché le Tecnoflon[®] et le Dai-El[®]. Les copolymères poly(VDF-co-HFP) possèdent de nombreuses propriétés qui dépendent de la proportion en HFP. Actuellement, il existe plus de 25 « grades » de copolymères poly(VDF-co-HFP) disponibles selon la quantité de VDF, la masse molaire, la présence d'additifs etc... Ces copolymères peuvent être employés dans la synthèse d'électrolyte⁷⁰ ou les séparateurs⁷¹ dans des batteries lithium, les durites de carburants, les corps de pompes, joints^{72,73} etc... Les matériaux obtenus, possèdent des propriétés d'élastomères si la proportion en HFP est supérieure à 15 %. Par contre, si celle-ci est inférieure à 15 % mol., le polymère aura un comportement thermoplastique.

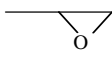
I.4.1.13 VDF/F₂C=CF₂

Les copolymères poly(VDF-co-TFE) sont des matériaux thermoplastiques qui présentent des propriétés ferro-électriques intéressantes⁷⁴. Ils peuvent être utilisés comme produits d'étanchéité de cellule solaire⁷⁵. La société Atofina N.A. (actuellement Arkéma) commercialise actuellement un copolymère poly(VDF-co-TFE) (80/20 % mol.) sous le nom de Kynar[®] SL, 7200 (voir Tableau 2). Il existe aussi des terpolymères poly(VDF-ter-HFP-ter-TFE) commercialisés par la société 3M Dyneon sous le nom de THV[®] ⁷⁶.

I.4.2 Copolymères fluorés fonctionnels

Il existe peu de comonomères fluorés fonctionnels du VDF commerciaux. Etudions les travaux cités dans la littérature concernant ce sujet.

I.4.2.1 VDF/F₂C=CF-(CF₂)_m-(CH₂)_n-X (X = -OH ou -CH(O)-CH₂)

Ohmori et coll.⁷⁷ ont décrit la synthèse de copolymères poly(VDF-co-CF₂=CF-(CF₂)_m-(CH₂)_n-X) avec X = -OH ou  en solution dans l'acétate d'éthyle et en suspension. Les copolymères résultant possèdent des Tgs comprises entre -23 et -9 °C (voir Tableau 3). Ces matériaux pourront par la suite subir des réactions de réticulation.

Composition des copolymères (rapport molaire)	Viscosité		
	intrinsèque (dL.g ⁻¹)	Tg (°C)	Td (°C)
VDF/F ₂ C=CF-CF ₂ -CH ₂ -OH (9/1)	0,22	-23	297
VDF/F ₂ C=CF-CF ₂ -CH ₂ -OH (7,5/2,5)	0,21	-9	288
VDF/F ₂ C=CF-CH ₂ -CH ₂ -OH (7/3)	0,15	-11	262
VDF/F ₂ C=CF-(CF ₂) ₂ -(CH ₂) ₂ -OH (9/1)	0,20	-21	292

Tableau 3 : Caractérisations des copolymères poly[(VDF-co-F₂C=CF-(CF₂)_m-(CH₂)_n-OH)]. (Td : Température de dégradation).

I.4.2.2 VDF/H₂C=CF-COOCH₃

Des copolymères poly(VDF-co-H₂C=CF-COOCH₃) ont été décrits dans un brevet japonais dans le but de produire des films pour batterie lithium⁷⁸.

I.4.2.3 VDF/F₂C=CF-(CH₂)₃-OAc

Au laboratoire, la copolymérisation du VDF avec un monomère porteur d'une fonction acétate (F₂C=CF-(CH₂)₃-OAc, FAc) a été réalisée⁷⁹. L'étude a été menée en masse et a permis de déterminer les rapports de réactivité des deux monomères : $r_{\text{VDF}} = 0,17 \pm 0,10$ et $r_{\text{FAc}} = 3,22 \pm 1,49$ à 120 °C. Ces résultats indiquent que le monomère FAc s'incorpore mieux que le VDF lors de la réaction de copolymérisation.

De même des copolymères poly(VDF-co-F₂C=CF-CH₂-OH) ont également été préparés⁸⁰ en solution par voie radicalaire. L'étude cinétique a permis l'obtention des rapports de réactivité des deux monomères : $r_{\text{VDF}} = 0,83 \pm 0,77$ et $r_{\text{FAI}} = 0,11 \pm 0,22$ à 50 °C. De plus, la détermination des constantes d'Alfrey et Price Q et e, indique que F₂C=CF-CH₂-OH est un monomère attracteur d'électrons.

I.4.2.4 VDF/F₂C=CF-(CH₂)₃-SAC

Ces mêmes auteurs ont étudié la copolymérisation du VDF avec un monomère porteur d'une fonction thioacétate : F₂C=CF-(CH₂)₃-SAC⁸¹. La cinétique de copolymérisation conduisant à la détermination des rapports de réactivité : $r_{\text{VDF}} = 0,60-0,63$ et $r_{\text{FSAC}} = 0,41-0,43$ à 120 °C, respectivement déterminé par les méthodes de Kelen et Tudos ou Tidwell et Mortimer), a permis de montrer la bonne réactivité du monomère fonctionnel vis à vis du VDF. De plus, ce PVDF porteur de fonctions thio-acetoxy peut subir une réaction d'hydrolyse afin de générer un copolymère porteur de fonctions thiols. Ces fonctions permettent d'obtenir un PVDF réticulable par réaction avec un diène non conjugué, selon un procédé de type 'thiol-ène'.

I.4.2.5 VDF/ $F_2C=C(CF_3)COF$

La structure et les propriétés physico-chimiques des copolymères poly(VDF-co- $F_2C=C(CF_3)COF$) ont été étudiés grâce à de nombreuses techniques : Simulation Monte-Carlo⁸², RMN du ^{19}F ⁸³, GPC⁸⁴. Ce même copolymère a aussi subi des réactions de réticulation en présence de bisphenolhexafluoropropane comme agent de réticulation⁸⁵. Les rapports de réactivité des deux monomères ont été calculés ($r_{VDF} = 7,60$ et $r_{F_2C=C(CF_3)COF} = 0,2$)⁸⁶.

I.4.2.6 VDF/ $F_2C=CF-O-(CF_2)_n-Br$, avec X groupement fonctionnel ou fonctionnalisable

La copolymérisation de $F_2C=CF-O-(CF_2)_n-Br$ a été entreprise avec le VDF⁸⁷ afin d'obtenir des matériaux réticulables. D'autres monomères de structures $F_2C=CF-(O-CF_2-CFR)_n-O-CF_2-(CFR')_m-SO_3^-M^+$ ^{88,89} ou $F_2C=CFO-CF_2-CF(CF_3)-O-C_2F_4-SO_2F$ ⁹⁰ ont aussi été copolymérisés avec le VDF. Pour ce dernier monomère, le copolymère résultant a pour application la synthèse de membrane pour piles à combustible.

I.4.2.7 VDF/ $F_2C=CF-COOCH_3$

Le méthyltrifluoroacrylate n'homopolymérise pas par voie radicalaire⁹¹, néanmoins sa copolymérisation avec le VDF a été réalisée par Watanabe et coll.⁹². La copolymérisation est induite par irradiation électronique et montre que le VDF est plus incorporé que le MTFA. Récemment, l'étude cinétique de copolymérisation en solution de ce système a permis l'obtention des rapports de réactivités de ces deux monomères⁹³ : $r_{VDF} = 0,30 \pm 0,03$ et $r_{MTFA} = 0$ à 50 °C avec le peroxyphthalate de tert-butyle. La composition en monomères (déterminée par RMN du ^{19}F) des copolymères obtenus, montre une tendance du système à alterner. Cette surprenante alternance (les deux comonomères étant tous les deux électroattracteurs) peut être expliquée par l'effet d'encombrement stérique du groupement ester porté par le MTFA tout comme cela est observé pour l'hexafluoroisobutylène précédemment mentionné.

I.4.2.8 VDF/ $H_2C=C(CF_3)-COOH$

De même que pour le monomère précédent, l' α -(trifluorométhyl) acide acrylique (TFMAA) n'homopolymérise que très mal par voie radicalaire^{94,95}, mais sa copolymérisation

avec le VDF conduit à des copolymères alternés, confirmée par la détermination des rapports de réactivités : $r_{\text{VDF}} = 0,33 \pm 0,03$ et $r_{\text{TFMAA}} = 0$ à 50 °C avec le peroxyphthalate de tert-butyle⁹⁶. Tout comme dans le cas de la copolymérisation avec l'HFIB, les réactions sont très rapides, exothermiques et les produits sont obtenus avec de bons rendements. Une fois de plus l'alternance peut être expliquée par la gêne stérique occasionnée par les groupements encombrants -CF₃ et -COOH portés par le TFMAA.

I.4.2.9 Réactivité du macroradical $\sim\sim\sim\sim\sim\text{VDF}^\bullet$

A partir des données de la littérature, nous pouvons déterminer une échelle de réactivité du macroradical $\sim\sim\sim\sim\sim\text{VDF}^\bullet$ vis à vis de divers monomères. Il est commun de comparer le rapport $1/r_A = k_{AB}/k_{AA}$, puisqu'il correspond au rapport des constantes de vitesses d'addition de $\sim\sim\sim\sim\sim\text{VDF}^\bullet$ sur un comonomère B (k_{AB}) (crosspropagation) ou sur une autre unité VDF (k_{AA}) (homopropagation).

Monomer B	r_A	r_B	$r_A r_B$	$1/r_A$	Ref.
H ₂ C=CH ₂	0,05	8,5	0,42	20,00	97
H ₂ C=CHOCOCH ₃	-0,40	1,67	-0,67	-2,5	98
	0,50	2,0	1,00	2,0	99
H ₂ C=C(CF ₃)CO ₂ H	0,33	0	0	3,03	96
FCH=CH ₂	0,17	4,2-5,5	0,71-0,94	5,88	50
	0,20-0,43	3,8-4,9	0,76-2,11	2,33-5,00	51
H ₂ C=CF CF ₂ OR _F	0,38	2,41	0,92	2,63	100
F ₂ C=CFH	0,70	0,50	0,35	1,43	56
F ₂ C=CHCF ₃	9,0	0,06	0,54	0,11	54
F ₂ C=CHC ₆ F ₁₃	12,0	0,90	10,80	0,08	55
CFCl=CF ₂	0,73	0,75	0,55	1,37	69
	0,17	0,52	0,09	5,88	28
CFBr=CF ₂	0,43	1,46	0,63	2,33	69
CF ₂ =CF ₂	0,23	3,73	0,86	4,35	69,101
	0,32	0,28	0,09	3,13	102
CF ₃ -CF=CF ₂	6,70	0	0	0,15	103
	2,45	0	0	0,40	101

	2,90	0,12	0,35	0,34	104
$F_2C=CFOCF_3$	3,40	0	0	0,29	64
$F_2C=CFOC_3F_7$	1,15	0	0	0,86	64
$F_2C=CFO(HFP)OC_2F_4SO_2F$	0,57	0,07	0,04	1,75	105
$CF_2=CFCH_2OH$	0,83	0,11	0,09	1,02	80
$CF_2=CF(CH_2)_2Br$	0,96	0,09	0,09	1,00	106
$CF_2=CF(CH_2)_3OAc$	0,17	3,26	0,59	5,56	79
$F_2C=CF(CH_2)_3SAc$	0,60	0,41	0,25	4,07	81
$CF_2=CFCO_2CH_3$	0,30	0	0	3,33	93
$F_2C=C(CF_3)COF$	7,60	0,02	0,15	0,13	86
$F_2C=C(CF_3)OCOC_6H_5$	0,77	0,11	0,08	1,30	107

Tableau 4 : Coefficient de réactivité du VDF avec divers comonomères en polymérisation radicalaire.

Ainsi, plus ce rapport $1/r_A$ est important, plus le radical $\sim\sim\sim\sim\sim VDF^\bullet$ est apte à réagir sur le second monomère B. Le Tableau récapitulatif 4 permet ainsi de suggérer comme échelle de réactivité du macroradical $\sim\sim\sim\sim\sim VDF^\bullet$: $F_2C=CHC_6F_{13} < F_2C=CHCF_3 < HFP < PMVE < PPVE < VDF < TrFE < CTFE$ (valeur récente) $\approx BrTFE < H_2C=CF CF_2OR_F < TFE < F_2C=CFC_3H_6SCOCH_3 < F_2C=CFC_3H_6OAc < H_2C=CHF \approx CTFE$ (ancienne valeur) $<$ éthylène. Ceci n'est qu'un ordre de réactivité du macroradical $\sim\sim\sim\sim\sim VDF^\bullet$ et ne tient pas compte des diverses réactions de transferts ou des taux de conversion de copolymérisations utilisés dans chaque copolymérisation propres à chaque monomère. Néanmoins cette échelle de réactivité nous informe sur les types de double liaison qui copolymérisent bien avec le VDF.

I.5 CONCLUSION

Par ces nombreuses et intéressantes propriétés chimiques ou physiques, le PVDF est actuellement utilisable comme matériaux dans de nombreuses industries. Cependant, il présente quelques limitations : son coût, son taux de cristallinité élevé, sa solubilité insuffisante dans les solvants organiques classiques et sa difficulté de réticulation (excepté par les amines, polyphenols et les radiations). De plus, il peut difficilement subir des réactions de modifications. Ainsi, la synthèse de copolymères du VDF avec des monomères fluorés fonctionnels représente une alternative intéressante pour surmonter ces limitations (excepté celle du coût du polymère). L'étude de la copolymérisation du VDF avec des comonomères non fonctionnels et fonctionnels commerciaux ou de synthèses a déjà été largement décrite dans la littérature. Cependant peu de travaux récents décrivant son utilisation dans le domaine des piles à combustible ont été répertoriés et feront l'objet d'un paragraphe ultérieur (Partie B paragraphe I.3).

Il semble donc intéressant de mettre au point l'élaboration de nouveaux monomères fonctionnels principalement acides sulfuriques ou phosphoniques ou groupements précurseurs ou l'utilisation de monomères commerciaux fonctionnels, puis d'effectuer leur copolymérisation avec le VDF (et d'autres oléfines fluorées telles que l'HFP ou le CTFE) en vue de préparer des matériaux originaux porteurs de fonctions échangeuses de protons ($-SO_3H$ par exemple), ce qui constitue les objectifs de cette thèse.

Références

- (1) Downing, F. B.; Benning, A. F.; McHarness, R. C.; (E. I. Du Pont de Nemours & Co.). US Patent, 2551573, **1951**.
- (2) Mantell, R. M.; Barnhart, W. S.; (M. W. Kellogg Co.). US Patent, 2751375, **1956**.
- (3) Zverev, B. P.; Gol'dinov, A. L.; Panshin, Y. A.; Borovnev, L. M.; Shirokova, N. S.: SU Patent, 216699, **1968**.
- (4) Kaess, F.; Lienhard, K.; Michaud, H.; (Sueddeutsche Kalkstickstoff-Werke A.-G.). DE Patent, 1288085, **1969**.
- (5) McBee, E. T.; Hass, H. B.; Bittenbender, W. A.; Weesner, W. E.; Toland, W. G., Jr.; Hausch, W. R.; Frost, L. W. *J. Ind. Eng. Chem. (Washington, D. C.)* **1947**, 39, 409-412.
- (6) Schultz, N.; Martens, P.; Vahlensieck, H. J.; (Dynamit Nobel A.-G.): DE Patent, 2659712, **1978**.
- (7) (Produits Chimiques Pechiney Saint-Gobain). FR Patent, 1337360, **1963**.
- (8) Ukihashi, H.; Ichimura, M.; (Asahi Glass Co., Ltd.). JP Patent, 43029126, **1968**.
- (9) Miville, M. E.; Earley, J. J.; (Pennsalt Chemicals Corp.). US Patent, 3246041, **1966**.
- (10) Mears, W. H.; Stahl, R. F.; Orfeo, S. R.; Shair, R. C.; Kells, L. F.; Thompson, W.; McCann, H. *J. Ind. Eng. Chem. (Washington, D. C.)* **1955**, 47, 1449-1454.
- (11) Baratov, A. N.; Kucher, V. M. *Zh. Prikl. Khim. (Sankt-Peterburg)* **1965**, 38, 1068-1072.
- (12) Neugebauer, C. A.; Margrave, J. L. *J. Phys. Chem.* **1956**, 60, 1318-1321.
- (13) Dubov, S. S.; Landau, M. A.; Volkova, E. V.; Bulygina, L. A. *Zh. Fiz. Khim.* **1969**, 43, 1574-1575.
- (14) Hauptschein, M.; (Pennsalt Chemicals Corp.). US Patent, 3193539, **1965**.
- (15) (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.). FR Patent, 1419741, **1965**.
- (16) Iserson, H.; (Pennsalt Chemicals Corp.). US Patent, 3245971, **1966**.
- (17) McCain, G. H.; Semancik, J. R.; Dietrich, J. J.; (Diamond Alkali Co.). FR Patent, 1530119, **1968**.
- (18) (Daikin Kogyo Co., Ltd.). GB Patent, 1179078, **1970**.
- (19) (Kali-Chemie A.-G.). GB Patent, 1057088, **1967**.
- (20) Foster, R. G.; (Imperial Chemical Industries Ltd.). GB Patent, 1149451, **1969**.
- (21) Carlson, D. P.; (du Pont de Nemours, E. I., and Co.). DE Patent, 1806426, **1969**.
- (22) Goerlitz, M.; Minke, R.; Trautvetter, W.; Weisgerber, G. *Angew. Makromol. Chem.* **1973**, 29-30, 137-162.
- (23) Lovinger, A. J. *developments in crystalline polymers I, 1981, 195, Applied science publishers, London.*
- (24) Natta, G.; Allegra, G.; Bassi, W. I.; Sianesi, D.; Capiriccio, G.; Torti, E. *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.* **1965**, 3, 4263-4278.
- (25) Charpentier, P. A.; Kennedy, K. A.; DeSimone, J. M.; Roberts, G. W. *Macromolecules* **1999**, 32, 5973-5975.
- (26) Wojcinski, L. M., II; Saraf, M.; Gerard, S.; Roberts, G. W.; DeSimone, J. M. *Abstracts of Papers, 224th ACS National Meeting, Boston, MA, United States, August 18-22, 2002* **2002**, POLY-661.
- (27) Welch, G. J. *Polymer* **1974**, 15, 429-432.
- (28) Dohany, R. E. *Encycl. Polym. Sci. Technol.* **1989**, 17, 532-547.
- (29) Seiler, D. A. *Modern Fluoropolymers (J. Scheirs, ed), chap 25, Wiley, New-York* **1997**, 487-505.

- (30) Weinhold, S.; Litt, M. H.; Lando, J. B. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1979**, *17*, 585-589.
- (31) Schmiegel, W. W. *Kautsch. Gummi, Kunstst.* **1978**, *31*, 137-148.
- (32) Taguet, A.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *184*, 127-211.
- (33) Nguyen, T. *J. Macromol. Sci. Rev., Macromol. Chem. Part C* **1985**, *25*, 227.
- (34) Ameduri, B.; Boutevin, B. *Well-Architected Fluoropolymers : Synthesis, Properties and Applications*; Elsevier: Amsterdam, **2004**.
- (35) Wood, K. A.; Hedhli, L.; Vicini, S.; Moyses, S.; (Atofina Chemicals, Inc.): US Patent, 6635714, **2003**.
- (36) Tournut, C. *Macromol. Symp.* **1994**, *82*, 99-109.
- (37) Tournut, C.; Kappler, P.; Perillon, J. L. *Surf. Coat. Int.* **1995**, *78*, 99-100, 102-103.
- (38) Kano, Y.; Sato, H.; Okamoto, M.; Kotaka, T.; Akiyama, S. *J. Adh. Sci. Tech.* **1999**, *13*, 1243-1251.
- (39) Kano, Y.; Okamoto, M.; Kotaka, T. *Polymer* **1999**, *40*, 2459-2463.
- (40) Kano, Y.; Akiyama, S.; Kasemura, T. *Int. J. Adh. Adhesives* **1997**, *17*, 207-212.
- (41) Watanabe, J.; Fujiwara, M.; (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.): EP Patent, 388202, **1990**.
- (42) Watanabe, J.; Fujiwara, M.; (Shin-Etsu Chemical Industry Co., Ltd.): JP Patent, 03056516, **1991**.
- (43) Mueller, M. B.; Chandrasekaran, S.; (Allied Chemical Corp.). DE Patent, 2117654, **1971**.
- (44) Pochan, J. M.; Hinman, D. F.; Froix, M. F.; Davidson, T. *Macromolecules* **1977**, *10*, 113-116.
- (45) Froix, M. F.; Goedde, A. O.; Pochan, J. M. *Macromolecules* **1977**, *10*, 778-781.
- (46) Minhas, P. S.; Petruccelli, F. *Plastics Engineering* **1977**, *33*, 60-63.
- (47) Weinhold, S.; Litt, M. H.; Lando, J. B. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1982**, *20*, 535-552.
- (48) CM1 Technical Brochure, A., 1992.
- (49) Sianesi, D.; Caporiccio, G.; ("Montecatini" Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica). FR Patent, 1464332, **1966**.
- (50) Sianesi, D.; Caporiccio, G. *J. Polym. Sci. PartA-1 : Polym. Chem.* **1968**, *6*, 335-339.
- (51) Caporiccio, G.; Sianesi, D. *Chim. Ind. (Milan)* **1970**, *52*, 37-42.
- (52) Bolstad, A. N.; (Minnesota Mining and Manufacturing Co.): US Patent, 3163628, **1964**.
- (53) Sianesi, D.; Bernardi, G. C.; Reggio, A.; (Montedison): US Patent, 3331823, **1967**.
- (54) Usmanov, K. U.; Yul'chibaev, A. A.; Mukhamadaliev, N.; Sarros, T. K. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **1975**, *18*, 464-466.
- (55) Otazaghine, B.; Sauguet, L.; Ameduri, B. *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1009-1016.
- (56) Yagi, T.; Tatemoto, M. *Polymer Journal (Tokyo, Japan)* **1979**, *11*, 429-436.
- (57) Teysse, G.; Lacabanne, C. *Polymer* **1995**, *36*, 3641-3648.
- (58) El Hami, K.; Yamada, H.; Matsushige, K. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2001**, *72*, 347-350.
- (59) Abe, Y.; Tashiro, K. *Polymer* **2001**, *42*, 3409-3417.
- (60) Mabboux, P.-Y.; Gleason, K. K. *J. Fluorine Chem.* **2002**, *113*, 27-35.
- (61) Albin, J. R.; Gallagher, G. A.; (assigned to DuPont): US Patent, 3136745, **1964**.
- (62) Schuman, P. D.; Peninsular Chem. Res. Inc., Gainesville, FL, USA., 1966; p 139.
- (63) Ameduri, B. M.; Armand, M.; Boucher, M.; Boutevin, B. L.; (Hydro-Quebec): WO Patent, 2001049758, **2001**.
- (64) Otazaghine, B.; Sauguet, L.; Boucher, M.; Ameduri, B. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 1747-1756.
- (65) Yuan, C.; Hu, C.; Xu, X.; Zhang, Q.; Hu, Q. *Gaofenzi Xuebao* **2001**, 316-319.

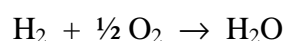
- (66) Ameduri, B.; Boutevin, B.; Kostov, G. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 105-187.
- (67) Arcella, V.; Brinati, G.; Sanguineti, A.; (Ausimont S.p.A.): EP Patent, 1028479, **2000**.
- (68) Worm, A. T.; Veretennikov, N. V.; Volkova, M. A.; Sokolov, S. V.; (Dyneon LLC, E. I. Du Pont de Nemours & Co.): US Patent, 6294627, **2001**.
- (69) Moggi, G.; Bonardelli, P.; Bart, J. C. J. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1984**, *22*, 357-365.
- (70) Shi, Q.; Yu, M.; Zhou, X.; Yan, Y.; Wan, C. *J. Power Sources* **2002**, *103*, 286-292.
- (71) Coulon, M.; Silvert, P.-Y.; Irissin-Mangata, J.; Ameduri, B.; (Le Carbone Lorraine): WO Patent, 2002082571, **2002**.
- (72) Arcella, V.; Ferro, R. "*Fluorocarbon Elastomers*", **1997**; J. Scheirs (Ed), Modern Fluoropolymers, Chap. 2, p 71-98, Wiley New-York.
- (73) Van Cleef, A. "*Fluoroelastomers*", **1997**; J. Scheirs (Ed), Modern Fluoropolymers, Chap. 32, p 597-614, Wiley New-York.
- (74) Moggi, G.; Bonardelli, P.; Monti, C.; Bart, J. C. J. *Polym. Bull.* **1984**, *11*, 35-40.
- (75) Nagai, K.; Ishikawa, N.; (Dyneon LLC ; Daido Hokusai, Inc.). JP Patent, 11106589, **1999**.
- (76) Hull, D., E.; Jonhson, B., V.; Rodricks, J., F.; Stanley, J., B. "*THV Fluoroplastics*", **1997**; J. Scheirs (Ed), Modern Fluoropolymers, Chap. 13, p 257-270, Wiley New-York.
- (77) Ohmori, A.; Tomihashi, N.; Inukai, H.; Shimizu, Y.; (Daikin Kogyo Co., Ltd.). EP Patent, 135917, **1985**.
- (78) attribué à Daikin: JP Patent, 228218, **2000**.
- (79) Ameduri, B.; Bauduin, G.; Boutevin, B.; Kostov, G.; Petrova, P. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4544-4550.
- (80) Guiot, J.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 3634-3643.
- (81) Ameduri, B.; Boutevin, B.; Kostov, G. K.; Petrova, P. *Design. Monomers Polym.* **1999**, *2*, 267-285.
- (82) Yusupbekova, F. Z.; Asamov, M. K. *Plast. Massy* **1995**, 3-5.
- (83) Yusupbekova, F. Z.; Asamov, M. K. *Plast. Massy* **1991**, 58-60.
- (84) Yusupbekova, F. Z.; Asamov, M. K.; Kuzaev, A. I. *Vysokomol. Soedin., Ser. B* **1985**, *27*, 269-271.
- (85) Yusupbekova, F. Z.; Asamov, M. K. *Plast. Massy* **1986**, 16-17.
- (86) Khodzhaev, S. G.; Yusupbekova, F. Z.; Yul'chibaev, A. A. *Sbornik Nauchnykh Trudov - Tashkentskii Gosudarstvennyi Universitet im. V. I. Lenina* **1981**, *667*, 34-48.
- (87) Chekmarev, P. M.; Poliakova, A. A.; Andrushin, V. M. *Fluorine Notes [online computer file]* **2000**, *9*, No pp. given.
- (88) Doyle, C. M.; Farnham, W. B.; Feiring, A. E.; Morken, P. A.; Roelofs, M. G.; (E. I. Du Pont de Nemours & Co.): WO Patent, 9941292, **1999**.
- (89) Bekiarian, P. G.; Farnham, W. B.; (E. I. Du Pont de Nemours & Co.): WO Patent, 2000052060, **2000**.
- (90) Ameduri, B. M.; Armand, M.; Boucher, M.; Manseri, A.; (Hydro-Quebec): WO Patent, 2001049757, **2001**.
- (91) Ito, H.; Giese, B.; Engelbrecht, R. *Macromolecules* **1984**, *17*, 2204-2205.
- (92) Watanabe, T.; Momose, T.; Ishigaki, I.; Tabata, Y.; Okamoto, J. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1981**, *19*, 599-602.
- (93) Souzy, R.; Guiot, J.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Paleta, O. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9390-9395.

-
- (94) Iwatsuki, S.; Itoh, T.; Iida, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 1389-1392.
- (95) Aglietto, M.; Passaglia, E.; Montagnini di Mirabello, L.; Botteghi, C.; Paganelli, S.; Matteoli, U.; Menchi, G. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 2843-2853.
- (96) Souzy, R.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 476-485.
- (97) Sorokin, A. D.; Volkova, E. V.; Naberezhnykh, R. A. *Radiats. Khim.* **1972**, *2*, 295-297.
- (98) Baradie, B.; Shoichet, M. S. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3569-3575.
- (99) Guiot, J.; thèse de doctorat, Université de Montpellier, France, 2003.
- (100) Ameduri, B.; Bauduin, G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 3109-3121.
- (101) Bonardelli, P.; Moggi, G.; Turturro, A. *Polymer* **1986**, *27*, 905-909.
- (102) Naberezhnykh, R. A.; Sorokin, A. D.; Volkova, E. V.; Fokin, A. V. *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* **1974**, 232-233.
- (103) Moggi, G.; Bonardelli, P.; Russo, S. *Conv. Ital. Sci. Macromol.*, **1983**, *2*, 405-408.
- (104) Gelin, M.-P.; Ameduri, B. *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 577-585.
- (105) Sauguet, L.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *soumis à Polymer.*
- (106) Guiot, J.; Neouze, M. A.; Sauguet, L.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 917-935.
- (107) Guiot, J.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Lannuzel, T. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 887-896.

PARTIE B : LES MEMBRANES POLYMERES POUR PILE A **COMBUSTIBLE**

I.1 INTRODUCTION

Le principe de la pile à combustible a été démontré par l'anglais William Grove, en 1839 : il est généralement décrit comme l'inverse de celui de l'électrolyse. Plus précisément, il s'agit d'une combustion électrochimique et contrôlée d'hydrogène et d'oxygène, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, selon la réaction chimique globale :



Cette réaction s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes (l'anode et la cathode) séparées par un électrolyte ; elle peut intervenir dans une large gamme de température, de 70 à 1000 °C (Schéma 1). Plusieurs de ces unités de références (anode-membrane-cathode) sont empilées pour former un "stack" afin de développer une puissance suffisante selon l'application. Selon le niveau de température retenu, la nature de l'électrolyte et des électrodes, les réactions chimiques intermédiaires mises en jeu varient mais le principe général reste inchangé.

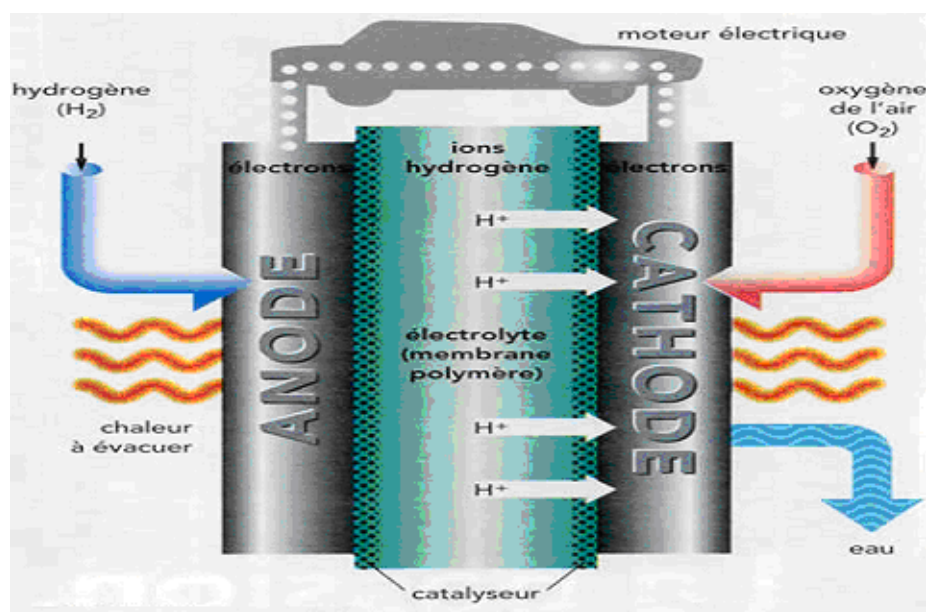


Schéma 1 : Schéma de pile à membrane échangeuse de protons(PEMFC).

Il existe cinq grandes familles de piles selon la nature de l'électrolyte utilisé (Tableau 1) : alcalines (AFC), à acide polymère (PEMFC), à acide phosphorique (PAFC), à carbonate à l'état fondu (MCFC) et à oxydes solides (SOFC)^{1,2}.

Type de pile	Electrolyte	Température (°C)	Domaine d'utilisation et gamme de puissance
Alcaline (AFC)	Potasse (liquide)	80	Espace, transports 1 – 100 kW
acide polymère (PEMFC)	Polymère (solide)	80 à 120	Portable, transports, stationnaire 1 – 100 MW
acide phosphorique (PAFC)	Acide phosphorique (liquide)	200	stationnaire, transports 200 kW – 10 MW
carbonate à l'état fondu (MCFC)	Sels fondus (liquide)	650	Stationnaire 500 kW – 10 MW
oxydes solides (SOFC)	Céramique (solide)	700 à 1000	stationnaire, transports 500 kW – 10 MW

Tableau 1 : Les différents types de piles à combustible.

Les divers types de piles couramment développées fonctionnent généralement autour d'un point qui correspond à un rendement brut de l'ordre de 50 %. L'un des points clés de ces technologies est l'électrolyte. Le tableau fait apparaître que, sur ces cinq types de piles, trois fonctionnent avec un électrolyte liquide et deux avec un électrolyte solide. Pour des raisons essentiellement liées à la fiabilité et à des contraintes d'industrialisation en grande série, le concept d'électrolyte solide est plus attractif : c'est la raison pour laquelle se dessine un consensus international pour privilégier deux filières, celle des piles à combustibles acide polymère (à membrane échangeuse de protons, en anglais PEMFC pour *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* ou *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) et celle des piles à oxydes solides (SOFC, pour *Solid Oxide Fuel Cell*).

Les piles à combustibles entrent dans la composition de matériaux énergétiques utilisés dans des domaines très variés tels que les tractions électriques (véhicules individuels et pour le transport public), l'espace, les portables (ordinateurs et téléphones), le stationnaire ou la domotique^{1,2} ; les applications des piles à combustibles dépendent bien évidemment de l'électrolyte utilisé qui conditionne la puissance déployée et la température d'utilisation. Dans le domaine de l'automobile, l'intérêt écologique des véhicules électriques n'est plus à démontrer grâce à leurs conditions propres (absence d'émission de CO₂). Néanmoins, leurs cahiers des charges nécessitent des propriétés particulières pour que ces systèmes présentent des performances et des coûts comparables à ceux des véhicules utilisant des moteurs thermiques (pour l'automobile la durabilité est de 5000h à 120 °C). Aussi, la société Daimler-Chrysler envisage de produire dès 2005 environ 100 000 véhicules par an.

Cependant, les problèmes de durée de vie, de production et d'industrialisation des piles, de stockage du combustible et de coût, ainsi que la progression du rendement des moteurs thermiques, ralentissent les efforts de recherche. Pourtant, les préoccupations environnementales et la part des émissions de dioxyde de carbone considéré comme un gaz à effet de serre, relancent fortement ces recherches et dès 1990 des programmes importants sont à nouveau engagés aux Etats-Unis, Canada, Japon et en Europe.

Vu le nombre croissant d'articles scientifiques et de brevets sur la synthèse des matériaux de base, leur réticulation, la conception ou les applications, il paraissait intéressant de faire le point sur la situation. Ce travail se focalise sur les piles à membranes échangeuses de protons (PEMFC), et notamment sur celles utilisant les combustibles tel que le méthanol et l'hydrogène. Leur fonctionnement à basse et moyenne température (inférieure à 150 °C) font d'elles des candidats de choix pour l'application mobile dans le cas des piles à combustible au méthanol direct (DMFC) et pour l'application véhicule électrique dans le cas des piles hydrogène/air. Nous présentons brièvement ci-après un état de l'art sur la synthèse et l'utilisation de monomères et copolymères clés pour l'obtention de membrane entrant dans la composition de la pile à combustible (PEMFC).

Plusieurs voies sont évoquées montrant que des polymères sulfonés tels que des styréniques ou ceux contenant des hétéroatomes de diverses natures ont pu être utilisés comme membranes de PAC³ : polymères sulfonés azotés (cas des polyimides), oxygénés [poly(aryl éther sulfones), poly(oxyde de phénylène) ; résine phénol formol, poly(aryl éther cétone)] ou fluorés^{4,5} mais aussi des poly(oxyde de phénylène) phosphoniques. Parmi les

dérivés fluorés⁶⁻⁸, nous distinguons essentiellement trois grandes familles de monomères fluorés acides (sulfoniques, phosphoniques et, comme présentant une acidité moins élevée, les carboxyliques) favorisant ainsi la conduction protonique.

Nous évoquons d'abord les polymères hétérocycliques puis dans un deuxième temps les polymères fluorés fonctionnels.

I.2 MEMBRANES POLYMERES POUR PILE A COMBUSTIBLE

I.5.1 I.2.1 Les polymères non fluorés

I.2.1.1 Résines phénolformaldéhydes sulfonées et polystyrènes sulfonés

Les premières membranes à base de polymères aromatiques ont été développées par General Electric⁹ avec les résines phénolformaldéhydes décrites par Adams et Holmes en 1935¹⁰ et avec des copolymères comme les acides polystyrène-divinylbenzène sulfoniques réticulés mis au point par D'Alelio en 1944¹¹. Les résines phénolformaldéhydes sont obtenues à partir de phénol substitué en para et de formaldéhyde. Un réseau tridimensionnel réticulé peut être préparé en ajoutant au mélange réactionnel du phénol non substitué (Schéma 2).

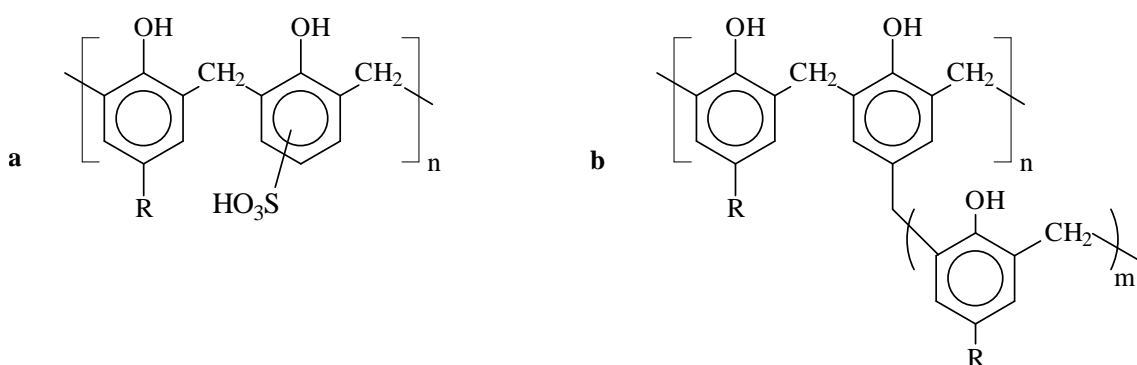


Schéma 2 : Structures générales des résines phénolformaldéhydes sulfonées linéaires (a) et réticulées (b).

Par la suite, des membranes en polystyrène sulfoné réticulé plus stable chimiquement et thermiquement ont été obtenues par copolymérisation du styrène et du divinylbenzène et post-sulfonées par un traitement avec de l'acide sulfurique concentrée ou de l'acide chlorosulfonique¹². Leur utilisation comme membrane dans les piles à combustible date des années 50-60^{11,13}.

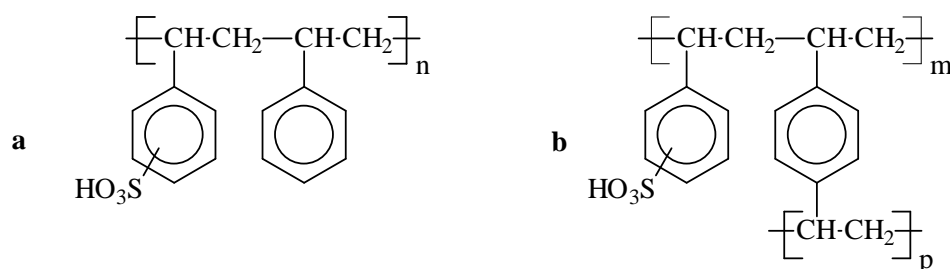


Schéma 3 : Structures de l'acide polystyrène divinylbenzène sulfonique linéaire (a) et réticulé (b)

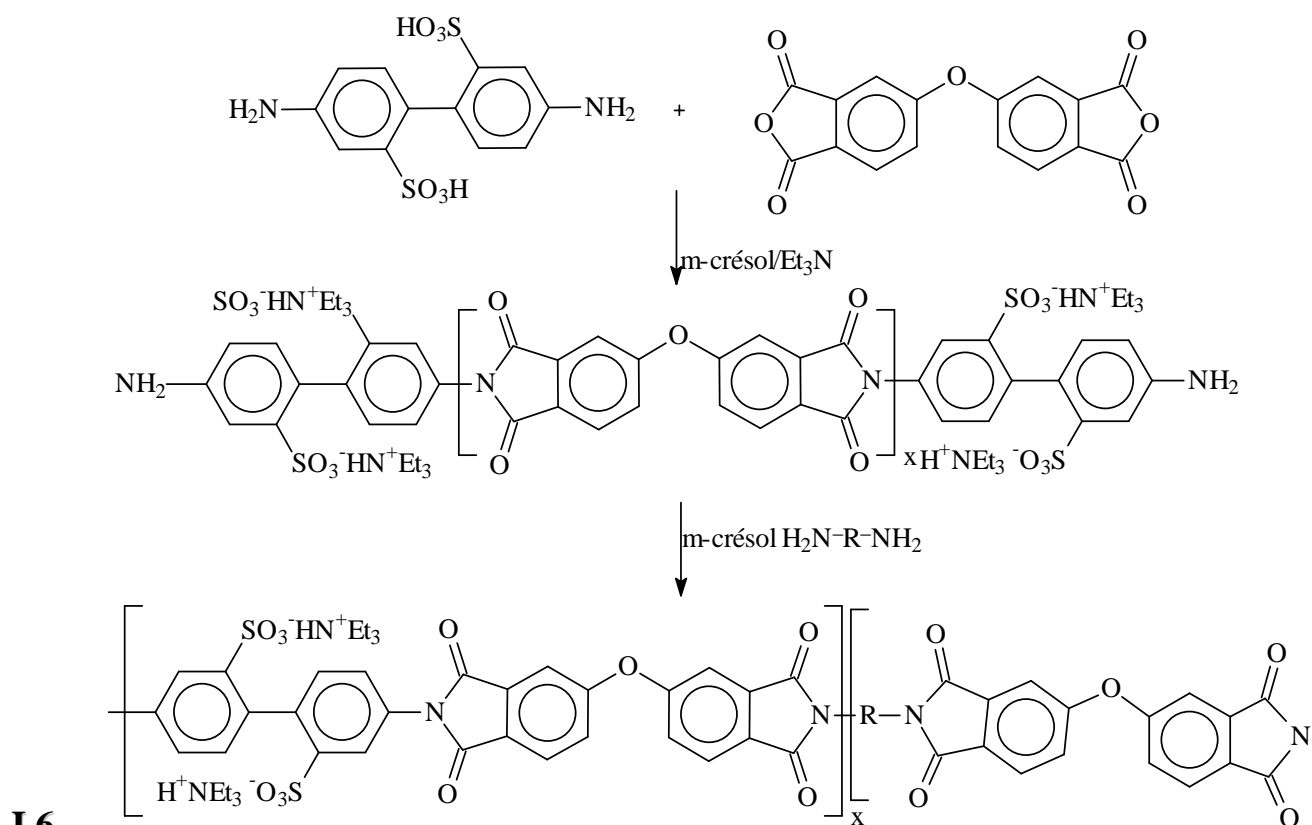
En 1968, Hodgon¹⁴ met en évidence la dégradation en quelques heures à 70 °C de ces polymères (phénolformaldéhydes sulfonés et poly(styrène-co-divinylbenzène) acides sulfoniques) en présence de solutions aqueuses contenant de l'hydrogène dissout. Ces membranes, aux propriétés insuffisantes pour une application en pile, ont présenté des durées de vie de 200 heures à 60 °C et des densités de puissance comprises entre 1,5 et 9,3 mW.cm⁻² en PEMFC⁹.

Toutefois, ces matériaux ont été les premiers utilisés dans les navettes spatiales américaines pour le programme GEMINI dès 1970.

I.2.1.2 Polyimides (PI) sulfonés

Par rapport à la synthèse précédente, l'approche décrite par Mercier et coll.¹³ consiste à synthétiser une série de polyimides sulfonés présentant une solubilité améliorée, par polycondensation dans le m-crésol, de diamines aromatiques originales contenant des fonctions acides sulfoniques.

Les réactions de base sont les suivantes :



I.6

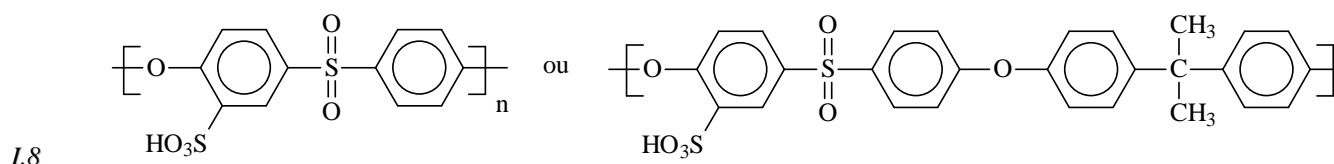
I.7 SCHEMA 4 : VOIE DE SYNTHÈSE DE POLYIMIDES SULFONÉS¹³.

Les diamines aromatiques $H_2N-R-NH_2$ sont variables, pouvant présenter des groupements encombrants et/ou des liaisons phényl éthers. Ces mêmes auteurs ont aussi préparés, selon cette voie, des PI naphthaléniques sulfonés¹⁵.

Des membranes ont été obtenues par « casting » ou par coulée/évaporation et caractérisées en déterminant leur capacité d'échange ionique, leur gonflement dans l'eau, leur conductivité protonique. Les performances de ces matériaux en pile à hydrogène à 70 °C¹⁶ montrent que les membranes polyimides sulfonés (sPI) se sont révélées trois fois plus perméables à l'hydrogène que le Nafion[®] 117. Les performances du polyimide naphthalénique sulfoné sont plus prometteuses¹⁷. Le phénomène de dégradation de la stabilité mécanique se révèle plus lent que dans le cas de la structure naphthalénique.

I.2.1.3 Poly(aryl éther sulfones) sulfonés

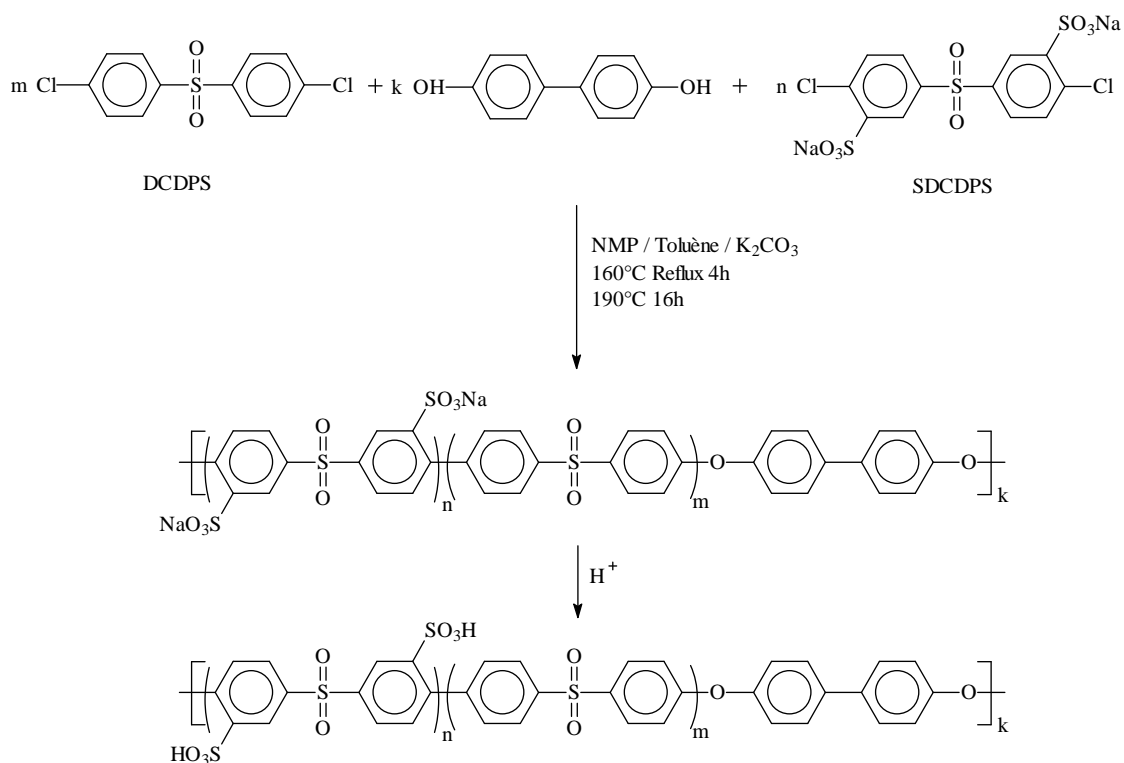
En 1993, Nolte et coll.^{18,19} ont décrit la synthèse de polymères à motifs constitutifs :



SCHEMA 5 : STRUCTURES GENERALES DES POLY(ARYLENE ETHER SULFONES) SULFONES.

Selon le mode de sulfonation utilisé, deux types de polysulfones peuvent être obtenus. Dans le premier cas, la membrane est soluble même pour de faibles taux de sulfonation (dès 35 % molaire), empêchant son utilisation en pile à combustible, alors que les seconds matériaux obtenus ne deviennent solubles qu'au delà d'un taux supérieur à 65 % molaire. Les performances en pile à combustible de ces membranes réticulées se sont révélées faibles parce que les membranes déshydratées étaient trop cassantes. De plus, leur conductivité protonique s'est révélée inférieure d'un facteur cinq à celle des membranes Nafion[®] 117.

L'équipe de MacGrath²⁰ a préparé par polycondensation des poly(aryl éther sulfones) sulfonés de masses molaires élevées selon le schéma réactionnel ci-après :



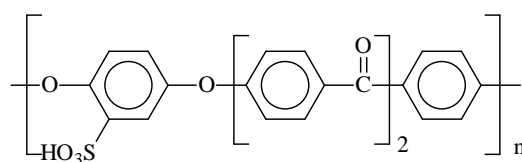
I.9

I.10 SCHEMA 6 : VOIE DE SYNTHESE DES POLY(ARYL ETHER SULFONES) SULFONES PAR POLYCONDENSATION²⁰.

Cette approche consiste en la copolymérisation de motifs bisphénol et de dichlorodiphénylsulfone sulfonés et non sulfonés. De cette façon, les groupements sulfoniques se trouvent sur des positions spécifiques du noyau aromatique, ce qui permet l'obtention de structures plus stables et plus acides en modifiant les densités électroniques par rapport aux polymères synthétisés par post-sulfonation. Une conductivité de $0,17 \text{ S.cm}^{-1}$ a été mesurée pour un copolymère contenant 60 % de motifs sulfonés (CEI de 2,42), ce qui est supérieur aux valeurs du Nafion[®] 115 ($0,12 \text{ S.cm}^{-1}$) dans les mêmes conditions.

I.2.1.4 Poly(aryléther cétones) sulfonés (PEEK)

Les poly(aryléther cétones) sont une classe de polymères constituées de séquences de liaisons éther entre des cycles aromatiques. Ces polymères commerciaux conduisent après sulfonation directe²¹ à des matériaux disponibles dans une large gamme de masses équivalentes.



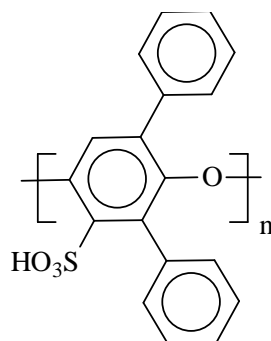
1.11 SCHEMA 7 : STRUCTURE DU POLY(ETHER ETHER CETONE) SULFONE.

Les auteurs mentionnent qu'un taux de sulfonation d'environ 60 % molaire est un bon compromis entre la conductivité et les propriétés mécaniques de ces membranes. La conductivité de ce matériau, après traitement acide, est élevée à température ambiante²² (environ $6.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à comparer avec les $1.10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ du Nafion[®] 117). Une durée de vie de 4300 heures en pile hydrogène à 50 °C avec une membrane de 18 μm d'épaisseur a été démontrée et une densité de puissance de $0,57 \text{ W.cm}^{-2}$ a été obtenue avec cette même membrane en pile hydrogène/air à 90 °C²¹.

Le traitement afin de promouvoir la polymérisation intra/inter chaînes des groupements sulfoniques à 120 °C sous vide, mène à la conversion de 30 % de ces groupements en sultones. Les matériaux préparés de cette façon montrent des propriétés de conductivité et de tenue mécanique similaires au Nafion[®] 22.

1.2.1.5 Poly(oxyde de phénylène) sulfoné

Hay²³ et Hodgdon²⁴ ont préparé des poly(oxyde de 2,6-diphényl-1,4-phénylène) sulfoné présentant le motif :

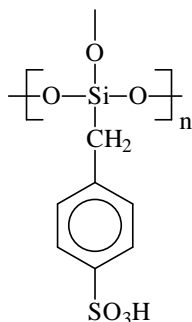


1.12 SCHEMA 8 : STRUCTURE DU POLY(OXY-2,6-DIPHENYL-4-PHENYLENE) SULFONE (SP₃O).

Cette famille de polymère correspond à la seconde génération de matériaux développée par la société Ballard. Cette nouvelle génération de polymère est préparée par post-sulfonation d'une série de poly(oxyde de phénylène) dans une gamme de masses équivalentes de 350 à 1500²⁵. Toutes les membranes BAM2G ont montré des performances en pile comparables aux membranes Nafion[®] et Dow[®] tout au moins en début de vie²⁶. Ces performances furent cependant de courte durée puisque les membranes se dégradent après 500 heures de travail en pile continue.

I.2.1.6 Polymères sulfonés à base de silicate

Il s'agit de matériaux hybrides inorganiques/organiques préparés "in-situ" dans une solution de polymère. Ces polymères ont été synthétisés par un groupe français²⁷ et présentant la formule :

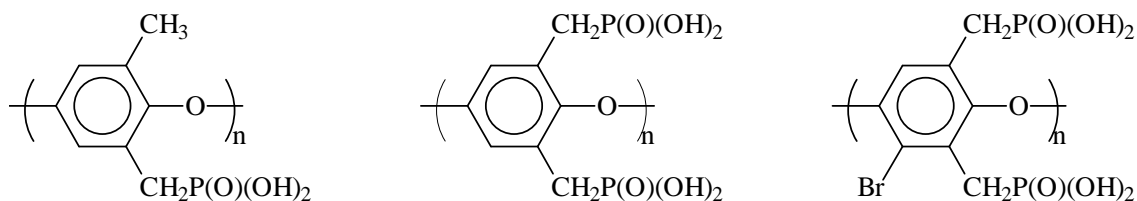


I.13 SCHEMA 9 : STRUCTURE DU POLY(BENZYL ACIDE SULFONIQUE) SILOXANE.

Au lieu d'utiliser un dopant acide pour rendre ces matériaux conducteurs protoniques, Sanchez et coll.²⁷ ont utilisé des polymères sulfonés pour former des polymères nanocomposites hybrides. Le poly(benzyl acide sulfonique) siloxane²⁷ (Schéma 9) a montré une stabilité thermique au delà de 250 °C et de bonnes performances en pile à combustible à méthanol direct. La conductivité protonique mesurée à 25 °C est de $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. Bien que ces matériaux apparaissent comme très prometteurs, ces membranes n'ont pas une bonne tenue mécanique.

I.2.1.7 Poly(oxyde de phénylène) phosphoniques

Une autre approche intéressante, implique le remplacement du groupement acide sulfonique par un groupement acide phosphonique afin d'améliorer la stabilité thermique des membranes (évitant aussi la désulfonation). En effet, les membranes perfluorosulfonées ne sont pas utilisables à des températures supérieures à 100 °C à cause de l'hydrolyse de groupement arylsulfonique. La synthèse de ces polymères originaux a fait l'objet des travaux de Xu et Cabasso²⁸ de structures variées :



I.14 **SCHEMA 10** : STRUCTURES DES POLY(OXYDIMETHYLPHENYLENE) PHOSPHONES.

Cette étude de 1993²⁸, rapporte l'utilisation de polymères de type poly(oxydiméthylphénylène) phosphonés (schéma 10) dans une pile à hydrogène. Les premiers résultats à 25 °C suggèrent que les performances de ce matériau sont légèrement inférieures à celle du Nafion[®] 117. En effet, l'acidité du groupement phosphonique à 25 °C est plus faible que celle du groupement -CF₂SO₃H.

I.2.1.8 Polyphosphazènes sulfonés

Les membranes à base de polyphosphazènes sulfonés (sPP) sont des matériaux attractifs pour l'application en pile à combustible, hydrogène et méthanol, de part leurs stabilités thermiques et chimiques. Elles sont préparées par sulfonation directe de polyphosphazènes dans des conditions simples (en solution dans la NMP ou le DMAc en présence de SO₃ à 80 °C). L'avantage de cette famille de polymère réside dans la large gamme de matériaux accessibles. En effet, diverses chaînes latérales (possédant par exemple des sites d'échanges ioniques pour la réticulation) peuvent facilement être attachées sur le groupement -P=N du squelette du polymère .

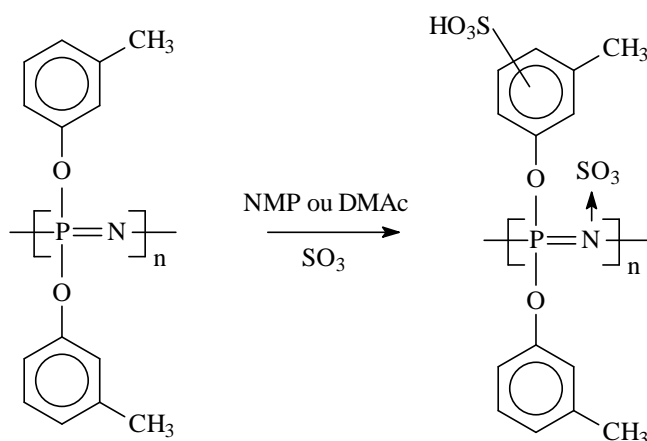


Schéma 11 : Sulfonation du poly[bis(3-méthylphénoxy)phosphazène]

Les valeurs de conductivité protonique des sPP méthylés réticulés et non réticulés ont été trouvées comme relativement proches même lorsque la teneur en eau de la membrane

réticulés est inférieure. Cependant, la conductivité protonique de ces matériaux reste inférieure de 30 % à celle des membranes Nafion[®] 117²⁹. De plus, le sPP non réticulé est soluble dans le méthanol et commence à se déformer à 76 °C. Les membranes polyphosphazènes sulfonés réticulées, sont quant à elles stables jusqu'à 173 °C.

En 2002, Allcock et coll.³⁰ ont réalisé des membranes de type sPP méthylés avec des valeurs de conductivités protoniques comprises entre 10^{-2} et 10^{-1} S.cm⁻¹ et des perméations diminuées d'un facteur six pour les membranes de polyphosphazènes et d'un facteur douze pour celle réticulés par rapport au Nafion[®] 117.

I.14.1 I.2.1.9 Conclusion sur les membranes hydrogénées

L'impressionnante panoplie de familles de polymères étudiées est révélatrice de l'intérêt porté aux structures thermostables. La majorité d'entre elles arrive désormais à rivaliser avec le Nafion[®] en terme de conductivité ou de perméation au combustible. Ces membranes sont caractérisées par un prix très attractif par rapport aux composés fluorés ; néanmoins les problèmes liés à leur stabilité thermique et à l'oxydation un réel facteur limitant. Lorsqu'elles sont utilisées en pile à combustible, ces membranes se dégradent thermiquement, ou leurs propriétés mécaniques (dûes au gonflement) ne leur octroient pas des durées de vie suffisantes. De plus, elles sont sensibles aux radicaux libres ; la formation de HO• à partir de la forte quantité d'eau formée au sein de la pile en fonctionnement crée une dégradation importante de ces polymères.

I.2.2 Les polymères fluorés

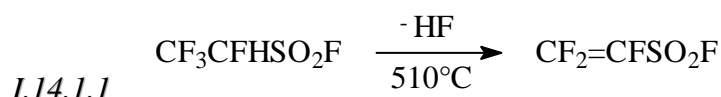
Les (co)polymères fluorés présentant des groupements acides latéraux ont été des matériaux de choix pour la préparation de membranes dû à leur efficace conduction protonique (l'acidité de l'extrémité -CF₂-SO₃H est accentuée par la présence du groupement difluorométhylène très électroattracteur) et à leur stabilité chimique, thermique et au vieillissement^{31,32} et aux radicaux HO•.

Trois principales catégories sont distinguables en fonction du groupement acide porté par ces monomères, qui peut être sulfonique, carboxylique ou phosphonique. Il est également possible de séparer ces monomères en deux grandes familles : les aromatiques et

les aliphatiques. C'est à ces derniers que nous consacrerons la suite de ce chapitre ; la première famille ayant fait l'objet d'un travail antérieur^{8,33} au sein de notre équipe.

I.2.2.1 Monomères fluorés aliphatiques porteurs de fonction fluorure de sulfonyle

Les travaux les plus pertinents ont été réalisés par la société Du Pont de Nemours, qui dès 1962, proposait la synthèse du fluorure de trifluorovinylsulfonyle par déhydrofluoration pyrolytique du fluorure de 1,2,2,2,-tetrafluorosulfonyle^{34,35} :



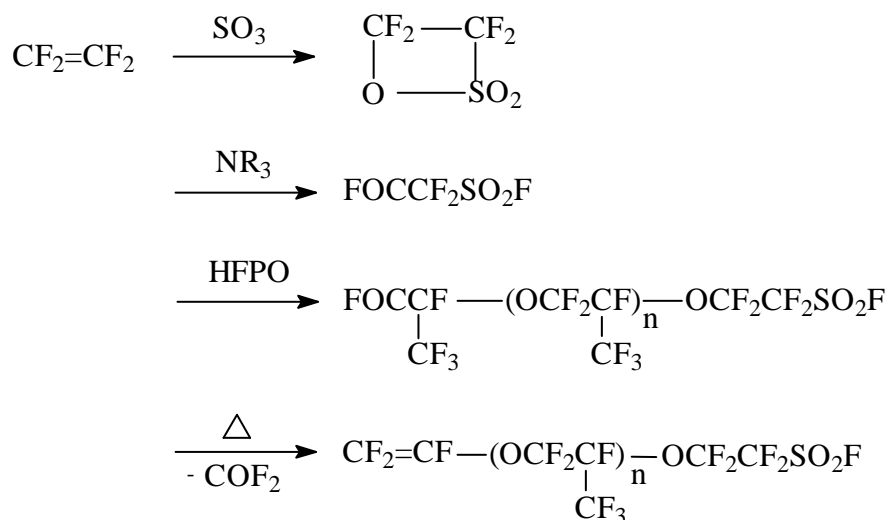
I.14.1.2 Schéma 10 : Synthèse du fluorure de trifluorovinylsulfonyle^{34,35}.

Ce procédé a été extrapolé à la synthèse de $R_FFC=CF-SO_2F$ à partir de $R_FCF_2-CFHSO_2F$ ^{34,35}. Les copolymères du TFE avec ces monomères ont conduit à des PTFE originaux présentant des fonctions fluorure de sulfonyle latérales^{34,35}.

Des monomères trifluorovinylsulfonyle de masses plus élevées et à extrémité $-SO_2F$ ont fait l'objet de dépôts de brevets par les Sociétés Du Pont de Nemours³⁴, Dow Chemical³⁶ et plus récemment une publication par Solvay-Solexis⁷. Leur procédé faisant intervenir une sulfone comme réactif principal, tandis que la dernière étape consiste en une pyrolyse, comme décrite ci-après.

I.2.2.1.1 Le procédé de Du Pont de Nemours

I.14.1.3



I.14.1.4

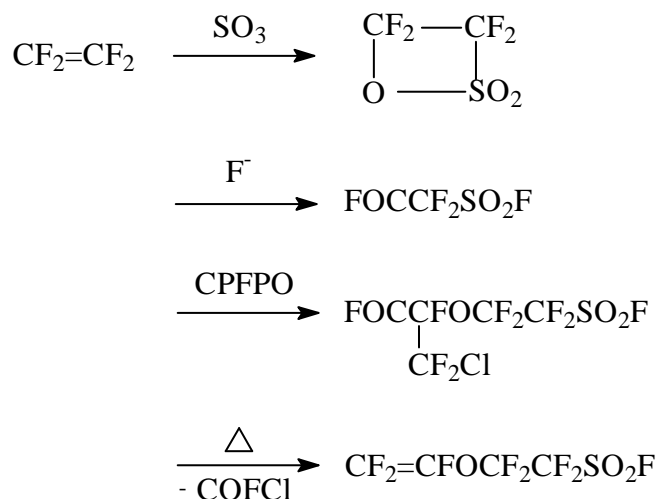
(n = 0,1)

I.14.1.5 Schéma 11 : Synthèse d'éther vinylique fluorure de sulfonyl aliphatique perfluoré selon le procédé Du Pont de Nemours³⁵.

Ce monomère clé réagit facilement avec le tétrafluoroéthylène (TFE) et conduit à la membrane Nafion[®] après hydrolyse des fonctions -SO₂F. Initialement utilisée dans le procédé chlore/soude, au vu de ces performances remarquables de stabilité à l'oxydation, à la réduction et à la corrosion ; la membrane Nafion[®] s'est aujourd'hui imposée comme la référence des électrolytes commerciales aussi bien pour les piles à combustible à hydrogène ; dans le cas de pile au méthanol direct des problèmes de fluage et de non perméabilité totale au combustible surviennent, et sont les facteurs limitants de ces matériaux . Néanmoins son coût très élevé, sa stabilité thermique moindre dans les conditions de piles à combustible et sa perméabilité au méthanol sont ses limitations.

I.2.2.1.2 Le procédé de Dow Chemical

Cette compagnie utilise l'oxyde de chloropentafluoropropylène (CPFPO) en remplacement de HFPO pour faciliter la formation de la double liaison copolymérisable F₂C=CFO³⁶.

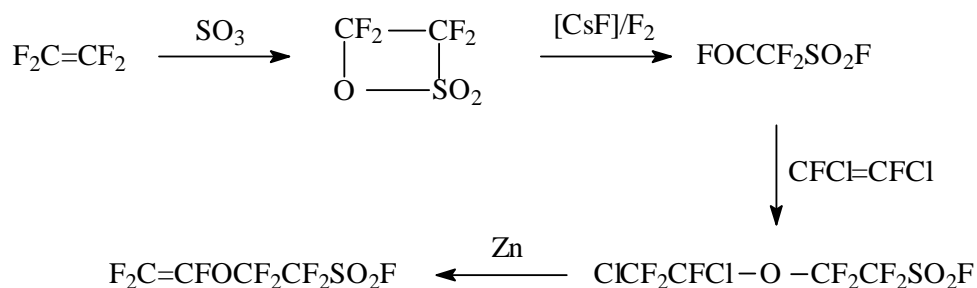


I.14.1.6 Schéma 12 : Synthèse d'éther vinylique fluorure de sulfonyl aliphatique perfluoré selon le procédé Dow Chemical Technology³⁶.

La bonne copolymérisation radicalaire de monomère perfluoré porteur d'un groupement sulfonyl fluoré avec le TFE a été mis en évidence³⁶ et a mené à un dépôt de brevet, malgré un groupement espaceur plus court entre le groupe fonctionnel -SO₂F et la double liaison copolymérisable par rapport au cas précédent.

I.2.2.1.3 Le procédé Solvay Solexis

Cette société a récemment proposé une alternative de synthèse du monomère décrit au paragraphe précédent. Leur procédé fait intervenir l'addition d'hypofluorite sur le 1,2-difluoro-1,2-dichloroéthylène à basse température, l'étape finale consistant en une dehalogénéation par le zinc⁷ :



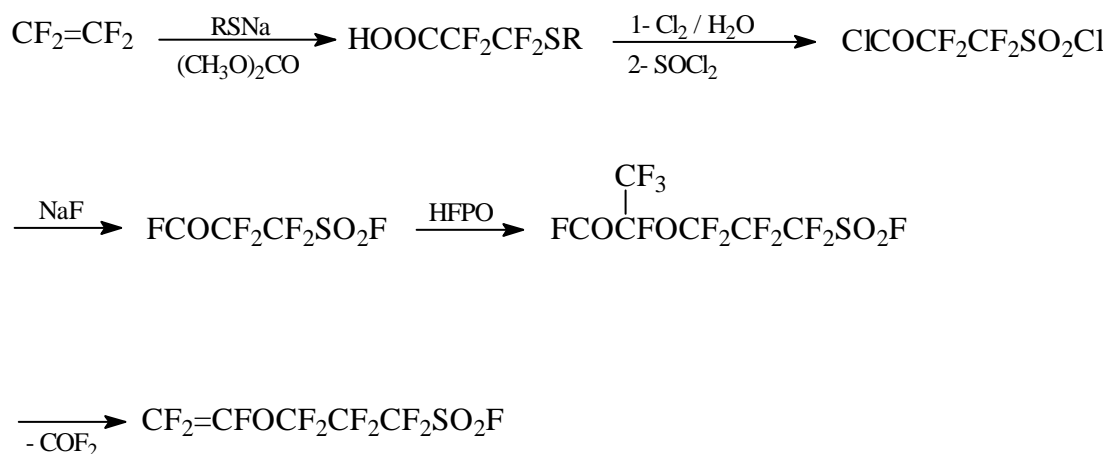
I.14.1.7 Schéma 13 : Synthèse d'éther vinylique fluorure de sulfonyl aliphatique perfluoré selon le procédé Solvay Solexis⁷.

I.2.2.1.4 Le procédé Asahi Glass

La compagnie Asahi Glass a développé deux voies de synthèse de monomère perfluoré sulfoné fonctionnel mis en jeu dans la copolymérisation avec le TFE pour l'obtention de membrane pour PAC.

La première voie qui s'effectue en trois étapes, concerne la fluoration électrochimique d'une sulfone cyclique hydrogénée conduisant à $\text{FOC}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ avec un bon rendement. Après réaction avec HFPO, ce précurseur subit une pyrolyse afin d'obtenir le monomère $\text{F}_2\text{C}=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{F}$. Comme dans le cas précédent, le bras espaceur est court vis à vis des monomères précurseurs du Nafion[®].

La seconde voie de synthèse concerne l'élaboration d'un thioéther fluoré, qui peut être oxydé par le processus suivant :



I.14.1.8 Schéma 14 : Synthèse d'éther vinylique perfluoré aliphatique porteur de fluorure de sulfonyl aliphatique perfluoré selon le procédé Asahi Glass Technology.

Bien d'autres méthodes de synthèse ont été mise en œuvre de manière fondamentale à différente échelle de production.

C'est ainsi que les pionniers Krespan et England³⁷ ont synthétisé un monomère perfluoroallylique à extrémité $-\text{SO}_2\text{F}$ à partir de HFP et de trioxide de sulfure catalysé par BF_3 . Le monomère attendu $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_4-\text{SO}_2\text{F}$ est ensuite isolé de la manière suivante :



I.14.1.9 Schéma 15 : Synthèse du perfluoro(3-oxa-hex-5-ene-1-sulfonyl fluoride)

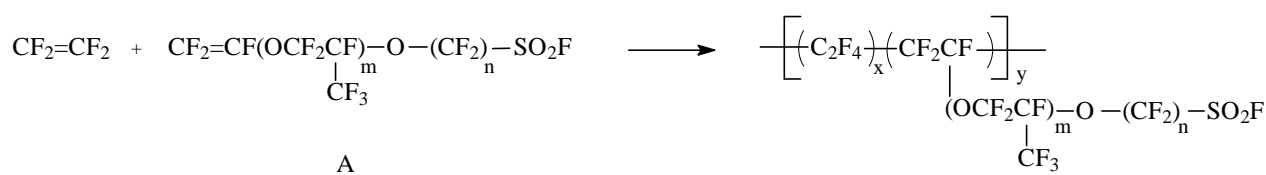
De plus, Kostov et coll.³⁸ ont préparé FOC-CF₂-SO₂F (à partir de l'isomérisation de la tétrafluoroéthane-β-sulfone) qui réagit avec F₂C=CF-CF₂-O-SO₂F (préparé via l'addition d'HFP sur SO₃, catalysé par B(OCH₃)₃) pour donner F₂C=CF-CF₂-O-C₂F₄-SO₂F.

De même, Nguyen et Wakselman³⁹ ont utilisé une autre voie de synthèse et ont introduit plusieurs unités d'HFPO.

Plus récemment, DesMarteau⁴⁰ a effectué la synthèse de monomères originaux de formule générale F₂C=CFOCF₂CF(CF₃)OC₂F₄-G où le groupe fonctionnel G représente les fonctions SO₂NHSO₂CF₃, N(Na)SO₂CF₃ ou N(Na)SO₂C₄F₈SO₂N(Na)SO₂CF₃.

Les synthèses de monomères fluorés de formule générale R_F-FC=CF-SO₂F ; où R_F correspond soit à F^{34,41}, soit à C_nF_{2n+1}⁴², et H₂C=CH-R_F-SO₂F où R_F représente (CF₂)_n, n=4, 6 ou CF₂CF(CF₃)OC₂F₄⁴³ ont également été décrites.

Ces membranes commerciales Nafion[®], Flemion[®], Aciplex[®] et celles synthétisées par la société Dow Chemical ou Solexis sont réalisées à partir de copolymères obtenus par copolymérisation radicalaire du tétrafluoroéthylène avec les monomères précités de structure F₂C=CFO-R_F-SO₂F selon la réaction suivante :



I.14.1.10 Schéma 16 : Schéma de copolymères du TFE porteurs de fonctions fluorure de sulfonyl par copolymérisation radicalaire.

Les structures de ces membranes commerciales, qui dominent le marché et de structure peuvent alors être résumées comme suit :

Paramètre de structure	Société Nom	Masse équivalente = 1 / CEI	I.15 EPAISSEUR
m = 1 ; x = 5 - 13,5	I.16 DUPONT		
n = 2 ; y = 1	Nafion [®] 120	1200	260
	Nafion [®] 117	1100	175

	Nafion [®] 115	1100	125
	Nafion [®] 112	1100	80
	I.17 ASASHI		
m = 0,1 ; n = 1 - 2	GLASS	1000	120
	Flemion [®] -T		
	Flemion [®] -S	1000	80
	Flemion [®] -R	1000	50
	I.18 ASASHI		
m = 0 ; n = 2 - 5	CHEMICALS	1000-	
x = 1,5 - 14	Aciplex [®] -S	1200	25-100
	I.19 DOW		
m = 0 ; n = 2	CHEMICAL	800	125
x = 3,6 - 10	Dow [®]		
	I.20 SOLVAY		
m = 0 ; n = 2	SOLEXIS		
x = 4 ; y = 1	Hyflon Ion [®]		

Tableau 2 : Structure des membranes commerciales Nafion[®], Flemion[®], Aciplex[®] et celles des sociétés Dow et Solexis.

Toutes ces membranes, malgré des longueurs de chaînes latérales différentes, possèdent des conductivités comparables. Elles sont comprises entre 0,20 et 0,05 S.cm⁻¹ selon la masse équivalente du matériau étudié. Il semblerait que la longueur du groupement latéral influe sur la durée de vie du matériau au sein de la pile. Ils sont disponibles dans une large gamme de masses équivalentes et avec des épaisseurs variables afin d'augmenter les densités de puissance obtenues en pile H₂/O₂.

Soulignons aussi quelques études concernant la copolymérisation du fluorure de vinylidène (VDF ou VF₂) avec ces monomères fluorosulfoniques. Par exemple, la

copolymérisation du VDF par de nombreux procédés avec des vinyl éther perfluorés fonctionnels (alkoxyalkyl) et principalement les fluorosulfoniques et leurs dérivés, a été effectuée avec succès résumée ci-après.

Les pionniers dans le domaine sont Ezzel et Carl³⁶ qui ont réalisé des copolymères du VDF avec des éthers vinyliques ethoxy perfluorés fluorosulfoniques A.

Puis, Connolly et Gresham³⁵ ont étudié la copolymérisation du VDF avec éther vinylique perfluoré à extrémité -SO₂F (PFSFVE) et la terpolymérisation impliquant l'HFP, en émulsion. Néanmoins, ces co- et terpolymérisation font intervenir une faible quantité initiale en monomère, et par conséquent un faible taux d'incorporation de celui-ci au sein du polymère compris entre 0,2 et 5,0 %.

Récemment, Feiring et coll.⁴⁴⁻⁴⁶ ont également étudié la copolymérisation du VDF avec des comonomères fonctionnels variés de formule générale F₂C=CFOCF₂CF(CF₃)OC₂F₄R ou R représente NHSO₂CF₃ (décrit par Desmarteau⁴⁰ ou Xue⁴⁷), SO₂Cl(SO₂CF₃)₂, SO₂NliSO₂CF₃ et SO₂F (PSEPVE)⁴⁶. Il est intéressant de noter que dans le cas de ce dernier système (poly(VDF-co-PSEPVE) copolymère), les copolymères obtenus possèdent des Tg de -20 °C et aucune perte de poids n'est notée en dessous de 375 °C.

Ces copolymères possédant des groupes pendants de type fluorosulfonyl methide ou imide fluorure de sulfonyle, sont des ionomères fluorés originaux pouvant être utilisés comme batteries, piles à combustible, cellules électrolytiques, membranes échangeuses d'ions, capteurs, fenêtres électrochromiques, batteries et piles à combustible.

Plus récemment, il a été montré la bonne réactivité du PSEPVE dans sa copolymérisation avec le VDF⁴⁸ et la large gamme d'incorporation en monomère fonctionnel pouvait être atteinte.

De plus, l'addition d'HFP dans ce dernier système permet l'augmentation de la réactivité du PSEPVE et de ce fait d'accroître l'intégration de ce monomère dans les polymères ainsi que leurs rendements. Il est à noter que les élastomères originaux (leurs Tg variant de -30 à -24 °C) ainsi produits possèdent une thermostabilité assez élevée⁴⁹.

Cependant, nous pouvons noter qu'aucune copolymérisation du VDF n'a été réalisée avec un monomère porteur d'une fonction acide phosphonique.

I.2.2.2 Monomères vinyl alkoxy perfluoré acide carboxylique

Le monomère le plus simple de cette famille $F_2C=CFCO_2H$ peut être préparé suivant différentes méthodes^{35,36,44}. Contrairement à la préparation des éthers vinyliques perfluorés sulfonés, la synthèse d'éthers vinyliques perfluorés carboxyliques est difficile. Les trois compagnies précitées ci-dessus se partagent le marché de ces monomères.

Pour les entreprises Du Pont de Nemours et Dow Chemical, seule l'étape de difluoration est différente.

1.2.2.2.1 Technologie Du Pont

Dans la synthèse multi étapes de ce monomère, la première étape mène au methyl-3-methoxy tétrafluoroéthylène avec un rendement de 74 %, mais celui de la dernière est faible (de l'ordre de 8 à 15 %). Ce rendement a pu être amélioré par l'utilisation de différents solvants aprotiques produisant l'acide perfluoré avec des rendements compris entre 30 et 40 %⁵⁰.

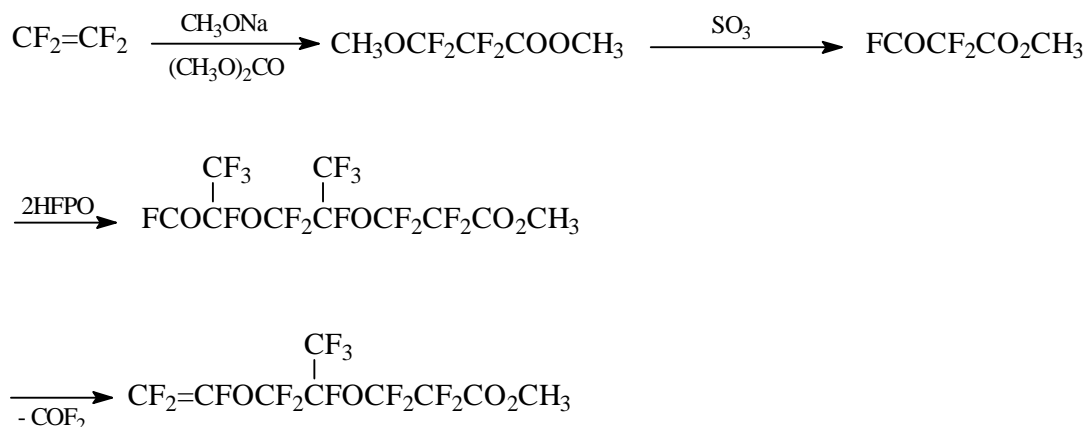
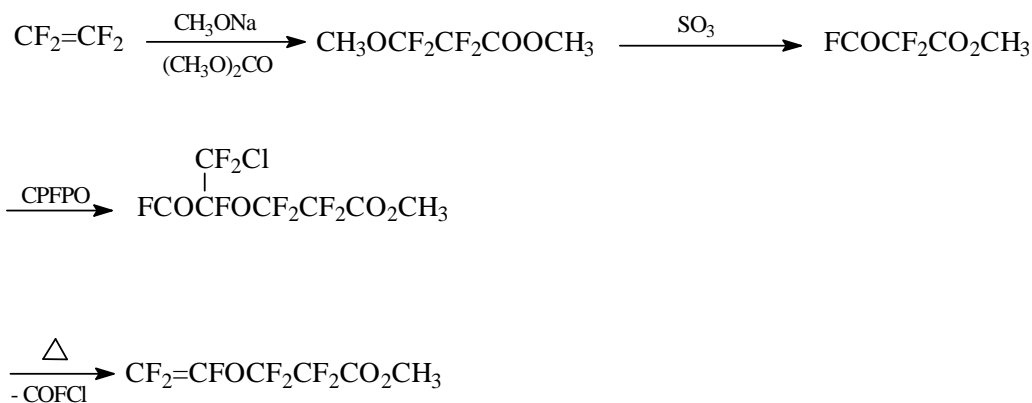


Schéma 17 : Synthèse du methyl perfluoro(5-methyl-4,7-dioxa-non-8-eneoate) selon le procédé Du Pont de Nemours⁵⁰.

II 1.2.2.2.2 TECHNOLOGIE DOW CHEMICAL

Les deux premières étapes sont identiques au procédé précédent, mais comme dans le cas du Schéma 12 cette compagnie^{51,52} utilise le CPFPO en remplacement de HFPO comme suit :



II.1.1.1 Schéma 18 : Synthèse du méthyl perfluoro(4-oxa-hex-5-eneoate) selon le procédé Dow Chemical Technology^{51,52}.

III I.2.2.2.3 PROCEDE ASAHI GLASS

Pour Asahi Glass, la télomérisation du TFE avec l'iode suivie d'une cyclisation en lactone, apporte une originalité à la synthèse⁵³ :

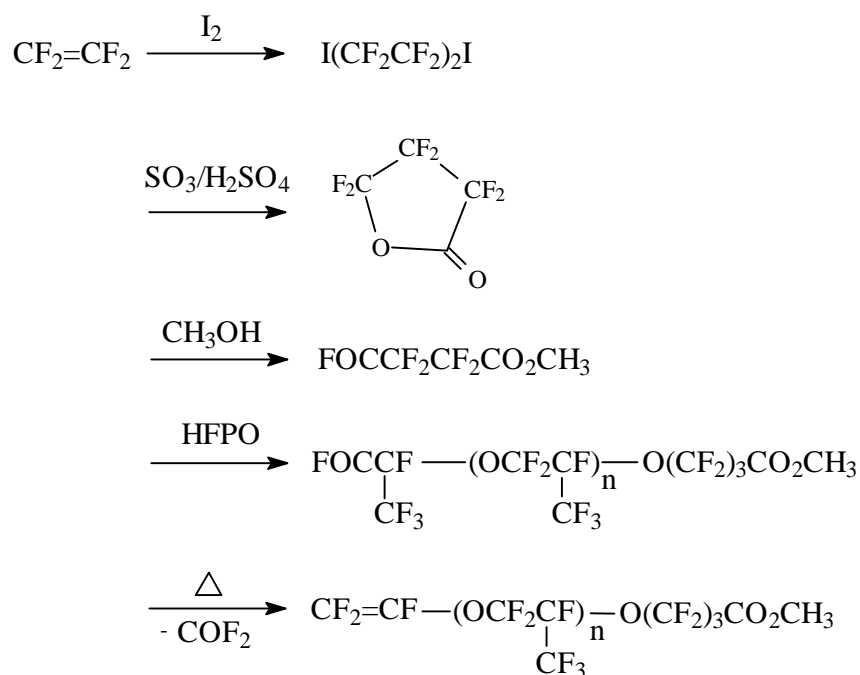


Schéma 18 : Synthèse du méthyl perfluoroalkenoate selon le procédé Asahi Glass Technology⁵³ pour les membranes Flemion[®].

Un tel procédé permet à la compagnie de produire la membrane Flemion[®] à l'échelle industrielle⁵³. La lactone est obtenue avec un bon rendement (70-80 %) et l'addition contrôlée de méthanol à cette lactone génère sélectivement le 3-méthoxycarbonyl perfluoropropionyl fluoride à partir duquel l'HFPO est additionné.

Une alternative de synthèse pour obtenir l'éther vinylique à partir de la lactone a été proposée afin d'améliorer le rendement^{53,54}. L'addition d'une mole de HFPO à la lactone s'effectue de manière quantitative, et la pyrolyse du diacide fluorhydrique asymétrique mène à l'éther vinylique perfluoré avec un rendement de 70 %.



Schéma 19 : Synthèse du methyl perfluoro(5-oxa-heptanoate-6-ene)⁵⁴.

Une autre voie à l'échelle du laboratoire impliquant une dernière étape originale de diiodofluorination est décrite par Ukihashi et Yamabe⁵⁴ :

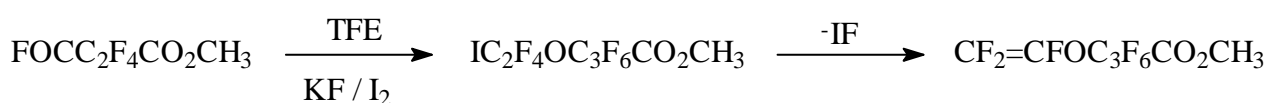


Schéma 20 : Alternative de synthèse du methyl perfluoro(5-oxa-heptanoate-6-ene)⁵⁴.

I.2.2.3 Monomères perfluorovinyléther acide phosphonique

En marge des monomères porteurs de groupements acides sulfoniques et carboxyliques, des éthers vinyliques perfluorés originaux portant un groupement acide ω -phosphonique ont été synthétisés.

Le groupe fonctionnel est obtenu par changement de l'acide carboxylique en acide phosphonique, impliquant un intermédiaire iodé^{54,55} par réaction de Hansdicker, comme suit :

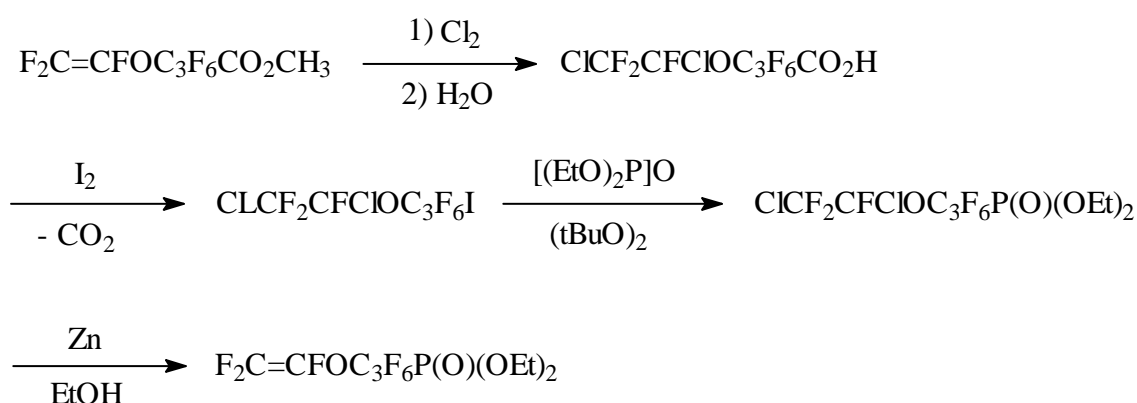


Schéma 21 : Synthèse d'éther vinylique aliphatique perfluoré porteur de groupe acide phosphonique^{55,56}.

Le perfluoro(3-vinylxypropyl) diméthyl phosphonate ainsi obtenu, est ensuite co- ou terpolymérisé avec le TFE et le perfluoropropyl vinyl éther^{55,56}.

Une alternative proposée par Pedersen et *coll.*^{57,58}, met en jeu la conversion de l'iode en phosphonate correspondant par le biais d'une photoréaction en présence de tétraéthyl pyrophosphite, et suivi d'une oxydation avec le peroxyde d'hydrogène pour préparer l'ester de diéthyl phosphonate désiré.

D'autres éthers vinyliques perfluorés fonctionnels originaux sont listés dans une revue intéressante publiée par Ukihashi et Yamabe⁵⁶.

Tatemoto et Nakamura ont obtenu $F_2C=CFP(O)(OH)_2$ selon le schéma suivant⁵⁹ :



Schéma 22 : Synthèse de l'acide phosphonique trifluorovinyle⁵⁹.

Les copolymères à base de TFE et oxy- ω -sulfonyl ou ω -carboxy perfluorovinyl (ou dérivés) sont à la base de nombreuses applications^{54,56} telle que les membranes pour l'électrolyse chlore-soude, les membranes perfluorées échangeuses d'ions, les membranes polymères hydrogène-oxygène, utilisées dans le cadre des piles à combustible ou d'applications spatiales.

I.2.2.4 Autres monomères trifluorovinyle fonctionnels

En plus de la synthèse des monomères trifluorovinylethers, des monomères trifluorovinyle fonctionnels ont aussi été préparés, portant soit un groupement carboxylique⁶⁰⁻⁶², soit une sultone⁶³ ou un groupement phosphoné⁵⁶. La β -sultone fluorée $F_2C=CFC_2F_4(SO_2)CF_2O$ a été préparée par addition de SO_3 sur le 1,5-perfluorohexadiène⁶³. En présence de NaF, cette sulfone se réarrange pour conduire à l'isomère $F_2C=CFC_2F_4CF(SO_2F)COF$ et par réaction sur l'alcool allylique, les auteurs ont obtenu le diène $F_2C=CFC_2F_4CF(SO_2F)CO_2CH_2CH=CH_2$ ⁶³.

Gard et *coll.*⁴³ ont préparé un monomère à double liaison hydrogénée par éthylénation de $IC_2F_4OC_2F_4SO_2F$ suivi d'une déhydroiodation comme suit :

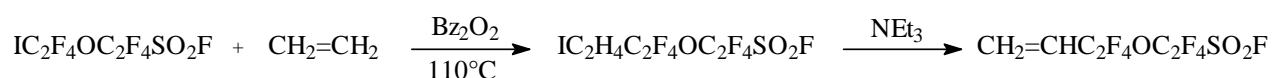


Schéma 23 : Synthèse du 7-fluorure de sulfonyle-5-oxa-3,3,4,4,6,6,7,7-octafluorohept-1-ène⁴³.

I.2.2.4 Les membranes greffées par irradiation

La réalisation de membranes greffées par irradiation (en présence de O₂) d'un polymère partiellement fluoré se fait en trois étapes. Dans un premier temps, le squelette du polymère est irradié par un faisceau d'électrons ou par des radiations gamma pour produire des espèces réactives (radicaux libres dits trappés ou macroperoxydes et macrohydroperoxydes). Dans un second temps, les unités monomères (principalement de type styrène) vont polymériser radicalairement amorcées par ces macroamorceurs pour former des films greffés non conducteurs hydrophobes. Enfin, les films sont sulfonés par de l'acide chlorosulfonique conduisant à des greffons poly(styrène para sulfonés). Quatre structures de squelette de polymère ont été principalement étudiés : le poly(tétrafluoroéthylène) ou PTFE⁶⁴, le (poly(tétrafluoro-co-hexafluoropropylène) FEP^{65,66}, le poly(éthylène-alt-tétrafluoroéthylène) ETFE^{67,68}, et le poly(fluorovinylidène) PVDF^{69,70}.

Un contrôle satisfaisant des propriétés de la membrane (CEI, taux de gonflement, résistance...) peut être obtenu en faisant varier les conditions opératoires. Pourtant, lorsque le taux de greffage est trop élevé, la structure se dégrade⁷¹. Un autre paramètre important est le degré de réticulation. Il facilite les propriétés de séparation des membranes et augmente leur stabilité à long terme. Cependant, l'amélioration de la tenue mécanique est obtenue au prix d'une baisse de la conductivité.

Une étude réalisée par Kallio⁷² compare les membranes obtenues à partir de squelette FEP, PVDF et ETFE. Les performances sont inférieures à celles obtenues avec une membrane Nafion[®] 105 dans les mêmes conditions. Les matériaux non réticulés ont présenté de faibles propriétés mécaniques à l'origine de durées de vie comprises entre 80 et 200 heures. Dans certains cas, les performances de ces membranes sont comparables à celles du Nafion[®] 117. Néanmoins, l'inconvénient majeur de celle-ci reste leur stabilité en pile H₂/O₂ au-delà de 60 °C⁷³. Les radicaux libres, produits par des réactions parasites lorsque la pile fonctionne, attaquent les liaisons hydrogènes des carbones benzyliques des chaînes latérales du polystyrène sulfoné, conduisant à une dépolymérisation et donc à une perte de groupes porteurs de la fonction sulfonique⁷⁴.

III.1.1 I.2.2.5 Conclusion sur les membranes fluorées

De nombreux monomères fluorés porteurs de fonctions échangeuses de protons diverses ont été synthétisés. Ils mènent après polymérisation avec des oléfines fluorées commerciales à des membranes pour pile à combustibles. Les mesures de conductivité et surtout les tests en pile, montrent qu'à l'heure actuelle la membrane Nafion[®] demeure la référence en tant que membrane perfluorée échangeuse de protons pour pile à combustible. Cependant, les difficultés de fabrication multi étapes des monomères (essentiellement à partir de TFE et d'une pyrolyse) et les traitements appliqués pour rendre ce polymère conducteur en font un matériau coûteux pour l'application envisagée. Les autres limitations sensibles de ces structures fluorées résident dans des problèmes de stabilité en température et de perméabilité dans le cas des PEMFC au méthanol direct. De plus, le caractère explosif et toxique du TFE fait qu'il n'était pas envisageable de l'utiliser au sein de notre étude. Dans une optique d'amélioration des tenues en température et au méthanol, mais également d'une diminution de coût, nos recherches se sont orientées vers des (co)polymères à base de fluorure de vinylidène (VDF).

I.3 Membranes échangeuses de protons à base de VDF

Il existe peu de travaux concernant l'élaboration de membranes échangeuses de protons à partir de copolymère contenant du VDF dans la littérature. Ces matériaux peuvent être classés en deux catégories : i) ceux issus de la copolymérisation directe du VDF avec un comonomère fonctionnel porteur d'un site échangeur de proton et ii) les autres découlent de la modification chimique (essentiellement par greffage) de (co)polymères à base de VDF.

III.1.2I.3.1 Membranes issues de la copolymérisation de comonomère fonctionnel avec le VDF

I.3.1.1 Membranes fluorées aliphatiques par copolymérisation radicalaire du PFSVE avec le VDF

Dans l'élaboration de ionomères pour pile à combustible à base de VDF, la voie la plus accessible consiste en la copolymérisation du VDF avec le monomère fonctionnel (-SO₂F) utilisé dans le Nafion[®]. Comme déjà décrit dans le paragraphe II-2-1-1 plusieurs équipes ont travaillé sur l'élaboration de poly(VDF-co-PSEPVE).

Les pionniers dans le domaine sont Ezzel et Carl³⁶ qui ont réalisé des copolymères du VDF avec des éther vinylique ethoxy perfluorés fluorosulfoniques.

Puis, Connolly et Gresham³⁵ ont étudié la copolymérisation du VDF avec l'éther vinylique perfluororé à extrémité -SO₂F (PFSFVE) et la terpolymérisation impliquant l'HFP, en émulsion. Néanmoins, ces co- et terpolymérisation font intervenir une faible quantité initiale en monomère, et par conséquent un faible taux d'incorporation de celui-ci au sein du polymère compris entre 0,2 et 5,0 %.

Récemment, Feiring et coll.^{44,46} ont également étudié la copolymérisation du VDF avec des comonomères fonctionnels variés de formule générale F₂C=CFOCF₂CF(CF₃)OC₂F₄R, où R représente notamment -SO₂F (PSEPVE). Il est intéressant de noter que dans le cas de ce dernier système (poly(VDF-co-PSEPVE) copolymère), les copolymères obtenus possèdent des T_g d'environ -20 °C et aucune perte de poids n'est notée en dessous de 375 °C. Après hydrolyse des films, une conductivité de $\sigma = 8,1.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ a été mesurée mais à notre connaissance aucun test en pile n'a été effectué à ce jour.

Plus récemment, il a été montré la bonne réactivité du PSEPVE dans sa copolymérisation avec le VDF⁴⁸ et la large gamme d'incorporation en monomère fonctionnel pouvait être atteinte. De plus, l'addition d'HFP⁴⁹ dans ce dernier système permet l'augmentation de la réactivité du PSEPVE et de ce fait d'accroître l'intégration de ce monomère dans les polymères ainsi que leurs rendements. Il est à noter que les élastomères originaux (leurs T_g variant de -30 à -24 °C) ainsi produits possèdent une thermostabilité assez élevée⁴⁹. Notons que dans ce dernier cas l'hydrolyse des fonctions -SO₂F n'a pas été effectuée et par conséquent aucun test en pile n'a été réalisé.

I.3.1.2 Membranes fluorées aromatiques par copolymérisation radicalaire de l'acide 4-[(trifluorovinyl)oxy]benzène sulfonique avec le VDF.

Souzy et coll.³³ ont préparé de nouveaux électrolytes polymères fluorés incorporant des éthers perfluorés aromatiques fonctionnalisés par des acides sulfoniques. Ces matériaux sont obtenus en deux étapes. La première consiste en l'élaboration de l'acide 4-[(α,β,β -trifluorovinyl)oxy]benzène chloro-sulfonyl. Ce monomère est ensuite polymérisé de manière

radicalaire avec différentes fluoro-oléfines telles que le VDF, l'HFP ou le PMVE et les membranes sont hydrolysées (Schéma 24). Ce type de monomère aromatique ne s'homopolymérise et ne copolymérise pas, mais terpolymérise avec le VDF et l'HFP ou le PMVE, comme l'a montré l'étude modèle de polymérisation radicalaire de $F_2C=CF-O-C_6H_4-Br$ avec différentes fluoro-oléfines⁷⁵.

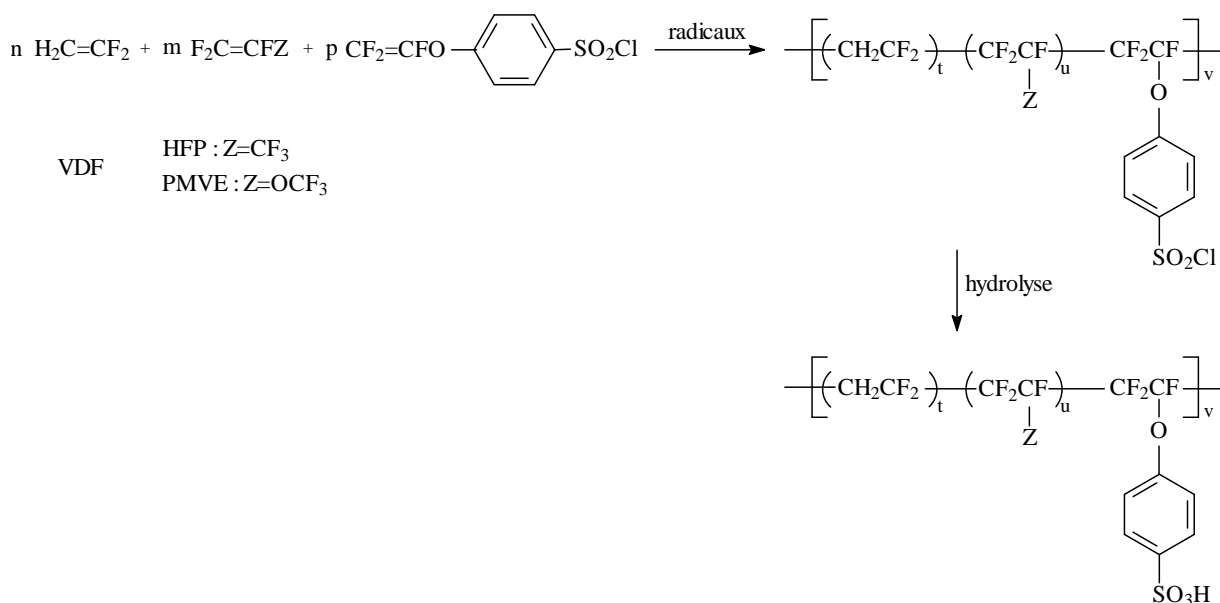


Schéma 24 : Elaboration de membranes fluorées aromatiques par terpolymérisation de l'acide 4-[(trifluorovinyl)oxy]benzène sulfonique avec le VDF et l'HFP (ou le PMVE).

Pour des pourcentages molaires en comonomère fonctionnel variant de 3,6 à 8,8, les CEI de ces matériaux sont comprises entre 0,4 et 0,6 mEq $H^+ \cdot g^{-1}$. Cependant, ces membranes élaborées à l'échelle du laboratoire possèdent des conductivités comprises entre $3,7 \cdot 10^{-2}$ et $8,2 \cdot 10^{-2}$ mS.cm⁻¹ qui restent très faibles par rapport à celle du Nafion[®] 117. Cependant, il est à noter que ces matériaux présentent de bonnes tenues thermiques, leur dégradation se produisant au delà de 230 °C.

Cette équipe a également élaboré la synthèse du 4-[(α,β,β -trifluorovinyl)oxy]benzène diakyl phosphonate⁷⁶ qui peut, de la même manière, être copolymérisé avec des fluoro-oléfines puis hydrolysé.

I.3.1.3 Membranes fluorées aliphatiques par copolymérisation du 7-fluorure de sulfonyle-5-oxa-3,3,4,4,6,6,7,7-octafluorohept-1-ène avec le VDF

Comme décrit dans le paragraphe II-2-1-4, Gard et coll.⁴³ ont préparé le 7-fluorure de sulfonyle-5-oxa-3,3,4,4,6,6,7,7-octafluorohept-1-ène : monomère à double liaison hydrogénée obtenu par éthylénation de $\text{IC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{F}$ suivi d'une déhydroiodation. La copolymérisation de ce monomère fonctionnel avec le VDF en solution et en émulsion fait l'objet d'un brevet déposé par la société Dupont de Nemours⁷⁷. Après hydrolyse des fonctions $-\text{SO}_2\text{F}$, les mesures de conductivité obtenues sont de $8,1.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ pour un matériau contenant 7 % en mole de monomère fonctionnel. Dans le même brevet, la terpolymérisation de ce monomère avec le TFE et l'éthylène donne des membranes avec des conductivités de $1,3.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$. On peut également noter le travail de Yang⁷⁸, qui a greffé ce monomère fonctionnel de manière radicalaire sur du polyéthylène commercial, les conductivités lithium de ces matériaux étant fonction du solvant utilisé et varient de 0,06 à $1,5 \text{ mS.cm}^{-1}$.

III.1.3I.3.2 Membranes issues de la modification chimique de polymères fluorés à base de VDF

I.3.2.1 Membranes greffées par irradiation

Dans le cas de greffage de styrène sur des squelettes à base de PVDF, les travaux les plus pertinents sont ceux de Sundholm^{69,70}. Ces travaux rapportent la préparation de membranes greffées en trois étapes à partir d'homopolymère du VDF (Schéma 25). Dans un premier temps, le PVDF est irradié par des radiations gamma pour produire des espèces réactives soit des radicaux "trappés", soit des macroamorceurs à base de peroxydes et d'hydroperoxydes. Dans un second temps des unités styréniques sont amenées à polymériser de manière radicalaire pour former des films greffés non conducteurs hydrophobes. Enfin, les films sont sulfonés par de l'acide chlorosulfonique pour conduire à des copolymères greffés PVDF-g-PSSA où SSA désigne le styrène acide sulfonique.

Ces terpolymères sont thermiquement stables jusqu'à environ 200 °C. Le pourcentage molaire de TFMAA incorporé au sein du matériau est compris entre 1,1 et 39,7 % (et avoisine le plus souvent 37 %). Les CEI sont comprises entre 1,2 et 0,2 mEq H⁺.g⁻¹ ⁸⁰ et les conductivités protoniques, en-dessous de celle du Nafion[®] 117, atteignent 1,3.10⁻¹ mS.cm⁻¹ pour les polymères incorporant une plus grande quantité de TFMAA.

I.3.2.3 Membranes obtenues par greffage d'amines aromatiques sulfoniques sur des poly(VDF-co-HFP) commerciaux.

Encore plus récemment, Taguet et *coll.*⁸¹, qui après l'étude de la réticulation de poly(VDF-co-HFP) commerciaux par des diamines aromatiques, ont préparé des membranes à base de poly(VDF-co-HFP) porteurs de greffons amine aromatique sulfonique (Schéma 27). Ces membranes PEMFC ont été préparées et l'étude de leurs propriétés électrochimiques (CEI, conductivité protonique et taux de gonflement) est en cours.

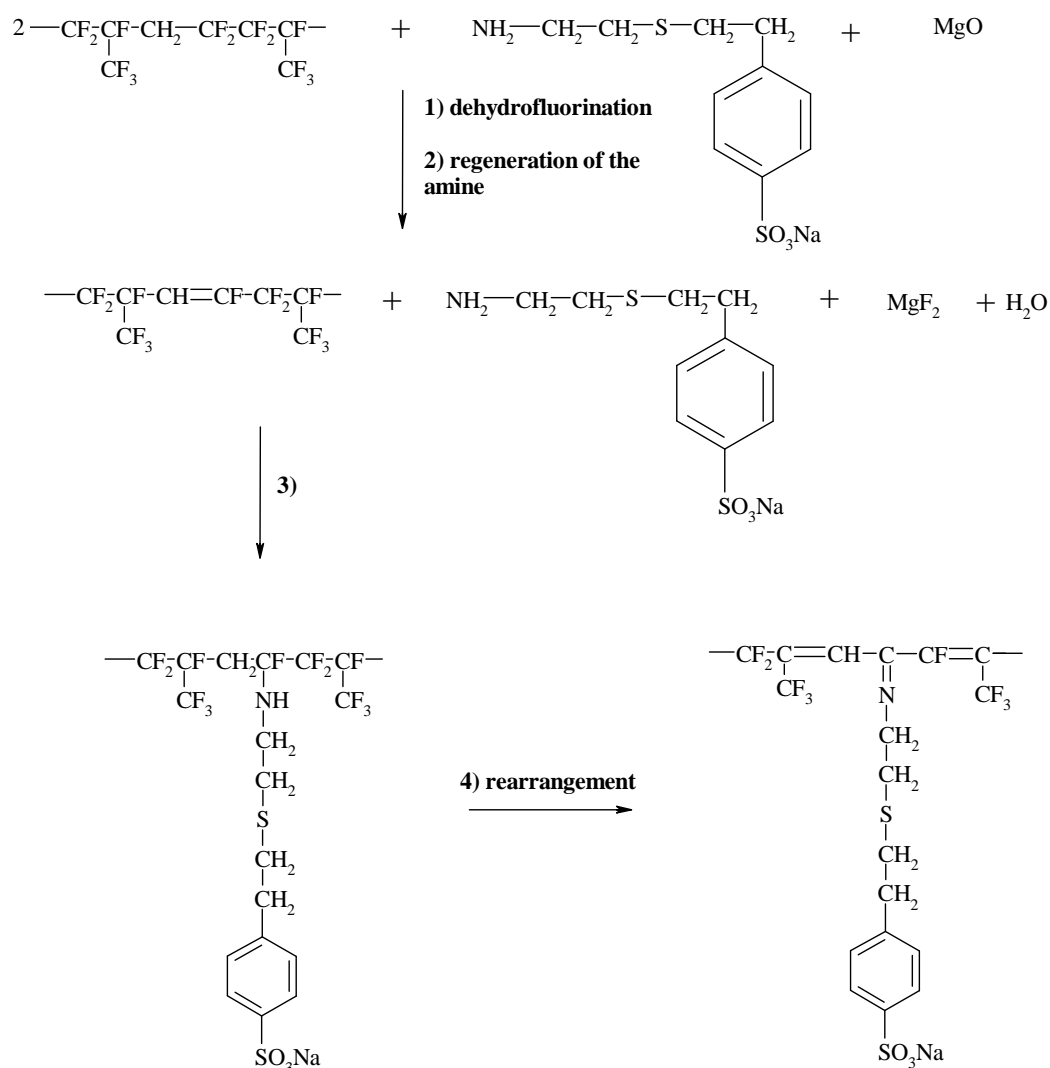


Schéma 27 : Membranes obtenues par greffage d'une amine aromatique sulfonique sur des copolymères poly(VDF-co-HFP) commerciaux.

Cette dernière partie montre l'existence de membrane pour PAC préparée à partir de copolymère du VDF. Deux grandes voies de synthèse existent, la copolymérisation directe du VDF avec un comonomère fonctionnel ou la modification chimique de copolymères commerciaux du VDF. Néanmoins, même si il est en net progression le nombre de ces travaux reste minoritaire par rapport à ceux proposant l'utilisation du TFE. L'usage du VDF est par conséquent une voie originale pour la synthèse de nouvelles membranes pour PAC.

Références

- (1) Lamy, C.; Leger, J. M. *J. Phys. IV: Proceed.* **1994**, 4, 253-281.
- (2) Dubois, J.-C. *Actualite Chimique* **1999**, 19-26.
- (3) Hickner Michael, A.; Ghassemi, H.; Kim Yu, S.; Einsla Brian, R.; McGrath James, E. *Chemical reviews* **2004**, 104, 4587-4611.
- (4) Eisenberg, A.; Yeager, H. L.; Editors. *American Chemical Society Symposium Series, No. 180: Perfluorinated Ionomer Membranes [Developed in Advance of the Topical Workshop on Perfluorinated Ionomer Membranes, Lake Buena Vista, Florida, February 23-26, 1982]*, **1982**.
- (5) Heitner-Wirguin, C. *J. Membr. Sci.* **1996**, 120, 1-33.
- (6) Doyle, M.; Rajendran, G. *Perfluorinated membranes, In Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications; Fuel Cell Technology and Applications, Vol. 3 (Eds, Vielstich W, Hubert A, Gasteiger M, Lamm A) 2003, p351-395, Chap 3, Wiley, New-York.*
- (7) Arcella, V.; Ghielmi, A.; Tommasi, G. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2003**, 984, 226-244.
- (8) Souzy, R.; Ameduri, B. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, 30, 644-687.
- (9) Steck, A. E. *Proc. 1st Inter. Symp. New Mater. Fuel Cell Syst., (Savadogo O., eds.)* **1995**, 74.
- (10) Adams, B. A.; Holmes, E. L.: GB Patent, 450308, **1936**.
- (11) D'Alelio, G. F.; (General Electric Co.): US Patent, 2366007, **1944**.
- (12) Buyn, H. S.; Burford, R. P.; Fane, A. G. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 52, 825.
- (13) Faure, S.; Pineri, M.; Aldebert, P.; Mercier, R.; Sillion, B.; (Commissariat à L'energie Atomique): WO Patent, 9742253, **1997**.
- (14) Hodgdon, R. B., Jr. *J. Polym. Sci.* **1968**, 6, 171.
- (15) Genies, C.; Mercier, R.; Sillion, B.; Petiaud, R.; Cornet, N.; Gebel, G.; Pineri, M. *Polymer* **2001**, 42, 5097-5105.
- (16) Gebel, G.; Aldebert, P.; Pineri, M. *Polymer* **1993**, 34, 333.
- (17) Genies, C.; Mercier, R.; Sillion, B.; Petiaud, R.; Cornet, N.; Gebel, G.; Pineri, M. *Polymer* **2001**, 42, 359.
- (18) Nolte, R.; Ledjeff, K.; Bauer, M.; Muelhaupt, R. *BHR Group Conference Series Publication* **1993**, 3, 381-385.
- (19) Nolte, R.; Ledjeff, K.; Bauer, M.; Muelhaupt, R. *J. Membr. Sci.* **1993**, 83, 211-220.

- (20) Wang, F.; Hickner, M.; Ji, Q.; Harrison, W.; Mecham, J.; Zawodzinski, T. A.; McGrath, J. E. *Macromol. Symp.* **2001**, *175*, 387-395.
- (21) Jones, D. J.; Rozière, J. *J. Memb. Sci.* **2001**, *41*, 185.
- (22) Soczka-Guth, T.; Baurmeister, J.; Franck, G.; Knauf, R.: International Patent, WO 99/29763, **1999**.
- (23) Hay, A. S.; (General Electric Co.). US Patent, 3432466, **1969**.
- (24) Hodgdon, R. B., Jr.; Hay, A. S.; (General Electric Co.). US Patent, 3528858, **1970**.
- (25) Wang, C. Q.; Huang Cong, G. M.; Lin, G.; Zhao, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 559.
- (26) Steck, A. E.; Stone, C. *Proc. 2nd Inter. Symp. New Mater. Fuel Cell and Modern Battery Syst., (Savadogo O., eds.)* **1997**, 792.
- (27) Gautier-Luneau, I.; Denoyelle, A.; Sanchez, J. Y.; Poinignon, C. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 1615-1618.
- (28) Xu, X.; Cabasso, I. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1993**, *68*, 120-121.
- (29) Guo, Q.; Pintauro, P. N.; Tang, H.; O'Connor, S. *J. Memb. Sci.* **1999**, *154*, 175.
- (30) Allcock, H. R.; Hofmann, M. A.; Ambler, C. M.; Lvov, S. N.; Zhou, X. Y.; Chalkova, E.; Weston, J. *J. Memb. Sci.* **2002**, *47*, 201.
- (31) LaConty, A., B. *Power systems for small underwater vehicules.*; MIT, Marine Industry Collegium, **1998**.
- (32) Ameduri, B.; Boutevin, B. *Well-Architected Fluoropolymers : Synthesis, Properties and Applications*; Elsevier: Amsterdam, **2004**.
- (33) Souzy, R.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Capron, P.; Marsacq, D.; Gebel, G. *Fuel Cells (sous presse)* **2005**.
- (34) Gibbs, H. H.; Griffin, R. N.; (E. I. du Pont de Nemours & Co.). US Patent, 3041317, **1962**.
- (35) Connolly, D., J.; Gresham, W., F.: US Patent, 3282875, **1966**.
- (36) Ezzell, B. R.; Carl, W. P.; (Dow Chemical Co.): EP Patent, 289869, **1988**.
- (37) Krespan, C. G.; England, D. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5598-5599.
- (38) Kostov, G. K.; Kotov, S. V.; Ivanov, G. D.; Todorova, D. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *47*, 735-741.
- (39) Nguyen, T.; Wakselman, C. *Eur. Polym. J.* **1991**, *27*, 435-438.
- (40) Desmarteau, D. D.; (Gas Research Institute): US Patent, 5463005, **1995**.
- (41) Banks, R. E.; Haslam, G. M.; Haszeldine, R. N.; Peppin, A. *J. Chem. Soc. C: Org.* **1966**, 1171-1179.

- (42) Navarrini, W.; Desmarteau, D. D.; (Ausimont S.r.l.): EP Patent, 395103, **1990**.
- (43) Chen, L. F.; Mohtasham, J.; Gard, G. L. *J. Fluorine Chem.* **1989**, *43*, 329-347.
- (44) Feiring, A. E.; Doyle, C. M.; Roelofs, M. G.; Farnham, W. B.; Bekiarian, P. G.; Blau, H. A. K.; (E. I. Du Pont de Nemours & Co.): WO Patent, 9945048, **1999**.
- (45) Farnham, W. B. *presented at the 15th Internationall Symposium in Fluorine Chemistry, Durham (UK), july, 16-22, 2000*.
- (46) Bekiarian, P. G.; Doyle, M.; Farnham, W. B.; Feiring, A. E.; Morken, P. A.; Roelofs, M. G.; Marshall, W. J. *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 1187-1204.
- (47) Xue, X. *thèse de doctorat, Université de Clemson, USA 1996*.
- (48) Ameduri, B. M.; Armand, M.; Boucher, M.; Manseri, A.; (Hydro-Quebec): WO Patent, 2001049757, **2001**.
- (49) Ameduri, B. M.; Armand, M.; Boucher, M.; Manseri, A.; (Hydro-Quebec): WO Patent, 2001049760, **2001**.
- (50) (du Pont de Nemours, E. I., and Co.). GB Patent, 2081267,
- (51) Ezzell, B. R.; Carl, W. P.; (Dow Chemical Co.): US Patent, 4330654, **1980**.
- (52) Moore, B.; Martin, C. R. *Macromolecules* **1989**, *22*, 3594-3599.
- (53) Seko, M.; Ogawa, S.; Kimoto, K. *ACS Symp. Ser.* **1982**, *180*, 365-410.
- (54) Ukihashi, H.; Yamabe, M. *ACS Symp. Ser.* **1982**, *180*, 427-451.
- (55) Yamabe, M.; Akiyama, K.; Akatsuka, Y.; Kato, M. *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 1035-1041.
- (56) Ukihashi, H.; Yamabe, M.; Miyake, H. *Prog. Polym. Sci.* **1987**, *12*, 229-270.
- (57) Pedersen, S. D.; Qiu, W.; Qiu, Z.-M.; Kotov, S. V.; Burton, D. J. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8024-8031.
- (58) Kotov, S. V.; Pedersen, S. D.; Qiu, W.; Qiu, Z.-M.; Burton, D. J. *J. Fluorine Chem.* **1997**, *82*, 13-19.
- (59) Tatemoto, M.; Nakamura, T.; (Daikin Industries, Ltd.): JP Patent, 02304096, **1990**.
- (60) Hu, C. M.; Hu, Q. S.; Qiu, Y. L.; Chen, J. *J. Fluorine Chem.* **1994**, *66*, 171-174.
- (61) Dolbier Jr, W. R.; Rong, X. X.; Bartberger, M. D.; Koroniak, H.; Smart, B. E.; Yang, Z.-Y. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 219-231.
- (62) Ameduri, B.; Boutevin, B.; Kostov, G. K.; Petrova, P. *J. Fluorine Chem.* **1998**, *92*, 77-84.
- (63) Mohtasham, J.; Cox, D. G.; Burton, D. J.; Gard, G. L. *J. Fluorine Chem.* **1989**, *42*, 119-136.

- (64) Liang, G.-z.; Lu, T.-l.; Ma, X.-y.; Yan, H.-x.; Gong, Z.-h. *Polym. Int.* **2003**, *52*, 1300-1308.
- (65) Gupta, B.; Scherer, G. G.; Highfield, J. G. *Angew. Makromol. Chem.* **1998**, *256*, 81-84.
- (66) Nasef, M. M.; Saidi, H.; Nor, H. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76*, 220-227.
- (67) Chuv, C.; Basura, V. I.; Simon, E.; Holdcroft, S.; Horsfall, J.; Lovell, K. V. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 4453-4458.
- (68) Arico, A. S.; Baglio, V.; Creti, P.; Di Blasi, A.; Antonucci, V.; Brunea, J.; Chapotot, A.; Bozzi, A.; Schoemans, J. *J. Power Sources* **2003**, *123*, 107-115.
- (69) Holmberg, S.; Lehtinen, T.; Naesman, J.; Ostrovskii, D.; Paronen, M.; Serimaa, R.; Sundholm, F.; Sundholm, G.; Torell, L.; Torkkeli, M. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1309-1317.
- (70) Holmberg, S.; Holmlund, P.; Wilen, C.-E.; Kallio, T.; Sundholm, G.; Sundholm, F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 591-600.
- (71) Gupta, B.; Haas, O.; Scherer, G. G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, 1931.
- (72) Kallio, T.; Lundstrom, M.; Sundholm, G.; Walsby, N.; Sundholm, F. *J. Appl. Electrochem* **2002**, 11.
- (73) Mattsson, B.; Ericson, H.; Torell, L.; Sundholm, F. *Electrochim. Acta.* **2000**, *45*, 1405.
- (74) Buchi, F. N.; Gupta, B.; Haas, O.; Scherer, G. G. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 3044.
- (75) Souzy, R.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5077-5097.
- (76) Souzy, R.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Virieux, D. *J. Fluorine Chem.* **2004**, 1317-1324.
- (77) Yang, Z. Y.: US Patent, 2004039142, **2004**.
- (78) Yang, Z.-Y.; Wang, L.; Drysdale, N. E.; Doyle, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8205-8207.
- (79) Souzy, R.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 476-485.
- (80) Souzy, R.; thèse de doctorat, Université de Montpellier, France, 2004.
- (81) Taguet, A.; thèse de doctorat, Université de Montpellier, France, 2005.

CHAPITRE II :

MODELE DE COPOLYMERISATION RADICALAIRE DU PERFLUORO(4-METHYL- 3,6-DIOXAOC7-ENE) FLUORURE DE SULFONYLE AVEC DES ALCENES FLUORES

PLAN :

II.1 INTRODUCTION

II.2 RESULTS AND DISCUSSION

II.3 CONCLUSION

II.4 EXPERIMENTAL PART

II.5 ACKNOWLEDGEMENTS

II.6 CONCLUSION

MODELE DE COPOLYMERISATION RADICALAIRE DU PERFLUORO(4-METHYL-3,6-DIOXAOC7-ENE) FLUORURE DE SULFONYLE AVEC DES ALCENES FLUORES

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication soumise à *Polymer*, d'une communication orale aux 32^{èmes} Journées d'Etude sur les Polymères (La Brosse Montceaux, Seine-et-Marne, France, 19-24 septembre 2004) et d'une présentation dans le cadre du 17th International Symposium in Fluorine Chemistry (Shanghai, Chine, 24-29 juillet 2005).

Notre étude s'inscrit dans le cadre d'une recherche sur l'obtention de nouveaux matériaux conducteurs protoniques élaborés à partir de polymères fluorés, pouvant être utilisés comme membranes pour pile à combustible (PAC). La PAC est un générateur électrochimique, qui transforme directement l'énergie chimique d'un combustible (hydrogène, gaz naturel, méthanol, éthanol ou éthylène glycol) avec un comburant (oxygène de l'air par exemple), en électricité, chaleur et eau. Les performances des polymères fluorés commerciaux tels que les ionomères perfluorosulfonates (Nafion[®] - DuPont de Nemours, Flemion[®] - Asahi Glass, Aciplex[®] - Asahi Chemical, Dow[®] - Dow Chemical, Hyflon[®] - Solvay Solexis) sont, en terme de puissance et de durée de vie, encore aujourd'hui des références. Néanmoins, le coût élevé et la perméabilité au méthanol de ces matériaux sont autant de facteurs limitants qui nous ont amenés à chercher une alternative au Nafion[®].

La première approche de notre travail, concerne l'utilisation du perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoc7-ène) fluorure de sulfonyle (PFSVE) comme comonomère fonctionnel pour l'obtention de membrane pour pile à combustible. Rejetant l'usage du TFE (monomère coûteux, explosif et toxique), une étude modèle de copolymérisation du PFSVE avec d'autres oléfines fluorées commerciales a été réalisée, ceci fait l'objet de ce second chapitre. Après l'obtention de matériaux comprenant plusieurs taux d'incorporation en PFSVE, l'hydrolyse des fonctions fluorure de sulfonyle est effectuée afin d'obtenir des ionomères conducteurs de protons.

RESUME :

Les co- et terpolymérisations radicalaires du perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle (PFSVE) avec le 1,1-difluoroéthylène (ou fluorure de vinylidène, VDF ou VF_2), l'hexafluoropropène (HFP), le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) et le bromotrifluoroéthylène (BrTFE) sont présentées. Le PFSVE ne s'homopolymérise pas par voie radicalaire, mais peut néanmoins être copolymérisé par voie radicalaire en solution avec le VDF, l'HFP ou le CTFE. Alors que les copolymérisations avec l'HFP ou le CTFE conduisent à des oligomères avec de faibles rendements, celles avec le VDF mènent à des copolymères poly(VDF-co-PFSVE) avec de bons rendements et pouvant contenir une large gamme d'incorporation en PFSVE. D'autre part, les terpolymérisations radicalaires du PFSVE avec le VDF et l'HFP, avec le VDF et le CTFE ou avec le VDF et le BrTFE ont conduit à des terpolymères fluorés originaux comportant des groupements fluorure de sulfonyle ($-\text{SO}_2\text{F}$) latéraux. Les compositions des co- et terpolymères obtenus ont été déterminées par spectroscopie RMN du ^{19}F . L'étude de la cinétique de copolymérisation du VDF avec le PFSVE a permis l'obtention des rapports de réactivité, r_i , de chaque comonomère : $r_{\text{VDF}} = 0,57 \pm 0,15$ et $r_{\text{PFSVE}} = 0,07 \pm 0,04$ à 120 °C calculés pour la première fois. Les propriétés thermiques et physico-chimiques ont également été étudiées. De plus, les températures de transition vitreuse (T_g) des copolymères poly(VDF-co-PFSVE) comprenant différentes proportions en VDF et PFSVE ont été déterminées et, à partir de ces données, une valeur théorique de la température de transition vitreuse de l'homopolymère poly(PFSVE) a pu être déduite. Enfin dans une dernière étape, l'hydrolyse quantitative des fonctions fluorure de sulfonyle ($-\text{SO}_2\text{F}$) en groupements acides sulfoniques ($-\text{SO}_3\text{H}$) (sans déshydrofluoration des motifs VDF) a été mise en oeuvre afin d'obtenir des copolymères contenant des sites échangeurs de protons comme précurseurs de membranes.

Mots clés :

Perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle (PFSVE), fluorure de vinylidène (VDF), hexafluoropropène (HFP), chlorotrifluoroéthylène (CTFE), bromotrifluoroéthylène (BrTFE), copolymérisations radicalaires, spectroscopies RMN du ^{19}F et du ^1H , rapports de réactivité, hydrolyse de fonctions fluorure de sulfonyle.

Fluorinated copolymers and terpolymers based on vinylidene fluoride and bearing sulfonic acid side-group for fuel cell membranes.

L. SAUGUET, B. AMEDURI*, B. BOUTEVIN

Laboratory of Macromolecular Chemistry, UMR (CNRS) 5076 - Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier - 8 rue Ecole Normale - 34296 Montpellier Cedex 05, France.

* To whom correspondence should be sent.

ABSTRACT: The radical co- and terpolymerization of perfluoro(4-methyl-3,6-dioxaoct-7-ene) sulfonyl fluoride (PFSVE) with 1,1-difluoroethylene (or vinylidene fluoride, VDF or VF₂), hexafluoropropene (HFP), chlorotrifluoroethylene (CTFE) and bromotrifluoroethylene (BrTFE) is presented. Although PFSVE could not homopolymerize under radical initiation, it could be copolymerized in solution under a radical initiator with VDF while its copolymerizations with HFP or CTFE led to oligomers in low yields. The terpolymerizations of PFSVE with VDF and HFP, with VDF and CTFE, or with VDF and BrTFE also led to original fluorinated terpolymers bearing sulfonyl fluoride side-groups. The conditions of co- and terpolymerization were optimized in terms of the nature and the amount of the radical initiators, of the nature of solvents (fluorinated or non-halogenated) and of the initial amounts of fluorinated comonomers. The different mol. % contents of comonomers in the co- and terpolymers were assessed by ¹⁹F NMR spectroscopy. A wide range of co- and terpolymers containing mol. % of PFSVE functional monomer ranging from 10 to 70 % was produced. The kinetics of copolymerization of VDF with PFSVE enabled to assess the reactivity ratios of both comonomers : $r_{\text{VDF}} = 0.57 \pm 0.15$ and $r_{\text{PFSVE}} = 0.07 \pm 0.04$ at 120 °C. The thermal and physico-chemical properties were also studied. Moreover, the glass transition temperatures (T_{gs}) of poly(VDF-co-PFSVE) copolymers containing different amounts of VDF and PFSVE were determined and the theoretical glass transition temperature of poly(PFSVE) homopolymer was deduced. Then the hydrolysis of the -SO₂F into -SO₃H function was investigated and enabled the synthesis of fluorinated copolymers bearing sulfonic acid function.

Keywords: Perfluoro(4-methyl-3,6-dioxaoct-7-ene) sulfonyl fluoride (PFSVE), vinylidene fluoride (VDF), hexafluoropropene (HFP), chlorotrifluoroethylene (CTFE), bromotrifluoroethylene (BrTFE), radical polymerization, ^{19}F and ^1H NMR spectroscopies, reactivity ratio, hydrolysis, fuel cell membranes.

INTRODUCTION

Fluoropolymers exhibit remarkable properties which allow them to find out potential applications in high-technology-fields¹⁻³ : cores and cladding of optical fibers, gaskets and o-rings for shuttles, thin layers for microelectronics, hydro- and oleophobic coatings, wire insulation and membranes for fuel cells. Many investigations have been developed in that last area thanks to chemical inertness (especially to acidic media), thermal stability and enhanced acidity of -CF₂SO₃H (compared to conventional sulfonic acid function) that increase the conductivity of the resulting membranes. In fact, commercially available membranes such as Nafion[®], Flemion[®] and Hyflon Ion[®] marketed by DuPont, Asahi and Solvay Solexis, respectively, have already been produced either in an industrial or pilot scale⁴⁻⁷. Although these membranes exhibit high conductivities (up to 120 mS/cm), they show two main drawbacks : i) they undergo a methanol crossover and hence are not suitable for direct methanol fuel cell applications, and ii) the copolymeric precursors are usually synthesized from the copolymerization of an ω-sulfonyl fluoride perfluorinated vinyl ether with tetrafluoroethylene, this latter being an explosive gas that requires extremely care and safety requirements.

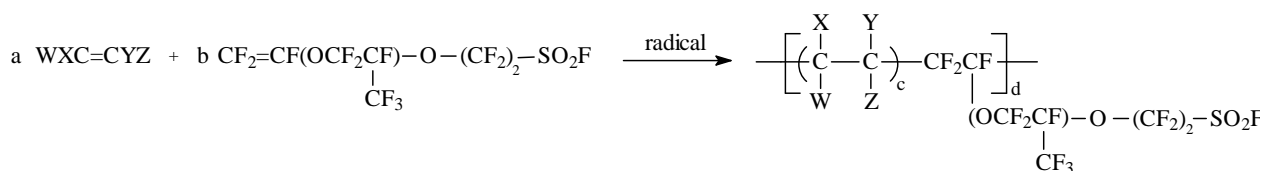
In fact, quite a few groups have decided to overcome the hazards of that gas by using other safe fluorocomonomers. To the best of our knowledge, DuPont⁸⁻¹⁰ and Hydro-Quebec¹¹⁻¹⁴ companies deposited patents on the radical copolymerization of this above ω-sulfonyl fluoride perfluorovinyl ether with vinylidene fluoride (VDF) under emulsion or solution polymerizations. As a matter of fact, DuPont process incorporated a few amount of this functional fluoromonomer in the copolymers while Hydro-Quebec obtained copolymers containing a wider range of functional monomer. In addition, the pioneered work deserved to be completed since no fuel cell membranes arising from these poly(VDF-co-PFSVE) copolymers were achieved. Moreover, the hydrolysis of sulfonyl fluoride group into sulfonic acid function, usually carried out in basic medium¹⁵ may induce a dehydrofluorination of VDF units. Hence, it was hence worth revisiting the radical copolymerization of VDF with this ω-sulfonyl fluoride perfluorinated vinyl ether in other experimental conditions, to prepare copolymers bearing -SO₃H function and to achieve membranes. In addition, involving other fluoroolefins (such as hexafluoropropene, chlorotrifluoroethylene and bromotrifluoroethylene) in co- or terpolymerization could improve thermal stability and chemical inertness. These are the objectives of that present paper.

RESULTS AND DISCUSSION

The main goal of this study concerns the synthesis of co- and terpolymers of perfluoro(4-methyl-3,6-dioxaoct-7-ene) sulfonyl fluoride (PFSVE) with commercially available fluoroalkenes.

I Radical copolymerization of PFSVE with HFP or CTFE or VDF

The radical copolymerizations of PFSVE with HFP ($X = W = Y = F$ and $Z = CF_3$, Scheme 1) or CTFE ($X = W = Y = F$ and $Z = Cl$, Scheme 1) or VDF ($X = W = H$ and $Y = Z = F$, Scheme 1) were carried out in solution acetonitrile, methyl acetate, perfluorohexane or in 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (these solvents do not induce any chain-transfer reactions or quite a few^{16,17}), and initiated by 2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane or *tert*-butylperoxypivalate yielding statistic copolymers (Scheme 1). Both the initiators were chosen to act at a temperature for which their half lives are close to one hour : 134 and 75 °C for 2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane and *tert*-butylperoxypivalate, respectively.



Scheme 1 : Radical copolymerization of PFSVE with HFP, CTFE or VDF (X and Y represent F , H , Cl or CF_3).

After reaction, the copolymers were precipitated from cold pentane. A crucial step of this study concerns the assessment of the copolymer compositions and ^{19}F NMR spectroscopy was chosen to determine the corresponding mol. % contents of PFSVE and VDF, or HFP, or CTFE units in the copolymers. Hence first of all, the PFSVE was characterized by ^{19}F NMR (Figure 1) to attribute each fluorine groups of this monomer.

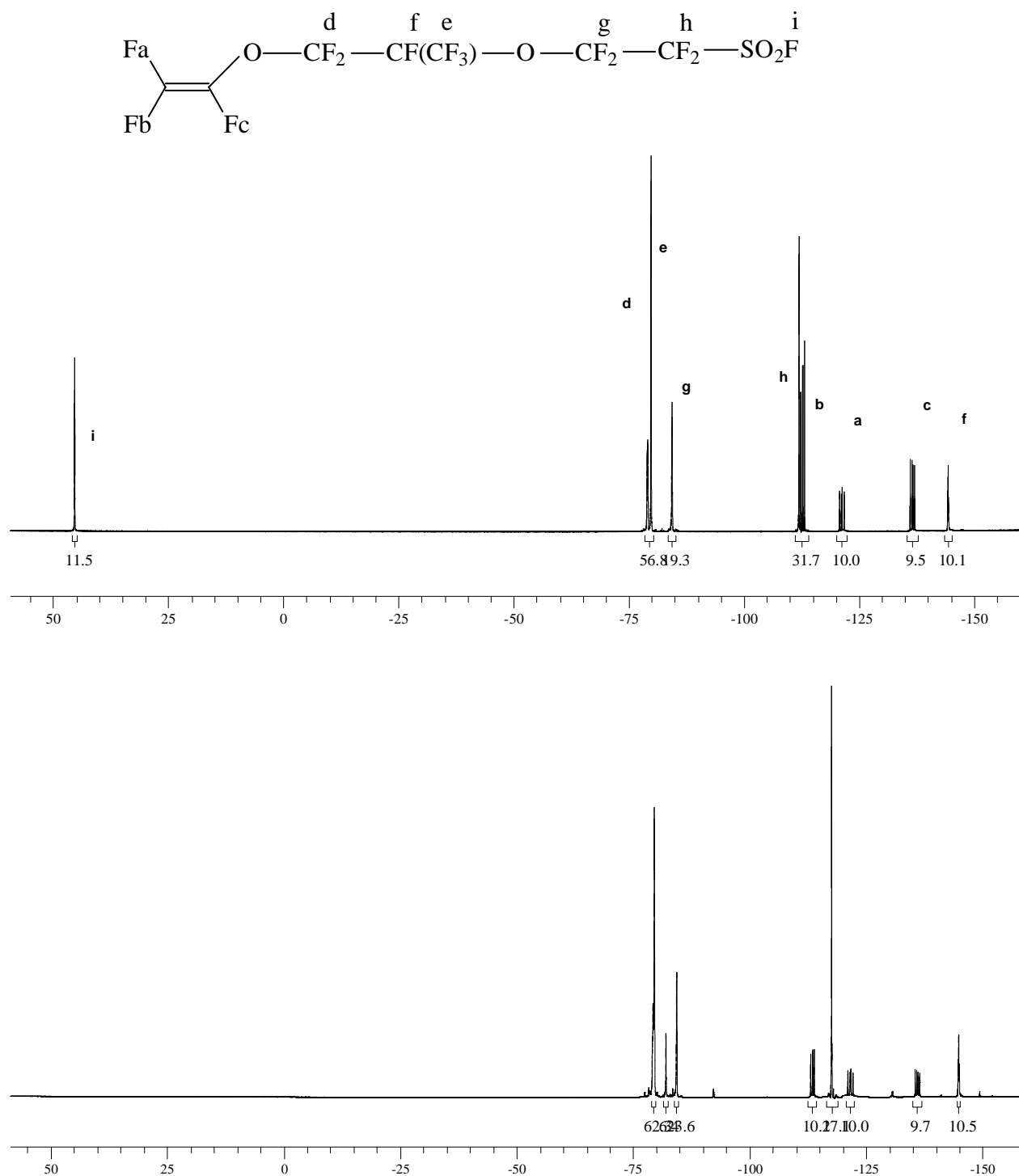


Figure 1 : ^{19}F NMR spectra of the perfluoro(4-methyl-3,6-dioxaoct-7-ene) sulfonyl fluoride (PFSVE) monomer before (upper figure) and after hydrolysis (lower figure) (recorded in deuterated acetone).

This spectrum and all ^{19}F NMR spectra of the total product mixture of co- and terpolymers exhibit the three signals located at -112.8, -121.3 and -136.6 ppm attributed to the fluorine atoms of the double bond in unreacted PFSVE monomer. The absence of these

signals after precipitation evidenced the purification of the polymer and the incorporation of PFSVE into the materials as mentioned in the following parts from the ^{19}F NMR spectra of precipitated fluorinated copolymers and terpolymers.

Hereafter are reported the syntheses and the characterizations of three fluorinated copolymers containing PFSVE : poly(HFP-co-PFSVE), poly(CTFE-co-PFSVE) and poly(VDF-co-PFSVE) copolymers.

I-1 Attempts to synthesize poly(HFP-co-PFSVE) copolymers

It is known that under radical initiation, both HFP and PFSVE do not homopolymerize. The only investigation reporting the homopolymerization of HFP was mentioned by Eleuterio and Pensak¹⁸, after severe experimental conditions ($T > 300\text{ }^\circ\text{C}$ and $P > 1000\text{ atm}$).

The radical copolymerizations of HFP with PFSVE were carried out in sealed borosilicate Carius tubes at $75\text{ }^\circ\text{C}$ using *tert*-butylperoxypivalate as the radical initiator and acetonitrile as the solvent. By this process, after precipitation in pentane and drying, the compositions of these resulting copolymers were determined by ^{19}F NMR (see Table 1). The ^{19}F NMR spectrum of dry poly(HFP-co-PFSVE) copolymer produced with an initial $[\text{HFP}]_0/[\text{PFSVE}]_0$ molar ratio of 80/20, exhibits the characteristic peaks centered at about 45 ppm (noted I_{45}) assigned to the sulfonyl fluoride function of PFSVE unit (Table 1). In addition, other signals are also good evidence of PFSVE units in the copolymers (Table 1). They are located at -77 to -80 ppm range zone (noted I_{-77}), -112 ppm (noted I_{-112}) and -144 ppm (noted I_{-144}), assigned to the different fluorine atom groups $-\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{F}}_2\text{CF}(\underline{\text{C}}\underline{\text{F}}_3)\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{F}}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, $-\text{OCF}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{F}}_2\text{SO}_2\text{F}$ and $-\text{OCF}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{F}}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, respectively. Furthermore, the signal located in the -71 to -75 ppm region (noted I_{-71}), at -118 ppm (noted I_{-118}) and in the -175 to -185 ppm zone (noted I_{-175}) are characteristic of the different fluorine atoms of HFP unit between two PFSVE units $-\text{PFSVE}-\text{CF}_2\text{CF}(\underline{\text{C}}\underline{\text{F}}_3)-\text{PFSVE}-$, $-\text{PFSVE}-\underline{\text{C}}\underline{\text{F}}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{PFSVE}-$, $-\text{PFSVE}-\text{CF}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{F}}(\text{CF}_3)-\text{PFSVE}-$, respectively. The signals centered at -122 ppm (noted I_{-122}) and -125 ppm (noted I_{-125}) are attributed to the difluoromethylene of PFSVE unit in the fluorinated backbone adjacent to HFP unit. The amounts of both monomeric units in the copolymer are assessed by using the following equation (Eq. 1) :

$$\text{Mol. \% HFP in the copolymer} = \frac{I_A}{I_A + I_B} \times 100 \quad (\text{Eq. 1a})$$

$$\text{Mol. \% PFSVE in the copolymer} = \frac{I_B}{I_A + I_B} \times 100 \quad (\text{Eq. 1b})$$

$$I_A = (I_{-71} + I_{-75}) / 3$$

$$I_B = I_{-112} / 2$$

Chemical shift (ppm)	Structure	Integrals in <u>equation (1)</u>
45	-SO ₂ <u>F</u>	
-71 to -75	-PFSVE-CF ₂ CF(<u>CF₃</u>)-PFSVE-	<i>I</i> ₋₇₁ and <i>I</i> ₋₇₅
-77 to -80	-OC <u>F₂</u> CF(<u>CF₃</u>)OC <u>F₂</u> CF ₂ SO ₂ F	
-112	-OCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ <u>CF₂</u> SO ₂ F	<i>I</i> ₋₁₁₂
-117	-CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)- <u>CF₂</u> CF(OR _F SO ₂ F)-	
-118	-PFSVE- <u>CF₂</u> CF(CF ₃)-PFSVE-	
-122	-CF ₂ CF(CF ₃)- <u>CF₂</u> CF(OR _F SO ₂ F)-	
-125	-CF(CF ₃)CF ₂ -CF ₂ <u>CF</u> (OR _F SO ₂ F)-	
-144	-OCF ₂ <u>CF</u> (CF ₃)OCF ₂ CF ₂ SO ₂ F	
-175 to -185	-PFSVE-CF ₂ <u>CF</u> (CF ₃)-PFSVE-	

Table 1 : Assignments of ¹⁹F NMR chemical shifts of fluorinated groups in poly(HFP-co-PFSVE) copolymers (NMR spectra recorded in deuterated acetone).

Indeed, ¹⁹F NMR characterization of poly(HFP-co-PFSVE) copolymers microstructures evidenced that random copolymers were obtained in which microblocks of PFSVE were separated by one HFP unit. This observation is rather surprising, since it is known that PFSVE does not homopolymerize under radical initiation at it is confirmed for that of HFP.

Influence of the molar percentages of PFSVE on the yield and physico-chemical properties of the copolymers

Two poly(HFP-co-PFSVE) copolymers were synthesized in low yields (Table 2) and it was noted that both of them were soluble in common organic solvents such as acetone, DMSO and DMF. Their degradation temperatures (Td) and glass transition temperatures (Tg) were assessed. The results are summarized in Table 2.

	C	P		C	P	G		T	Td
	olefin	FSVE in		olefin in	FSVE in	aseous	Yields by mass	g	(°C)
	in feed	feed	Co (%)	the	the	conversion	(%)	(°C)	(Δwt = 5 %)
	(mol. %)	(mol. %)		copolymer	copolymer	(%)			
				(mol. %)	(mol. %)				
1	H	2	2	3	6	4	3	-	155
2	H	4	2 ¹	2	7	1	6	-	150
3	C	1	1	9	2	1	9	>	260
4	V	2	2 ²	7	2	5	3	-	295
5	V	2	2	7	2	9	6	-	345
6	V	2	0	7	2	9	8	-	335
7	V	2	0	8	1	5	4	-	385
8	V	1	2	8	1	9	8	-	300

Table 2 : Determination of the Monomer/copolymer compositions of coolefin/PFSVE vs. the reaction initial molar ratio in the radical copolymerizations of VDF, HFP or CTFE with PFSVE.

Td represents the temperature for which 5% wt was lost.

Initiator : tert-butylperoxyvalate¹, 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane²

However, the results showed that the presence of PFSVE in feed made the massic yields decreasing while the final mol. % of PFSVE in the copolymer increases. In the same experimental conditions, starting from PFSVE feed molar percentages of 20.0 and 40.7 mol. % led to copolymers containing 68.2 and 78.7 mol. % of PFSVE in 32 and 6 % yields, respectively.

The glass transition temperatures, measured by DSC, indicate that the higher the mol. % of PFSVE in the copolymer, the higher the glass transition temperature though these obtained values were quite low (the average value was -40 °C) probably because of the low molecular weight (not determined). In addition, the thermal analyses indicate that these prepared copolymers exhibit the same thermal stability as that of the copolymer prepared in experiment 6. These results showed that the higher the molar percentages of PFSVE in the

copolymers, the lower the thermal stability of the resulting copolymers and the higher the glass transition temperature. Although deeper investigations are required, this work is original since starting from two highly fluorinated and bulky monomers which do not homopolymerize under radical conditions, their radical copolymerization led to oligomers in low yields.

I-2 Synthesis of poly(CTFE-co-PFSVE) copolymers

To the best of our knowledge, the radical copolymerization of CTFE with PFSVE (and even with perfluoroalkyl vinyl ether) has never been reported in the literature. Poly(CTFE-co-PFSVE) copolymers were performed in a 160 mL autoclave with 2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane as the initiator at 134 °C and 1,1,1,3,3-pentafluorobutane as the solvent. In contrast to HFP, CTFE homopolymerizes easily leading to PCTFE soluble in 1,3,5-trifluoro-2,4,6-trichlorobenzene only^{19,20}.

After reaction and work-up, powders, soluble in trifluorotoluene, were obtained in low yield of ca. 9% (Table 2). ¹⁹F NMR spectroscopy (Figure 2) enabled us to characterize the microstructure of these poly(CTFE-co-PFSVE) copolymers. Its ¹⁹F NMR spectrum (recorded in a mixture of trifluorotoluene and deuterated acetone) exhibits the characteristic signals of oligo(CTFE) microblocks centered at -108.1 and -128.7 ppm attributed to -CF₂-CFCl-CF₂-CFCl- and -CF₂-CFCl-CF₂-CFCl-, respectively, with 2 to 1 ratio of integral. Moreover, some signals between -105.8 and -106.5 ppm (noted I_{-106.5}) corresponding to difluoromethylene of CTFE adjacent to a PFSVE and CTFE units, respectively. Furthermore, the signal located at -131.4 ppm (noted I_{-131.4}) is assigned to the tertiary fluorine of CTFE adjacent to PFSVE units. These three signals evidenced the copolymerization of both these monomers (and not the presence of two homopolymers). The presence of signals centered at -126.6 (noted I_{-126.6}) is assigned to the tertiary fluorine of PFSVE units. Finally, and as in above case, the signals centered at 45.6 ppm, in the -77.0 to -80.0 ppm zone, at -111.7 ppm and at -144.1 correspond to -SO₂F, -OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F, -OCF₂CF₂SO₂F and -OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F of PFSVE units in the copolymer, respectively (Table 3). Hence, the molar amounts of CTFE and PFSVE in the copolymers can be assessed from the following equation, taking into account the integrals of the characteristic signals of both comonomers (Eq. 2) :

$$\text{Mol. \% of CTFE in the copolymer} = \frac{I_c}{I_c + I_d} \times 100 \quad (\text{Eq. 2a})$$

$$\text{Mol. \% of PFSVE in the copolymer} = \frac{I_D}{I_C + I_D} \times 100 \quad (\text{Eq. 2b})$$

$$\text{with } I_C = (I_{-106.5} + I_{-108.1}) / 2 + I_{-128.7} + I_{-131.4}$$

$$\text{and } I_D = I_{-77} / 7$$

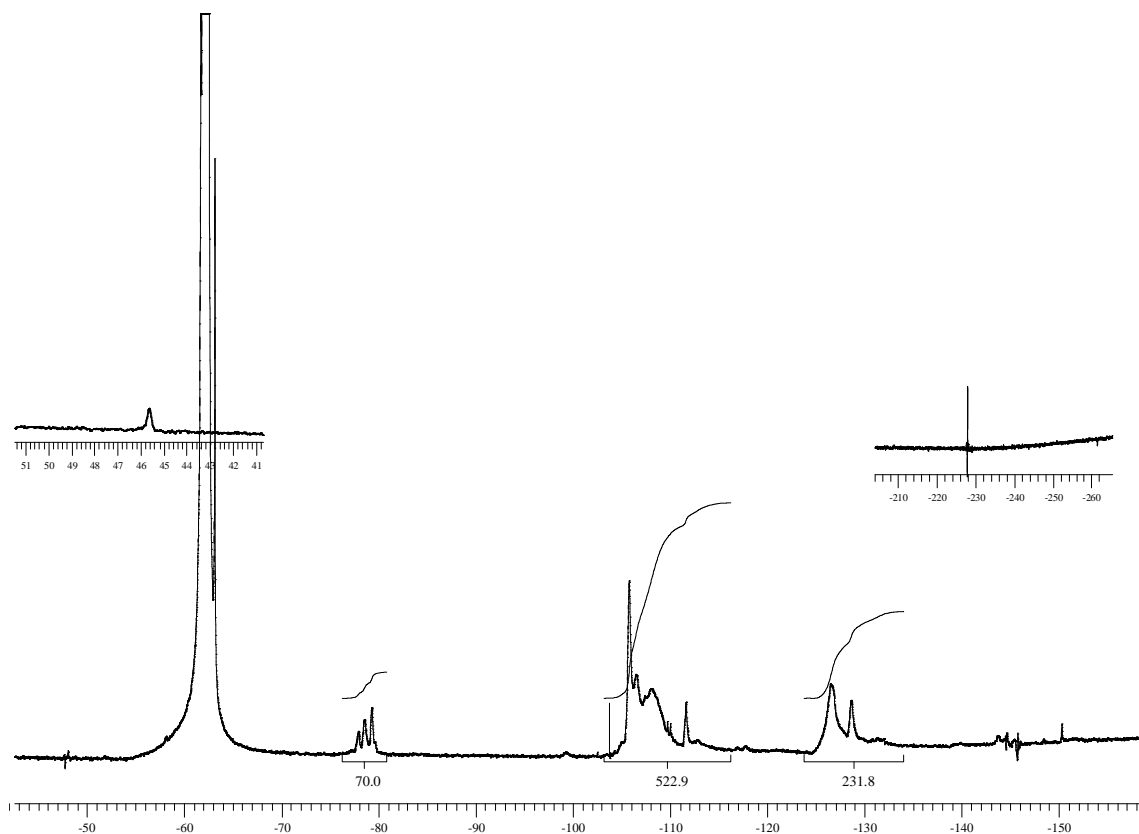


Figure 2 : ^{19}F NMR spectrum of the poly(CTFE-co-PFSVE) copolymer (recorded in deuterated acetone and trifluorotoluene).

Chemical shift (ppm)	Structure	Integrals in equation (2)
45.6	-SO ₂ F	
-77.0 to -80.0	-OCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ CF ₂ SO ₂ F	I _{-77.0}
-106.5	-CF ₂ -CF(OR _F SO ₂ F)-CF ₂ -CFCl-	I _{-106.5}
-108.1	-CF ₂ -CFCl-CF ₂ -CFCl-	I _{-108.1}
-111.7	-OCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ CF ₂ SO ₂ F	
-126.6	-CF ₂ -CFCl-CF ₂ -CF(OR _F SO ₂ F)-CF ₂ - CFCl-	
-128.7	-CF ₂ -CFCl-CF ₂ -CFCl-	I _{-128.7}
-131.4	-CF ₂ -CFCl-CF ₂ -CF(OR _F SO ₂ F)-	I _{-131.4}
-144.1	-OCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ CF ₂ SO ₂ F	

Table 3 : Assignments of ¹⁹F NMR chemical shifts of fluorinated groups in poly(CTFE-co-PFSVE) copolymers (NMR spectra recorded in deuterated acetone and trifluorotoluene).

First of all, it is noted the good incorporation of CTFE about that of PFSVE as expected because of the high propagation rate of CTFE. Consequently, this poly(CTFE-co-PFSVE) copolymer is insoluble in usual organic solvent (acetone, THF, acetonitrile, DMF, DMSO), arising from the high amount and the high crystallinity content of CTFE. Nevertheless, regarding the yield of the reaction, this way of synthesis of original sulfonic acid-containing polymers was not a suitable route. This attempt confirmed previous result concerning the low efficiency of CTFE to copolymerize with perfluorinated vinyl ether in contrast to the hydrogenated ones.

I-3 Synthesis of poly(VDF-co-PFSVE) copolymers

Radical copolymerizations of VDF and PFSVE were reported by Dupont⁸⁻¹⁰ and Hydro-Quebec^{11,12} companies. The first one prepared membranes from few copolymers (containing about 10-15 mol. % of PFSVE) obtained in emulsion copolymerization. The second company obtained many well-characterized copolymers containing a wide range of mol. % PFSVE but their patents do not claim any hydrolysis nor formation of membranes.

As above, the radical copolymerizations of VDF with PFSVE were performed in the same conditions as those of the synthesis of the resulting copolymers. After precipitation from cold pentane, the poly(VDF-co-PFSVE) copolymers were characterized by ^1H and ^{19}F NMR spectroscopies and ^{19}F NMR offered the amounts of both comonomers in the copolymers.

I-3-1 Characterization of the microstructures of poly(VDF-co-PFSVE) copolymers

After reaction and work up, the dried poly(VDF-co-PFSVE) copolymers produced from an initial $[\text{VDF}]_0/[\text{PFSVE}]_0$ molar ratio of 80/20 was characterized by ^{19}F NMR. The spectrum (Figure 3) shows the absence of the signals attributed to $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-$ of PFSVE, and the characteristic peak centered at about -91 ppm assigned to the difluoromethylene groups located in the head-to-tail VDF chaining (i.e., normal VDF addition) which was likely to decreasing for higher PFSVE content (Table 4)¹⁴.

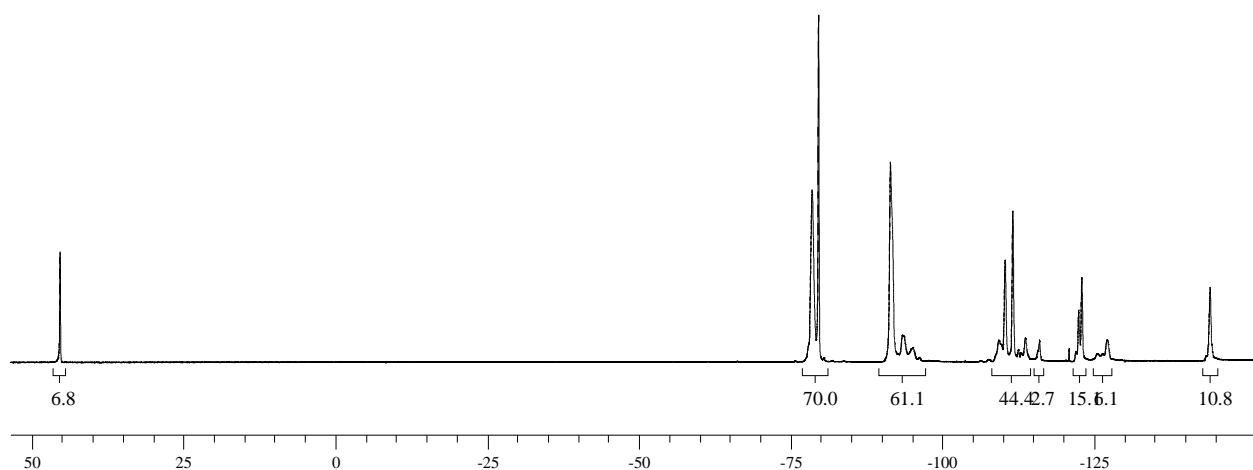


Figure 3 : ^{19}F NMR spectrum of the poly(VDF-co-PFSVE) copolymer (recorded in deuterated acetone).

Chemical shift (ppm)	Structure	Integral s in <u>equation</u> <u>(3)</u>
45.4	-SO ₂ <u>F</u>	
-77.0 to -80.0	-OC <u>F</u> ₂ CF(C <u>F</u> ₃)OC <u>F</u> ₂ CF ₂ SO ₂ F	<i>I</i> _{-77.0}
-91.4	-CH ₂ -CF ₂ -CH ₂ -C <u>F</u> ₂ -CH ₂ -CF ₂ -	<i>I</i> _{-91.4}
-93.5	-PFSVE-CH ₂ -C <u>F</u> ₂ -CH ₂ -CF ₂ -	<i>I</i> _{-93.5}
-94.8	-(CH ₂ -C <u>F</u> ₂)-(CH ₂ -CF ₂)-(CF ₂ -CH ₂)-	<i>I</i> _{-94.8}
-95.2	-PFSVE-CH ₂ -C <u>F</u> ₂ -CH ₂ -CF ₂ -PFSVE-	<i>I</i> _{-95.2}
-109.6	-PFSVE-CH ₂ -C <u>F</u> ₂ -PFSVE-	<i>I</i> _{-109.6}
-110.4	-(CH ₂ -CF ₂)-(CH ₂ -C <u>F</u> ₂)-PFSVE-	<i>I</i> _{-110.4}
-111.6	-OCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ C <u>F</u> ₂ SO ₂ F	
-113.6	-(CH ₂ -C <u>F</u> ₂)-(CF ₂ -CH ₂)-(CH ₂ -CF ₂)-	<i>I</i> _{-113.6}
-116.0	-(CH ₂ -CF ₂)-(C <u>F</u> ₂ -CH ₂)-(CH ₂ -CF ₂)-	<i>I</i> _{-116.0}
-122.0 to -123.0	-(CH ₂ -CF ₂)-(C <u>F</u> ₂ -C <u>F</u> (OR _F SO ₂ F))- (CH ₂ -CF ₂)-	
-127.2	-(CH ₂ -CF ₂)-(CF ₂ -CF(OR _F SO ₂ F))- (C <u>F</u> ₂ -CH ₂)-	<i>I</i> _{-127.2}
-144.1	-OCF ₂ C <u>F</u> (CF ₃)OCF ₂ CF ₂ SO ₂ F	

Table 4 : Assignments of ¹⁹F NMR chemical shifts of fluorinated groups in poly(VDF-co-PFSVE) copolymers (NMR spectra recorded in deuterated acetone).

As expected, the three signals located at -94.8, -113.6 and -116.0 ppm attributed to -(CH₂-CF₂)-(CF₂-CH₂)-(CH₂-CF₂)-(CH₂-, -(CH₂-CF₂)-(CF₂-CH₂)-(CH₂- and -(CH₂-CF₂)-(CF₂-CH₂)-(CH₂-CF₂, respectively, resulted from the inversion of VDF unit in the chain (head-to-head addition)^{16,17,21-24}. Furthermore, the signal located at -110.4 ppm is assigned to the difluoromethylene groups of the VDF unit adjacent to a PFSVE unit. Signals centered at -122.0 ppm are attributed to difluoromethylenes and to the tertiary fluorine atoms of PFSVE units, respectively (CF₂ and CF atoms in PFSVE). Low field shifted signals centered in the

-77.0 to -80.0 ppm range are attributed to the characteristic fluorinated groups in $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ in PFSVE units. Interestingly, the absence of doublet ($^2J_{\text{HF}} \approx 50$ Hz) of multiplets centered at -114.8 ppm characteristic of $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ shows that no transfer occurred, in contrast to what happened sometimes in the presence of acetonitrile¹⁷. Finally, the signals at 45.4 ppm and -144.1 ppm correspond to the fluorine atom of $-\text{SO}_2\text{F}$ and $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ in PFSVE unit, respectively. To assess the amount of both comonomeric units in the copolymer, the integrals of each characteristic signals have been taken into account :

$$\text{Mol. \% of VDF in the copolymer} = \frac{I_E}{I_E + I_F} \times 100 \quad (\text{Eq. 3a})$$

$$\text{Mol. \% of PFSVE in the copolymer} = \frac{I_F}{I_E + I_F} \times 100 \quad (\text{Eq. 3b})$$

$$I_E = (I_{-91.4} + I_{-93.5} + I_{-94.8} + I_{-95.2} + I_{-109.6} + I_{-110.4} + I_{-113.6} + I_{-116.0} + I_{-127.2}) / 2$$

$$I_F = I_{-77} / 7$$

Moreover, the ^1H NMR spectrum exhibits the presences of the characteristic multiplets centered at 2.9 and 2.3 ppm assigned to the methylene groups in $-\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-}$ and $-\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-}$ sequences resulting from the normal tail-to-head and reversed tail-to-tail VDF additions. The absence of triplet of triplets located at 6.1 ppm confirms also that no transfer occurred that should have resulted from $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ end-groups¹⁷.

I-3-2 Kinetics of radical copolymerization of VDF with PFSVE

In addition, the kinetic of copolymerization of PFSVE with VDF was achieved to determine the reactivity ratios of these both monomers, not reported in the litterature. Thus, several copolymerizations were performed with different initial $[\text{VDF}]_0/[\text{PFSVE}]_0$ molar ratios at low monomer conversions to apply the Tidwell and Mortimer method²⁵. The reactions were carried out at 120 °C for 0.5 hours in the presence of *tert*-butylperoxide as the initiator (using an initial $[\text{tBu-OO-tBu}]_0/([\text{VDF}]_0 + [\text{PFSVE}]_0)$ molar ratio of 1 mol. %) and in acetonitrile as the solvent. After reactions, the copolymers were precipitated from cold pentane and the products were characterized by ^1H and ^{19}F NMR. The amounts of both comonomers in the copolymers were determined by ^{19}F NMR only as explained above. From the integrals of each characteristic signals (previously attributed) in the ^{19}F NMR spectra, the determination of the

molar fractions of VDF base units in the copolymer is given by equation 3a. The molar fractions of VDF base units in the feed and in the copolymer enabled us to plot the composition curve (i.e., the mol. % of VDF in the copolymer *versus* that in feed) shown in Figure 4.

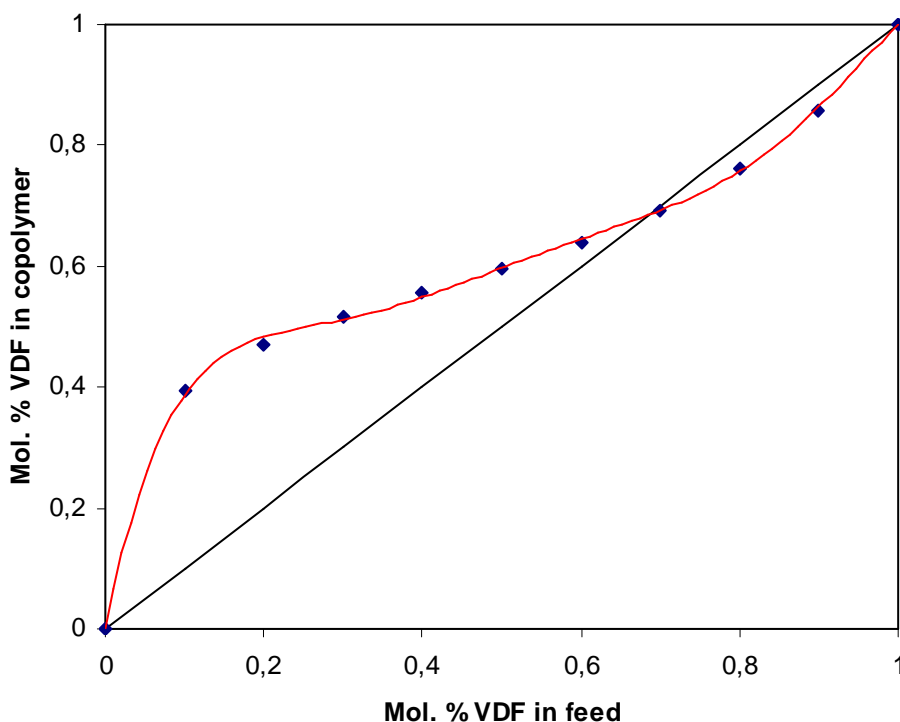


Figure 4 : Monomer-polymer composition curve from radical copolymerization of VDF with PFSVE calculated from ^{19}F NMR. The full line represents the theoretical curve.

Indeed, the values of the data should exhibit a certain interval of confidence due to two main parameters : i) the experimental errors and ii) the resolution of the ^{19}F NMR spectra regarding the values of the integrals of the characteristic peaks.

From these values and by using the Tidwell and Mortimer method²⁵, the monomer reactivity ratios were determined. It was found that $r_{\text{VDF}} = 0.57 \pm 0.15$ and $r_{\text{PFSVE}} = 0.07 \pm 0.04$ at 120 °C.

These values can be compared to the reactivity of other fluoromonomers able to be copolymerized with VDF (Table 5)^{21,26-48} and with the values arising from the copolymerization of TFE with $\text{F}_2\text{C}=\text{CFO-R}_\text{F}-\text{SO}_2\text{F}$ ($r_{\text{TFE}} = 8.0$ and $r_{\text{F}_2\text{C}=\text{CFO-R}_\text{F}-\text{SO}_2\text{F}} = 0.08$ at 45 °C⁴⁹ that evidences that the homopropagation of PFSVE did not occur) showing that VDF is less reactive than TFE, with respect to PFSVE.

IV MONOMER B

Chapitre III : Utilisation de la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) pour la synthèse de copolymères poly(VDF-co-HFP) à

blocs.

	r_A	r_B	$r_A r_B$	$1/r_A$	Ref.
H ₂ C=CH ₂	0.0	8.5	0.42	20.0	
	5			0	26
H ₂ C=CHOCOCH ₃	-	1.6	-	-2.5	
	0.40	7	0.67		27
	0.5	2.0	1.00	2.0	
	0				28
H ₂ C=C(CF ₃)CO ₂ H	0.3	0	0	3.03	
	3				29
FCH=CH ₂	0.1	4.2-	0.71	5.88	
	7	5.5	-0.94		30
	0.2	3.8-	0.76	2.33	
	0-0.43	4.9	-2.11	-5.00	31
H ₂ C=CFCF ₂ OR _F	0.3	2.4	0.92	2.63	
	8	1			32
F ₂ C=CFH	0.7	0.5	0.35	1.43	
	0	0			21
F ₂ C=CHCF ₃	9.0	0.0	0.54	0.11	
		6			33
F ₂ C=CHC ₆ F ₁₃	12.	0.9	10.8	0.08	
	0	0	0		34
CFCI=CF ₂	0.7	0.7	0.55	1.37	
	3	5			35
	0.1	0.5	0.09	5.88	
	7	2			36
CFBr=CF ₂	0.4	1.4	0.63	2.33	
	3	6			35
CF ₂ =CF ₂	0.2	3.7	0.86	4.35	
	3	3			35,37
	0.3	0.2	0.09	3.13	
	2	8			38
CF ₃ -CF=CF ₂	6.7	0	0	0.15	
	0				39
	2.4	0	0	0.40	
	5				37
	2.9	0.1	0.35	0.34	
	0	2188			40
F ₂ C=CFOCF ₃	3.4	0	0	0.29	
	0				41

Table 5 : Monomer reactivity ratios for the radical copolymerization of VDF (A) with other fluoroalkenes (B) (and ethylene and vinyl acetate).

Indeed, it was worth supplying a reactivity series of fluorinated monomers about VDF. The traditional method for the determination of relative reactivity of a macroradical to several monomers was used. Indeed, it is common to compare the values $1/r_A = k_{AB}/k_{AA}$ as the ratio of rate constants of crossed propagation to that of propagation (k_{AA}). Thus, the higher the $1/r$ value, the more able the radical is to react with the second monomer. Table 5 allows one to suggest the following series of relative reactivities of monomers to VDF^\bullet radicals : $\text{F}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{F}_{13} < \text{F}_2\text{C}=\text{CHCF}_3 < \text{HFP} < \text{PMVE} < \text{PPVE} < \text{VDF} < \text{TrFE} < \text{PFSVE} < \text{CTFE}$ (recent value) $\approx \text{BrTFE} < \text{H}_2\text{C}=\text{CFCF}_2\text{OR}_F < \text{TFE} < \text{F}_2\text{C}=\text{CFC}_3\text{H}_6\text{SCOCH}_3 < \text{F}_2\text{C}=\text{CFC}_3\text{H}_6\text{OAc} < \text{H}_2\text{C}=\text{CHF} \approx \text{CTFE}$ (old value) $< \text{ethylene}$, although numerous kinetics still deserve to be investigated since the experimental conditions and the use of radical initiators are different.

Furthermore, as $r_{\text{VDF}} \leq 1$ and $r_{\text{PFSVE}} < 1$, an azeotropic composition was deduced and calculated as follows (equation 4):

$$\text{azeotropic composition} = \frac{1 - r_2}{2 - (r_1 + r_2)} \quad (\text{equation 4})$$

For the poly(VDF-co-PFSVE) copolymers, the azeotropic composition is 68 mol. % of VDF monomeric unit, which is almost close to the one given by the diagram of composition (Figure 4). Such a slight difference depends upon the experimental conditions and errors.

This kinetics of copolymerization shows that PFSVE exhibits a good reactivity towards VDF and that the synthesis of PVDF bearing sulfonyl fluoride side groups in a high amount is thus possible.

I-3-3 Determination of glass transition temperatures (T_g) of poly(VDF-co-PFSVE) copolymers

Glass transition temperatures (T_g) were measured by differential scanning calorimetry (DSC). Five samples of poly(VDF-co-PFSVE) copolymers showing different compositions of VDF and PFSVE were analyzed to determine the influence of PFSVE incorporation on the T_g values. Results of DSC measurements are summarized in Table 2. As expected, these DSC analyses show that the higher the % mol. of PFSVE in the copolymer, the higher the T_g value.

This can be attributed to the presence of $-\text{OCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ grafts that disorganize the microstructure of PVDF block and decrease the crystallinity content of PVDF. Moreover, starting from the Fox-Flory's law (equation 5), it is possible to deduce the theoretical T_g of a homopolymer of PFSVE by plotting w_2 versus $[1/T_g - w_1/T_{g1}]$. This led to a straight line, the slope which corresponds to T_{g2} value.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (\text{equation 5})$$

$$w_2 = T_{g2} * \left[\frac{1}{T_g} - \frac{w_1}{T_{g1}} \right]$$

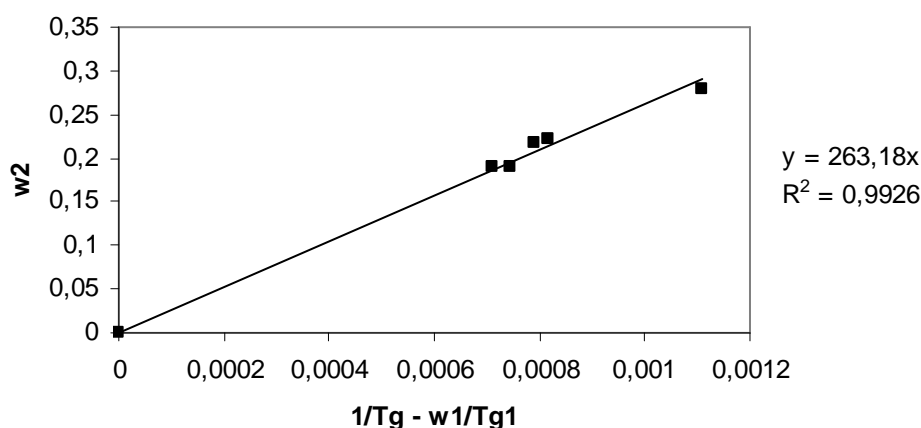


Figure 5 : Determination of glass transition temperature of PFSVE homopolymer by plotting w_2 versus $1/T_g - w_1/T_{g1}$

T_{g1} corresponds to the T_g of PVDF and is fixed at -40°C (233°K)

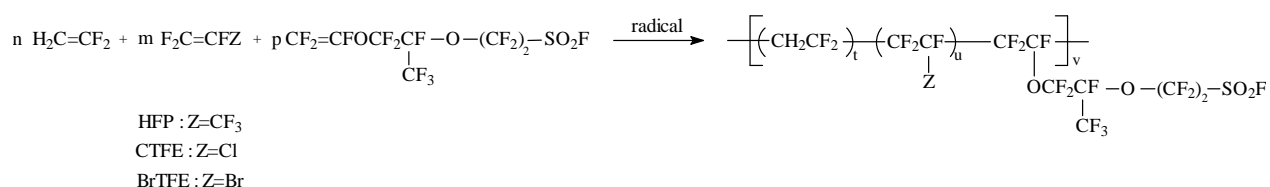
It was found that $T_{g_{\text{poly(PFSVE)}}} = -10^\circ\text{C}$.

This value was compared to the glass transition temperatures of other homopolymers of perfluoroalkyl vinyl ethers (PAVE). We recently assessed the T_g values of -37°C for poly(PMVE) and -24°C for poly(PPVE) from a similar investigation, deduced from the T_g values of poly(VDF-co-PMVE) and poly(VDF-co-PPVE) copolymers⁴¹, respectively (PMVE and PPVE representing perfluoromethyl vinyl ether and perfluoropropyl vinyl ether, respectively). The differences of T_g values between poly(PMVE) ($T_g = -37^\circ\text{C}$), poly(PPVE) ($T_g = -24^\circ\text{C}$) and poly(PFSVE) ($T_g = -10^\circ\text{C}$) can be explained by the

-OCF₂C(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F side group bulkier than -OC₃F₇ or -OCF₃ although both oxygen atoms should bring softness as it was observed for the poly(VDF-co-PAAVE) copolymers containing F₂C=CFO-PFPE⁵⁰ and leading to T_g values about -100 °C (where PAAVE and PFPE stand for perfluoroalkoxyalkyl vinyl ether and perfluoropolyether, respectively). Indeed, it is known that the longer the lateral chain, the higher the T_g. Moreover, a T_g value of -8.5 °C for poly(HFP), deduced from the T_g values of poly(VDF-co-HFP) copolymers⁴⁰, is hence higher than that of poly(PFSVE) since a harder polymer is thus produced because of the absence of oxygen bridge which introduces the softness in poly(PAVE).

II Radical terpolymerization of perfluoro(4-methyl-3,6-dioxaoct-7-ene) sulfonyl fluoride (PFSVE) with VDF and HFP, with VDF and CTFE or with VDF and BrTFE

In order to improve the yield and the reactivity of the copolymerization of VDF with PFSVE, to increase the glass transition temperature of the polymer, and to maintain a high fluorine content on the backbone of the resulting copolymer it was worth introducing a termonomer such as hexafluoropropene (HFP), chlorotrifluoroethylene (CTFE), or bromotrifluoroethylene (BrTFE). Hence, it could be a very interesting way to yield fluoroterpolymers bearing sulfonyl fluoride side groups (Scheme 2, HFP : Z = -CF₃, CTFE : Z = Cl, BrTFE : Z = Br). Furthermore, physico-chemical properties of the fluoropolymers can be improved with the increase of mol. % of fluorine in the polymer backbone¹⁻³.



Scheme 2 : Radical terpolymerizations of PFSVE with VDF and fluoroalkenes (HFP and CTFE).

Different series of terpolymerizations were performed using initial C₀=([initiator]₀ / ([monomers]₀) molar ratio of 1.0 to 1.2 %. These radical terpolymerizations were carried out in a high pressure autoclave system and performed at 134 °C for 7 hours using 2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane as the radical initiator and 1,1,1,3,3-pentafluorobutane as the solvent. After reaction, the terpolymers were precipitated from cold pentane and the products were characterized by ¹H and ¹⁹F NMR spectroscopies which enabled us to characterize the microstructure of these terpolymers.

In all cases, statistic terpolymers were obtained in which the different monomeric units were randomly distributed in the chaining, and microblocks of oligo(VDF)s were noted in the terpolymers. The amounts of termonomeric units in the terpolymers were assessed by ^{19}F NMR. In addition, all ^1H NMR spectra exhibit : i) the signals assigned to methylene groups of VDF units adjacent to difluoromethylene groups in the 3.0-3.4 ppm range head-to-tail or “normal” addition (with high amounts of VDF units in the terpolymer), ii) the tail-to-tail addition gives rise to signals at about 2.4 ppm), iii) absence of triplet of triplets at 6.1 ppm assigned to $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\underline{\text{H}}$.

II-1 Radical terpolymerization of PFSVE with VDF and HFP

To the best of our knowledge, two patents report the radical terpolymerization of VDF with HFP and PFSVE. The older one, deposited by the Dupont compagny⁵¹ claims an emulsion terpolymerization with quite a few amount of PFSVE (<4 mol. %) while the second one¹³ describes terpolymerizations in solution in the presence of acetonitrile or perfluorohexane. In that latter case, a wide range of terpolymers were produced containing mol. % of functional comonomer ranging from 20 to 50 mol. %.

First, this ^{19}F NMR spectrum (Figure 6) shows different characteristic signals (Table 6) of each monomeric unit which are in good agreement with those noted for the poly(VDF-co-PFSVE) copolymers. In addition, the signals located at -109.8 ppm (noted I_{-109.8}) and -110.1 (noted I_{-110.1}) range are assigned to the difluoromethylene groups of the VDF unit adjacent to HFP and PFSVE unit, respectively. Moreover, the chemical shifts centered at -71.2 (noted I_{-71.2}), -74.8 (noted I_{-74.8}) are assigned to the trifluoromethyl side group of HFP in the terpolymer : $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\underline{\text{CF}}_3)-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}(\underline{\text{CF}}_3)-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$, while those centered at -118.8 (noted I_{-118.8}) and -183.5 (noted I_{-183.5}) ppm are attributed to the difluoromethylene groups in $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ sequences and to the tertiary fluorine in $\text{CF}_2\text{CF}(\underline{\text{CF}}_3)$ of HFP, respectively³⁷.

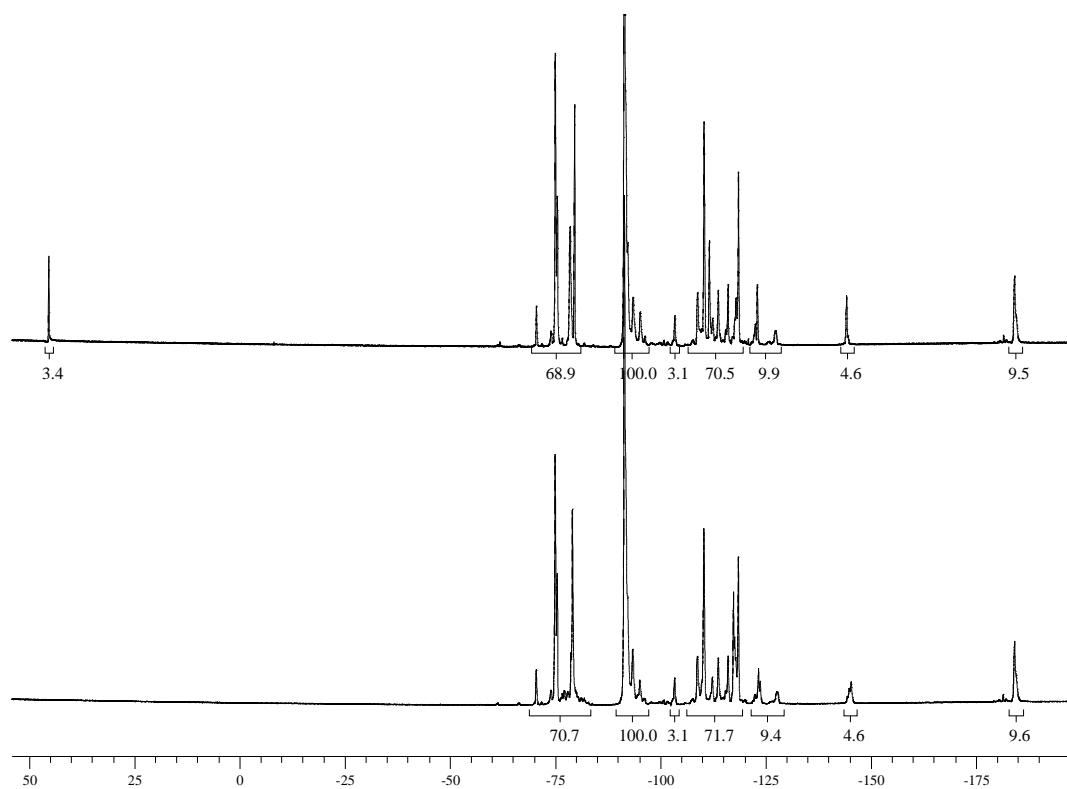


Figure 6 : ^{19}F NMR spectra of the poly(VDF-ter-HFP-ter-PFSVE) terpolymer before (upper spectrum) and after (lower spectrum) hydrolysis (recorded in deuterated acetone).

Chemical shift (ppm)	Structure	Integrals in <u>equation (6)</u>
45.4	-SO ₂ <u>F</u>	
-71.2	-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(<u>CF₃</u>)-CF ₂ CH ₂ -	<i>I</i> _{-71.2}
-75.8	-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ CF(<u>CF₃</u>)-CH ₂ CF ₂ -	<i>I</i> _{-74.8}
-77.0 to -80.0	-OC <u>F₂</u> CF(<u>CF₃</u>)OC <u>F₂</u> CF ₂ SO ₂ F	<i>I</i> _{-77.0}
-91.4	-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ <u>CF₂</u> -CH ₂ CF ₂ -	<i>I</i> _{-91.4}
-92.3	-CF ₂ CF(R _F)-CH ₂ <u>CF₂</u> -CH ₂ CF ₂ -	<i>I</i> ₋₉₂
-93.5	-CF ₂ CF(R _F)-CH ₂ <u>CF₂</u> -CH ₂ CF ₂ - CF ₂ CF(R _F)-	<i>I</i> ₋₉₃
-95.2	-(CH ₂ <u>CF₂</u>)-(CH ₂ CF ₂)-(CF ₂ CH ₂)-	<i>I</i> _{-94.8}
-109.8	-CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)-CH ₂ - <u>CF₂</u> - CF ₂ CF(OR _F SO ₂ F)	<i>I</i> _{-109.8}
-110.1	-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ <u>CF₂</u> -CF ₂ CF(R _F)	<i>I</i> _{-110.1}
-111.8	-OCF ₂ CF(CF ₃)OC <u>F₂</u> CF ₂ SO ₂ F	
-113.6	-(CH ₂ - <u>CF₂</u>)-(CF ₂ -CH ₂)-(CH ₂ -CF ₂)-	<i>I</i> _{-113.6}
-116.0	-(CH ₂ -CF ₂)-(<u>CF₂</u> -CH ₂)-(CH ₂ -CF ₂)-	<i>I</i> _{-116.0}
-118.8	-(CH ₂ -CF ₂)- <u>CF₂</u> CF(CF ₃)-CH ₂ CF ₂ -	
-122.0	-(CH ₂ -CF ₂)-(<u>CF₂</u> -CF(OR _F SO ₂ F))- (CH ₂ -CF ₂)-	
-125.0	-(CH ₂ -CF ₂)-(CF ₂ - <u>CF</u> (OR _F SO ₂ F))- (CH ₂ -CF ₂)-	
-127.2	-(CH ₂ -CF ₂)-(CF ₂ -CF(OR _F SO ₂ F))- (<u>CF₂</u> -CH ₂)-	<i>I</i> _{-127.2}
-144.1	-OCF ₂ <u>CF</u> (CF ₃)OCF ₂ CF ₂ SO ₂ F	
-183.5	-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ <u>CF</u> (CF ₃)-CF ₂ CH ₂ -	
-184.1	-CH ₂ CF ₂ -CF ₂ <u>CF</u> (CF ₃)-CH ₂ CF ₂ -	

Table 6 : Assignments of ¹⁹F NMR chemical shifts of fluorinated groups in poly(VDF-ter-HFP-ter-PFSVE) terpolymers (NMR spectra recorded in deuterated acetone).

R_F stands for -CF₃ or -OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F

R_F stands for -CF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂-

From the integrals of the signals in the ^{19}F NMR spectra, the determination of the molar fractions of VDF, HFP and PFSVE units in the terpolymer is given by the following equations (Eq. 6):

$$\text{Mol. \% of VDF in the terpolymer} = \frac{I_G}{(I_G + I_H + I_I)} \times 100 \quad (\text{Eq. 6a})$$

$$\text{Mol. \% of HFP in the terpolymer} = \frac{I_H}{(I_G + I_H + I_I)} \times 100 \quad (\text{Eq. 6b})$$

$$\text{Mol. \% of PFSVE in the terpolymer} = \frac{I_I}{(I_G + I_H + I_I)} \times 100 \quad (\text{Eq. 6c})$$

$$I_G = (I_{-91.4} + I_{-92.3} + I_{-93.5} + I_{-95.2} + I_{-109.6} + I_{-110.1} + I_{-113.6} + I_{-116.0} + I_{-127.2}) / 2$$

$$I_H = I_{-71.2} + I_{-74.8} / 3$$

$$I_I = I_{-77.0} / 7$$

T
P
Chapitre III: Mécanisme de la polymérisation radicalaire contrôlée (PRCT) pour la synthèse de copolymères poly(VDF-co-HFP) à blocs.

blocs.	DF in feed (mol. %)	DF in feed (mol. %)	DF in feed (mol. %)	DF in feed (mol. %)	DF in feed (mol. %)	DF in feed (mol. %)	DF in feed (mol. %)	DF in feed (mol. %)	DF in feed (mol. %)	DF in feed (mol. %)	DF in feed (mol. %)	DF in feed (mol. %)	DF in feed (mol. %)
	5												
	1	3.5	3	1	3	1	5	6					
	0.5	F	6.0	.0 ¹	1.6	7.4	1.0	8	8	05	45		
		FP											
	6												
	1	0.2	2	1	4	2	3	7					
	0	9.8	F	0.0	.0 ¹	6.0	4.0	0.0	9	5	85	36	
		FP											
	3												
	2	6.9	3	1	4	1	4	8					
	1	8.6	F	4.4	.0 ¹	3.2	4.3	2.5	5	8	95	41	
		FP											
	3												
	3	4.0	3	1	3	1	4	7					
	2	3.5	F	2.5	.0 ¹	7.7	3.2	9.2	6	1	95	38	
		FP											
	2												
	5	3.0	1	1	7	1	1	9					
	3	9.0	F	8.0	.0 ¹	1.0	0.0	9.0	5	4	60	43	
		FP											
	3												
	5	0.0	1	1	3	5	1	8					
	4	5.0	C	5.0	.0 ²	7.8	2.1	0.1	9	8	80	24	
		TFE											
	4												
	4	2.5	1	1	3	5	7	8					
	5	2.5	C	5.0	.0 ²	7.4	5.2	.4	1	2	50	20	
		TFE											
	7												
	6	.4	2	0	6	1	2	8					
	6	3.0	E	9.6	.8 ¹	4.5	3.5	2.0	1	3	20	23	
		rTFE											
	1												
	7	3.5	1	1	6	1	1	5					
	7	0.5	E	6.0	.0 ¹	5.5	8.8	5.7	2	0.0	10	21	

The incorporation rates of each monomer in the terpolymers are listed in Table 7.

Table 7 : Determination of the Monomer/Terpolymer compositions of VDF/Terolefin/PFSVE vs. the reaction initial molar ratio in the radical terpolymerizations of VDF, Terolefin (HFP, CTFE or BrTFE) with PFSVE.

T_d stands for the temperature at which 5% wt (of terpolymer) was lost

Initiator : *tert*-butylperoxypivalate¹, 2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane²

II-2 Radical terpolymerization of PFSVE with VDF and BrTFE

Ameduri et al.¹² have already described the terpolymerizations of VDF with PFSVE and F₂C=CFX(CY₂)_nBr, where X represents O or no atom, Y stands for H or F and n is ranging from 0 to 10, in solution in the presence of acetonitrile. In that latter case, the synthesis of fluorinated elastomers bearing sulfonyl fluoride side-groups exhibiting low glass transition temperature was assessed. A slight older patent, deposited by the Dyneon compagny⁵⁰ claims the copolymerization of VDF with perfluorinated ethers of formula F₂C=CFO(CF₂)_m(O(CF₂)_p)_nOR_f (where R_f is a perfluorinated alkyl end group, m = 1-4, n = 0-6 and p = 1-2) and the use of BrTFE for the crosslinking of these materials, exceptionnal T_g about -119 °C were measured. More recently, DeSimone et al.⁵² investigated the radical terpolymerization of VDF (or TFE) with PFSVE and an ω-bromoperfluorinated vinyl ether (F₂C=CF-O-C₂F₄-Br, EVEBr) in supercritical CO₂ medium. Poly(VDF-ter-PFSVE-ter-EVEBr) oligomers were obtained in spite of low yields (≤ 50 %).

The radical terpolymerization of VDF, PFSVE and bromotrifluoroethylene (BrTFE) was carried out at 75 °C initiated by *tert*-butylperoxypivalate. After reaction, evaporation of solvent and purification of poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BrTFE) terpolymers by precipitation from cold pentane, the compounds were analyzed by ¹⁹F NMR.

First, the ¹⁹F NMR spectrum shows different characteristic signals (Table 8) of each monomeric unit which are in good agreement with those previously noted for the poly(VDF-co-PFSVE) copolymers. In addition, as described for the poly(VDF-co-BrTFE) copolymers³⁵, the signals in the -103.0 to -105.0 ppm zone and centered at -126.0 ppm are attributed to the difluoromethyl group and to the tertiary fluorine atom in the BrTFE microblocks, respectively. Moreover, the signals located at -118.1 ppm (noted I_{-118.1}) is assigned to the tertiary fluorine atom in BrTFE adjacent to VDF unit. As in copolymers containing PFSVE, the presence of signals centered in the -77.0 to -80.0 ppm range, at 45.4 and -144.2 ppm attributed to the characteristic fluorinated groups in -OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F, -SO₂F and

-OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F sequences confirm the incorporation of PFSVE units.

Chemical shift (ppm)	Structure	Integrals in equation (7)
45.4	-SO ₂ <u>F</u>	
-77.0 to -80.0	-OC <u>F₂</u> CF(C <u>F₃</u>)OC <u>F₂</u> CF ₂ SO ₂ F	<i>I</i> _{-77.0}
-91.7	-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ <u>CF₂</u> -CH ₂ CF ₂ -	<i>I</i> _{-91.7}
-92.7	-CF ₂ CF(OR _f SO ₂ F)-CH ₂ <u>CF₂</u> -CH ₂ CF ₂ -	<i>I</i> _{-92.7}
-93.0	-CF ₂ CF(OR _f SO ₂ F)-CH ₂ <u>CF₂</u> -CH ₂ CF ₂ - CF ₂ CF(OR _f SO ₂ F)-	<i>I</i> _{-93.0}
-95.1	-(CH ₂ <u>CF₂</u>)-(CH ₂ CF ₂)-(CF ₂ CH ₂)-	<i>I</i> _{-95.1}
-103.0 to -105.0	-(CH ₂ CF ₂)-(C <u>F₂</u> CFBr) _n -	
-108.4	-CF ₂ CF(OR _f SO ₂ F)-CH ₂ - <u>CF₂</u> - CF ₂ CF(OR _f SO ₂ F)	<i>I</i> _{-108.4}
-110.1	-CH ₂ CF ₂ -CH ₂ <u>CF₂</u> -CF ₂ CF(OR _f SO ₂ F)	<i>I</i> _{-110.1}
-112.0	-OCF ₂ CF(CF ₃)OCF ₂ <u>CF₂</u> SO ₂ F	
-113.6	-(CH ₂ - <u>CF₂</u>)-(CF ₂ -CH ₂)-(CH ₂ -CF ₂)-	<i>I</i> _{-113.6}
-116.0	-(CH ₂ -CF ₂)-(C <u>F₂</u> -CH ₂)-(CH ₂ -CF ₂)-	<i>I</i> _{-116.0}
-118.1	-CF ₂ - <u>CF</u> Br-CH ₂ CF ₂ -	<i>I</i> _{-118.1}
-122.0 to -125.0	-(CH ₂ -CF ₂)-(C <u>F₂</u> - <u>CF</u> (OR _f SO ₂ F))- (CH ₂ -CF ₂)-	
-126.0	-(CF ₂ - <u>CF</u> Br) _n -	<i>I</i> _{-126.0}
-127.2	-(CH ₂ -CF ₂)-(CF ₂ -CF(OR _f SO ₂ F))- (C <u>F₂</u> -CH ₂)-	<i>I</i> _{-127.2}
-144.2	-OCF ₂ <u>CF</u> (CF ₃)OCF ₂ CF ₂ SO ₂ F	

Table 8 : Assignments of ¹⁹F NMR chemical shifts of fluorinated groups in poly(VDF-ter-BrTFE-ter-PFSVE) terpolymers (NMR spectra recorded in deuterated acetone).

R_f stands for -CF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂-

Hence, the molar percentages of each monomeric unit in the terpolymers can be assessed from equation 7 :

$$\text{Mol. \% of VDF in the terpolymer} = \frac{I}{I+I_K+I_L} \times 100 \quad (\text{Eq. 7a})$$

$$\text{Mol. \% of BrTFE in the terpolymer} = \frac{I_K}{I_J + I_K + I_L} \times 100 \quad (\text{Eq. 7b})$$

$$\text{Mol. \% of PFSVE in the terpolymer} = \frac{I_L}{I_J + I_K + I_L} \times 100 \quad (\text{Eq. 7c})$$

$$I_J = (I_{-91.7} + I_{-92.7} + I_{-93.0} + I_{-95.1} + I_{-108.4} + I_{-110.1} + I_{-113.6} + I_{-116.0} + I_{-127.2}) / 2$$

$$I_K = I_{-118.1} + I_{-126.0}$$

$$I_L = I_{-77.0} / 7$$

The final molar percentages of each termonomer are given in Table 7.

II-3 Radical terpolymerization of PFSVE with VDF and CTFE

The same investigations were performed for the radical terpolymerization of VDF, CTFE and PFSVE initiated by 2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane at 134 °C, the massic yield reaching 60 to 70% (exp. 14 and 15 in Table 7).

To the best of our knowledge, the radical terpolymerization of PFSVE with VDF and CTFE has never been reported in the literature. The main goal of this part was to supply a careful characterization of their microstructure *via* the identification of the peaks of each monomeric unit in the terpolymers. Nevertheless, the determination of the different NMR signals of VDF, HFP or CTFE units in the (ter)polymers have been the subject of different papers^{27,53,54}. In order to attribute the monomeric signals, several experiments were carried out (Table 7) involving an increasing molar ratio of CTFE in feed. Figure 7 represents the superposition of two ¹⁹F NMR spectra of poly(VDF-ter-CTFE-ter-PFSVE) terpolymers. The assignments of fluorinated groups (Table 9) have been deduced from the various contents of CTFE which made decreasing or increasing the integrals of the corresponding signals of the chemical shifts.

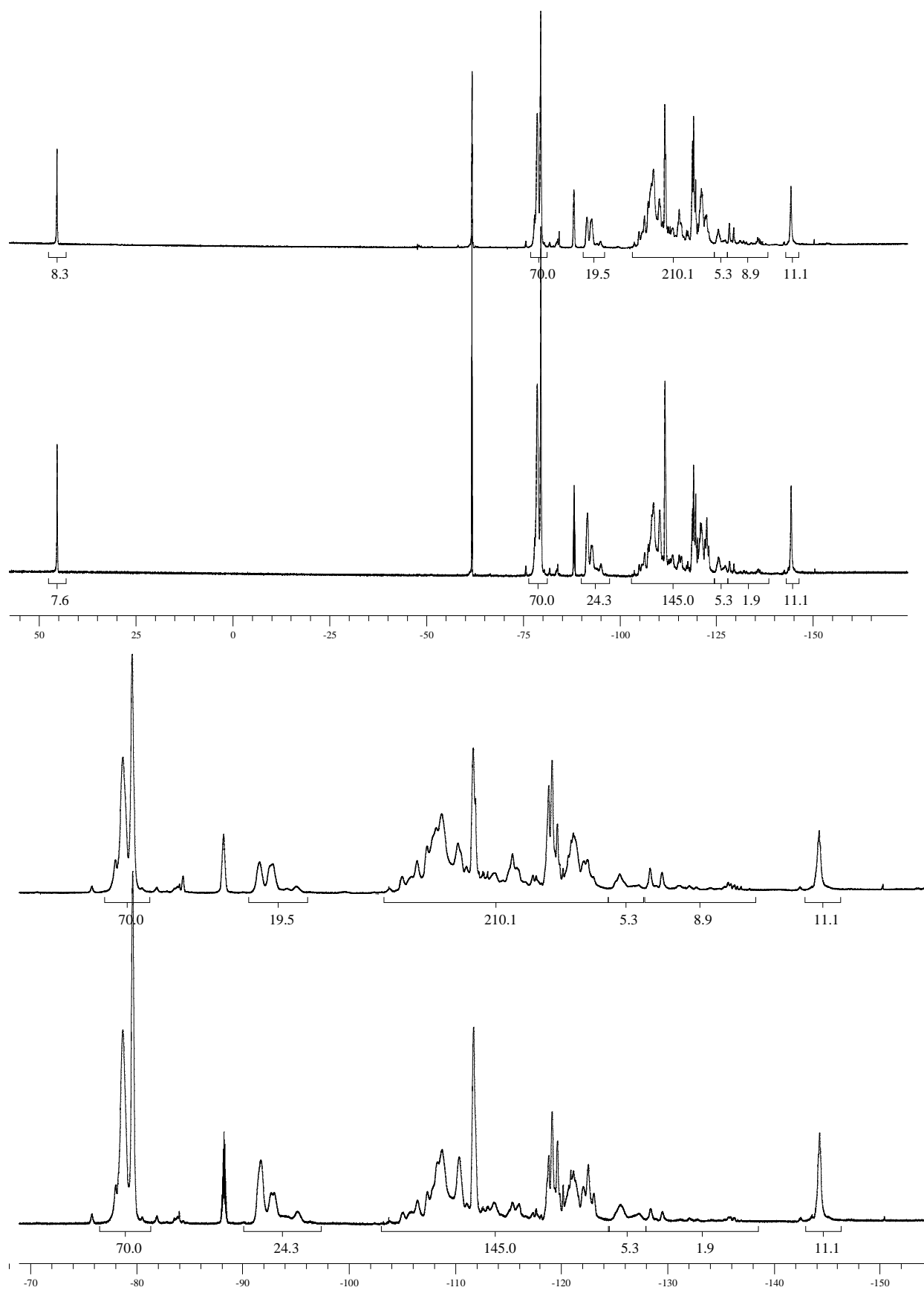


Figure 7 : ^{19}F NMR spectra of the poly(VDF-ter-CTFE-ter-PFSVE) terpolymer (recorded in deuterated acetone) and their expansion of the -70 to -150 ppm zone. Terpolymer ratio (mol. % CTFE in feed) : (a) 30 (Exp. 14), (b) 42 (Exp. 15).

Chemical shift (ppm)	Structure	Integrals in equation (8)
45.4	$-\text{SO}_2\text{F}$	
-77.0 to -80.0	$-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	$I_{-77.0}$
-91.7	$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	$I_{-91.7}$
-92.7	$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	$I_{-92.7}$
-93.0	$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ $\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-$	$I_{-93.0}$
-95.1	$-(\text{CH}_2\text{CF}_2)-(\text{CH}_2\text{CF}_2)-(\text{CF}_2\text{CH}_2)-$	$I_{-95.1}$
-104.3 to -109.6	$-(\text{CH}_2\text{CF}_2)-(\text{CH}_2\text{CF}_2)-(\text{CF}_2\text{CFCl})-$	$I_{-104.3}$
-109.6	$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ $\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})$	$I_{-109.6}$
-110.1	$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F})$	
-112.0	$-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	
-112.3	$-(\text{CF}_2-\text{CFCl})_n-\text{CF}_2-\text{CFCl}-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	$I_{-112.3}$
-113.6	$-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-(\text{CF}_2-\text{CH}_2)-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-$	$I_{-113.6}$
-116.0	$-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-(\text{CF}_2-\text{CH}_2)-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-$	$I_{-116.0}$
-118.1 to -120.0	$-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-\text{CF}_2-\text{CFCl}-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	$I_{-118.1}$
-120.1	$-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-\text{CF}_2-\text{CFCl}-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	$I_{-120.1}$
-122.0 to -123.5	$-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F}))-$ $(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-$	
-127.2	$-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{OR}_f\text{SO}_2\text{F}))-$ $(\text{CF}_2-\text{CH}_2)-$	$I_{-127.2}$
-127.8 to -138	$-(\text{CF}_2-\text{CFCl})_n-$	$I_{-127.8}$
-144.2	$-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	

Table 9 : Assignments of ^{19}F NMR chemical shifts of fluorinated groups in poly(VDF-ter-CTFE-ter-PFSVE) terpolymers (NMR spectra recorded in deuterated acetone).

R_f stands for $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2-$

As expected, the ^{19}F NMR spectrum (Figure 7) of the poly(VDF-*ter*-CTFE-*ter*-PFSVE) terpolymers shows the presence of characteristic signals centered at -91.9, -95.1, -113.4 and -115.8 ppm assigned to expected CF_2 groups of VDF. This spectrum also exhibits some signals in the -107.6 to -110.1 ppm zone ($I_{-107.6}$ and $I_{-110.1}$) corresponding to the difluoromethylene groups of CTFE between a CTFE and a VDF unit. Moreover, in the -127.8 to -138 ppm zone the signals are attributed to the tertiary fluorine atom in the CTFE microblocks. Interestingly, the low intensity of the signal at -91 ppm indicated a negligible amount of oligo(VDF) microblock in the terpolymer. This is a major difference with the microstructure of poly(VDF-*ter*-HFP-*ter*-PFSVE) terpolymers for which the presence of oligo(VDF) block was significant. As in the poly(VDF-co-PFSVE) copolymers, low field shift signals centered in the -77.0 to -80.0 ppm range, at 45.4 and -144.2 ppm are attributed to the characteristic fluorinated groups in $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, $-\text{SO}_2\text{F}$ and $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ in PFSVE units, respectively.

Hence, the molar percentages of VDF in the terpolymers can be assessed from equation 8 :

$$\text{Mol. \% of VDF in the terpolymer} = \frac{I_M}{I_M + I_N + I_O} \times 100 \quad (\text{Eq. 8a})$$

$$\text{Mol. \% of CTFE in the terpolymer} = \frac{I_N}{I_M + I_N + I_O} \times 100 \quad (\text{Eq. 8b})$$

$$\text{Mol. \% of PFSVE in the terpolymer} = \frac{I_O}{I_M + I_N + I_O} \times 100 \quad (\text{Eq. 8c})$$

$$I_M = (I_{-91.7} + I_{-92.7} + I_{-93.0} + I_{-95.1} + I_{-104.3} + I_{-109.1} + I_{-110.1} + I_{-113.6} + I_{-116.0} + I_{-127.2}) / 2$$

$$I_N = (I_{-112.3} + I_{-118.1}) / 2 + I_{-120.1} + I_{-127.8}$$

$$I_O = I_{-77.0} / 7$$

The final molar percentages of each monomer are given in Table 7.

II-4 Discussion

According to Tables 2 and 7, it is clearly observed the good reactivity of PFSVE with VDF in co- and terpolymerization. PFSVE monomer is active enough to be incorporated in wide amounts into the materials. In addition, the following statements can be deduced from these

results. First of all, the synthesized poly(VDF-ter-HFP-ter-PFSVE) terpolymers show that the (VDF,HFP) couple enhanced the incorporation of PFSVE units into the polymer and also increased the yield of the polymerization. This observation confirms previous investigations dealing with the radical terpolymerization of VDF with HFP and $F_2C=CF-O-C_6H_4-Br$ ⁵⁵ or that involving VDF, HFP and $F_2C=CF-SF_5$ ⁵⁶. Moreover, these terpolymerizations lead to elastomers with very low glass transition temperatures (T_g) above -40 °C. As expected, the composition of the poly(VDF-ter-HFP-ter-PFSVE) terpolymers and the DSC analyses show that the higher the % mol. of PFSVE or HFP in the terpolymer, the higher the glass transition temperature (T_g) value. However, the increase of mol. % of PFSVE and HFP in feed increases their mol. % in the terpolymer but decreases the yields. This decrease of yield was probably linked : i) to the fact that PFSVE and HFP do not homopolymerize, and ii) to the low reactivity of ~~~~~HFP^\bullet macroradical versus PFSVE and reciprocally. Regarding experiments 12 and 13, we observed that for a constant mol. % of HFP, the higher the mol. % of PFSVE in the feed, the lower the thermal stability. By comparing experiments 13 to 15, we deduced that the terpolymerizations of VDF with HFP and PFSVE and those involving VDF, CTFE and PFSVE were similar in term of gaseous conversion (higher than 80%) and yield (close to 70%), even if the results are slightly better in the case of poly(VDF-ter-HFP-ter-PFSVE) (Table 7). The thermal stability (under air) is satisfactory in all cases and up to 250 °C when the amount of VDF in the polymer is higher than 70 %. The same evolution as above in terms of yield, thermal stability and T_g can be deduced. Nevertheless, a clear increase of the T_g (close to -20 °C) values is noted with the use of CTFE. This observation is linked to the high cristallinity rate of poly(CTFE). The main difference between poly(VDF-ter-HFP-ter-PFSVE) and poly(VDF-ter-CTFE-ter-PFSVE) terpolymers is the role of the termonomer. HFP favored a real increase of the incorporation of PFSVE and VDF microblocks was observed. In the case of CTFE, it seems than the CTFE homopolymerization was favored with respect to the VDF and PFSVE incorporation hence leading to PCTFE microblock in the terpolymers. From the same initial molar ratio in HFP and CTFE, the content of the microblocks of poly(VDF) seems lower in the latter case. Consequently, the increase of CTFE mol. % in feed increases its mol. % in the terpolymer and decreases the amount and microblocks of VDF and PFSVE, while increasing both yield (70 %) of the reaction and the T_g. BrTFE was also used in terpolymerization with VDF and PFSVE, and identical statements could be deduced in term of reactivity against VDF and PFSVE, yield, T_g and thermal stability. Furthermore, it is interesting to note that a low incorporation of BrTFE (between 10 and 20 %) is sufficient to increase the T_g from -28 to -21 °C. Nevertheless, in all

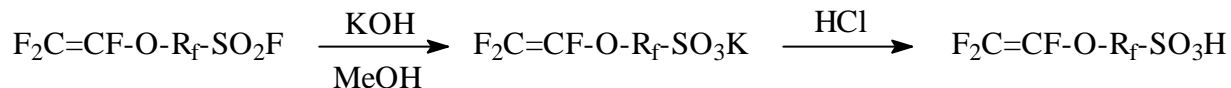
cases the molecular weights of co- and terpolymers determined by SEC with polystyrene standards were ranging between 7000 and 14000 g.mol⁻¹, and were likely to decrease with the increase of PFSVE mol. % in feed.

III Preparation and characterization of proton exchange membranes from the above fluorinated co- and terpolymers

In this part, the hydrolysis in basic medium of the poly(VDF-ter-HFP-ter-PFSVE) and poly(VDF-ter-CTFE-ter-PFSVE) terpolymers is discussed. A hydrolysis reaction of the sulfonyl fluoride group in terpolymers prepared above was required to obtain sulfonic acid groups.

Conversion of sulfonyl fluoride to the sulfonate salt of an alkali metal, or to a sulfonic acid have already been investigated. Formation of ionomers and acid copolymers by hydrolysis of the sulfonyl fluoride is also known in the literature by reacting the copolymer under strongly basic conditions⁵⁷⁻⁶². It is further known⁶³ that homopolymers and copolymers containing VDF are base sensitive and therefore, softer conditions than those described above must be used.

First of all, a model reaction was performed on the PFSVE monomer. The hydrolysis of -SO₂F into -SO₃H function enabled the synthesis of the fluorinated monomer bearing the sulfonic acid function from 2 mol. equivalent of KOH in methanol for one PFSVE at ambient temperature. After 16 hours, the medium was acidified in order to obtain -SO₃H function.



The ¹⁹F NMR spectrum of the product (Figure 1) indicated the presence of the three fluorine atoms in CF₂=CF- double bond (characteristic signals : -112.8, -121.3 and -136.6 ppm). The main difference with the spectrum of PFSVE monomer, is the total absence of the signal centered at 45.3 ppm assigned to the -SO₂F extremity, and evidences that this reaction was quantitative. The signal assigned to -CF₂-SO₂F originally located at -111.9 ppm, underwent a slight high field shift to -112.6 ppm in the product. The other peaks underwent a low field shift of about 4 to 5 ppm. The infrared (IR) spectrum of PFSVE exhibits the asymmetric and symmetric SO₂ stretching vibrations at 1460-1470 cm⁻¹ and 1200-1220 cm⁻¹, and in the 810-820 cm⁻¹ region the band assigned to the S-F stretching vibration of the fluorosulfonyl group. Moreover, IR spectrum of hydrolyzed PFSVE exhibited absorptions at 3500 and 1050 cm⁻¹ attributed to the -S(O)₂(OH) stretching vibrations of the sulfonic acid group. As a matter of fact, the absorption signals centered at 1460-1470 cm⁻¹ and 810-820 cm⁻¹, characteristic of vibration in fluorosulfonyl group were absent.

A test of copolymerization of VDF with this hydrolyzed PFSVE was attempted in 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, for 7 h in presence of 2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane at 134

°C. After reaction and evaporation of the solvent, a viscous green wax was obtained in very low yield (< 10 %). Surprisingly, the consumption of VDF in the course of the reaction was low (a decrease of only 1 bar of pressure was noted) in contrast to that obtained from the classical copolymerization of VDF with PFSVE. This lack of reactivity may arise from the $-\text{SO}_3\text{H}$, which modified the solubility of the monomer and probably its adhesion on the autoclave surface since it is known that sulfonic acid adheres onto steel. Hence, no further investigation was carried out and the hydrolyses were directly performed on the co- and terpolymers.

$-\text{SO}_2\text{F}$ groups in PFSVE units in co- and terpolymers were then successfully hydrolyzed into $-\text{SO}_3\text{K}$ in the corresponding sulfonic acids by using potassium hydroxide in methanol with the same conditions as above. The overall yields were quantitative. In all cases, ^1H and ^{19}F NMR characterizations of the modified terpolymers indicate that the backbones of the macromolecules were not degraded by the basic treatment, especially VDF units known to be base sensitive (absence of signals in the 5 – 6.5 ppm range in ^1H NMR spectra when dehydrofluorination is noted). Figure 6 represents the ^{19}F NMR spectra of a poly(VDF-ter-HFP-ter-PFSVE) terpolymer before and after hydrolysis. As above the absence of the signal at +45.3 ppm after the reaction and the high field shift of the signal at -111.9 to -112.6 ppm is noted and confirmed the quantitative conversion of $-\text{SO}_2\text{F}$ groups of the terpolymer into $-\text{SO}_3\text{K}$. Moreover, the ^{19}F NMR spectra showed that the integrals of the characteristic signals of VDF units of the co- and terpolymers were constant in the course of the hydrolysis and the assessments the molar fractions of each monomeric unit were consequently unchanged.

Furthermore, the IR spectra of hydrolyzed materials exhibited absorptions at 3377 and 1026 cm^{-1} assigned to the $-\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OH}$ stretching vibrations of the sulfonic acid groups. As a matter of fact, the absorption signals centered at 1470 cm^{-1} and 810 cm^{-1} characteristic of the $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ and $\text{S}-\text{F}$ stretching vibration of the fluorosulfonyl groups, respectively were absent. Moreover, the hydrolyzed materials presented a decrease of thermostability involved by the lower thermostability of $-\text{SO}_3\text{H}$ versus $-\text{SO}_2\text{F}$ (Figure 8).

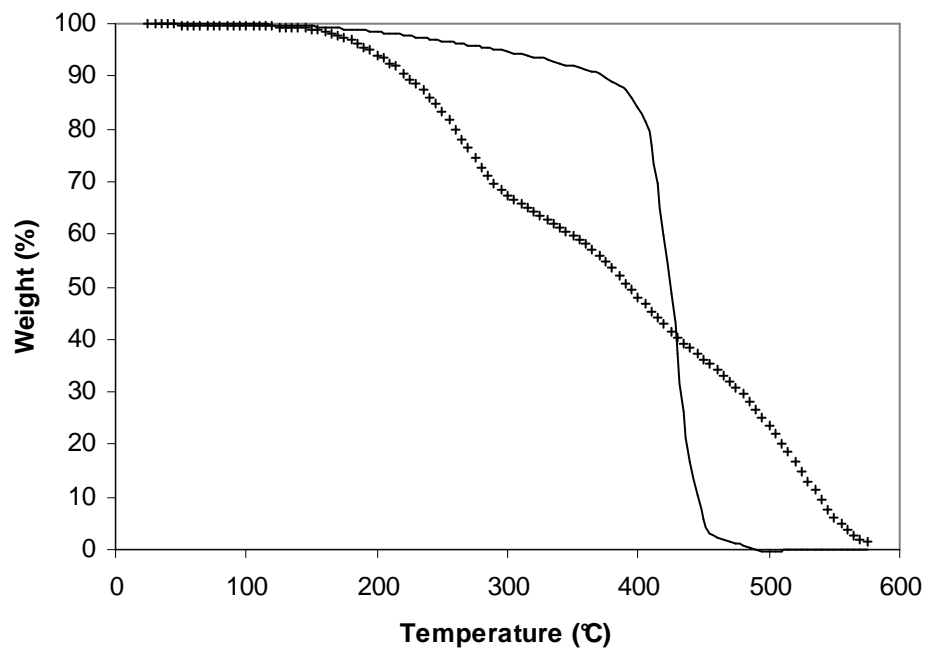


Figure 8 : TGA thermograms under air of poly(VDF-ter-HFP-ter-PFSVE) terpolymers before (full line) and after (+) hydrolysis (terpolymer composition : 85/10/5).

The above hydrolyzed polymer were then cast into membrane (Figure 9) from acetone solution.



Figure 9 : Membrane made of hydrolyzed poly(VDF-ter-CTFE-ter-PFSVE) terpolymer.

Terpolymer composition VDF/CTFE/PFSVE : 37.4/52.2/7.4.

CONCLUSION

The co- and terpolymerizations of perfluoro(4-methyl-3,6-dioxaoct-7-ene) sulfonyl fluoride (PFSVE) with vinylidene fluoride (VDF), hexafluoropropene (HFP), and chlorotrifluoroethylene (CTFE) have been achieved in various yields according to the comonomers used. Although the copolymerization of VDF with PFSVE has already been reported, those of CTFE with PFSVE, HFP with PFSVE and the terpolymer are original. 1,1,1,3,3-Pentafluorobutane was found as suitable solvent for these reactions because of the high solubility the different fluorinated monomers and, in contrast to acetonitrile, no transfer (which induced low molecular weights) occurred during the polymerization. Furthermore, in contrast to the radical copolymerization of PFSVE with VDF that enabled us to obtain copolymers incorporating a high molar percentage of PFSVE in good yield, that of PFSVE with HFP or CTFE led to copolymers in low yields. The terpolymerizations of VDF and PFSVE with HFP or CTFE or BrTFE were also investigated to improve both the final mol. % of the perfluorinated sulfonyl fluoride monomer and the yield of perfluorinated copolymers. Interestingly, the synthesized terpolymers show that the VDF-HFP pair enhanced the incorporation of PFSVE and the yield of the polymerization whereas the use of CTFE or BrTFE decreased the incorporation of PFSVE, VDF microblocks and also increased the glass transition temperatures. Hydrolyses of poly(VDF-co-PFSVE), poly(VDF-ter-HFP-ter-PFSVE) and poly(VDF-ter-CTFE-ter-PFSVE) terpolymers were quantitatively achieved in the presence of a few amount of KOH, without affecting their polymeric backbone and without producing any dehydrofluorination of VDF units. The resulting copolymers led to membrane for which electrochemical properties are under investigations.

IV.2 ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Hydro-Quebec (mainly Mario Boucher), the European Community (program n° ENK-5-2002-00669) and the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) for financial supports. Gifts such as vinylidene fluoride, hexafluoropropene, chlorotrifluoroethylene and 1,1,1,3,3-pentafluorobutane from Solvay S.A. (Tavaux, France and Brussels, Belgium) and the *tert*-butylperoxypivalate from « La Chalonnaise des peroxydes » company were also appreciated.

EXPERIMENTAL PART

Materials

Vinylidene fluoride (VDF), hexafluoropropene (HFP), chlorotrifluoroethylene (CTFE) and 1,1,1,3,3-pentafluorobutane were kindly offered by Solvay S.A. (Brussels, Belgium and Tavaux, France). Perfluoro(4-methyl-3,6-dioxaoct-7-ene) sulfonyl fluoride (PFSVE) was supplied by Synquest (Florida, USA). 2,5-Bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane, tech. 90% (Luperox 101[®]) was provided by Aldrich Chimie (38299 Saint Quentin-Fallavier, France) and *tert*-butylperoxypivalate was generously offered by “La Chalonnaise des Peroxydes” (Chalons sur Marne, France). They were used as received. Pentane, acetonitrile, dimethylformamide, dimethylsulfoxide and KOH were supplied by SDS (Peypin, France) whereas perfluorohexane provided by F₂ Chemical (Preston, U.K.).

Analysis

The compositions of the co- and terpolymers (the molar contents of VDF, HFP, CTFE and PFSVE) were determined by ¹⁹F NMR spectroscopy. The ¹H and ¹⁹F NMR spectra were recorded on Bruker AC 200 and AC 250 instruments, using deuterated acetone as the solvent and TMS (or CFC_l₃) as the references for ¹H (or ¹⁹F) nuclei. Coupling constants and chemical shifts are given in Hz and ppm, respectively. The experimental conditions for ¹H (or ¹⁹F) NMR spectra were the following: flip angle 90° (or 30°), acquisition time 4.5 s (or 0.7 s), pulse delay 2 s (or 5 s), number of scans 16 (or 64), and a pulse width of 5 μs for ¹⁹F NMR.

Infrared spectra were recorded by a Nicolet 510P Fourier Transformed spectrometer from KBr pellets and the intensities of the absorption bands were noted as s = strong, m = medium and w = weak, given in cm⁻¹ (accuracy ± 2 cm⁻¹).

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were conducted using a Perkin-Elmer Pyris 1 instrument connected to a micro-computer. The apparatus was calibrated with indium and n-decane. After its insertion into the DSC apparatus, the sample was initially cooled to -105 °C for 15 min. Then, the first scan was made at a heating rate of 40 °C.min⁻¹ up to 80 °C, where it remained for 2 min. It was then cooled to -105 °C at a rate of 320 °C.min⁻¹ and left for 10 min at that temperature before a second scan was started at a heating rate of 20 °C.min⁻¹. Finally, another cycle was performed and a third scan at a

heating rate of 20 °C.min⁻¹ was initiated, giving the values of T_g reported herein, taken at the half-height of the heat capacity jump of the glass transition.

Thermogravimetric analyses were performed with a Texas Instrument TGA 51-133 apparatus in air at a heating rate of 10 °C.min⁻¹ from room temperature up to a maximum of 600 °C.

Characterization of PFSVE

PFSVE was used as received and its purity was controlled by ¹⁹F NMR spectroscopy.

¹⁹F NMR (200 MHz, acetone d⁶, Figure 1) δ: 45.3 (m, -SO₂F, 1F, Fi) ; -79.1 (m, -OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F, 2F, Fd) ; -79.8 (m, -OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F, 3F, Fe) ; -84.4 (m, -OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F, 2F, Fg) ; -111.9 (m, -OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F, 2F, Fh) ; -112.8 (dd, ³J_{ba}=84.9 Hz, ³J_{bc}=65.8 Hz, 1F, Fb); -121.3 (ddt, ²J_{ac}=111.6 Hz, ³J_{ab}=84.9 Hz, ⁵J_{ad}=5.7 Hz, 1F, Fa) ; -136.6 (ddt, ²J_{ca}=111.6 Hz, ³J_{cb}=65.8 Hz, ⁴J_{cd}=5.7 Hz, 1F, Fc) ; -144.3 (m, -OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂SO₂F, 1F, Ff).

Homopolymerization and attempts of copolymerization

The batch homopolymerizations and the kinetics of copolymerizations of PFSVE were performed in thick borosilicate Carius tubes (length 130 mm, internal diameter 10 mm, thickness 2.5 mm, total volume 8 cm³). After introducing the initiator, PFSVE and the solvent under inert atmosphere, the tube was connected to a vacuum line and purged several times by evacuating and flushing with helium. After five freeze – thaw cycles, the adequate gases quantities were trapped in the tube cooled in liquid nitrogen under 20 mm Hg. To introduce the targeted gaseous monomer quantities, beforehand calibrations were made to link the gas pressure (bars) to the introduced weight (grams) (for example, a difference of pressure of 0.66 bar represents 1.00 g of VDF and for HFP a difference of pressure of 0.27 bar gives 1.00g). The tube was sealed while immersed in liquid nitrogen and placed into a shaking oven heated to the chosen temperature for the time required. After the reaction, the tube was cooled in liquid nitrogen, opened, and their content was precipitated and analyzed by ¹⁹F and ¹H NMR spectroscopy.

Copolymerization and terpolymerization in autoclave

The batch co- or terpolymerizations of VDF, HFP, or CTFE with PFSVE were performed in a 160mL Hastelloy autoclave Parr System, equipped with a manometer, a rupture disk, inlet and outlet valves. An electronic device regulated and controlled both the

stirring and the heating of the autoclave. The autoclave was left closed for 20 minutes and purged with 30 bars of nitrogen pressure to prevent any leakage, and degassed afterwards. Then, a 2 mm Hg vacuum was operated for 15 min and the initiator (generally 2,5-Bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane, DHBP, tech. 90% ; or *tert*butylperoxypivalate), PFSVE and 1,1,1,3,3-pentafluorobutane were introduced *via* a funnel tightly connected to the introduction valve. Next, HFP or CTFE, and VDF were respectively introduced by double weighing. The autoclave was then heated up to 134 °C for 7 hours. After reaction, the autoclave was cooled to room temperature and then put into an ice bath. After degasing the unreacted monomers, the autoclave was opened. 1,1,1,3,3-Pentafluorobutane was evaporated, the polymer was solubilized (generally in acetone) and precipitated from cold pentane. The polymer was filtrated, washed, dried over P₂O₅ agent at room temperature under a 20 mm Hg vacuum for 24 hours and characterized by ¹H and ¹⁹F NMR spectroscopy.

IV.3 HYDROLYSIS OF THE COPOLYMERS OR TERPOLYMERS CONTAINING PFSVE UNITS

10.0 g of co- or terpolymers incorporating VDF, HFP or CTFE, and PFSVE were placed in a 50 mL flask and stirred with 25 mL of acetone. To this solution, was added dropwise, at room temperature a solution composed of KOH in MeOH (0.5 mol/L) with a 2.5 equivalents. After addition, the solution was allowed to stir for 1 hour. Afterwards, the excess of basic solution was neutralized by HCl since the pH went below 7. The solution was filtered, the solvent was evaporated and dried over P₂O₅ at room temperature under 20 mm Hg vacuum for 48 hours.

IV.4 PREPARATION OF THE MEMBRANES BY CASTING

The hydrolyzed terpolymers containing VDF, HFP or CTFE, and PFSVE were placed in a 50 mL flask and stirred with acetone for 1 hour at ambient temperature. Afterwards, the mixture was spraid on a Teflon[®] substrate and drawn by means of a hand coater. Then, the solvent was allowed to slowly evaporate for 14 hours without heating. The film could be taken off from the substrate.

REFERENCES

- (1) Scheirs, J. *Modern Fluoropolymers*, Wiley, New-York,, **1997**.
- (2) Hougham, G.; Cassidy, P. E.; Johns, K.; Davidson, T. *Fluoropolymers 2: Properties*, Kluvert, New-York,, **1999**.
- (3) Ameduri, B.; Boutevin, B. *Well-Architected Fluoropolymers : Synthesis, Properties and Applications*; Elsevier: Amsterdam, **2004**.
- (4) Doyle, M.; Rajendran, G. *Perfluorinated membranes*, In: Vielstich W, Hubert A, Gasteiger M, Lamm A, (eds); *Handbook of fuel cells - Fundamentals, Technology and Applications; Fuel Cell Technology and Applications*, New-York, Wiley, 2003;3(30):351-395.
- (5) Arcella, V.; Ghielmi, A.; Tommasi, G. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2003**, 984, 226-244.
- (6) Li, Q.; He, R.; Jensen, J. O.; Bjerrum, N. J. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4896-4915.
- (7) Souzy, R.; Ameduri, B. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, 30, 644-687.
- (8) Feiring, A. E.; Doyle, C. M.; Roelofs, M. G.; Farnham, W. B.; Bekiarian, P. G.; Blau, H. A. K.; (E. I. Du Pont de Nemours & Co.): WO Patent, 9945048, **1999**.
- (9) Feiring, A. E.; Bekiarian, P. G.; Doyle, C. M.; Farnham, W. B.; Morken, P. A.; Roelofs, M. G.; (E. I. Du Pont de Nemours & Co.): US Patent, 6667377, **2003**.
- (10) Bekiarian, P. G.; Doyle, M.; Farnham, W. B.; Feiring, A. E.; Morken, P. A.; Roelofs, M. G.; Marshall, W. J. *J. Fluorine Chem.* **2004**, 125, 1187-1204.
- (11) Ameduri, B. M.; Armand, M.; Boucher, M.; Boutevin, B. L.; (Hydro-Quebec): WO Patent, 049758, **2001**.
- (12) Ameduri, B. M.; Armand, M.; Boucher, M.; Manseri, A.; (Hydro-Quebec): WO Patent, 096268, **2001**.
- (13) Ameduri, B. M.; Armand, M.; Boucher, M.; Manseri, A.; (Hydro-Quebec): WO Patent, 049760, **2001**.
- (14) Ameduri, B. M.; Armand, M.; Boucher, M.; Manseri, A.; (Hydro-Quebec): WO Patent, 049757, **2001**.
- (15) Lousenberg, R. D.; Shoichet, M. S. *Macromolecules* **2000**, 33, 1682-1685.
- (16) Russo, S.; Behari, K.; Chengji, S.; Pianca, M.; Barchiesi, E.; Moggi, G. *Polymer* **1993**, 34, 4777-4781.
- (17) Guiot, J.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Macromolecules* **2002**, 35, 8694-8707.
- (18) Eleuterio, H. S.; Pensak, D. *13th European Symposium on Fluorine Chemistry*, Bordeaux, France ; July 15-20 ; Oral Communication C-2.

- (19) Bringer, R. P. *Encycl. Polym. Sci. Technol.* **1967**, 7, 204-219.
- (20) West, A. C. *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 3rd Ed.* **1980**, 11, 49-54.
- (21) Yagi, T.; Tatemoto, M. *Polym. J. (Tokyo, Japan)* **1979**, 11, 429-436.
- (22) Balague, J.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Caporiccio, G. *J. Fluorine Chem.* **1995**, 70, 215-223.
- (23) Duc, M.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Kharroubi, M.; Sage, J.-M. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1271-1289.
- (24) Pianca, M.; Barchiesi, E.; Esposto, G.; Radice, S. *J. Fluorine Chem.* **1999**, 95, 71-84.
- (25) Tidwell, P. W.; Mortimer, G. A. *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.* **1965**, 3, 369-387.
- (26) Sorokin, A. D.; Volkova, E. V.; Naberezhnykh, R. A. *Radiats. Khim.* **1972**, 2, 295-297.
- (27) Baradie, B.; Shoichet, M. S. *Macromolecules* **2002**, 35, 3569-3575.
- (28) Guiot, J.; PhD dissertation, University of Montpellier, 2003.
- (29) Souzy, R.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 4, 476-485.
- (30) Sianesi, D.; Caporiccio, G. *J. Polym. Sci. Part A-1 : Polym. Chem.* **1968**, 6, 335-339.
- (31) Caporiccio, G.; Sianesi, D. *Chim. Ind.* **1970**, 52, 37-42.
- (32) Ameduri, B.; Bauduin, G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, 41, 3109-3121.
- (33) Usmanov, K. U.; Yul'chibaev, A. A.; Mukhamadaliev, N.; Sarros, T. K. *Izv. Vys. Uch. Zav., Khim. Khim. Tekhnol.* **1975**, 18, 464-466.
- (34) Otazaghine, B.; Sauguet, L.; Ameduri, B. *J. Fluorine Chem.*, 126, 1009-1016.
- (35) Moggi, G.; Bonardelli, P.; Bart, J. C. J. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1984**, 22, 357-365.
- (36) Dohany, R. E. *Encycl. Polym. Sci. Technol.* **1989**, 17, 532-547.
- (37) Bonardelli, P.; Moggi, G.; Turturro, A. *Polymer* **1986**, 27, 905-909.
- (38) Naberezhnykh, R. A.; Sorokin, A. D.; Volkova, E. V.; Fokin, A. V. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1974**, 232-233.
- (39) Moggi, G.; Bonardelli, P.; Russo, S. *Conv. Ital. Sci. Macromol.*, **1983**, 2, 405-408.
- (40) Gelin, M.-P.; Ameduri, B. *J. Fluorine Chem.* **2005**, 126, 577-585.
- (41) Otazaghine, B.; Sauguet, L.; Boucher, M.; Ameduri, B. *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 1747-1756.
- (42) Guiot, J.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 3634-3643.
- (43) Guiot, J.; Neouze, M. A.; Sauguet, L.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 917-935.

- (44) Ameduri, B.; Bauduin, G.; Boutevin, B.; Kostov, G.; Petrova, P. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4544-4550.
- (45) Ameduri, B.; Boutevin, B.; Kostov, G. K.; Petrova, P. *Design. Monomers Polym.* **1999**, *2*, 267-285.
- (46) Souzy, R.; Guiot, J.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Paleta, O. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9390-9395.
- (47) Khodzhaev, S. G.; Yusupbekova, F. Z.; Yul'chibaev, A. A. *Sbornik Nauchnykh Trudov - Tashkentskii Gosudarstvennyi Universitet im. V. I. Lenina* **1981**, *667*, 34-48 (Chem. Abst. 97,163545).
- (48) Guiot, J.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Lannuzel, T. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 887-896.
- (49) Kato, M.; Akiyama, K.; Yamabe, M. *Asahi Garasu Kenkyu Hokoku* **1983**, *33*, 135-142.
- (50) Worm, A. T.; Veretennikov, N. V.; Volkova, M. A.; Sokolov, S. V.; (Dyneon LLC): US Patent, 6294627, **2001**.
- (51) Connolly, D., J.; Gresham, W., F.; (Du Pont de Nemours & Co.): US Patent, 3282875, **1966**.
- (52) Kelly, J. Y.; Dominey, R. N.; Resnick, P. R.; DeSimone, J. M. *Preprints of - Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Symposium* **2005**, *50*, Washington August 28-September 2, p 575-576.
- (53) Murasheva, E. M.; Shashkov, A. S.; Galil-Ogly, F. A. *Vysokomol. Soedin., Ser. A* **1979**, *21*, 882-887.
- (54) Murasheva, E. M.; Shashkov, A. S.; Dontsov, A. A. *Vysokomol. Soedin., Ser. A* **1981**, *23*, 632-639.
- (55) Souzy, R.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5077-5097.
- (56) Kostov, G.; Ameduri, B.; Sergeeva, T.; Dolbier, W. R., Jr.; Winter, R.; Gard, G. L. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8316-8326.
- (57) Ezzell, B. R.; Carl, W. P.; Mod, W. A.; (Dow Chemical Co.): EP Patent, 41733, **1981**.
- (58) Ezzell, B. R.; Carl, W. P.; Mod, W. A.; (Dow Chemical Co.): EP Patent, 41735, **1981**.
- (59) Ezzell, B. R.; Carl, W. P.; (Dow Chemical Co.): EP Patent, 289869, **1988**.
- (60) Marshall, A.; Pilkington, R. S.; Newbold, A. J.; (Imperial Chemical Industries PLC): EP Patent, 345964, **1989**.
- (61) Barnes, D. J.; Gilday, J. P.; (Imperial Chemical Industries PLC): WO Patent, 9403503, **1994**.

(62) Banerjee, S.; Cropley, C. C.; Kosek, J. A.; La Conti, A. B.; (E. I. Du Pont de Nemours & Co., USA). Us, 5672438, **1997**.

(63) Schmiegel, W. W. *Angew. Makromol. Chem.* **1979**, 76/77, 39-65.

Ce travail montre que la synthèse de copolymères poly(VDF-co-PFSVE) est possible, ces macromolécules contenant une large gamme d'incorporation en PFSVE. L'insertion d'HFP dans ces copolymères permet une augmentation du rendement de copolymérisation et de l'incorporation en PFSVE au sein de ces matériaux. Néanmoins, après l'hydrolyse des fonctions fluorure de sulfonyle, ces matériaux (copolymères poly(VDF-co-PFSVE) et terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-HFP)) ne sont pas assez cristallins pour avoir de bonnes propriétés mécaniques dans l'eau et dans le méthanol. Ainsi, nous avons étudié la copolymérisation radicalaire du PFSVE avec le CTFE afin d'augmenter les propriétés mécaniques et d'insolubilité dans le méthanol. Ces copolymérisations du PFSVE avec le CTFE ont conduit à des oligomères avec de faibles rendements, tandis que celles utilisant le VDF et le CTFE ont donné des terpolymères fluorés originaux porteurs de groupements fluorure de sulfonyle. Ces matériaux manquent néanmoins de cristallinité pour avoir les propriétés requises après hydrolyse des fonctions $-SO_2F$. Pour y remédier nous pouvons envisager trois possibilités : i) l'utilisation de l'émulsion comme procédé de polymérisation afin d'obtenir des polymères de hautes masses molaires ; ii) la réticulation de nos matériaux qui peut aussi contribuer à augmenter l'insolubilité et diminuer le gonflement de nos produits ; iii) enfin l'utilisation de polymérisation contrôlée (de type polymérisation radicalaire contrôlée par transfert à l'iode (ITP) ou Macromolecular Design via Interchange of Xanthate (MADIX)) qui peut permettre l'obtention d'architectures contrôlées possédant des blocs cristallins de PVDF, conférant ainsi des propriétés d'insolubilité et de l'organisation au sein de nos polymères. C'est à ces deux dernières stratégies, que nous nous sommes intéressés dans les chapitres III et IV.

CHAPITRE III :

UTILISATION DE LA POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE (PRC) POUR LA SYNTHESE DE COPOLYMERES POLY(VDF-co- HFP) A BLOCS

PLAN :

III.1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS

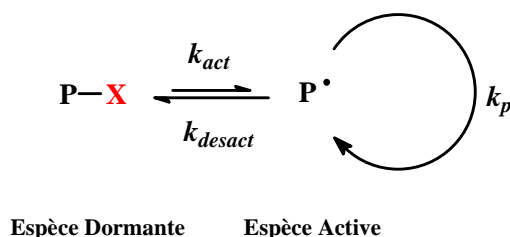
III.2 LA POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE PAR TRANSFERT A L'IODE (ITP)

III.3 La Polymérisation par Macromolecular Design via Interchange of Xanthate (MADIX)

III.4 CONCLUSION

IV.4.1III.1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS

La synthèse de polymères avec une architecture, une composition, une fonctionnalité bien définie est un des axes de recherche majeur depuis quelques années. La Polymérisation Radicalaire Contrôlée (PRC) est un des meilleurs outils actuels pour combiner la souplesse du procédé radicalaire et les avantages des systèmes dits « vivants ». Ainsi, en se basant sur la cinétique de la polymérisation radicalaire conventionnelle, plusieurs systèmes ont été imaginés. Le point commun entre les différentes méthodes est la volonté d'établir un équilibre dynamique entre les espèces propageantes (ou chaînes actives) et une espèce dormante, à la manière des systèmes ioniques (Figure 1). Comme l'avait suggéré Otsu^{1,2}, un des pionniers de la PRC, cet équilibre doit être largement en faveur des espèces dormantes pour conduire à un système vivant.



V FIGURE 1 : EQUILIBRE DYNAMIQUE ENTRE ESPECE ACTIVE/DORMANTE DE LA PRC.

Cet équilibre peut être apporté via deux réactions réversibles : soit une terminaison réversible (*Nitroxyde Mediated Polymerization*³ (NMP), *Atom Transfer Radical Polymerization*^{4,5} (ATRP)), soit par un transfert réversible (transfert dégénératif). Dans la suite de ce chapitre, seules les méthodes de transfert dégénératif ont été abordées et détaillées.

Les membranes commerciales Nafion[®], Flemion[®], Aciplex[®] et Hyflon Ion[®] synthétisées par les sociétés DuPont, Asahi, Dow Chemical et Solvay Solexis⁶⁻⁹ sont réalisées à partir de copolymères obtenus par copolymérisation radicalaire du tétrafluoroéthylène (TFE) avec des monomères fluorés fonctionnels de structure générale $F_2C=CFO-R_F-SO_2F$, selon la réaction suivante :

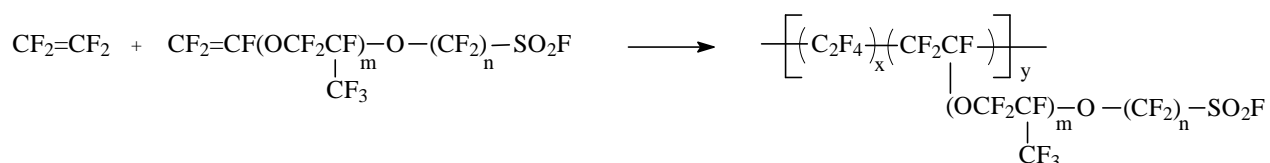


Schéma 1 : Schéma de copolymères du TFE porteurs de fonctions fluorure de sulfonyl par copolymérisation radicalaire.

Dans le cas du Nafion[®] le rapport molaire entre le monomère fonctionnel et le TFE est de 1 pour 7 (Nafion[®] : x = 7, m = 1 et n = 2). Outre le coût élevé de la membrane Nafion[®], le problème majeur réside dans sa perméabilité au combustible lorsqu'il s'agit de méthanol. Cette recherche de stabilité au solvant nous a conduit vers de nouvelles architectures.

L'objectif de ce chapitre, concerne l'utilisation de la PRC afin de synthétiser des polymères architecturés comportant :

- ◆ un bloc central constitué de fluorure de vinylidène (VDF) et perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyl (PFSVE) (dans des proportions identiques au Nafion[®]) amenant des propriétés d'échanges protoniques ;
- ◆ des blocs latéraux constitués de PVDF hautement cristallin (DP_n = 50 – 100) afin d'apporter des propriétés mécaniques suffisantes et d'insolubilité au méthanol.

Ce concept peut être résumé par le schéma suivant :

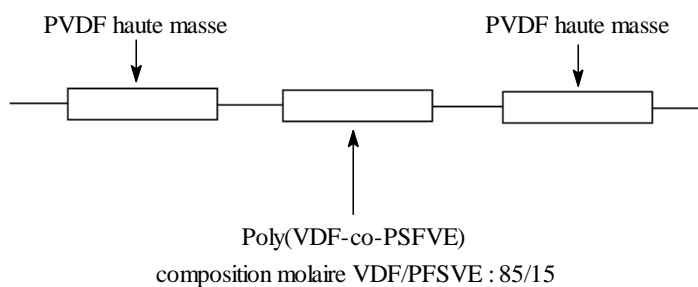


Schéma 2 : Schéma des copolymères à blocs attendus en PRC.

Les méthodes de polymérisations radicalaires contrôlées basées sur le transfert dégénératif peuvent être considérées comme des télomérisations particulières où les chaînes qui ont transféré au télogène, au lieu de devenir des chaînes mortes, deviennent à leur tour de nouveaux agents de transfert macromoléculaires. Sur ce principe, deux grandes familles de

méthodes ont été développées. La première, développée par Tatemoto¹⁰, est l'une des plus anciennes méthodes de PRC (qui remonte en 1979) et utilise un transfert à l'iode (ITP). Matyjaszewski¹¹ a ensuite renommé l'ITP en "transfert dégénératif". La seconde, proposée plus récemment par Rizzardo¹², utilise l'addition-fragmentation réversible faisant appel à des composés de type dithiocarbonyles (*Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer* (RAFT) tandis que la société Rhodia¹³⁻¹⁵ a proposé l'utilisation de xanthate (*Macromolecular Design via Interchange of Xanthate* MADIX).

Dans un premier temps, notre choix s'est porté sur l'utilisation de l'ITP comme polymérisation radicalaire contrôlée.

III.2 La Polymérisation Radicalaire Contrôlée par Transfert à l'Iode (ITP)

Contrairement à toutes les autres méthodes de PRC, la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert à l'iode (ITP) n'a pas fait l'objet de beaucoup de publications malgré l'antériorité de sa découverte. L'ITP a longtemps été utilisée comme une méthode de télomérisation^{12,16}, mais peu de travaux font état du caractère vivant des polymères formés même si de nombreuses applications en découlent comme les élastomères thermoplastiques¹⁷⁻¹⁹.

V.1 III.2.1 MECANISME DE L'ITP

Le mécanisme de l'ITP est basé sur une réaction de transfert bimoléculaire entre l'espèce active et l'espèce dormante. Le mécanisme du transfert dégénératif est un échange direct d'iode entre l'espèce active et l'espèce dormante. L'ITP peut être présentée comme une polymérisation radicalaire conventionnelle dans laquelle est introduit l'agent de transfert réversible (R-I). Ainsi, un des avantages de l'ITP est que les conditions opératoires sont similaires à celles d'une polymérisation conventionnelle (concentrations, température et procédé), A_2 représentant un amorceur radicalaire.

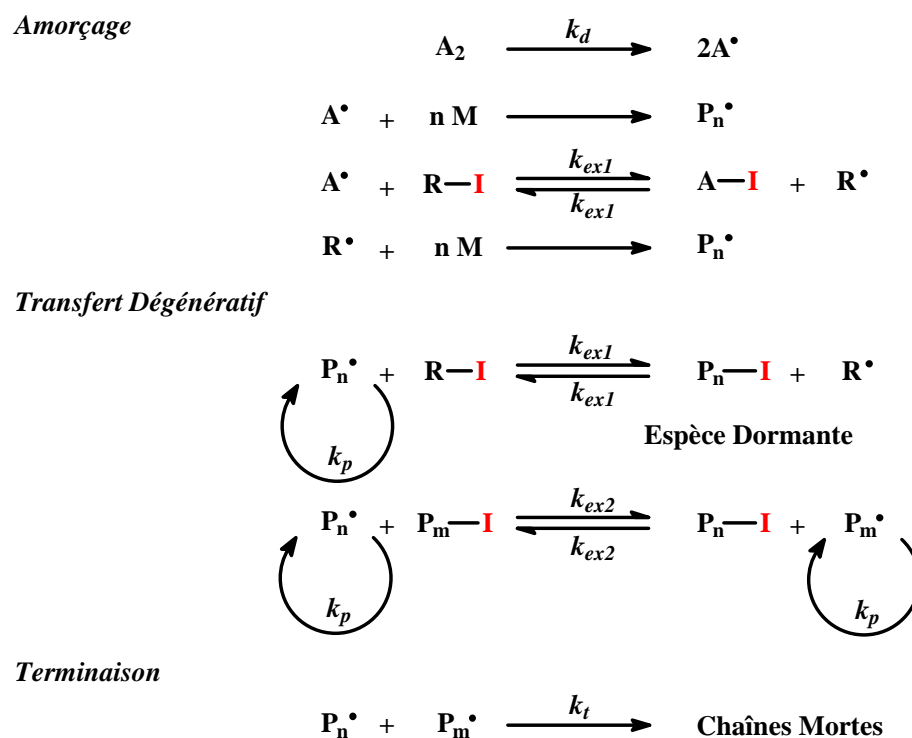


Figure 2 : Mécanisme de l'ITP.

V.2 III.2.2 ETUDE DE LA POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLÉE PAR TRANSFERT A L'IODE (ITP) DU FLUORURE DE VINYLIDENE (VDF)

Après avoir longtemps été utilisée comme procédé de télomérisation^{12,20,21}, la polymérisation par transfert à l'iode (ITP) a ensuite été étudiée comme technique de polymérisation radicalaire vivante par Tatemoto²² sur des monomères fluorés, puis sur d'autres monomères non fluorés comme les styréniques¹¹, les acrylates²³, le chlorure de vinyle²⁴⁻³³. Lors de ce type de polymérisation, les chaînes formées à partir d'un agent de transfert iodé deviennent à leur tour agent de transfert, permettant ainsi un contrôle des masses molaires des polymères synthétisés voire de leur architecture.

Ce travail^{34,35} consiste à étudier la polymérisation du fluorure de vinylidène par ITP. En effet, bien que le VDF soit aujourd'hui produit industriellement par ce procédé par Daikin sous forme de copolymères à blocs, appelés DAI-EL[®] possédant des propriétés d'élastomères thermoplastiques, des interrogations subsistent quant à son comportement lors d'une polymérisation par ITP. Ainsi, le VDF étant un monomère asymétrique, il peut donc

s'ajouter à la chaîne du côté du CH₂ (addition normale) ou du côté du CF₂ (addition inverse) (Figure 3).

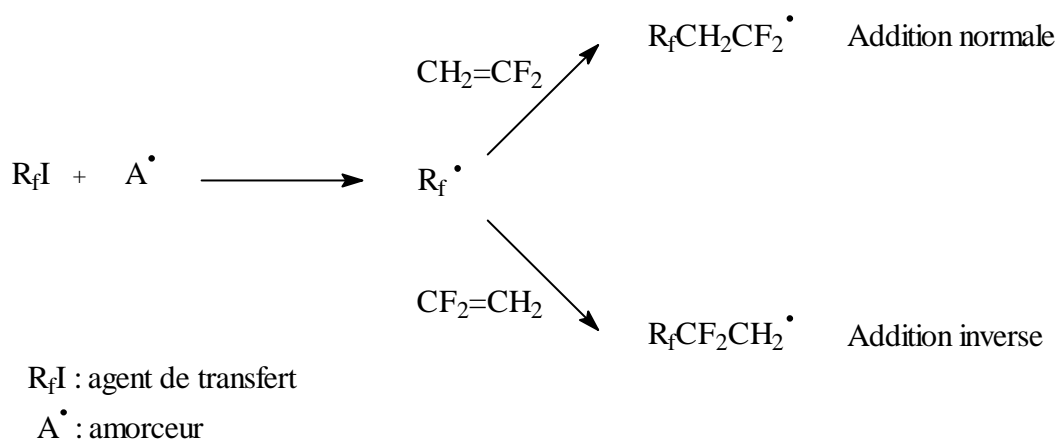


Figure 3 : Additions possibles d'une unité VDF sur un radical fluoré.

La possible inversion du VDF entraîne la formation de chaînes de terminaison différente (-CF₂I et -CH₂I) possédant des caractéristiques différentes. Les conséquences de cette inversion, dont le taux a été calculé, s'avèrent extrêmement importantes puisque, via la détermination des constantes de transfert de chacun des deux agents de transfert modèles, C₆F₁₃I et CHF₂CF₂CH₂I, nous avons montré^{34,35} que les espèces terminées par -CF₂I offraient un meilleur contrôle des masses molaires que les espèces possédant une terminaison -CH₂I^{34,35}.

Ainsi, il ressort de cette étude que le contrôle des masses molaires de la polymérisation du VDF par ITP dépend fortement de l'inversion du VDF lors de la croissance du macroradical.

Les résultats^{34,35} ont montré que l'obtention de bloc PVDF de très haute masse molaire par ITP était difficile avec nos conditions de polymérisation (sans ajout en continu d'amorceur), en effet l'inversion d'unités VDF au cours de la polymérisation a mené à des chaînes dormantes très peu réactives et par conséquent a limitée la taille des blocs à de faibles masses.

Nous nous sommes orientés vers une autre voie de polymérisation radicalaire contrôlée, désignée par MADIX et utilisant un xanthate comme agent de transfert.

III.3 La Polymérisation par Macromolecular Design via Interchange of Xanthate (MADIX)

La polymérisation par addition-fragmentation réversible fait appel à des composés possédant une fonction de type $Z-C(S)S-R$. Cette fonction dithioester a la particularité de pouvoir réagir avec les espèces radicalaires selon un mécanisme en deux étapes comprenant une addition sur la double liaison $C=S$, puis une fragmentation d'une des deux liaisons $C-S$ de l'intermédiaire réactionnel. Cette propriété a d'abord été développée en chimie organique par Zard³⁶ pour la monoaddition radicalaire par transfert au xanthate $Z-O-C(S)S-R$. Ceci a ensuite été mis à profit pour développer une nouvelle voie de PRC appelée polymérisation Radicalaire par Addition-Fragmentation Réversible (RAFT).

Les agents de transfert réversible (ATR) sont classés en plusieurs familles suivant la nature de Z (Figure 4). La distinction entre les ATR est faite suivant la nature de l'atome directement lié à $C=S$. Ainsi, quatre familles existent : les dithioesters^{37,38} (Z : alkyle, aryle), les xanthates³⁹⁻⁴⁴ (Z : alkoxy), les dithiocarbamates^{45,46} (Z : N-N' dialkyle et N-N' diaryle), et les trithiocarbonates (Z : thioalkyle). A noter que la technologie utilisant les xanthates fait l'objet de brevets particuliers et que cette technique a été appelée MADIX¹³⁻¹⁵ (*Macromolecular Design via Interchange of Xanthate*).

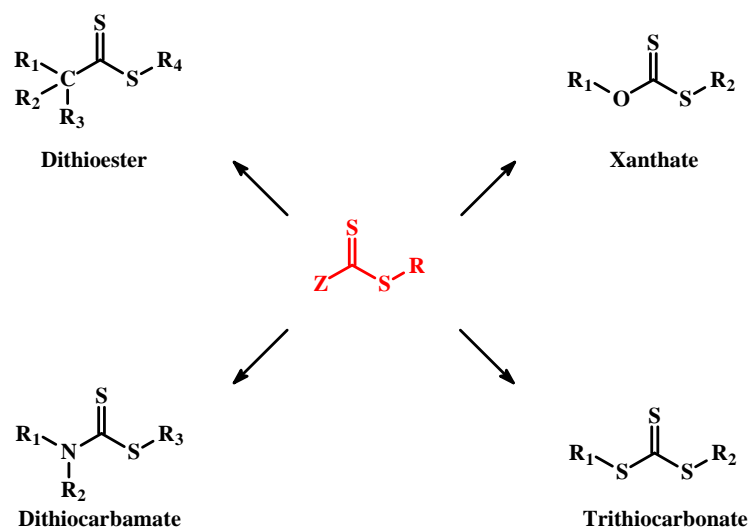


Figure 4 : Les différentes familles d'agent de transfert réversible utilisées par le procédé RAFT.

Nous nous sommes par la suite uniquement attachés aux agents de transfert de type xanthate et par conséquent au procédé MADIX comme polymérisation radicalaire contrôlée par addition-fragmentation réversible.

V.3 III.3.1 MECANISME DU MADIX

Le mécanisme du procédé MADIX est assez similaire à un procédé par transfert dégénératif (Figure 5). En effet, le procédé MADIX peut se présenter comme une polymérisation radicalaire conventionnelle en présence d'un agent de transfert réversible (ATR) de type dithioester, et en principe, la cinétique du procédé MADIX est similaire à la polymérisation radicalaire conventionnelle sans ATR. Cependant, le cœur du procédé est basé sur un équilibre comprenant une addition sur l'ATR **1** ou l'espèce dormante **3** et une fragmentation d'un intermédiaire **2** ou **4**, dont l'existence a pu être confirmée par des mesures ESR⁴⁷ (*Electron Spin Resonance*).

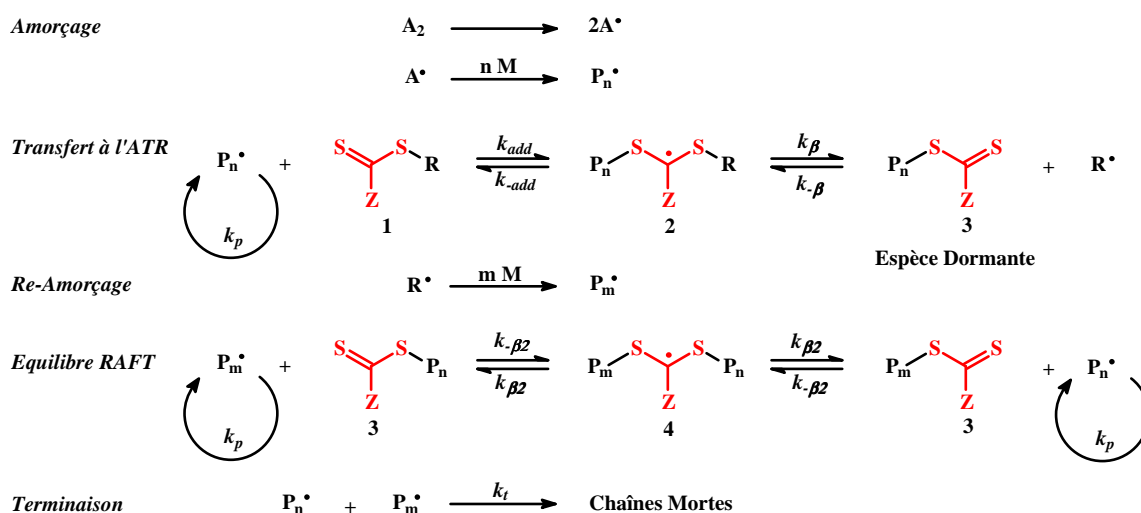


Figure 5 : Mécanisme général de la polymérisation par addition-fragmentation réversible.

Avant l'utilisation de la technologie MADIX, afin de contrôler et de synthétiser des blocs de VDF hautement cristallins ($DP_n = 50-100$), la préparation d'agent de transfert réversible (ATR) s'imposait. Deux ATR ont été synthétisés, l'un est hydrogéné et l'autre possède une chaîne perfluorée comme de marqueur utile en RMN du ¹⁹F.

V.4 III.3.2 SYNTHÈSE DES AGENTS DE TRANSFERT RÉVERSIBLE (ATR)

La synthèse des xanthates est similaire à celle utilisée pour les dithioesters utilisant un réactif de Grignard⁴⁸⁻⁵⁰ (Figure 6). Un composé halogéné (Z-X) réagit sur le magnésium pour

former le réactif de Grignard. L'addition successive du disulfure de carbone (CS_2) en milieu basique, puis d'un second composé halogéné (R-X) conduit au dithioester Z-C(S)S-R . Cette synthèse ne peut être utilisée que pour des groupements R primaires ou secondaires.

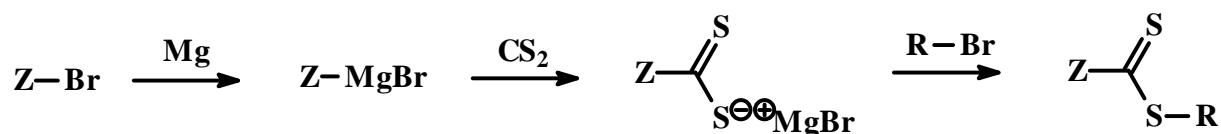


Figure 6 : Synthèse des dithioesters par utilisation d'un réactif de Grignard.

Une méthode de synthèse simple et rapide⁵¹, consiste en l'utilisation d'un sel de xanthate commercial sur un dérivé halogéné primaire ou secondaire (Figure 7).

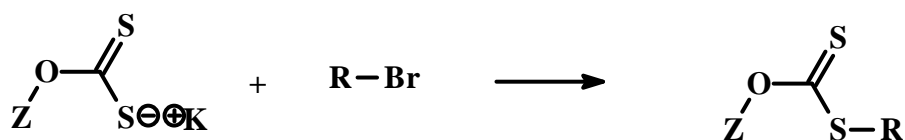


Figure 7 : Synthèse des xanthates en utilisant le sel de xanthate⁵¹.

Enfin, une voie permettant d'obtenir des xanthates tertiaires a été développée par Zard⁵¹. Cette synthèse utilise le couplage de sels de xanthate par l'iode, la formation du disulfure est suivie d'une réaction radicalaire de type addition-fragmentation sur un dérivé diazoïque (Figure 8).

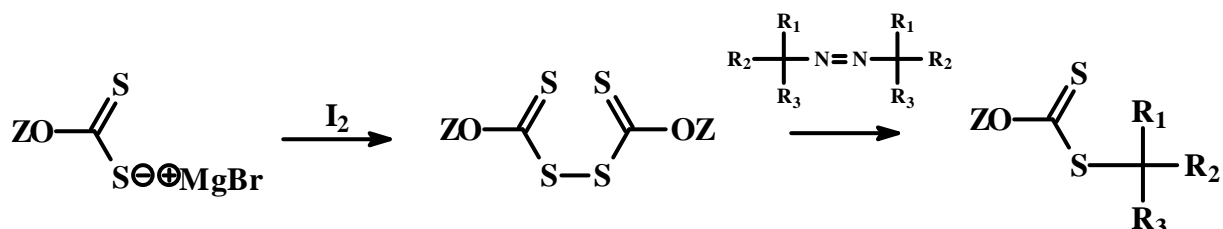


Figure 8 : Synthèse de xanthate tertiaire par la méthode de Zard⁵¹.

Nous avons opté pour l'utilisation d'un sel de xanthate commercial (sel commercial $\text{Z}=\text{Et}$) afin de synthétiser nos agents de transfert. Dans une polymérisation utilisant le procédé RAFT ou MADIX, la polymolécularité ainsi que l'efficacité du contrôle pour un système donné sont fortement dépendantes de la nature des groupements Z et R de l'agent de transfert réversible (ATR). Le groupement Z modifie la réactivité de l'ATR ainsi que celle de l'intermédiaire radicalaire. Le groupement R doit être un bon groupe partant et doit pouvoir réamorcer une chaîne.

Notre première étape concerne donc la synthèse de deux xanthates (un hydrogéné et un fluoré) que nous décrivons ci-après.

VI III.3.2.1 SYNTHÈSE D'UN XANTHATE HYDROGÈNE

Cette synthèse concerne la substitution nucléophile de l'atome de brome de l'acide 2-bromopropionique en présence de potassium éthyle xanthate. Après addition des deux réactifs dans l'éthanol, la solution est agitée pendant 16 heures. Le produit est extrait, lavé et caractérisé en RMN du ^1H .

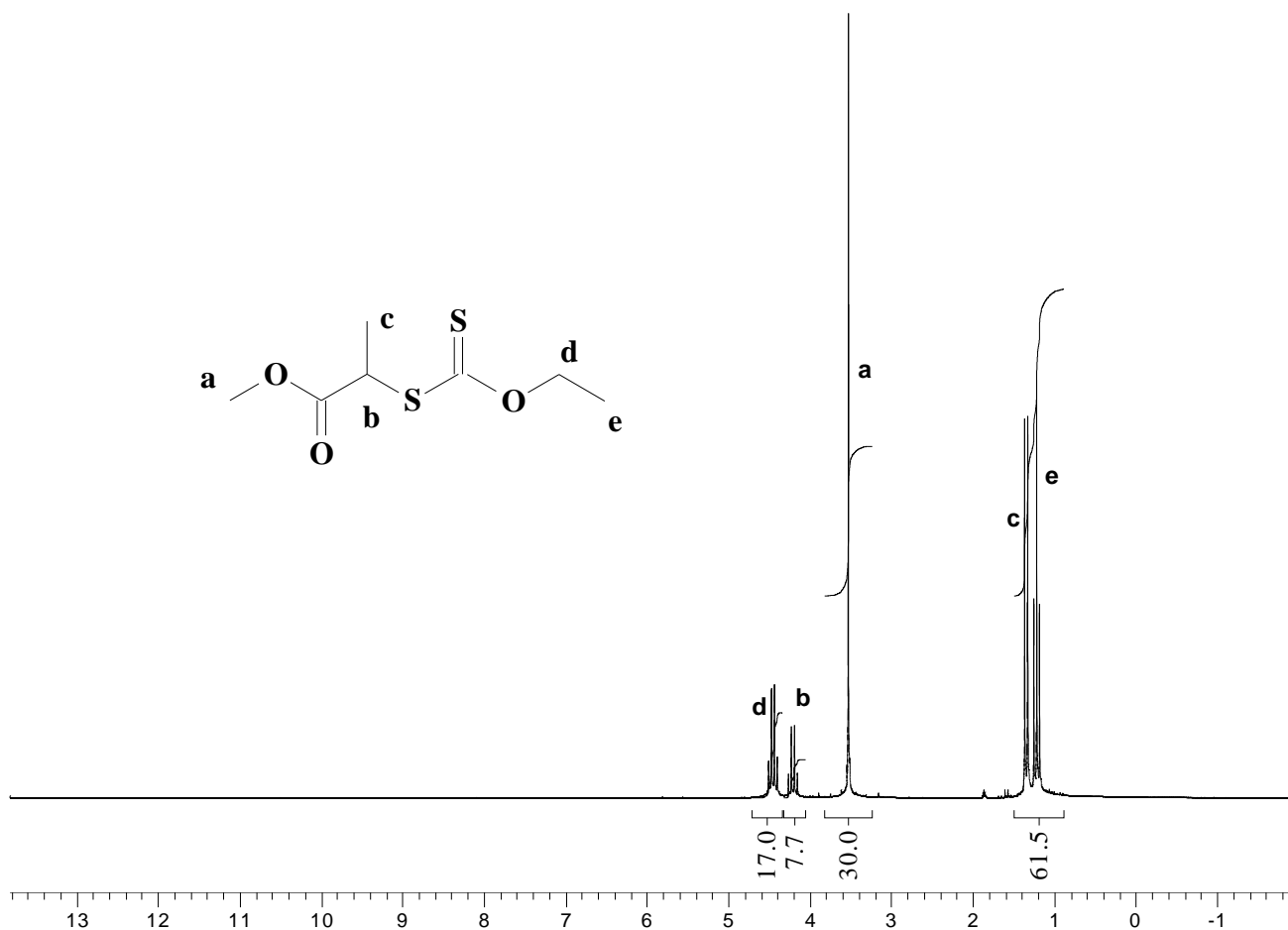


Figure 9 : Spectre du RMN du ^1H du xanthate hydrogéné $\text{CH}_3\text{OCOCH}(\text{CH}_3)\text{SC}(\text{S})\text{OEt}$.

Le spectre RMN du ^1H (Figure 9) présente cinq signaux distincts pouvant être attribués aux différents groupements hydrogénés de la molécule. Ce spectre montre également la conversion quantitative de l'acide 2-bromopropionique par l'absence de doublet à 1,8 ppm caractéristique de $-\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)-\text{Br}$; ce signal est déblindé de 1,8 à 1,2 ppm lors de la synthèse du xanthate. Le triplet situé à 1,2 ppm correspond au groupement méthyle de la séquence $-\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$. Le doublet centré à 1,4 ppm est attribué à $-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)-\text{S}-$. L'extrémité méthyle $\underline{\text{C}}\text{H}_3-$

O- apparaît sous la forme d'un singulet localisé à 3,5 ppm. Enfin les deux quadruplets attribués à $-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)\text{-S-}$ et $-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ sont respectivement centrés à 4,2 et 4,5 ppm. Ce xanthate hydrogéné est obtenu avec un rendement de 95 % après purification.

VII III.3.2.2 SYNTHÈSE D'UN XANTHATE FLUORE

Très peu de xanthates fluorés existent et ont été étudiés. A notre connaissance, la compagnie Rhodia a récemment revendiqué et synthétisé une large gamme de copolymères à blocs contrôlés par MADIX^{14,41,43,52,53}, en présence de xanthates fluorés de formule :

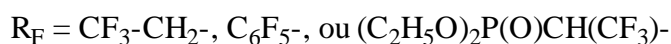
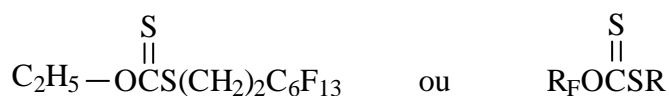


Figure 10 : Xanthates fluorés revendiqués et utilisés par la société Rhodia^{14,41,43,52,53}.

Cette avancée technologique concerne la présence des groupements fluorés électro-attracteurs qui activent le xanthate, le rendant aussi plus efficace.

Cette sous-partie concerne la synthèse d'un xanthate original fluoré tel que Z= -O-CH₂-CH₃ et R= C₆F₁₃-C₂H₄-O-C(O)-CH(CH₃)-. Notre stratégie de synthèse est réalisée en deux étapes comme suit :

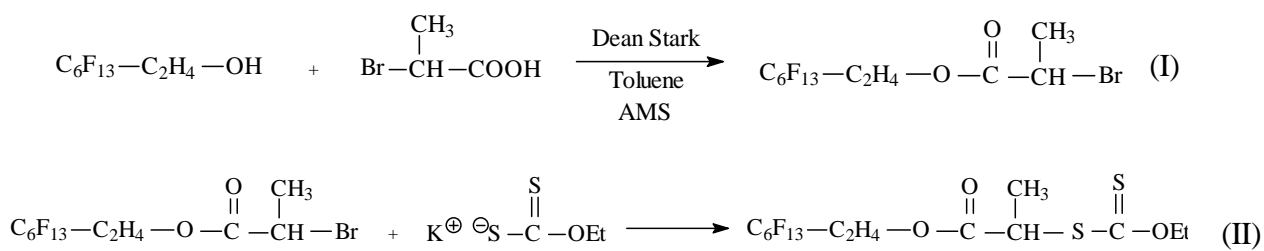


Schéma 2 : Stratégie de synthèse du xanthate fluoré C₆F₁₃C₂H₄OCOCH(CH₃)SC(S)OEt.

La première étape concerne l'estérification de C₆F₁₃-C₂H₄-OH avec l'acide 2-bromopropionique (Br-CH(CH₃)-COOH) dans le toluène. Après un jour de réaction, le produit (I) est traité et caractérisé par RMN du ¹H et ¹⁹F.

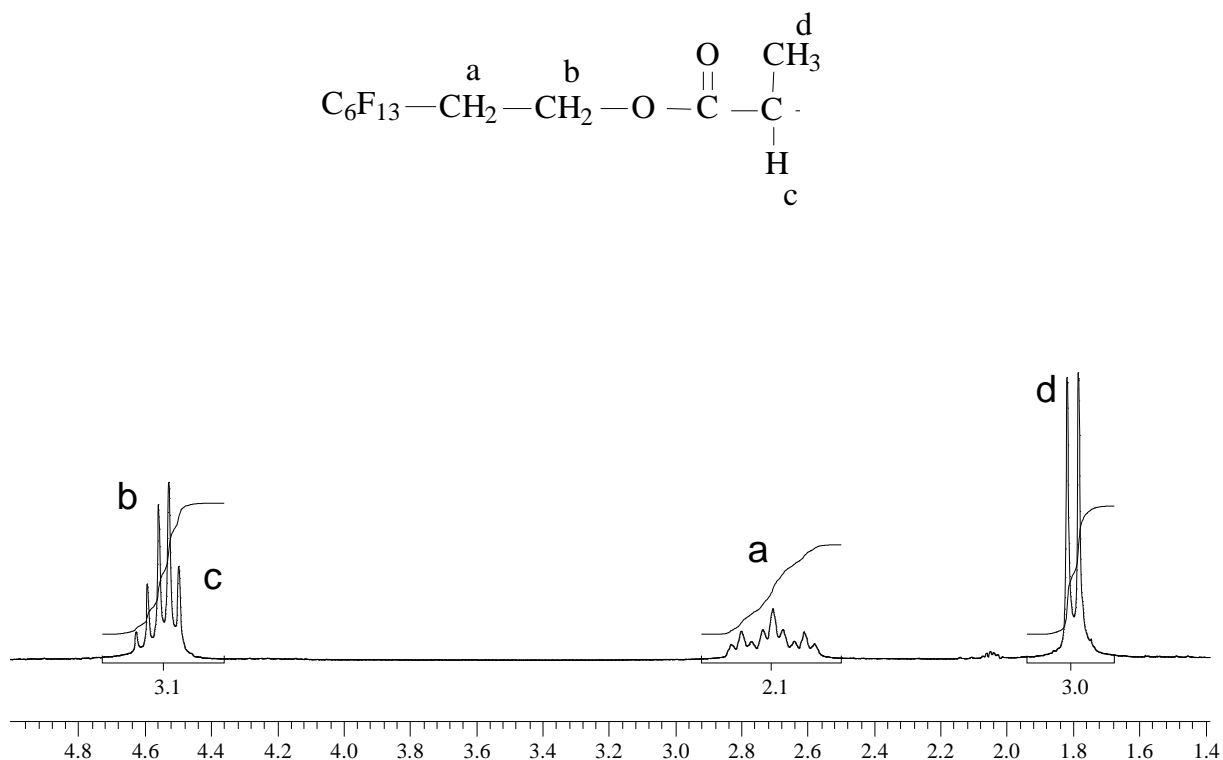


Figure 11 : Spectre RMN du ^1H de l'ester (I).

Quatre signaux sont présents sur le spectre RMN du ^1H (Figure 11). Le signal complexe centré à 4,6 ppm, est la superposition du triplet et du quadruplet respectivement attribués aux protons des groupements $-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}$ et $-\text{C}(\text{O})-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)-\text{Br}$. Le triplet de triplet localisé à 2,7 ppm est caractéristique de la séquence $-\text{CF}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-$. Enfin le doublet situé à 1,8 ppm correspond au groupement méthyle dans $-\text{C}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)-\text{Br}$.

Le spectre RMN du ^{19}F (Figure 12) montre les six signaux caractéristiques attendus de la chaîne perfluorée.

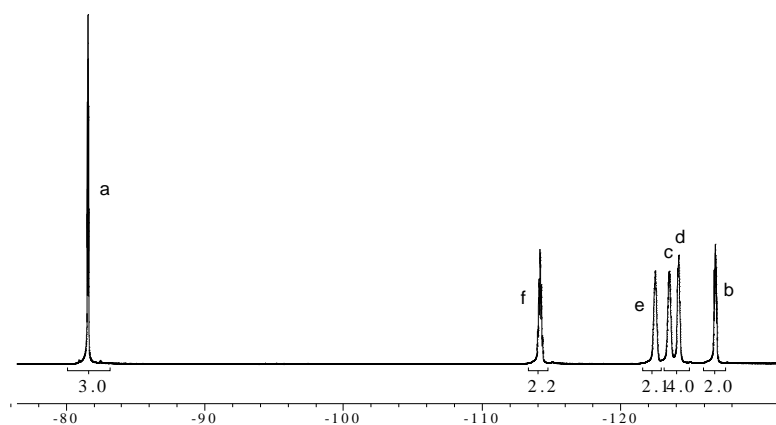
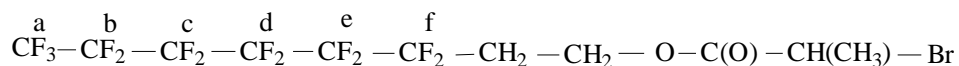


Figure 12 : Spectre RMN du ^{19}F de l'ester (I).

La seconde étape correspond, comme précédemment, à la substitution nucléophile de l'atome de brome du composé (I) en présence du sel de xanthate éthyle potassium. Après purification, le xanthate est caractérisé par RMN du ^1H et du ^{19}F .

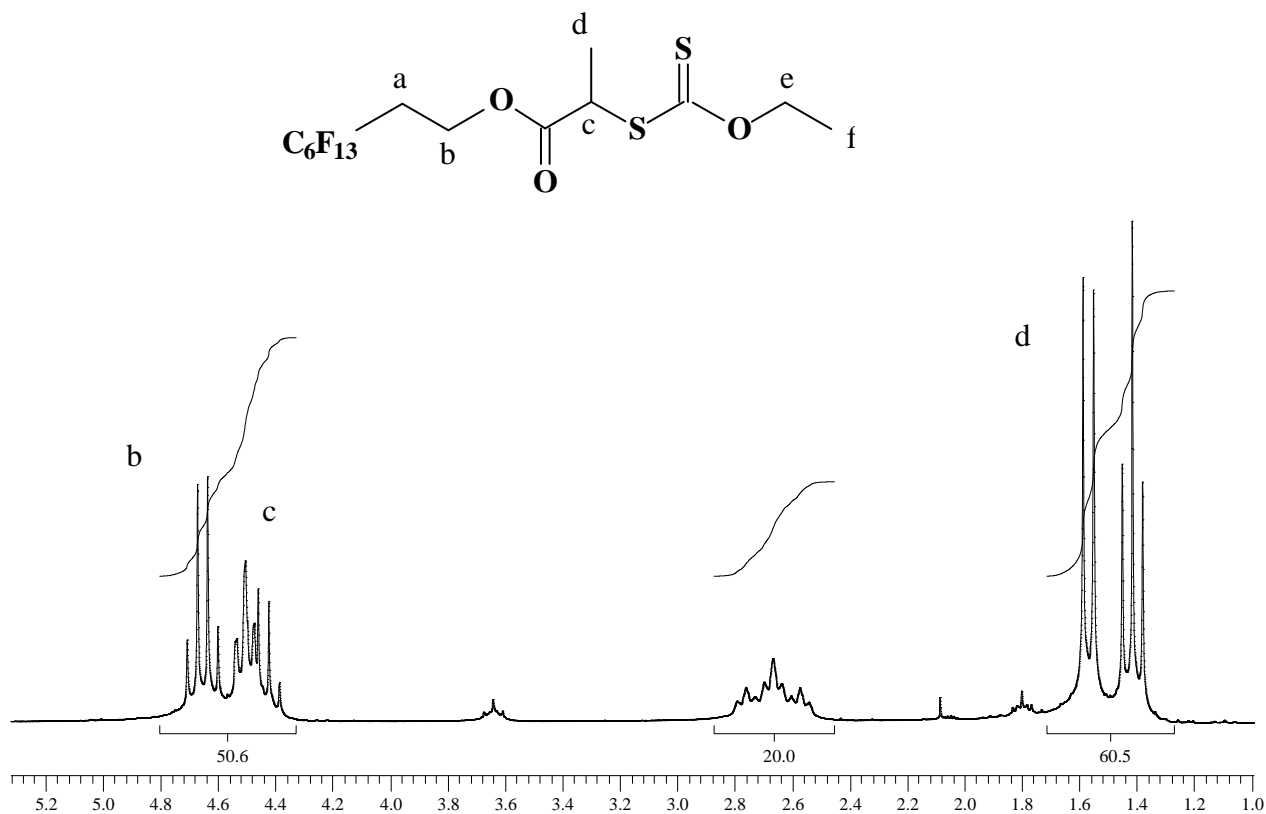


Figure 13 : Spectre RMN du ^1H du xanthate fluoré $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}(\text{CH}_3)\text{SC}(\text{S})\text{OEt}$ (II).

Comme précédemment, la chaîne alkoxy terminale du xanthate apparaît sous la forme d'un triplet et d'un quadruplet centrés à 1,4 et 4,4 ppm, respectivement attribués au groupement $-O-CH_2-\underline{CH}_3$ et $-O-\underline{CH}_2-CH_3$. Le doublet localisé à 1,6 ppm correspond au méthyle de la séquence $-C(O)-CH(\underline{CH}_3)-S$. Ce signal se blinde de 1,8 à 1,6 ppm lors de la formation du xanthate et peut donc servir de marqueur pour la détermination de la conversion de la réaction. A 2,7 ppm apparaît le triplet de triplets caractéristique de $-CF_2-\underline{CH}_2-CH_2-$. Les signaux affectés aux séquences $-C(O)-\underline{CH}(CH_3)-S$ et $C_6F_{13}-CH_2-\underline{CH}_2-O$ apparaissent respectivement à 4,5 et 4,7 ppm.

Le spectre RMN du ^{19}F est identique à celui du précurseur (I).

VII.1.1.1.a III.3.3 Synthèse de copolymères poly(VDF-co-HFP) par MADIX

Les réactions de copolymérisation radicalaire du VDF avec l'HFP par le procédé MADIX ont été menées dans un réacteur en Hastelloy, en solution dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane avec le Tert-amyl peroxyvalate (TAPPI) comme amorceur. Plusieurs expériences ont été réalisées afin de comprendre le mécanisme du MADIX et optimiser les rendements des copolymères poly(VDF-co-HFP) ainsi obtenus, puisque que la technologie MADIX a rarement été utilisée pour la polymérisation d'oléfines fluorées⁵⁴. Ces premières tentatives étaient néanmoins nécessaires avant l'utilisation du PFSVE, qui est un monomère très cher. Les deux xanthates ont été utilisés (hydrogéné et fluoré) afin d'apprécier et de comparer leur efficacité en terme de conversion, contrôle des masses molaires, d'indice de polymolécularité et du caractère vivant. La composition initiale molaire en VDF et HFP est fixée à 70/30 ; dans ces conditions, la composition molaire des copolymères poly(VDF-co-HFP) doit être de 80 % mol. en VDF et 20 % mol. en HFP. Elle permet la solubilisation des copolymères poly(VDF-co-HFP) dans l'acétone, le THF, le DMF et DMSO et permet la caractérisation (spectroscopie RMN et GPC) des produits synthétisés.

III.3.3.1 Synthèse d'un copolymère poly(VDF-co-HFP) par polymérisation sans ATR

Avant l'utilisation de xanthate, une copolymérisation "témoin" (sans ATR) du VDF avec l'HFP a été effectuée. Elle a été réalisée dans des conditions identiques à celles utilisées pour les réactions de MADIX ; c'est à dire en présence de *tert*-amyle peroxyvalate (TAPPI) comme amorceur à 65 °C, en solution dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, les rapports molaires initiaux en VDF et HFP sont respectivement fixés à 70 et 30 %.

Après précipitation dans le pentane froid et séchage sous vide avec P_2O_5 , le copolymère poly(VDF-co-HFP) est caractérisé par RMN du 1H et du ^{19}F et par GPC. Les résultats sont reportés dans le Tableau 1 :

xp.	TR	mol. en VDF initial	mol. en HFP initial	RDT	mol. en VDF incorporé	mol. en HFP incorporé	n par par RMN du ¹ H & ¹⁹ F	n GPC (g.mol ⁻¹)	w GPC (g.mol ⁻¹)	DI	nversion de chaîne par RMN du ¹⁹ F	ransfert
				(%)								
	ucun	0	0	62	2	8	1700	5900	9200	,7	%	on bservé

Tableau 1 : Résultat de la copolymérisation radicalaire du VDF avec l'HFP en solution sans ATR.

On observe tout d'abord que le copolymère poly(VDF-co-HFP) est obtenu avec un rendement plutôt satisfaisant (62 %), car il est à noter que la conversion ne peut pas atteindre 100 %. En effet, les rapports de réactivité (r_i) des comonomères pour la copolymérisation radicalaire du VDF avec l'HFP sont respectivement : $r_{\text{VDF}}=2,45-5$ et $r_{\text{HFP}}=0^{55-57}$. Ils traduisent donc que l'HFP : i) s'incorpore difficilement dans la chaîne ; ii) ne s'homopolymérise pas. Par conséquent, vu que la consommation en VDF est plus importante que la consommation en HFP, on observe une déviation de la composition en monomère caractérisée par un enrichissement en HFP. Lorsque le milieu aura consommé tout le VDF, la polymérisation sera terminée.

La composition en VDF et HFP du copolymère, déterminée par RMN du ¹⁹F (Figure 14), correspond à celle attendue (à savoir 80 mol. % de VDF et 20 mol. % d'HFP dans le copolymère), comme prédite par les rapports de réactivité et les équations régissant la copolymérisation radicalaire.

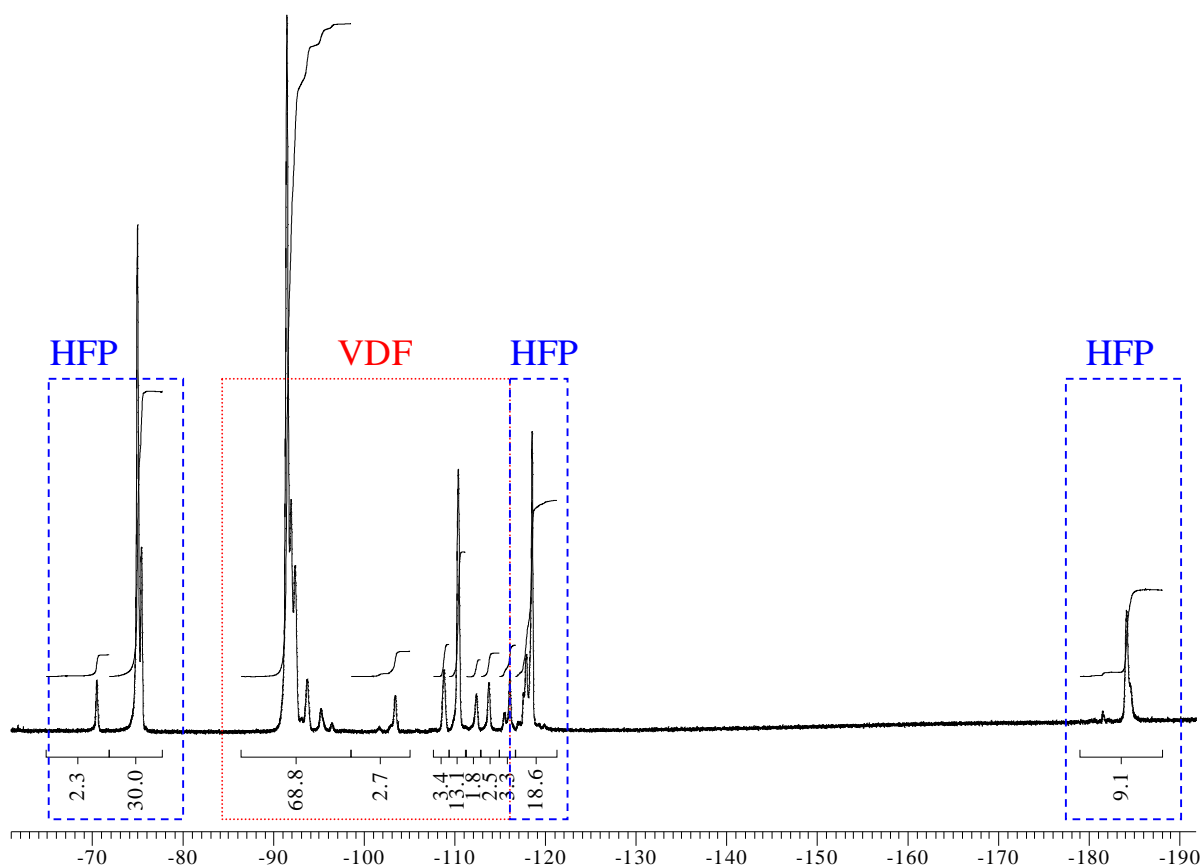


Figure 14 : Spectre RMN du ^{19}F d'un copolymère poly(VDF-co-HFP) enregistré dans l'acétone d^6 ($[\text{TAPPI}]_0/([\text{VDF}]_0+[\text{HFP}]_0) = 0,0025$; composition initiale 70,0/30,0).

A partir des attributions de chaque signal⁵⁷⁻⁵⁹ caractéristique et de leur intégration, la composition est calculée comme suit :

$$\% \text{ mol. VDF} = \frac{I_{\text{VDF}}}{I_{\text{VDF}} + I_{\text{HFP}}} \quad (\text{E})$$

q. 1a)

$$\% \text{ mol. HFP} = \frac{I_{\text{HFP}}}{I_{\text{VDF}} + I_{\text{HFP}}}$$

avec $I_{\text{VDF}} = (I_{-91} + I_{-103} + I_{-109} + I_{-110} + I_{-112} + I_{-113} + I_{-116}) / 2$

et $I_{\text{HFP}} = (I_{-70} + I_{-75}) / 3$

où I_{-i} représente l'intégration du signal centré à -i ppm.

L'inversion de VDF est également établie par la RMN du ^{19}F , selon la relation suivante :

$$\text{Inversion du VDF} = \frac{I_{-116}}{I_{-91} + I_{-103} + I_{-109} + I_{-110} + I_{-112} + I_{-113} + I_{-116}} \quad ($$

Cette inversion est estimée à 3 % ce qui est inférieur à l'inversion du VDF lors de son homopolymérisation classique estimée entre 6 et 9 % pour le PVDF⁶⁰⁻⁶² et les oligo(PVDF)⁶³⁻⁶⁵ et entre 5 et 10 % dans le cas de telomères du VDF^{12,16,66-68}.

Par ailleurs, s'il y avait une réaction de transfert nous observerions la présence : i) d'un doublet ($^2J_{\text{FH}}=55$ Hz) de multiplet localisé à -114,5 ppm et attribué à $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{H}$ sur le spectre RMN du ^{19}F ; ainsi que ii) le triplet de triplets ($^2J_{\text{HF}}=55$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=4$ Hz) centré à 6,3 ppm, caractéristique de $-\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{H}$ ⁶⁵ en RMN du ^1H (Figure 15). Or, ces signaux sont tous absents sur nos spectres RMN du ^{19}F et du ^1H (Figures 14 et 15). Le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane est par conséquent un solvant qui n'occasionne aucun transfert, comparé à l'acétonitrile ou le DMF. C'est donc un solvant de choix, car le transfert limite d'une part la longueur des chaînes et d'autre part amène à la création de chaînes mortes, ce qui a une influence négative lors de l'utilisation de PRC pour la synthèse de copolymères à blocs.

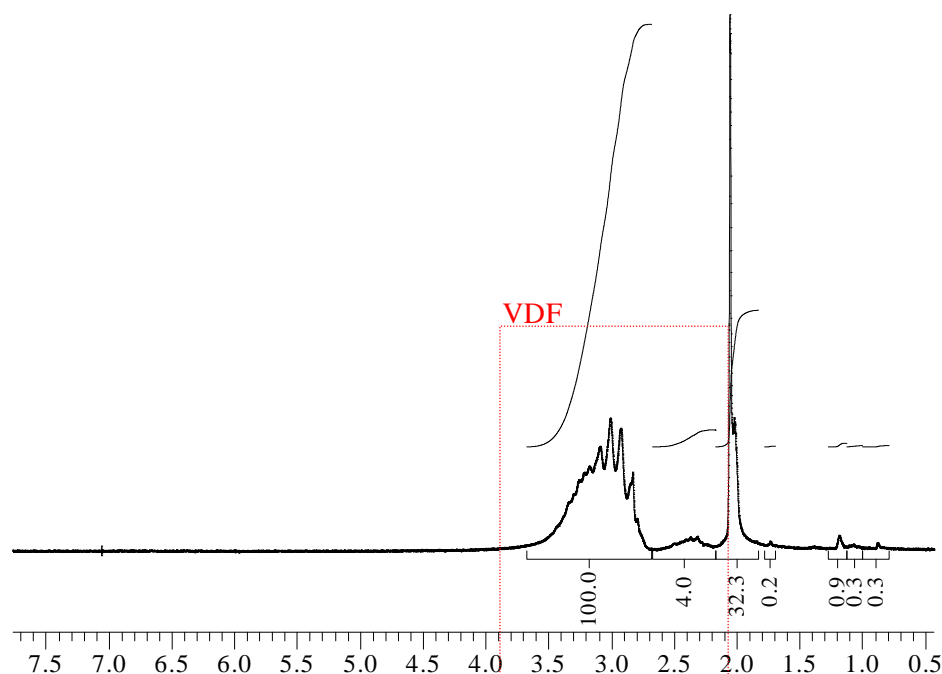


Figure 15 : Spectre RMN du ^1H d'un copolymère poly(VDF-co-HFP) enregistré dans l'acétone d^6 ($[\text{TAPPI}]_0/([\text{VDF}]_0+[\text{HFP}]_0) = 0,0025$; composition initiale 70,0/30,0).

Le rendement est calculé par méthode gravimétrique.

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{\text{Masse du polymère}}{\text{Masse des monomères introduits}} * 100 \quad \text{I}$$

Enfin, l'estimation du $DP_n(\text{VDF})$, et par conséquent de la masse molaire des polymères, est basée sur la décomposition de l'amorceur TAPPI^{65,69-71} conduisant aux radicaux CH_3° et tBu° .

Ces bouts de chaînes possèdent des signaux caractéristiques en RMN du ^1H . Ainsi, $\text{tBu-CH}_2\text{-CF}_2\text{-}$ et $\text{tBu-CF}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ⁶⁵ sont attribués respectivement aux signaux à 1,05 et 1,2 ppm, et $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-}$ et $\text{CH}_3\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-}$ sont localisés à 0,87 et 1,8 ppm.

Le $DP_n(\text{VDF})$ et M_n peuvent alors être définis par :

$$DP_n(\text{VDF}) = \frac{(I_{2,3} + I_{2,9}) / 2}{(I_{1,05} + I_{1,2}) / 9 + (I_{0,87} + I_{1,8}) / 3} \quad \text{(E)}$$

$$M_n = DP_n(\text{VDF}) * M_{\text{VDF}} + DP_n(\text{VDF}) * \frac{\% \text{ mol. HFP}}{\% \text{ mol. VDF}} * M_{\text{HFP}} + M_{\text{Amorc}} \quad \text{(E)}$$

Bien entendu ce calcul n'est qu'une estimation et dépend de la résolution du spectre RMN du ^1H et de l'intégration des signaux. Cette valeur $M_n(\text{RMN})$ est à comparer à celle obtenue en GPC par l'utilisation d'étalons polystyrènes. On trouve ainsi $M_n(\text{GPC}) = 59200 \text{ g.mol}^{-1}$ ce qui reste proche de $M_n(\text{RMN}) = 51700 \text{ g.mol}^{-1}$ compte tenu de l'utilisation d'un étalonnage polystyrène non adéquat pour des polymères fluorés. Il faut noter la faible valeur de l'indice de polymolécularité (1,7) qui est nettement inférieur à celui couramment rencontré en polymérisation radicalaire classique.

Cette synthèse de copolymères poly(VDF-co-HFP) témoin doit maintenant être comparée à celle des copolymères obtenus par la technologie MADIX.

VII.1.1.1.b III.3.3.2 Synthèse de copolymères poly(VDF-co-HFP) en présence des xanthates hydrogénés ou fluorés

Plusieurs réactions ont été réalisées, avec les deux xanthates préalablement synthétisés, basées sur les travaux de Severac et *coll.*⁵⁴. Différentes tentatives sont réalisées en visant des DP_n variant de 100 à 300 et un rapport initial $C_0 = n_{init} / n_{ATR}$ compris entre 0,3 et 0,5. Après plusieurs tentatives infructueuses (rendement limité à 5-10 % après sept temps de demi vie de l'amorceur), nous avons établi que $C_0 = n_{init} / n_{ATR} = 0,5$ pour un DP_n visé de 300 donnait des résultats satisfaisants (Rdt > 50 %).

En fait, la présence de xanthate a un effet de ralentissement sur la vitesse de polymérisation (effet comparable lors de la polymérisation des acrylates ou du styrène avec les dithioesters). Des travaux de Destarac⁴² reportent l'existence d'une période d'inhibition dans le cas de la polymérisation du styrène avec l'ATR $CH_3OC(O)CH(CH_3)SC(S)OEt$ (xanthate 1). La durée de la période d'inhibition dépend de la concentration en ATR. L'équipe de Lacroix-Desmazes⁵⁴ a confirmé l'effet de ralentissement du xanthate hydrogéné sur la copolymérisation du VDF avec l'HFP et que la durée de cette période d'inhibition dépendait de la concentration en ATR. Ce phénomène de ralentissement de la vitesse de polymérisation peut alors expliquer les très faibles rendements lors de la synthèse de copolymères poly(VDF-co-HFP) de faibles DP_n (entre 10 et 100).

Après réaction et traitement, les copolymères poly(VDF-co-HFP) préparés par MADIX ont été analysés par RMN du 1H , du ^{19}F et GPC. Le rendement, les compositions en VDF et HFP, les défauts d'inversion du VDF et le transfert, sont déterminés de la même manière que précédemment (cas des copolymères poly(VDF-co-HFP) par polymérisation radicalaire traditionnelle, Tableau 1).

Quelque soit le xanthate utilisé (fluoré ou hydrogéné), le DP_n théorique est calculé comme suit :

$$DP_n^{\text{théorique}} = \frac{\text{Conversion} * ([VDF] + [HFP])}{[\text{xanthate}]} \quad ($$

en prenant l'hypothèse que la conversion est identique au rendement.

La masse molaire théorique devient alors :

$$M_n^{\text{théorique}} = DP_n^{\text{théorique}} * \% \text{ mol. VDF} * M_{\text{VDF}} + DP_n^{\text{théorique}} * \% \text{ mol. HFP} * M_{\text{HFP}} + M_{\text{ATR}}$$

Les déterminations du $DP_n(\text{VDF})$ et M_n se font par RMN du ^1H dans le cas de l'utilisation du xanthate hydrogéné par les relations suivantes :

$$DP_n(\text{VDF}) = \frac{(I_{2,3} + I_{2,9}) / 2 - I_{3,7} / 3}{(I_{1,4} + I_{4,1} + I_{4,7}) / 6} \quad (\text{E})$$

$$M_n = DP_n(\text{VDF}) * M_{\text{VDF}} + DP_n(\text{VDF}) * \frac{\% \text{ mol. HFP}}{\% \text{ mol. VDF}} * M_{\text{HFP}} + M_{\text{ATR}} \quad (\text{E})$$

La Figure 16 représente la superposition du spectre RMN du ^1H d'un copolymère poly(VDF-co-HFP) (Exp. 1) obtenu par MADIX avec celui du xanthate hydrogéné.

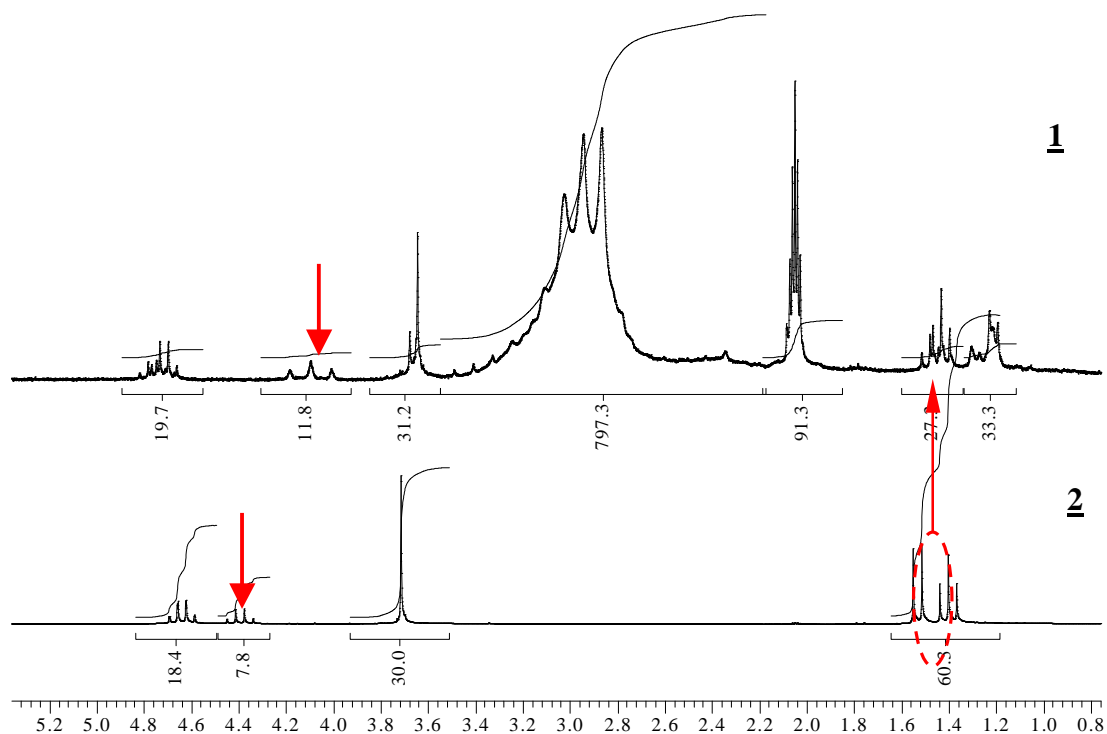


Figure 16 : Superposition du spectre RMN du ^1H d'un copolymère poly(VDF-co-HFP) (spectre 1) obtenu par MADIX avec celui du xanthate hydrogéné (spectre 2).

Composition du copolymère poly(VDF-co-HFP) : 92/8

$$C_0 = n_{\text{init}} / n_{\text{ATR}} = 0,2 \text{ pour un } DP_n \text{ visé de } 150$$

De plus, la Figure 17 représente le spectre RMN du ^1H d'un copolymère poly(VDF-co-HFP) et ce même spectre avec coinjection de xanthate hydrogéné.

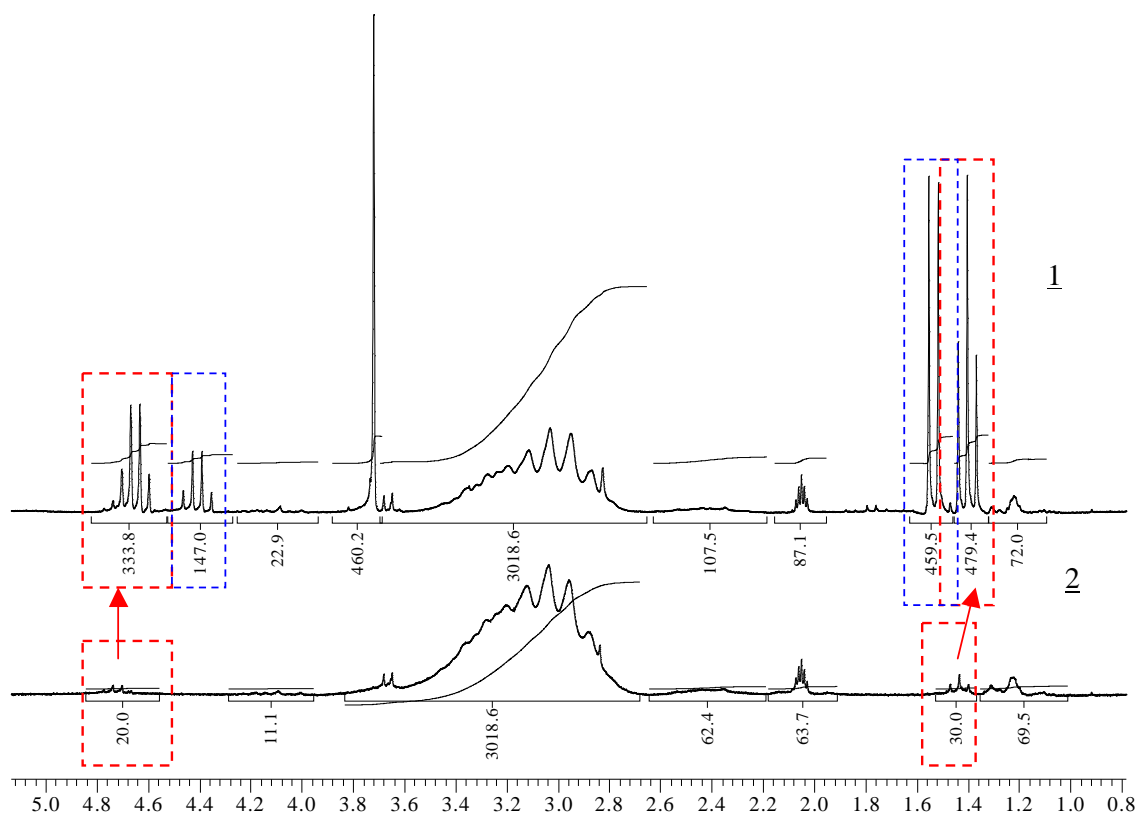


Figure 17 : Superposition du spectre RMN du ^1H d'un copolymère poly(VDF-co-HFP) (spectre 2) obtenu par MADIX, et avec co-injection de xanthate hydrogéné (spectre 1).

Les Figures 16 et 17 permettent la 'validation' de mode de détermination du DPn par RMN du ^1H .

De même, dans le cas des réactions de MADIX *via* le xanthate fluoré, les déterminations du DP_n(VDF) et M_n peuvent être réalisées par RMN du ^1H ou du ^{19}F .

Par analyse proton on a :

$$\text{DP}_n(\text{VDF}) = \frac{(I_{2,3} + I_{2,9}) / 2 - I_{2,7} / 3}{(I_{1,4} + I_{4,1} + I_{4,4} + I_{4,7}) / 7} \quad (\text{Eq.})$$

$$M_n = \text{DP}_n(\text{VDF}) * M_{\text{VDF}} + \text{DP}_n(\text{VDF}) * \frac{\% \text{ mol. HFP}}{\% \text{ mol. VDF}} * M_{\text{HFP}} + M_{\text{AT}} \quad (\text{E})$$

Par la RMN du ^{19}F la chaîne perfluorée du xanthate peut servir de marqueur et par conséquent, permet la détermination de DP_n(VDF), DP_n(HFP) et M_n.

$$DP_n(\text{VDF}) = \frac{[I_{\text{VDF}} - I_{-114} / 2]}{I_{-82} / 3} \quad (\text{E})$$

q. 8a)

$$DP_n(\text{HFP}) = \frac{I_{\text{HFP}}}{I_{-82} / 3}$$

avec $I_{\text{VDF}} = (I_{-91} + I_{-103} + I_{-109} + I_{-110} + I_{-112} + I_{-113} + I_{-116}) / 2$

et $I_{\text{HFP}} = (I_{-70} + I_{-75}) / 3$

$$M_n = DP_n^{(\text{VDF})} * \% \text{ mol. VDF} * M_{\text{VDF}} + DP_n^{(\text{HFP})} * \% \text{ mol. HFP} * M_{\text{HFP}} + M_{\text{ATR}} \quad (\text{E})$$

La Figure 18 représente le spectre RMN du ^{19}F d'un copolymère poly(VDF-co-HFP) obtenu par MADIX et ce même spectre avec coinjection de xanthate fluoré.

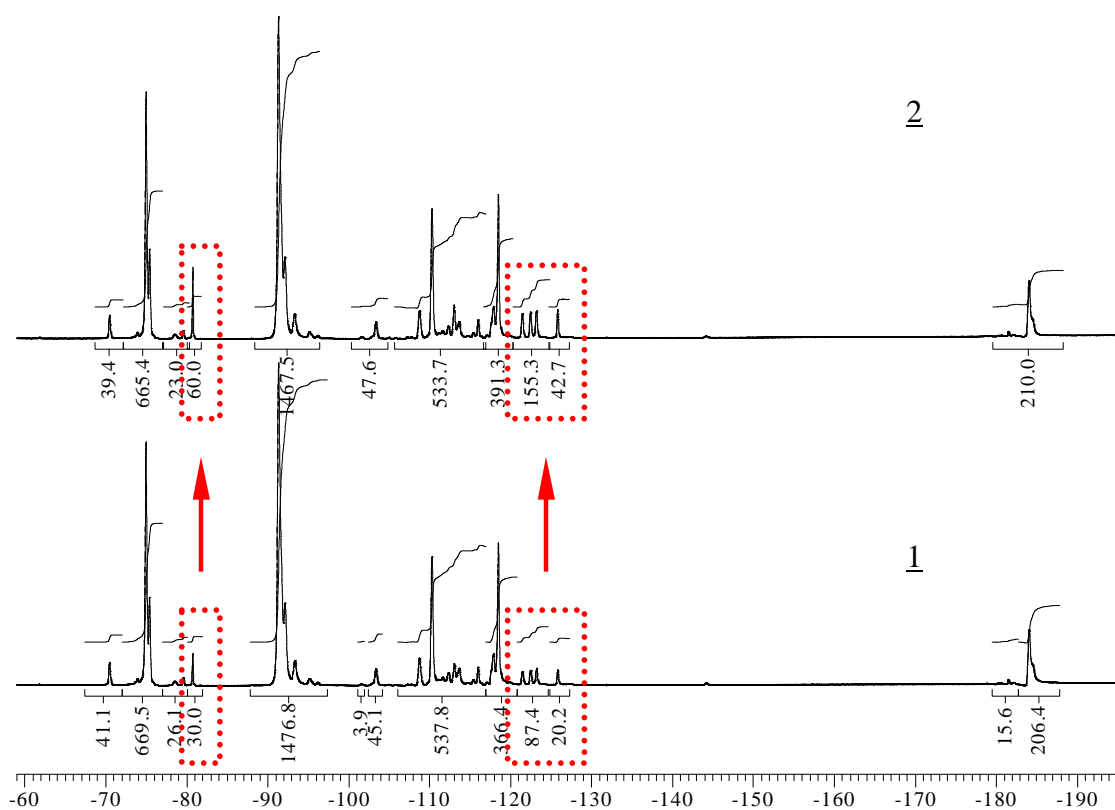


Figure 18 : Superposition du spectre RMN du ^{19}F d'un copolymère poly(VDF-co-HFP) (spectre 1) obtenu par MADIX, et avec co-injection de xanthate fluoré (spectre 2).

L'ensemble des résultats de copolymérisation du VDF avec l'HFP par le procédé MADIX est résumé dans le tableau 2.

Chapitre III : Utilisation de la polymérisation radicalaire contrôlée (MRC) pour la synthèse de copolymères poly(VDF-co-HFP) à blocs.

xp.	A TR	mol. en VDF nitial	mol. en HFP nitial	DP _N	C ₀	MN	RDT	mol. en VDF ncorporé	mol. en HFP ncorporé	n par par RMN du ¹⁹ F	n par par RMN du ¹ H	n GPC g.mol ⁻¹	w GPC g.mol ⁻¹	DI	nversion de chaîne par RMN du ¹⁹ F	ransfert
				vis é		t héorique	(%)									
	H ydrogéné	8	2	15 0	,20	1 400	13	2			400	900	300	,4	%	on bservé
	H ydrogéné	0	0	22 3	,56	5 990	30	2	8		4600	6000	1400	,3	%	on bservé
	H ydrogéné	1	9	23 0	,56	1 0400	55	2	8		1900	6900	3600	,4	%	on bservé
	H ydrogéné	0	0	21 6	,58	9 800	55	4	6		5500	6600	5500	,5	%	on bservé
	H ydrogéné	6	4	10 1	,55	5 800	65	0	0		1000	2500	9000	,5	%	on bservé
	Fl uoré	2	8	26 0	,42	9 000	40	4	6	1000	2600	2000	6700	,4	%	on bservé
	Fl uoré	7	3	10 1	,56	6 200	53	241 1	9	0500	2000	600	3500	,6	%	on bservé

Tableau 2 : Résultats de synthèse de copolymères poly(VDF-co-HFP) par procédé MADIX.

Tout d'abord, on constate que la présence de xanthate ne perturbe pas la réactivité du VDF par rapport à l'HFP, puisque les compositions des copolymères poly(VDF-co-HFP) correspondent à celles attendues par rapport à celles introduites dans le réacteur. Les différents essais menés avec les xanthates hydrogéné et fluoré par le procédé MADIX semblent corrects, puisque les M_n et I_p (1,4 en moyenne) sont nettement inférieurs aux essais de référence (ou blancs). Par conséquent, la présence ou non de xanthate influe sur les masses molaires obtenues.

Il est intéressant de noter que l'inversion du VDF reste faible et inférieure ou égale à celle déterminée lors de la réaction témoin ($\leq 3\%$). Cette relative diminution pourrait être due à l'utilisation de xanthate dans le cas où l'équilibre RAFT serait très rapide (c'est à dire que le passage d'une espèce active à une espèce dormante ne permettrait l'addition que d'une ou deux unités VDF).

Par comparaison des expériences 1 et 5, nous observons que pour un DP_n visé de 150 et 100 le rapport C_0 modifie considérablement les rendements obtenus. En effet, en terme de cinétique, l'augmentation du rapport $C_0 = n_{TAPPI} / n_{ATR}$ augmente la vitesse de polymérisation grâce à une concentration en radicaux plus importante. Ainsi multipliant ce rapport par 2,8, plus de chaînes sont amorcées rapidement et le rendement augmente de 13 à 65 %. Cette augmentation se répercute directement sur les masses molaires des polymères obtenus. En revanche, les I_p augmentent avec le rapport $C_0 = n_{TAPPI} / n_{ATR}$. Ce phénomène doit être dû à l'accroissement de la quantité de chaînes "mortes" présentes dans le copolymère. Ainsi, l'augmentation de la vitesse de polymérisation en jouant sur le rapport $C_0 = n_{TAPPI} / n_{ATR}$, n'a pas d'influence notable sur le contrôle des masses, mais pose un problème pour le contrôle de l'architecture (formation de diblocs). D'ailleurs, les tentatives de second bloc à partir de l'expérience 5 se sont toutes soldées par des échecs.

Néanmoins, dans des conditions similaires de compositions initiales en VDF et HFP, de DP visé, de température et de temps de réaction, nous remarquons que les rendements sont légèrement plus faibles (expériences 5 et 7) avec l'utilisation du xanthate fluoré.

Tout comme dans le cas de l'utilisation du xanthate hydrogéné, les masses molaires obtenues en fin de polymérisation sont supérieures aux masses molaires théoriques. Cette observation signifie que la réaction de terminaison réversible (l'équilibre RAFT) entre les espèces dormantes et actives est trop lente, ce phénomène semble provenir d'un manque d'efficacité de l'ATR.

Cependant, ce xanthate, est un très bon marqueur pour l'estimation de la masse molaire en RMN du ^{19}F . En effet, sa chaîne perfluorée donne des signaux caractéristiques qui n'interfèrent pas avec ceux des copolymères poly(VDF-co-HFP). De plus, cette masse molaire calculée par RMN du ^{19}F est plus précise que celle déterminée par RMN du ^1H dans la mesure où elle fait intervenir plus de signaux fins, distincts et le plus souvent mieux résolus qu'en RMN du ^1H .

VII.1.1.1.c III.3.3.3 "Redémarrage" des copolymères poly(VDF-co-HFP) synthétisés par MADIX

Une des motivations de l'étude par PRC était de pouvoir synthétiser un copolymère à blocs contenant un bloc de PVDF hautement cristallin et un second bloc ionomère amenant des propriétés d'échanges protoniques. Cette partie a pour but de montrer le caractère vivant des copolymères formés et de valider la possibilité de synthétiser des polymères diblocs.

Ainsi, des copolymères poly(VDF-co-HFP) synthétisés en présence de xanthate ont été utilisés comme agents de contrôle macromoléculaires (Schéma 3), lors de l'homopolymérisation du VDF et de la copolymérisation du VDF avec l'HFP. Les résultats sont résumés dans le Tableau 3.

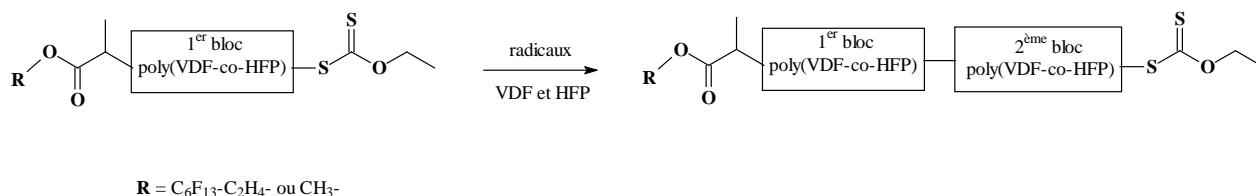


Schéma 3 : Schéma de "redémarrage" des copolymères poly(VDF-co-HFP) synthétisés par MADIX.

Tableau 3 : Résultats des réactions de "redémarrage" à partir des copolymères poly(VDF-co-HFP) terminés SC(S)OR synthétisés par MADIX.

1 : "Redémarrage" à partir du copolymère poly(VDF-co-HFP) obtenu à l'Exp. 2 (PDI initial 1,3).

2 : "Redémarrage" à partir du copolymère poly(VDF-co-HFP) obtenu à l'Exp. 5 (PDI initial 1,5).

3 : "Redémarrage" à partir du copolymère poly(VDF-co-HFP) obtenu à l'Exp. 6 (PDI initial 1,4).

4 : "Redémarrage" à partir du copolymère poly(VDF-co-HFP) obtenu à l'Exp. 7 (PDI initial 1,6).

xp.	A TR	mol. en VDF nitial	mol. en HFP nitial	DP _N	C ₀	MN	RDT	mol. en VDF ncorporé	mol. en HFP ncorporé	n par par RMN du ¹⁹ F	n par par RMN du ¹ H	n GPC g.mol ⁻¹	w GPC g.mol ⁻¹	DI	nversion de chaîne par RMN du ¹⁹ F	ransfert
				vis é		t héorique	(%)									
e-1 ¹	H ydrogéné	00		23 0	,92	2 5500	-	8	2		8600	8500	3400	,3	%	bservé
e-2 ¹	H ydrogéné	0	0	12 00	,00	7 1000	14	4	6		5700	9300	4500	,3	%	bservé
e-3 ²	H ydrogéné	9	1	15 0	,80	2 0000	35	2	8		8000	0200	7400	,7	%	bservé
e-4 ³	Fl uoré	00		31 2	,52	2 8800	-	8	2	5500	7500	6600	4500	,5	%	bservé
e-5 ⁴	Fl uoré	9	1	15 3	,77	1 8000	-	3	7	4000	0500	300	3000	,8	%	bservé

Le choix du solvant s'est porté sur l'acétonitrile. En effet, autant le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane est un bon solvant qui n'occasionne pas de transfert, autant il ne permet pas la solubilisation des premiers blocs poly(VDF-co-HFP)-S-C(S)-R synthétisés. Cependant, ce changement de solvant se traduit par l'observation des signaux de RMN du ^{19}F attribués au transfert (ceci avait été observé lors d'une étude précédente⁶⁵).

Pour tous les essais de "redémarrage", les analyses RMN du ^{19}F ont montré une modification de la composition du milieu correspondant à un enrichissement en VDF et un appauvrissement en HFP. Cette observation correspondrait par conséquent à la formation d'un second bloc polymère. Les rendements des expériences de "redémarrage" restent néanmoins relativement faibles (15 % - 35 %). L'observation du redémarrage par GPC (Figure 19) montre une évolution des masses vers des temps de rétention plus faible, ce qui correspond à une augmentation de la masse et par conséquent à la synthèse d'un second bloc. Cependant, le chromatogramme présente une traîne vers les oligomères, ce qui peut s'expliquer par la présence de chaînes mortes dans le premier bloc. Les masses molaires des seconds blocs obtenus restent très inférieures à celles visées (cas inverse lors de la synthèse du premier bloc), ce qui montre que malgré un redémarrage possible celui-ci n'est ni facile ni contrôlé (en terme de masses molaires). Ce dernier point, pourrait être expliqué par une masse critique atteinte lors de la polymérisation qui stopperait la réaction par un manque de solubilité dans l'acétonitrile.

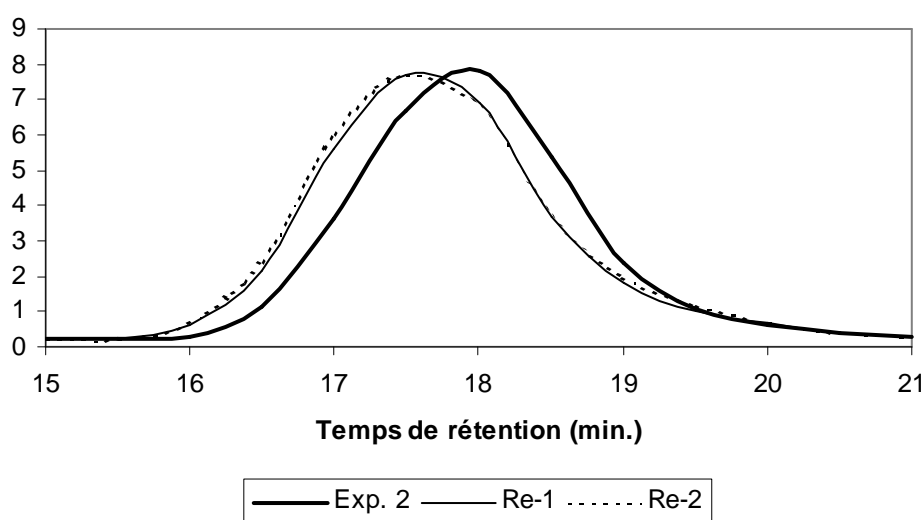


Figure 19 : Superposition des chromatogrammes de copolymère poly(VDF-co-HFP) (Exp.2) synthétisé par voie MADIX et de poly[(VDF-co-HFP)-b-(VDF-co-HFP)] (Exp. Re-1 et Re-2).

De plus, lors du ‘redémarrage’ par des blocs de PVDF, les matériaux résultants possèdent des solubilités dans l’acétone, le THF, très faibles, rendant leurs caractérisations en GPC ou RMN difficiles. Les résultats de ces analyses indiquent toutefois une augmentation de la masse molaire (par rapport au copolymère poly(VDF-co-HFP) initiaux) avec une légère augmentation du PDI.

III.4 CONCLUSION :

Dans ce chapitre, la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert à l'iode (ITP) et l'addition fragmentation réversible (ou "Macromolecular Design via Interchange of Xanthate" ; MADIX) ont été testées comme méthodes de (co)polymérisation radicalaire contrôlée du fluorure de vinylidène avec l'hexafluoropropène. Un premier travail, porté sur l'étude de synthèse de PVDF cristallin par ITP, a montré que la synthèse de PVDF de haut DP_n était rendue difficile à cause de l'inversion (tête-tête et queue-queue) du VDF au cours de la réaction. En revanche, la méthode par addition fragmentation réversible utilisant les xanthates a abouti à des résultats encourageants. Un xanthate original à chaîne perfluorée a été synthétisé, son utilisation a permis la synthèse de copolymères poly(VDF-co-HFP) à extrémité xanthate fluoré permettant d'estimer leurs masses molaires par RMN du ^{19}F . Néanmoins, le redémarrage réalisé à partir de ces copolymères poly(VDF-co-HFP) comme amorceurs macromoléculaires sur des monomères hautement fluorés tels que le VDF, l'HFP ou le PFSVE s'avère encore difficile par rapport aux résultats de la littérature obtenus avec le VAc⁵⁴. Des travaux plus approfondis sont nécessaire afin d'obtenir les matériaux escomptés.

De plus, l'effet de ralentissement occasionné par le contrôle par les xanthates pose des problèmes pour l'industrialisation du procédé. Il est difficilement concevable d'utiliser sur de grandes quantités ou des monomères coûteux, une méthode ne permettant pas d'aboutir à une conversion totale des monomères, ou qui demande des temps de polymérisation beaucoup plus longs que les procédés actuels. Dans le cadre d'une étude théorique, il serait néanmoins intéressant de synthétiser un xanthate possédant un groupement Z fluoré (-OCH₂CF₃ par exemple), sa présence après réaction en RMN du ^{19}F confirmerait ainsi la présence d'un marqueur en bout de chaîne VDF-(CH₂-CF₂)SC(S)OCH₂CF₃.

Références

- (1) Otsu, T.; Yoshida, M.; Tazaki, T. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, *3*, 133-140.
- (2) Otsu, T.; Yoshida, M. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, *3*, 127-132.
- (3) Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661-3688.
- (4) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990.
- (5) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689-3745.
- (6) Arcella, V.; Ghielmi, A.; Tommasi, G. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2003**, *984*, 226-244.
- (7) Li, Q.; He, R.; Jensen, J. O.; Bjerrum, N. J. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4896-4915.
- (8) Doyle, M.; Rajendran, G. *Perfluorinated membranes*, In: *Vielstich W, Hubert A, Gasteiger M, Lamm A, (eds); Handbook of fuel cells - Fundamentals, Technology and Applications; Fuel Cell Technology and Applications, New-York, Wiley, 2003;3(30):351-395.*
- (9) Souzy, R.; Ameduri, B. *Progress in Polymer Science* **2005**, *30*, 644-687.
- (10) Oka, M.; Tatemoto, M. *Contemporary Topics in Polymer Science* **1984**, *4*, 763-777.
- (11) Gaynor, S. G.; Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8051-8056.
- (12) Ameduri, B.; Boutevin, B. *Well-Architected Fluoropolymers : Synthesis, Properties and Applications*; Elsevier: Amsterdam, **2004**.
- (13) Corpart, P.; Charmot, D.; Biadatti, T.; Zard, S.; Michelet, D.; (Rhodia Chimie): WO Patent, 9858974, **1998**.
- (14) Destarac, M.; Charmot, D.; Zard, S. Z.; Franck, X.; (Rhodia Chimie): WO Patent, 075207, **2000**.
- (15) Destarac, M.; Charmot, D.; Zard, S.; (Rhodia Chimie): WO Patent, 027176, **2001**.
- (16) Balague, J.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Caporiccio, G. *J. Fluorine Chem.* **2000**, *102*, 253-268.
- (17) Tatemoto, M.; Nakagawa, T.; (Daikin Kogyo Co.): DE Patent, 2729671, **1978**.
- (18) Tatemoto, M.; Furukawa, Y.; Tomoda, M.; Oka, M.; Morita, S.; (Daikin Kogyo Co.): EP Patent, 14930, **1980**.
- (19) Arcella, V.; Brinati, G.; Albano, M.; Tortelli, V.; (Ausimont S.p.A): EP Patent, 683186, **1995**.
- (20) Kharasch, M. S.; Jensen, E. V.; Urry, W. H. *Science* **1945**, *102*, 128.
- (21) Haszeldine, R. N. *J. Chem. Soc., Abs.* **1949**, 2856-2861.

-
- (22) Yutani, Y.; Tatemoto, M.; (Daikin Industries, Ltd.): EP Patent, 489370, **1992**.
- (23) Puts, R. D.; Nicholas, P. P.; Milam, J.; Miller, D.; Elce, E.; Lee, J.; Pourahmady, N. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1999**, *40*, 415.
- (24) Bak, P. I.; Bidinger, G. P.; Cozens, R. J.; Klich, P. R.; Mayer, L. A.; (Geon Co.): EP Patent, 617057, **1994**.
- (25) Percec, V.; Popov, A. V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1255-1260.
- (26) Percec, V.; Guliashvili, T.; Popov, A. V.; Ramirez-Castillo, E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1478-1486.
- (27) Percec, V.; Guliashvili, T.; Popov, A. V.; Ramirez-Castillo, E.; Coelho, J. F. J.; Hinojosa-Falcon, L. A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1649-1659.
- (28) Percec, V.; Guliashvili, T.; Popov, A. V.; Ramirez-Castillo, E.; Hinojosa-Falcon, L. A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1660-1669.
- (29) Percec, V.; Guliashvili, T.; Popov, A. V.; Ramirez-Castillo, E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1935-1947.
- (30) Percec, V.; Guliashvili, T.; Popov, A. V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1948-1954.
- (31) Percec, V.; Ramirez-Castillo, E.; Popov, A. V.; Hinojosa-Falcon, L. A.; Guliashvili, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2178-2184.
- (32) Percec, V.; Ramirez-Castillo, E.; Hinojosa-Falcon, L. A.; Popov, A. V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2185-2187.
- (33) Percec, V.; Popov, A. V.; Ramirez-Castillo, E.; Hinojosa-Falcon, L. A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2276-2280.
- (34) Boyer, C.; Valade, D.; Sauguet, L.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Macromolecules* **2005**, (*sous presse*), *ma051349f*.
- (35) Valade, D.; Boyer, C.; Sauguet, L.; Lacroix-Desmazes, P.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2005**, *46*, 385-386.
- (36) Zard, S. Z. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 673-685.
- (37) Meijs, G. F.; Rizzardo, E.; (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization): WO Patent, 9213903, **1992**.
- (38) Le, T. P.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H.; (E. I. Du Pont de Nemours & Co): WO Patent, 9801478, **1998**.
- (39) Pascal, P.; Clouet, G.; Corpart, P.; Charmot, D. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1995**, *A32*, 1341-1351.
-

-
- (40) Taton, D.; Wilczewska, A.-Z.; Destarac, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1497-1503.
- (41) Destarac, M.; Bzducha, W.; Taton, D.; Gauthier-Gillaizeau, I.; Zard, S. Z. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 1049-1054.
- (42) Destarac, M.; Brochon, C.; Catala, J.-M.; Wilczewska, A.; Zard, S. Z. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2281-2289.
- (43) Chapon, P.; Mignaud, C.; Lizarraga, G.; Destarac, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 87-91.
- (44) Adamy, M.; van Herk, A. M.; Destarac, M.; Monteiro, M. J. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2293-2301.
- (45) Corpart, P.; Charmot, D.; Zard, S.; Franck, X.; Bouhadir, G.; (Rhodia Chimie): WO Patent, 9935177, **1999**.
- (46) Yagci, Y. *Macromol. Symp.* **2000**, *161*, 19-35.
- (47) Hawthorne, D. G.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5457-5459.
- (48) Westmijze, H.; Kleijn, H.; Meijer, J.; Vermeer, P. *Synthesis* **1979**, 432-434.
- (49) Ramadas, S. R.; Srinivasan, P. S.; Ramachandran, J.; Sastry, V. V. S. K. *Synthesis* **1983**, 605-622.
- (50) Gade, T.; Streek, M.; Voss, J. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 127-141.
- (51) Bouhadir, G.; Legrand, N.; Quiclet-Sire, B.; Zard, S. Z. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 277-280.
- (52) Charmot, D.; Corpart, P.; Adam, H.; Zard, S. Z.; Biadatti, T.; Bouhadir, G. *Macromol. Symp.* **2000**, *150*, 23-32.
- (53) Destarac, M.; Charmot, D.; Franck, X.; Zard, S. Z. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1035-1039.
- (54) Severac, R.; thèse de doctorat, Université de Montpellier, France, **2003**.
- (55) Moggi, G.; Bonardelli, P.; Russo, S. *Conv. Ital. Sci. Macromol.*, **1983**, *2*, 405-408.
- (56) Bonardelli, P.; Moggi, G.; Turturro, A. *Polymer* **1986**, *27*, 905-909.
- (57) Gelin, M.-P.; Ameduri, B. *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 577-585.
- (58) Pianca, M.; Bonardelli, P.; Tato, M.; Cirillo, G.; Moggi, G. *Polymer* **1987**, *28*, 224-230.
- (59) Modena, S.; Pianca, M.; Tato, M.; Moggi, G.; Russo, S. *J. Fluorine Chem.* **1989**, *43*, 15-25.

-
- (60) Chambers, R. D.; Hutchinson, J.; Mobbs, R. H.; Musgrave, W. K. R. *Tetrahedron* **1964**, *20*, 497-506.
- (61) Dohany, J. E.; Dukert, A. A.; Preston, S. S., "Copolymers of vinylidene fluoride: *Encycl. Polym. Sci. Technol.*", in Kirk R. E., Othmer D. F., **1989**, *17*, p 532-547.
- (62) Seiler, D. A., "PVDF in the chemical process industry: *Modern Fluoropolymers*", in Scheirs J., Ed., Wiley and sons, New-York, **1997**, Chapter 25, p 487-505.
- (63) Russo, S.; Behari, K.; Chengji, S.; Pianca, M.; Barchiesi, E.; Moggi, G. *Polymer* **1993**, *34*, 4777-4781.
- (64) Pianca, M.; Barchiesi, E.; Esposito, G.; Radice, S. *J. Fluorine Chem.* **1999**, *95*, 71-84.
- (65) Guiot, J.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8694-8707.
- (66) Balague, J.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Caporiccio, G. *J. Fluorine Chem.* **1995**, *70*, 215-223.
- (67) Duc, M.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Kharroubi, M.; Sage, J.-M. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1271-1289.
- (68) Duc, M.; Boutevin, B.; Ameduri, B. *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 3-12.
- (69) Davis, W. H., Jr.; Pryor, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6365-6372.
- (70) Nakamura, T.; Suyama, S.; Busfield, W. K.; Jenkins, I. D.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymer* **1998**, *40*, 1395-1401.
- (71) Ameduri, B.; Boutevin, B.; Kostov, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1763-1771.

CHAPITRE IV :

UTILISATION D'UN 'CURE SITE MONOMER' (CSM) PORTEUR D'UNE FONCTION -R_f-Br RETICULABLE POUR LA SYNTHESE DE COPOLYMERES POUR MEMBRANE DE PAC

PLAN :

IV.1 INTRODUCTION

**IV.2 MODELE DE COPOLYMERISATION DU BDFO AVEC LE
VDF**

IV.3 Terpolymérisation du BDFO avec le VDF et le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-
7-ène) fluorure de sulfonyle (PFSVE)

IV.4 CONCLUSION

IV. UTILISATION D'UN COMONOMERE PORTEUR **D'UNE FONCTION -CF₂-BR RETICULABLE**

IV.1 INTRODUCTION

La seconde stratégie envisagée, afin d'obtenir des membranes insolubles dans le méthanol, stables au gonflement dans l'eau et possédant des propriétés mécaniques suffisantes implique la réticulation de ces matériaux.

Le polyfluorure de vinylidène¹ (PVDF) est un polymère très intéressant sur le plan de ses propriétés pyro- et piézo-électriques, barrières aux gaz, résistances aux acides, aux agents corrosifs tel que le brome. Il est ainsi utilisé dans de nombreux domaines industriels (détecteurs IR, peintures et revêtements, membranes pour pile à combustible). Cependant, ce polymère présente trois limitations majeures : son taux de cristallinité élevé, sa solubilité insuffisante dans des solvants organiques classiques et sa sensibilité aux bases. Il est donc très difficile de réaliser des modifications chimiques de ce polymère vue sa grande stabilité chimique. De manière générale pour pallier ces défauts, le VDF est copolymérisé afin d'apporter, *via* le comonomère, des propriétés complémentaires². Afin d'améliorer les propriétés de ces copolymères fluorés (augmentation de la masse molaire, insolubilité, amélioration des propriétés thermiques et mécaniques), il est nécessaire de réticuler ces matériaux. Le processus de réticulation³ peut s'effectuer par des agents de réticulation tels que les polyamines^{4,5}, les polyphénols^{5,6}, les systèmes peroxydes/triallyl isocyanurate⁵ ou l'insertion de 'cure site monomers' (CSM)^{2,7}. La réticulation des copolymères à base de VDF *via* les diamines et les bisphénols faisant l'objet d'un travail annexe au sein de notre équipe^{8,9}, et dans une optique de synthèse de nouveaux monomères fluorés copolymérisables avec le VDF, la stratégie que nous avons utilisée concerne l'utilisation de 'cure site monomers' (CSM) copolymérisables avec le VDF et porteurs de fonctions réticulables.

IV.2 MODELE DE COPOLYMERISATION DU 8-BROMO-1H,1H,2H-PERFLUOROCT-1-ENE (BDFO) AVEC LE VDF

Ce paragraphe a fait l'objet d'une publication soumise à *Macromolecules* et d'une communication orale au 6^{ème} Colloque Francophone sur la Chimie Organique du Fluor (Isle sur la Sorgue ,Vaucluse , France, 1-4 Mai 2005).

RESUME :

La synthèse et la copolymérisation radicalaire du 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ène (ou 8-bromo-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-dodécafluorooct-1-ène, BDFO) avec le 1,1-difluoroéthylène (ou fluorure de vinylidène, VDF ou VF₂), amorcée par le 2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane à 134 °C, sont présentées. L'objectif de ce travail consiste à synthétiser un monomère fluoré original porteur d'une extrémité -CF₂Br par déshydrobromation du 1,8-dibromo-1H,1H,2H,2H-perfluorooctane en présence de KOH. Alors que le BDFO ne s'homopolymérise pas par voie radicalaire, il peut néanmoins être copolymérisé par voie radicalaire en solution avec le VDF. Les compositions des copolymères obtenus ont été déterminées par spectroscopie RMN du ¹⁹F, montrant une bonne réactivité du BDFO vis à vis du VDF. Les terpolymérisations radicalaires du BDFO avec le VDF et l'hexafluoropropène (HFP) ont conduit à des terpolymères fluorés comportant des groupements pendants -Rf-Br avec de bons rendements. Ces copolymères contiennent entre 3,6 et 12,2 % molaire de BDFO; qui peut agir comme 'cure site monomer' lors d'un processus de réticulation en présence de peroxyde et triallyl isocyanurate. La réticulation de ces copolymères et l'étude de leurs propriétés thermiques (ATG, DSC) sous formes réticulées et non réticulées montrent une amélioration nette de la thermostabilité du copolymère réticulé. Ces copolymères ont été comparés à des copolymères poly(VDF-co-HFP) réticulés par des diamines.

Mots clés :

Fluorure de vinylidène (VDF), 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ène (BDFO), polymérisations radicalaires, spectroscopies RMN du ¹⁹F et ¹H, réticulation, triallyl isocyanurate/péroxyde.

IV.3 TERPOLYMERISATION DU BDFO AVEC LE VDF ET LE PERFLUORO(4-METHYL-3,6-DIOXAOC7-ENE) FLUORURE DE SULFONYLE (PFSVE)

Le cœur d'une pile à combustible acide polymère (PEMFC) est préparé à partir d'une membrane électrolyte polymère possédant des groupements ioniques (membrane ionomère) principalement donneurs de protons. Deux grandes classes de polymères satisfont au cahier des charges requis par les PEMFC : les polymères aromatiques et thermostables^{10,11} et les polymères fluorés. Le second type de polymères utilisés sont des macromolécules fluorées qui peuvent être aliphatiques telles que les ionomères perfluorosulfonates¹²⁻¹⁴ (Nafion[®] - DuPont de Nemours, Aciplex[®] - Asahi Chemical, Dow[®] - Dow Chemical, Hyflon[®] - Solvay Solexis) ou aromatiques¹⁵ (BAM3G[®] - Ballard ou Membranes 3M[®]). Cependant, la synthèse de telles membranes faisant intervenir du TFE (monomère explosif et toxique), nos recherches se sont orientées vers des (co)polymères à base de fluorure de vinylidène (VDF). Plusieurs brevets¹⁶⁻²¹ et deux articles antérieurs^{22,23} présentent la copolymérisation du VDF avec le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoc7-ène) fluorure de sulfonyle (PFSVE), mais de faibles conductivités ont été obtenues comparées à celle du Nafion[®], du Flemion[®] ou de l'Hyflon[®].

D'autre part, les polymères fluorés peuvent être réticulés^{3,5,7} et plus récemment nous avons montré que la réticulation de copolymères à base de VDF et de 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ène (BDFO) a conduit à de nouveaux matériaux possédant des stabilités thermiques améliorées²⁴. Par la suite, notre stratégie s'est orientée vers la préparation de terpolymères originaux à base de VDF, PFSVE et BDFO afin d'obtenir des matériaux possédant une conductivité suffisante, des propriétés d'insolubilité au combustible (comme le méthanol) et de bonnes stabilités thermiques (Schéma IV.3.1.1).

IV.3.1 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE TERPOLYMERES POLY(VDF-TER-PFSVE-TER-BDFO)
--

Les terpolymérisations radicalaires du VDF avec le PFSVE et le BDFO ont été réalisées en solution dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane. Afin d'obtenir entre 3 et 4 % molaire de BDFO au sein de nos matériaux (quantité suffisante permettant la réticulation afin de les rendre insolubles au méthanol²⁴), nous avons fixé les rapports molaires initiaux de BDFO à : $[BDFO]_0 / ([VDF]_0 + [PFSVE]_0 + [BDFO]_0) = 0,05$. Connaissant les rapports de réactivité entre le

VDF et le PFSVE²³, quatre terpolymères ont été synthétisés à partir de pourcentages molaires en PFSVE compris entre 5 et 25%. L'amorceur utilisé est le 2,5-bis(*tertio*-butyl peroxy)-2,5-dimethylhexane (DHBP) avec un rapport molaire initial C_0 ($[DHBP]_0/([VDF]_0+[PFSVE]_0+[BDFO]_0)$ égal à 0,01. Les réactions ont été maintenues pendant 7 heures à 135 °C (température pour laquelle le temps de demi-vie de l'amorceur est de 1h).

La réaction est la suivante :

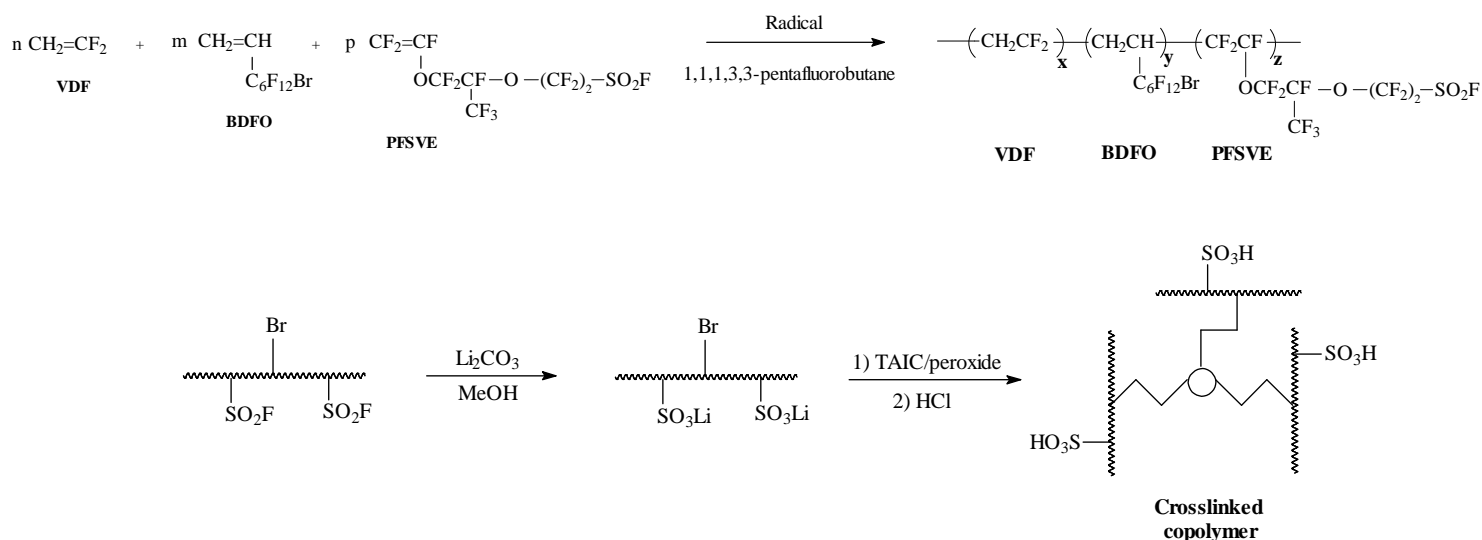


Schéma 4 : Stratégie de synthèse de membrane réticulée à base de VDF, PFSVE et BDFO.

Nous allons décrire les trois étapes ci-dessus : i) la terpolymérisation du VDF avec le PFSVE et le BDFO, ii) l'hydrolyse des matériaux et iii) la réticulation et la mise en forme des membranes.

Après réaction, les terpolymères sont précipités dans du pentane froid. La détermination des compositions de ces terpolymères (c'est à dire les pourcentages molaires des comonomères dans ces terpolymères) est effectuée à l'aide de spectroscopie RMN ¹⁹F. Ainsi, la Figure 4 représente le spectre RMN du ¹⁹F d'un terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) synthétisé à partir d'une composition initiale molaire 76,8/18,1/5,1.

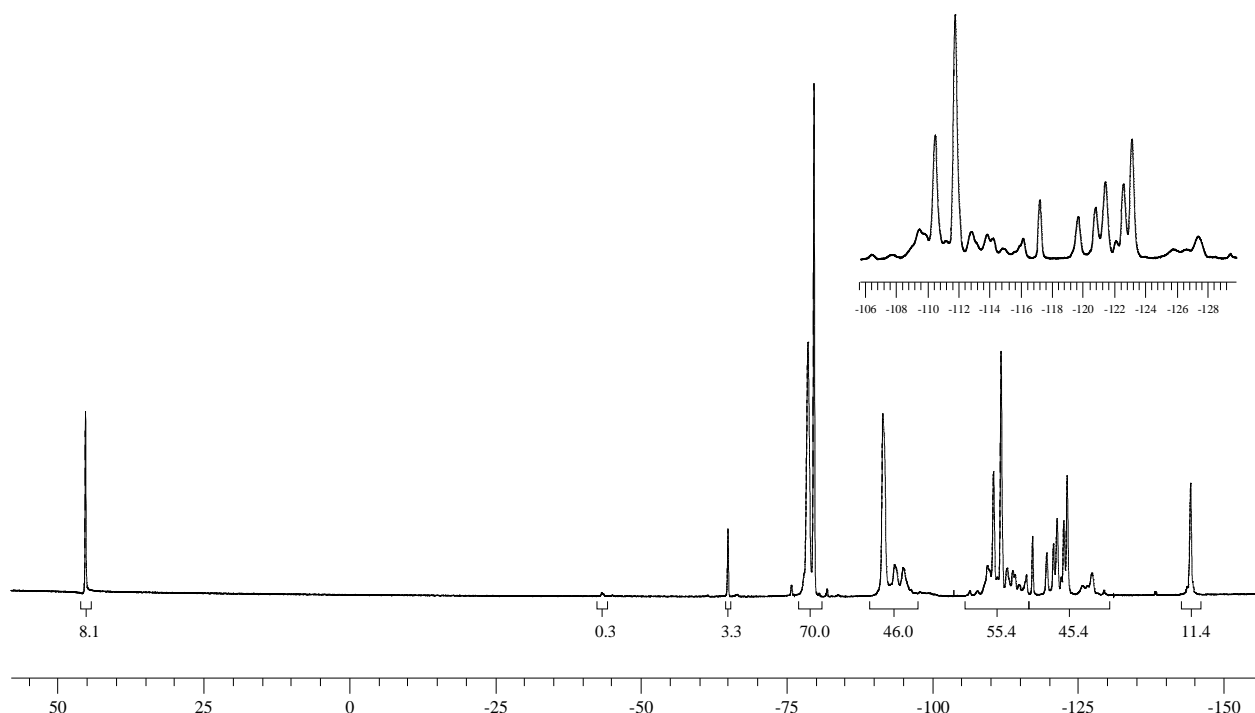


Figure 4 : Spectre RMN du ^{19}F d'un terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) enregistré dans l'acétone d^6 ($([\text{DHBP}]_0/([\text{VDF}]_0+[\text{PFSVE}]_0+[\text{BDFO}]_0) = 0,01$; composition initiale 76,8/18,1/5,1 ; composition finale 77,3/19,5/3,2).

Le spectre RMN ^{19}F (Figure 4) présente les pics caractéristiques du PVDF centrés à -91,5, -93,6, -113,8 et -116,2 ppm correspondants respectivement aux structures $-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)-$, $-(\text{CF}_2\text{-CH}_2)-(\text{CF}_2\text{-CH}_2)-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)-(\text{CF}_2\text{-CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)-(\text{CF}_2\text{-CH}_2)-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)-$ et $-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)-(\text{CF}_2\text{-CH}_2)-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)-$ ²⁵⁻²⁸.

L'absence d'un doublet ($^2J_{\text{FH}} = 55$ Hz) de multiplet situé à -114,5 ppm imputable à un bout de chaîne $\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-H}$ issu d'un transfert, établie que le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane est un solvant qui n'occasionne aucun transfert et confirme des résultats précédents²⁹. Il faut également noter la présence du signal à -43,4 ppm correspondant à l'extrémité $-\text{C}_6\text{F}_{12}-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-Br}$ ^{24,30,31} issu de la réaction de transfert du VDF sur la chaîne pendante $-\text{C}_6\text{F}_{12}\text{-Br}$ du BDFO. Ce transfert aussi observé lors de la copolymérisation du VDF et du BDFO²⁴ était compris entre 3 et 8 %. Cette tendance reste inchangée lors de la synthèse de terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO).

Les signaux localisés à 44,2, entre -77,0 et -80,0 et à -144,3 ppm sont respectivement attribués aux groupements $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ et $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ du PFSVE^{17-19,23,32}. Le brut réactionnel montre la très bonne réactivité du PFSVE (conversion en PFSVE supérieure à 90 %) par la présence de trace de doublet de doublets dédoublés centré à -138,3 ppm attribué à l'atome de fluor dans $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{F}$. Ceci avait été observé lors de la copolymérisation

radicalaire du VDF avec le PFSVE ou de la terpolymérisation du VDF avec le PFSVE et l'HFP²³, ce qui prouve que le BDFO ne perturbe et n'inhibe pas de telle réaction. L'absence de signal à -138,3 ppm montre l'efficacité du traitement et l'élimination de l'intégralité du PFSVE n'ayant pas réagi. De plus, la présence du signal à -65,0 ppm correspondant au groupement difluorométhyle adjacent au brome dans le BDFO²⁴, montre aussi l'insertion de ce monomère bromé au sein de nos matériaux.

Enfin, les signaux centrés à -95,1 et -109,5 ppm, respectivement attribués aux séquences $-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{-Br})]\text{-}$ ²⁴ et $\text{-CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})$ ^{17-19,23,32} prouvent ainsi que les trois monomères terpolymérisent ensemble (qui est également confirmé par les chromatogrammes de GPC qui montrent des distributions monomodales).

Le Tableau 3 résume l'attribution des différents signaux d'un poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) en RMN du ¹⁹F.

Déplacement chimique (ppm)	structure	Intégrale dans Eq. 6
+44,2	$\text{-SO}_2\text{F}$	
-43,4	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-Br})]\text{-}$	<i>I</i> -43,4
-65,0	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_5\text{F}_{10}\text{-CF}_2\text{-Br})]\text{-}$	<i>I</i> -65,0
-77,0 à -80,0	$\text{-OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	<i>I</i> -77,0
-91,5	$\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-}$	<i>I</i> -91,5
-93,6	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\text{CF}_2\text{-CH}_2)\text{-}(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\text{CH}_2\text{-CF}_2)$	<i>I</i> -93,6
-95,1	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{-Br})]\text{-}$	<i>I</i> -95,1
-109,5	$\text{-CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})$	<i>I</i> -109,5
-110,5	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})$	<i>I</i> -110,5
-111,8	$\text{-OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	
-113,8	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\text{CF}_2\text{-CH}_2)\text{-}(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}$	<i>I</i> -113,8
-116,2	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\text{CF}_2\text{-CH}_2)\text{-}(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}$	<i>I</i> -116,2
-117,2	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CF}_2\text{-C}_5\text{F}_{10}\text{-Br})]\text{-}$	
-119,7	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-C}_4\text{F}_8\text{-Br})]\text{-}$	

-120,8	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-}\underline{\text{CF}}_2\text{-C}_3\text{F}_6\text{-Br})\text{-}$	
-121,4	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_3\text{F}_6\text{-}\underline{\text{CF}}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-Br})\text{-}$	
-122,0 à -123,0	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\underline{\text{CF}}_2\text{-CF}(\text{OR}_F\text{SO}_2\text{F}))\text{-}(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}$	
-123,1	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_4\text{F}_8\text{-}\underline{\text{CF}}_2\text{-CF}_2\text{-Br})\text{-}$	
-125,8	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\text{CF}_2\text{-}\underline{\text{CF}}(\text{OR}_F\text{SO}_2\text{F}))\text{-}(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}$	
-127,4	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\text{CF}_2\text{-CF}(\text{OR}_F\text{SO}_2\text{F}))\text{-}(\underline{\text{CF}}_2\text{-CH}_2)\text{-}$	<i>I</i> -127,4
-144,3	$-\text{OCF}_2\underline{\text{CF}}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	

Tableau 3 : Attributions en RMN ^{19}F des signaux du terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) (spectres enregistrés dans l'acétone d^6).

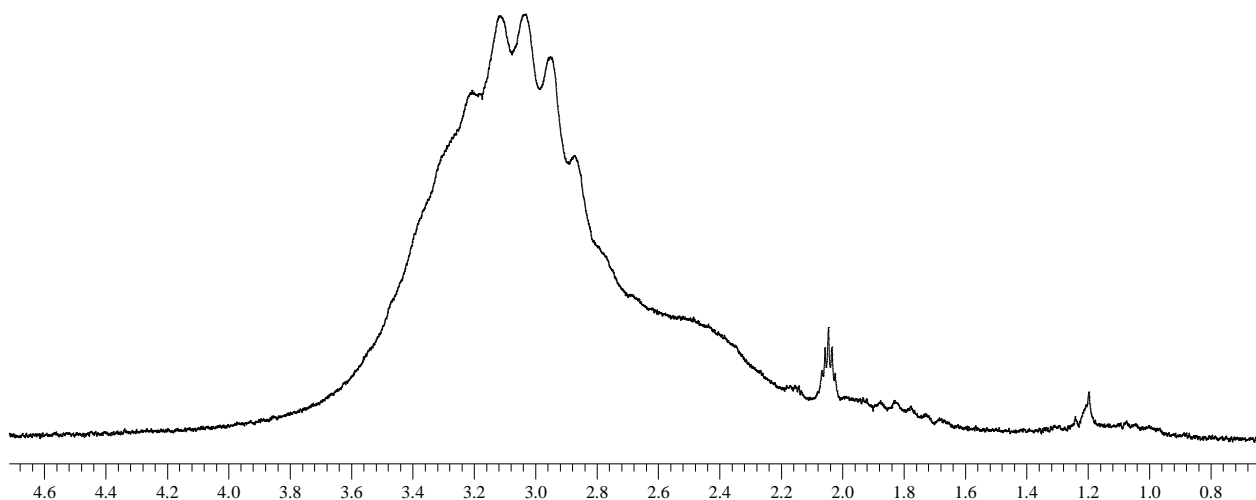


Figure 5 : Spectre RMN ^1H d'un terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) enregistré dans l'acétone d^6 ($[\text{DHBP}]_0/([\text{VDF}]_0+[\text{PFSVE}]_0+[\text{BDFO}]_0) = 0,01$; composition initiale 76,8/18,1/5,1 ; composition finale 77,3/19,5/3,2).

Où le DHBP représente le 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane.

Les spectres RMN du ^1H (Figure 5) présentent les pics caractéristiques du PVDF, à savoir les signaux centrés vers 2,4 et 3,0 ppm attribués respectivement aux séquences $-(\text{CF}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_2)\text{-}(\underline{\text{CH}}_2\text{-CF}_2)\text{-}$ et $-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\underline{\text{CH}}_2\text{-CF}_2)\text{-}$. De même que pour la RMN ^{19}F , ni le triplet ($^3J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz) situé à 1,0 ppm attribué à un bout de chaîne $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{CF}_2\text{-}$, ni le triplet de triplet ($^2J_{\text{HF}} = 55,2$ Hz et $^3J_{\text{HH}} = 4,4$ Hz) situé à 6,3 ppm correspondant au bout de chaîne $\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-}\underline{\text{H}}$ ne sont observables ; ce qui confirme l'absence de transfert.

Ces attributions ont permis de déterminer la composition du terpolymère comme suit :

$$\% \text{ mol. de VDF dans le terpolymère} = \frac{I_G}{(I_G + I_H + I_I)} \times 100 \quad (\text{Eq. 6a})$$

$$\% \text{ mol. de BDFO dans le terpolymère} = \frac{I_H}{(I_G + I_H + I_I)} \times 100 \quad (\text{Eq. 6b})$$

$$\% \text{ mol. de PFSVE dans le terpolymère} = \frac{I_I}{(I_G + I_H + I_I)} \times 100 \quad (\text{Eq. 6c})$$

$$I_G = (I_{-43,4} + I_{-91,5} + I_{-93,6} + I_{-95,1} + I_{-109,5} + I_{-110,5} + I_{-113,8} + I_{-116,2} + I_{-127,4}) / 2$$

$$I_H = I_{-65,0} / 2$$

$$I_I = I_{-77,0} / 7$$

xp.	% mol. initial			Conversion (%)	% mol. dans le matériau			Conversion gazeuse (%)	Rendement (%)	Température (°C)	Temps (h)	M _n (g.mol ⁻¹)	M _w (g.mol ⁻¹)
	VDF	PFSVE	BDFO		VDF	PFSVE	BDFO						
	9,2	5,7	,1	,0	2,5	4,5	,0	87,5	1,1	32	41,5	500	,9
	6,8	8,1	,1	,0	7,3	9,5	,2	80,0	0,0	00	28,7	900	,5
	4,6	0,3	,1	,0	6,5	0,5	,0	86,9	8,8	47	27,5	1800	,4
	0,6	,7	,7	,9	1,3	,5	,2	76,6	4,8	45	21,7	3300	,6

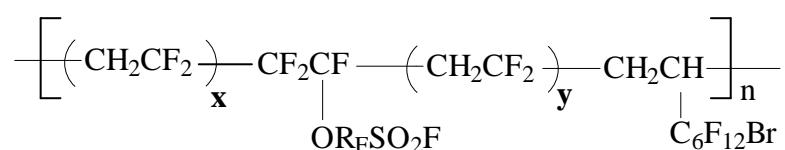
L'incorporation de chaque monomère au sein du terpolymère est listée dans le Tableau

4.

Tableau 4 : Tableau de résultats de la terpolymérisation radicalaire du VDF avec le PFSVE et le BDFO amorcée par le 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane (DHBP) à 134 °C. (Rdt = rendement massique).

Les résultats obtenus (Tableau 4) montrent tout d'abord que l'incorporation du BDFO dans la copolymérisation du VDF avec le PFSVE n'affecte en rien la réactivité de ces deux comonomères. Néanmoins, il contribue à une très légère augmentation de l'incorporation du VDF comparé au copolymère poly(VDF-co-PFSVE)²³. Par exemple, avec une composition initiale en VDF de 90 mol. % un copolymère poly(VDF-co-PFSVE) présente une

incorporation en VDF de 86 mol. %²³, tandis que dans le terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) l'incorporation est de 91,3 % en VDF (expérience 4). Les spectres RMN du ¹⁹F des matériaux synthétisés présentent en les signaux caractéristiques de chaque unité monomère incorporée. Ils sont obtenus avec de très bons rendements (>70 %). L'augmentation du % molaire initial en PFSVE ne modifie pas la quantité de BDFO incorporée dans le polymère qui reste fixée à environ 3 %. L'analyse des spectres RMN ¹⁹F indique que la structure de ces polymères correspond à des microblochs de PVDF séparés par une unité PFSVE ou de BDFO comme suit :



Il faut de plus noter qu'aucun signal en RMN du ¹⁹F n'a pu clairement être attribué aux diades PFSVE/BDFO.

Les propriétés thermiques de ces matériaux ont été déterminées par DSC et ATG. La première méthode permettant l'obtention de la température de transition vitreuse, confirme les travaux antérieurs^{18,23}. Plus le taux d'incorporation en PFSVE au sein du terpolymère est important, plus la Tg est faible. Le terpolymère issu de l'expérience 4 incluant 5,5 % de PFSVE possède une Tg de -21,7 °C, alors que celui de l'expérience 1 avec 24,5 % de PFSVE présente une Tg de -41,5 °C (ce phénomène est néanmoins aussi à corrélérer avec les masses molaires des matériaux). Ces Tg observées sont logiques, en effet la Tg du PVDF est de -40 °C, or l'ajout du PFSVE avec deux ponts éthers sur sa chaîne latérale ne peut que la diminuer. Par conséquent, ces produits possèdent des propriétés élastomères à température ambiante. Ces mesures sont en accord avec les propriétés physiques observées de ces produits. Les polymères obtenus par les expériences 1 et 2 sont des cires, alors que les expériences 3 et 4 ont conduit respectivement à une gomme et à une poudre. Ces résultats confirment aussi que des élastomères ont été obtenus pour des pourcentages molaires en VDF inférieurs à 85 % tandis que l'expérience 4 a conduit à un thermoplastique, car il est composé de plus de 85 % de VDF^{2,7,33,34}.

La stabilité thermique de ces terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) est remarquable puisqu'une perte de 5 % en poids n'est observée qu'au delà de 300 °C. Une fois de plus, l'augmentation de la quantité en PFSVE induit une diminution sensible des propriétés thermiques des terpolymères. Un matériau incorporant 5,5 mol. % de PFSVE se dégrade à partir de 345 °C, alors que cette décomposition n'intervient qu'à 332 °C dans le cas où le

terpolymère possède 24,5 mol. % de PFSVE. Cette bonne stabilité thermique est comparable à celle observée pour des copolymères poly(VDF-co-BDFO)²⁴, comprise entre 325 et 345 °C, pour des quantités de BDFO introduites respectivement égales à 12,2 et 3,6 mol. %. Elle est également supérieure à celle de terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-HFP)²³, mesurée entre 260 et 290 °C, pour des quantités en comonomères du VDF comprises entre 20 et 10 mol. %. De plus, dans des conditions expérimentales initiales identiques, des terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-CTFE)²³ incorporant 50 mol. % de CTFE et de 7 à 10 mol. % de PFSVE, ne présentaient des températures de dégradation égales à 250 et 280 °C.

Les masses molaires ont été déterminées par chromatographie perméation de gel GPC (ou SEC). Les chromatogrammes présentent un seul pic d'éluion (apparaissant en négatif par rapport au THF lorsque la détection est réalisé par indice de réfraction), prouvant qu'il s'agit de terpolymères et non d'un mélange de copolymère et d'homopolymère. Les masses molaires sont en accord avec les compositions déterminées en RMN ¹⁹F puisqu'elles diminuent avec l'augmentation de la quantité de PFSVE. Elles sont comprises entre 6500 et 13300 g.mol⁻¹ en équivalent polystyrène pour des terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) incorporant entre 24,5 et 4,5 % molaire de PFSVE. Les indices de polydispersité (Ip) observés sont relativement élevés mais restent classiques pour de la polymérisation radicalaire conventionnelle. Et ces masses molaires sont comparables à celles obtenues lors de la polymérisation du VDF avec le PFSVE²³ ou avec le BDFO²⁴. Or, elles sont supérieures à celles des terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-CF₂=CF-O-C₂F₄-Br) et terpolymères poly(TFE-ter-PFSVE-ter-CF₂=CF-O-C₂F₄-Br) obtenus par Kelly et coll.³⁵ réalisés en milieu CO₂ supercritique. Cette équipe a effectué la synthèse de terpolymères du PFSVE avec le tétrafluoroéthylène (TFE) et le 2-bromotétrafluoroéthyl trifluorovinyl éther (EVEBr). Les terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-CF₂=CF-O-C₂F₄-Br) et poly(TFE-ter-PFSVE-ter-CF₂=CF-O-C₂F₄-Br) synthétisés sont des oligomères dont les masses molaires n'excèdent pas 8000 g.mol⁻¹. De plus, ils sont obtenus avec de très faibles rendements (compris entre 12 et 17 %), et inférieurs à 60 % lors de la synthèse de terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-EVEBr).

Après la synthèse et la caractérisation de nos matériaux, nous avons envisagé l'hydrolyse des fonctions -SO₂F en acide sulfonique puis la réticulation de ces produits *via* les sites bromés.

IV.3.2 Hydrolyse des terpolymères des fonctions $-SO_2F$ des poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO)

La procédure d'hydrolyse des fonctions $-SO_2F$ des terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) est similaire à celle décrite dans le Chapitre II. Cette hydrolyse s'effectue en milieu faiblement basique dans le méthanol à température ambiante. Néanmoins, le PVDF étant sensible au base¹, notre choix s'est porté sur Li_2CO_3 , base moins forte que KOH initialement utilisée. Le terpolymère est agité dans une solution de Li_2CO_3 dans le MeOH à température ambiante. Un excès molaire en Li_2CO_3 de 2,5 est utilisé à cause de sa faible solubilité dans le méthanol. L'évolution de l'hydrolyse peut être suivie par RMN du ^{19}F avec la disparition du signal à +44,2 ppm assigné au groupement pendant $-SO_2F$. Après 16 heures de réaction, ce signal a totalement disparu, ce qui traduit le caractère quantitatif de l'hydrolyse (Figure 6). On observe une augmentation de la solubilité du terpolymère dans le méthanol au fur et à mesure de l'évolution de l'hydrolyse. Après traitement, la caractérisation par RMN du ^{19}F indique que peu ou quasi pas de déshydrofluoruration n'a eu lieu, et aucun brunissement du matériau (généralement imputable à des réactions de déshydrofluoruration¹) n'est observable. La Figure 6 représente les spectres RMN du ^{19}F d'un terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) de composition 86,5/10,5/3,0 non hydrolysé et hydrolysé.

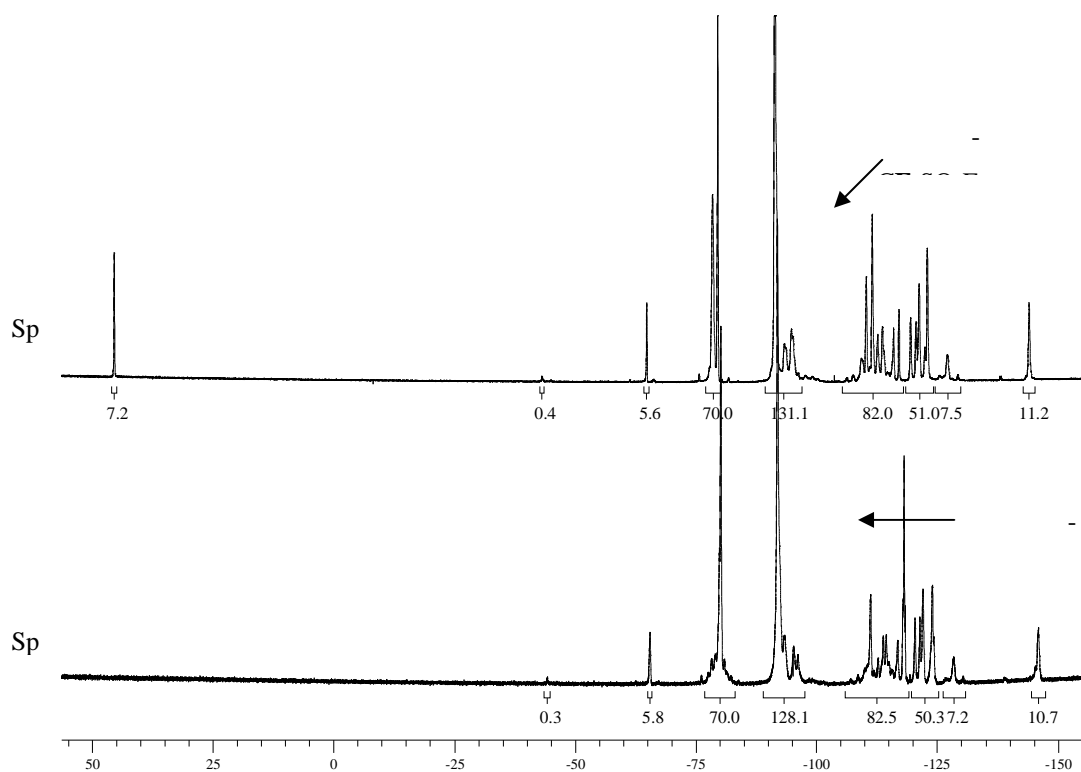


Figure 6 : Spectres RMN ^{19}F (enregistré dans l'acétone deutériée) d'un terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) de composition 86,5/10,5/3,0 non hydrolysé (spectre a) et hydrolysé (spectre b).

Outre la disparition du signal à +44,2 ppm, le shift du signal de -111,8 à -118,2 ppm attribué au groupement $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ confirme l'hydrolyse des produits²³. Il également faut noter que les intégrations des deux spectres sont identiques, ce qui confirme que la composition des matériaux reste inchangée après la réaction d'hydrolyse. De plus, aucun signal localisé entre -110 et -120 ppm imputable à des doubles liaisons de type $-\text{CH}=\text{CF}-$ n'est observable. Il est également intéressant de noter que le signal à -150,6 ppm attribué aux ions F^- n'a jamais été observé sur les spectres RMN du ^{19}F des bruts réactionnels. Néanmoins, le signal du VDF à -91 ppm diminue très légèrement (diminution de 2 %). Ces deux dernières remarques montrent que si des réactions de déshydrofluoration ont eu lieu, celles-ci sont minoritaires. Le signal d'absorption centré à 1381 cm^{-1} , caractéristique de la vibration des liaisons $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ du groupe fluorure de sulfonyle n'est pas observé sur les spectres infra-rouge après réaction d'hydrolyse. Le terpolymère est alors sous la forme $-\text{SO}_3\text{Li}$ est forme une émulsion dans l'eau. Le solvant est ensuite évaporé et le polymère stocké. Il faut néanmoins noter que la stabilité thermique des terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) diminue fortement lors de l'hydrolyse. Cette remarque n'est pas forcément due à la dégradation des produits lors de la réaction mais i) d'une part au fait qu'une fonction $-\text{SO}_3\text{X}$ est thermiquement moins stable qu'une fonction $-\text{SO}_2\text{F}$ car celle-ci subit une désulfonation ; et ii) d'autre part à la présence de trace de Li_2CO_3 (poudre très fine, très difficile à éliminer) qui dégraderait le polymère pendant l'analyse en thermogravimétrie.

IV.3.3 RETICULATION DES TERPOLYMERES POLY(VDF-TER-PFSVE-TER-BDFO) HYDROLYSES

La procédure de réticulation des terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) utilisée est identique à celle indiquée dans le paragraphe IV.2 concernant la réticulation des copolymères poly(VDF-co-BDFO)²⁴. La procédure de réticulation a été menée sur les différents terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) synthétisés préalablement. Le terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) est mis en solution dans l'acétone en présence de quantités équimolaires en triallyl isocyanurate (TAIC) et de 2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane (DHBP), par rapport à la quantité de BDFO. Cette solution est coulée dans un moule en Téflon[®] et après évaporation de l'acétone, l'ensemble (moule et film) est placé sous presse à 150 °C pendant 50 minutes. Un film homogène de couleur marron réticulé, insoluble

					(%)	(%)	
1	7 2,5	24, 5	3,0	1, 5	36 ,5		
2	7 7,3	19, 5	3,2	1, 3	14 ,1		
3	8 6,5	10, 5	3,0	0, 9		3 8,3	
4	9 1,3	5,5	3,2	0, 6	19 ,5	2 6,0	
Nafion [®] 117	-	-	-	0, 9	-	-	0,1

Tableau 4 : Propriétés électrochimiques des membranes à base de terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) ainsi que celles du Nafion[®]117.

Les CEI calculées de cette manière sont comprises entre 0,6 et 1,5 mEq H⁺ / g. Elles sont directement liées à la quantité z de PFSVE incorporée dans le polymère et augmentent avec celle-ci. De plus, ces valeurs sont supérieures à celle du Nafion[®] 117 (0,9 mEq H⁺ / g)^{29,36} exception faite du terpolymère incorporant 5.5 % molaire de PFSVE.

IV.3.4.2 Propriétés thermiques

La stabilité thermique de ces matériaux est inférieure à celle des terpolymères initiaux (suite à l'hydrolyse des fonctions -SO₂F). Elle reste néanmoins assez élevée, essentiellement due à la quantité importante de fluor sur le squelette carboné des terpolymères. La température de décomposition pour 5% de perte en poids, du terpolymère non réticulé est de l'ordre de 260 °C, et elle est augmentée après le processus de réticulation à haute température (>300 °C) (Figure 7). Cette stabilité thermique reste satisfaisante, car dans le cadre d'une application aux PEMFC la température d'utilisation est comprise entre 80 et 120 °C.

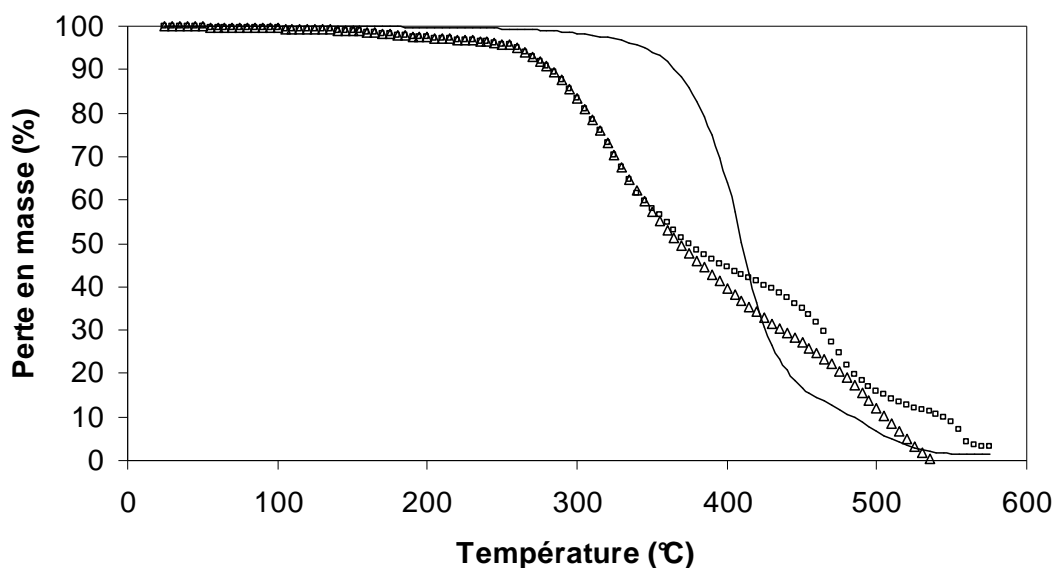


Figure 7 : Thermogrammes ATG sous air d'un terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) initial (trait plein), hydrolysé (▲) et réticulé après hydrolyse (■).

Composition finale en VDF/PFSVE/BDFO : 91,3/5,5/3,2

IV.3.3.3 Taux de gonflement et taux d'insolubles

Les taux de gonflement de ces membranes ionomères ont également été calculés (Equation 8) après immersion de celle-ci dans l'eau pendant 24 heures. Les taux de gonflement des terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) sont résumés dans le tableau 4. Ils confirment la présence de groupements acides sulfoniques dans la membrane et augmentent avec la quantité de PFSVE incorporée dans le matériau et augmentent avec la CEI. Ils sont calculés comme suit :

$$\text{Taux de gonflement (\%)} = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100 \quad \text{(Eq. 8)}$$

M_0 : Masse de la membrane séchée

M_1 : Masse de la membrane après immersion dans l'eau pendant 24 heures

De même, la fraction soluble des membranes a été déterminée après lavage à reflux de l'acétone pendant 24 heures. Cette fraction est déterminée par l'équation 9 et reportée dans le tableau 4 :

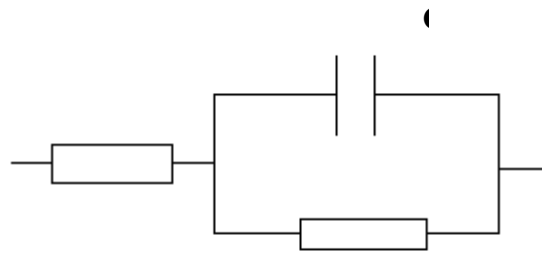
$$\text{Fraction soluble (\%)} = \frac{M_3 - M_2}{M_3} \times 100 \quad \text{(Eq. 9)}$$

avec M_2 : Masse de la membrane après lavage à l'acétone à reflux pendant 24 heures et séchée et M_3 : Masse de la membrane avant lavage

IV.3.3.4 Mesure de la conductivité protonique

IV.3.3.4.1 Principe

La membrane peut être considérée comme un circuit électrique équivalent et plus précisément comme une résistance pure (R_e) sans accumulation de charges. Le montage électrode-membrane-électrode peut être assimilé à un circuit R_e en série avec une résistance et une capacité montées en parallèle, respectivement R_{ct} et C_{dl} , schématisant les phénomènes d'interfaces électrode-membrane. Ce circuit équivalent, fréquemment utilisé dans la littérature³⁷, est représenté sur le Schéma 6.



R_e : Résistance de l'électrolyte
 R_{ct} : Résistance de transfert de charge
 C_{dl} : Capacité double couche

Schéma 6 : Schématisation du circuit équivalent correspondant au montage électrode-membrane-électrode.

L'impédance complexe du circuit équivalent (Schéma 6) est donnée par l'expression suivante:

$$Z = Z' + j Z''$$

où Z' et Z'' représentent la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance Z .

$$Z = R_e + \frac{R_{ct}}{1 + j R_{ct} C_{dl} \omega} \quad (\text{Eq. 10})$$

En pratique, la valeur de résistance (R_e) est mesurée quand la partie imaginaire de l'impédance complexe est nulle ($Z'' = 0$). Elle permet de déterminer la conductivité protonique par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R_e} \times \frac{e}{S} \quad (\text{Eq. 11})$$

où R_e , e et S représentent respectivement la résistance de l'électrolyte, l'épaisseur de la membrane et la surface de contact électrode-membrane. La conductivité s'exprime en Siemens par centimètre⁻¹ ($S.cm^{-1}$).

IV.3.3.4.2 Résultats

Les mesures de conductivité protonique ont été réalisées par spectroscopie d'impédance. Un générateur applique une tension sinusoïdale à l'échantillon et un analyseur mesure le courant alternatif I qui en résulte et donc l'impédance complexe du matériau assimilé à un circuit électrique (Schéma 6). L'appareillage utilisé est constitué d'une cellule à électrodes en platine montées, via des bagues isolantes, sur un étrier. L'échantillon gonflé à l'eau, est placé entre les deux électrodes de platine et le contact électrode / membrane / électrode est assuré par des ressorts situés au niveau des bagues.

Le traitement des données permet de tracer le diagramme de Nyquist (Figure 8) qui correspond à l'évolution de la partie imaginaire de l'impédance complexe du circuit (Z'') en fonction de sa partie réelle (Z') pour différentes fréquences imposées.

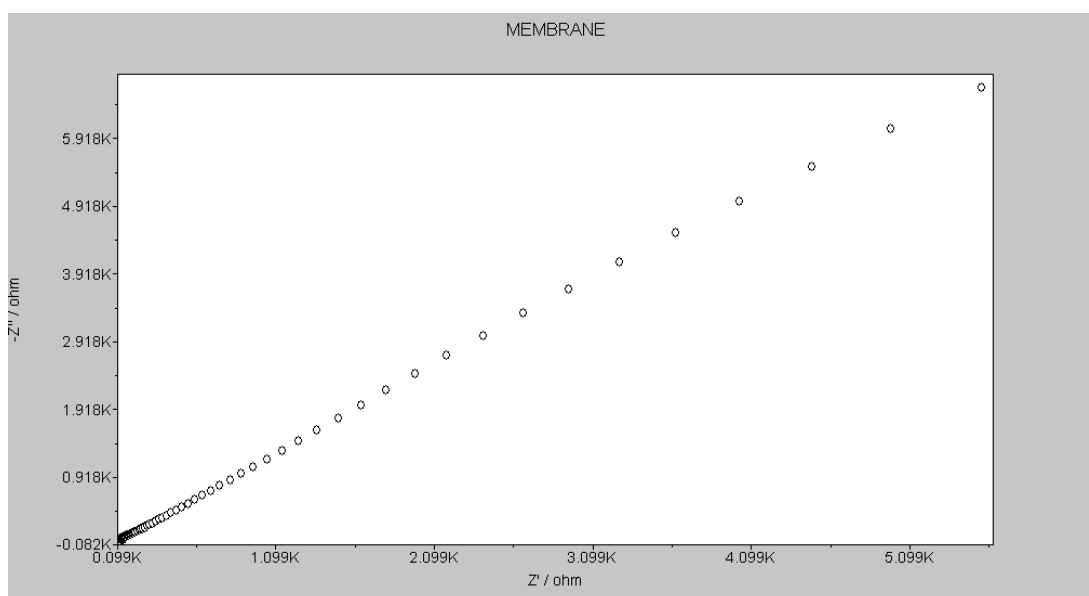


Figure 8 : Diagramme de Nyquist d'un film obtenu à partir d'un terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) hydrolysé et réticulé.

(composition de la membrane à partir du terpolymère à base de VDF/PFSVE/BDFO de % mol : 77,3/19,5/3,2)

La résistance ohmique obtenue, par régression linéaire, est égale à 124,4 ohms. La conductivité protonique alors déduite par l'équation 5 est de 0,0001 S/cm pour ce type de membrane. Malgré une conductivité très faible comparée au Nafion[®] (0,1 S/cm), ce type de

membrane est encourageant puisque l'incorporation de comonomère réticulable permet l'obtention de produit insoluble au méthanol, qui gonfle dans l'eau sans perte totale des propriétés mécaniques. Par ce biais, l'utilisation de poly(VDF-co-HFP) commerciaux (non conducteurs) n'est plus une nécessité pour la préparation de nos membranes comme réalisées précédemment²⁹.

IV.4 CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre concernait la synthèse d'un 'cure site monomer' ainsi que de sa copolymérisation radicalaire avec le fluorure de vinylidène (VDF), et enfin de la réticulation des copolymères résultants. Ainsi, dans un premier temps le monomère original $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{Br}$ (BDFO) a été synthétisé par déshydrobromation du 1,8-dibromo-1H,1H,2H,2H-perfluorooctane en présence de KOH avec un rendement de 77 %. La copolymérisation radicalaire du VDF avec le BDFO a abouti à la formation de copolymères poly(VDF-co-BDFO) originaux, incorporant de 3,6 à 12,2 % de chaînes pendantes bromées, avec de bons rendements. Il est à noter que les protons de l'insaturation du BDFO n'ont pas occasionné de réaction de transfert. De plus, l'extrémité bromée est conservée au cours de la polymérisation et elle transfère peu avec le VDF (3%). Des expériences en présence d'hexafluoropropène (HFP) comme teroléfinés ont mené à l'obtention de matériaux possédant des propriétés d'élastomères. L'ensemble des matériaux obtenus ont été mis en jeu dans un processus de réticulation via un système triallyl isocyanurate/péroxyde. L'étude des propriétés thermiques (ATG, DSC) sous formes réticulées et non réticulées montrent une amélioration nette de la thermostabilité du copolymère réticulé. Ces copolymères ont été comparés à des copolymères poly(VDF-co-HFP) réticulés par des diamines. Ils semblent que même si l'introduction d'un comonomère bromé est nécessaire, cette méthode reste néanmoins une bonne alternative pour la réticulation de polymères à base de VDF en terme d'amélioration de la stabilité thermique, comparé à l'utilisation de diamines.

Le BDFO a ensuite été engagé dans des réactions de terpolymérisation radicalaire avec le VDF et le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle (PFSVE). Ces essais ont mené à l'obtention de matériaux originaux porteurs de fonctions latérales $-\text{SO}_2\text{F}$ et $-\text{R}_f-\text{Br}$. Après la caractérisation des terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) par RMN du ^1H et du ^{19}F , GPC, ATG et DSC, leur hydrolyse en milieu basique a été mise en œuvre avec succès sans déshydrofluoration du squelette VDF. Ces terpolymères ont ensuite conduit à des films qui ont été aussi réticulés. Les CEI de ces matériaux originaux sont comprises entre 0,6 et 1,5 mEq / g. Les taux de gonflement, les conductivités protoniques, qui augmentent avec la CEI, sont respectivement de l'ordre de 30 % et de 0,1 mS / cm. Même si les performances de ces membranes sont bien inférieures à celles du Nafion[®] (0,1 S/cm), ce procédé permet la préparation de membranes insolubles dans le méthanol qui contiennent des fonctions $-\text{SO}_3\text{H}$ maintenant de bonnes propriétés mécaniques après immersion dans l'eau.

Afin d'augmenter les conductivités protoniques des membranes, il serait intéressant d'envisager différentes compositions des trois monomères, voire l'utilisation d'un comonomère apportant une augmentation de la température de transition vitreuse.

Références

- (1) Seiler, D. A., *Modern Fluoropolymers: PVDF for Chemical Industry*; Wiley, New-York, 1997.
- (2) Ameduri, B.; Boutevin, B. *Well-Architected Fluoropolymers : Synthesis, Properties and Applications*; Elsevier: Amsterdam, 2004.
- (3) Taguet, A.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Adv. Polym. Sci.*, 2005, 184, 127-211.
- (4) Thomas, D. K. *J. Appl. Polym. Sci.* 1964, 8, 1415-1427.
- (5) Logothetis, A. L. *Prog. Polym. Sci.* 1989, 14, 251-296.
- (6) Schmiegel, W. W. *Angew. Makromol. Chem.* 1979, 76/77, 39-65.
- (7) Ameduri, B.; Boutevin, B.; Kostov, G. *Prog. Polym. Sci.* 2001, 26, 105-187.
- (8) Taguet, A.; Ameduri, B.; Boutevin, B. soumis à *J. Polym. Sci., Part A, Chem. Phys.* 2005.
- (9) Taguet, A.; Ameduri, B.; Dufresne, A. soumis à *J. Polym. Sci., Part A, Chem. Phys.* 2005.
- (10) Jones, D.; Roziere, J. *Handbook of Fuel Cells.*, New-York, Wiley 2003, Chapitre 3, 447-463.
- (11) Hickner Michael, A.; Ghassemi, H.; Kim Yu, S.; Einsla Brian, R.; McGrath James, E. *Chemical reviews* 2004, 104, 4587-4611.
- (12) Doyle, M.; Rajendran, G. Perfluorinated membranes, In: Vielstich W, Hubert A, Gasteiger M, Lamm A, (eds); *Handbook of fuel cells - Fundamentals, Technology and Applications*; Fuel Cell Technology and Applications, New-York, Wiley, 2003;3(30):351-395.
- (13) Arcella, V.; Ghielmi, A.; Tommasi, G. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 2003, 984, 226-244.
- (14) Li, Q.; He, R.; Jensen, J. O.; Bjerrum, N. J. *Chem. Mater.* 2003, 15, 4896-4915.
- (15) Souzy, R.; Ameduri, B. *Prog. Polym. Sci.* 2005, 30, 644-687.
- (16) Feiring, A. E.; Doyle, C. M.; Roelofs, M. G.; Farnham, W. B.; Bekiarian, P. G.; Blau, H. A. K. (E. I. Du Pont de Nemours & Co.), WO Patent, 9945048, 1999.
- (17) Ameduri, B. M.; Armand, M.; Boucher, M.; Manseri, A. (Hydro-Quebec), WO Patent, 096268, 2001.
- (18) Ameduri, B. M.; Armand, M.; Boucher, M.; Manseri, A. (Hydro-Quebec), WO Patent, 049760, 2001.
- (19) Ameduri, B. M.; Armand, M.; Boucher, M.; Manseri, A. (Hydro-Quebec), WO Patent, 049757, 2001.

-
- (20) Ameduri, B. M.; Armand, M.; Boucher, M.; Boutevin, B. L. (Hydro-Quebec), WO Patent, 049758, 2001.
- (21) Feiring, A. E.; Bekiarian, P. G.; Doyle, C. M.; Farnham, W. B.; Morken, P. A.; Roelofs, M. G. (E. I. Du Pont de Nemours & Co.), US Patent, 6667377, 2003
- (22) Bekiarian, P. G.; Doyle, M.; Farnham, W. B.; Feiring, A. E.; Morken, P. A.; Roelofs, M. G.; Marshall, W. J. J. *Fluorine Chem.* 2004, 125, 1187-1204.
- (23) Sauguet, L.; Ameduri, B.; Boutevin, B. soumis à *Polymer* 2005.
- (24) Sauguet, L.; Ameduri, B.; Boutevin, B. soumis à *Macromolecules*. 2005.
- (25) Russo, S.; Behari, K.; Chengji, S.; Pianca, M.; Barchiesi, E.; Moggi, G. *Polymer* 1993, 34, 4777-4781.
- (26) Pianca, M.; Barchiesi, E.; Esposto, G.; Radice, S. J. *Fluorine Chem.* 1999, 95, 71-84.
- (27) Guiot, J.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Macromolecules* 2002, 35, 8694-8707.
- (28) Boyer, C.; Valade, D.; Sauguet, L.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Macromolecules* 2005, (in press).
- (29) Souzy, R.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Capron, P.; Marsacq, D.; Gebel, G. *Fuel Cells* 2005, 5, 383-397.
- (30) Modena, S.; Pianca, M.; Tato, M.; Moggi, G.; Russo, S. J. *Fluorine Chem.* 1989, 43, 15-25.
- (31) Ameduri, B.; Boutevin, B.; Kostov, G. *Macromol. Chem. Phys.* 2002, 203, 1763-1771.
- (32) Ameduri, B. M.; Manseri, A.; Boucher, M. (Hydro-Quebec), WO Patent, 050142, 2002.
- (33) Pianca, M.; Bonardelli, P.; Tato, M.; Cirillo, G.; Moggi, G. *Polymer* 1987, 28, 224-230.
- (34) Ameduri, B.; Boutevin, B. J. *Fluorine Chem.* 2005, 126, 221-229.
- (35) Kelly, J. Y.; Dominey, R. N.; Resnick, P. R.; DeSimone, J. M. Preprints of - Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Symposium 2005, 50, p 575-576, Washington August 28-September 2.
- (36) Balland, L. A.; Pereira, F.; Capron, P.; Mercier, R. (Commissariat a l'Energie Atomique), FR Patent, 2843399, 2004.
- (37) Haufe, S.; Stimming, U. J. *Membr. Sci.* 2001, 185, 95-103.

Radical copolymerization of vinylidene fluoride with 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ene : microstructure, crosslinking and thermal properties.

L. Sauguet, B. Ameduri and B. Boutevin

Laboratory of Macromolecular Chemistry, UMR-CNRS 5076, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 05, France

VII.1.2 ABSTRACT

The synthesis and the radical copolymerization of 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ene (or 8-bromo-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-dodecafluorooct-1-ene, BDFO) with vinylidene fluoride (VDF), initiated by 2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane at 134 °C are presented. Fluorinated bromoalkene BDFO was synthesized by the dehydrobromination of 1,8-dibromo-1H,1H,2H,2H-perfluorooctane in the presence of KOH in satisfactory yields. Although BDFO did not homopolymerize under radical initiation, it did copolymerize with VDF. The compositions of the resulting random-type copolymers were calculated by means of ¹⁹F NMR spectroscopy and allowed one to quantify the respective amounts of each monomeric unit in the copolymers, showing a good reactivity of the brominated monomer. Radical terpolymerization of VDF, BDFO and hexafluoropropene (HFP) was also successfully achieved. These copolymers contained from 3.6 to 12.2 mol.% of BDFO. That alkene acted as a cure site monomer and the resulting poly(VDF-co-BDFO) copolymers were crosslinked by the use of the bromine atom in the presence of a triallyl isocyanurate/peroxide system. The obtained materials led to better thermally stable copolymers than the uncured ones and were compared to poly(VDF-co-HFP) copolymers crosslinked by diamines.

VII.2 INTRODUCTION

Fluorinated polymers are very interesting materials because of their outstanding properties¹⁻³, due to the electronegativity of the fluorine atom that implies a strong C-F bonds (about 110 kcal.mol⁻¹), and a stronger C-C bond in fluorinated compounds (97 kcal.mol⁻¹) than that of hydrogenated homologues. These remarkable properties are the thermal stability, the chemical inertness (to solvents, oils, water, acids and bases), the low values of refractive index, permeability, as well as the excellent weather durability and resistance to oxidation. Hence, these high value added products can find relevant applications in many fields of high technology : aeronautics, microelectronics, engineering, microlithography, chemical and automobile industries, optics, textile finishing and wiring insulation.

Copolymers containing vinylidene fluoride (VDF) are of interest since they can be either thermoplastics^{4,5}, elastomers⁶⁻⁸ or thermoplastics elastomers³. The radical copolymerization of VDF with functional fluoromonomers has been studied by numerous authors and was reviewed recently³.

To enhance the properties of these fluorinated copolymers (i.e., to increase the molecular weight, the insolubility, and the thermal and mechanical properties), their crosslinking is required. This process can be achieved either from crosslinkable agents (such as polyamines^{6,7,9-14}, polyphenols^{6,13,15-18}, or peroxide/triallyl isocyanurate systems^{19,20}) or from the use of cure site monomers (CSM) involved first in terpolymerization^{6,7}. These CSMs can possess a bromine atom^{16,17,21-24}, a nitrile^{25,26}, hydroxy²⁷, thioacetoxy²⁷ or trialkoxysilane²⁸ end-groups to favor the crosslinking via various coreagents.

Several halogenated monomers such as CF₂=CX-R-Br, with X=H or F, have already been synthesized^{22,29-33}. Among them, 4-bromo-1,1,2-trifluorobut-1-ene (CF₂=CF-CH₂-CH₂-Br) and 4-bromo-1,1-difluorobut-1-ene (CF₂=CH-CH₂-CH₂-Br) are interesting since they exhibit a fluorinated double bond, that makes them suitable comonomers with a good reactivity in radical copolymerization with VDF. Furthermore, the literature shows that a few copolymerizations of these halogenated monomers with VDF have been studied although Dupont Dow Elastomers³⁴ claimed a tetrapolymerization of various fluoroolefins with 4-bromo-3,3,4,4-tetrafluorobut-1-ene. However, to the best of our knowledge, CH₂=CH-

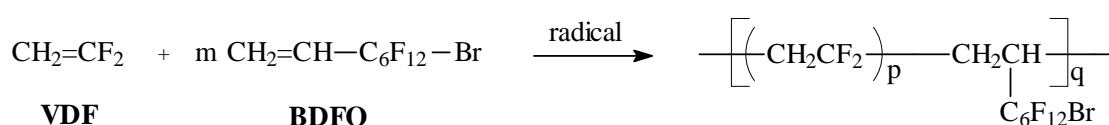
C_6F_{12} -Br (BDFO) monomer has never been copolymerized with VDF, even if Watanabe^{35,36} succeeded in copolymerizing VDF with $H_2C=CHC_4F_9$ comonomer.

This article reports the synthesis of original 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ene (BDFO), its radical copolymerization with VDF and the crosslinking of the resulting copolymer by the use of the bromine atoms.

VII.3 RESULTS AND DISCUSSION

I Synthesis of $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{Br}$ (BDFO) and radical copolymerization with VDF.

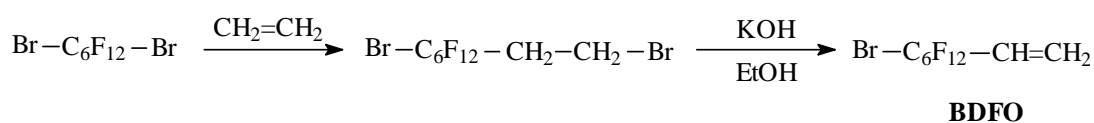
The radical copolymerization of vinylidene fluoride (VDF) with 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ene (BDFO) was achieved under pressure, in 1,1,1,3,3-pentafluorobutane as the solvent, initiated by 2,5-bis(tert-butyl peroxy)2,5-dimethylhexane (DHBP), as follows :



Scheme 1 : *Radical copolymerization of VDF with 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ene (BDFO).*

I.1 Synthesis of $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{Br}$ (BDFO) as a cure site monomer (C.S.M.).

Although a few telomerizations of monomers with $\text{BrC}_6\text{F}_{12}\text{Br}$ (or $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$) have been achieved³⁷⁻⁴⁰, this original brominated cure site monomer (C.S.M.) was prepared in two steps. The first one concerns the ethylenation of commercially available $\text{Br}-\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{Br}$ followed by the dehydrobromination of the monoadduct, as below :



Scheme 2 : *Synthesis of 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ene (BDFO).*

The ethylenated α,ω -dibrominated compound was dehydrobrominated in the presence of KOH in ethanol and the reaction was monitored by gas chromatography. After work up and distillation, the monomer, characterized by ^1H , ^{19}F and ^{13}C NMR spectroscopies, was obtained in 79 % yield.

The ^1H NMR spectrum shows the quantitative conversion of $\text{BrC}_6\text{F}_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ by the absence of both the triplet ($^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz) centered at 3.6 ppm and the triplet of triplets ($^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{FH}} = 17.7$ Hz) at 2.8 ppm assigned to $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ and $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, respectively. This spectrum also shows a complex signal centered at 6.0 ppm characteristic of

the ethylenic protons in $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2-\text{R}$. The ^{13}C NMR spectrum (Figure 1) exhibits the characteristic signals of the expected product : i) as expected, the 105 to 122 ppm zone is assigned to the difluoromethylene groups of the perfluorinated chain, ii) at 125.5 ppm the triplet corresponding to $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Rf}$ ($^2J_{\text{CF}} = 23.3$ Hz) and iii) the triplet located at 127.4 ppm attributed to the $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Rf}$ end group ($^3J_{\text{CF}} = 9.9$ Hz). Moreover, the ^{19}F NMR spectrum (Figure 2) exhibits six different signals assigned to the six difluoromethylene groups of this monomer, with two distinct zones : that centered at -64.5 ppm attributed to $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{Br}$ end-group and that in the -113.7 to -123.5 ppm zone corresponding to the difluoromethylene groups of the perfluorinated chain of this monomer.

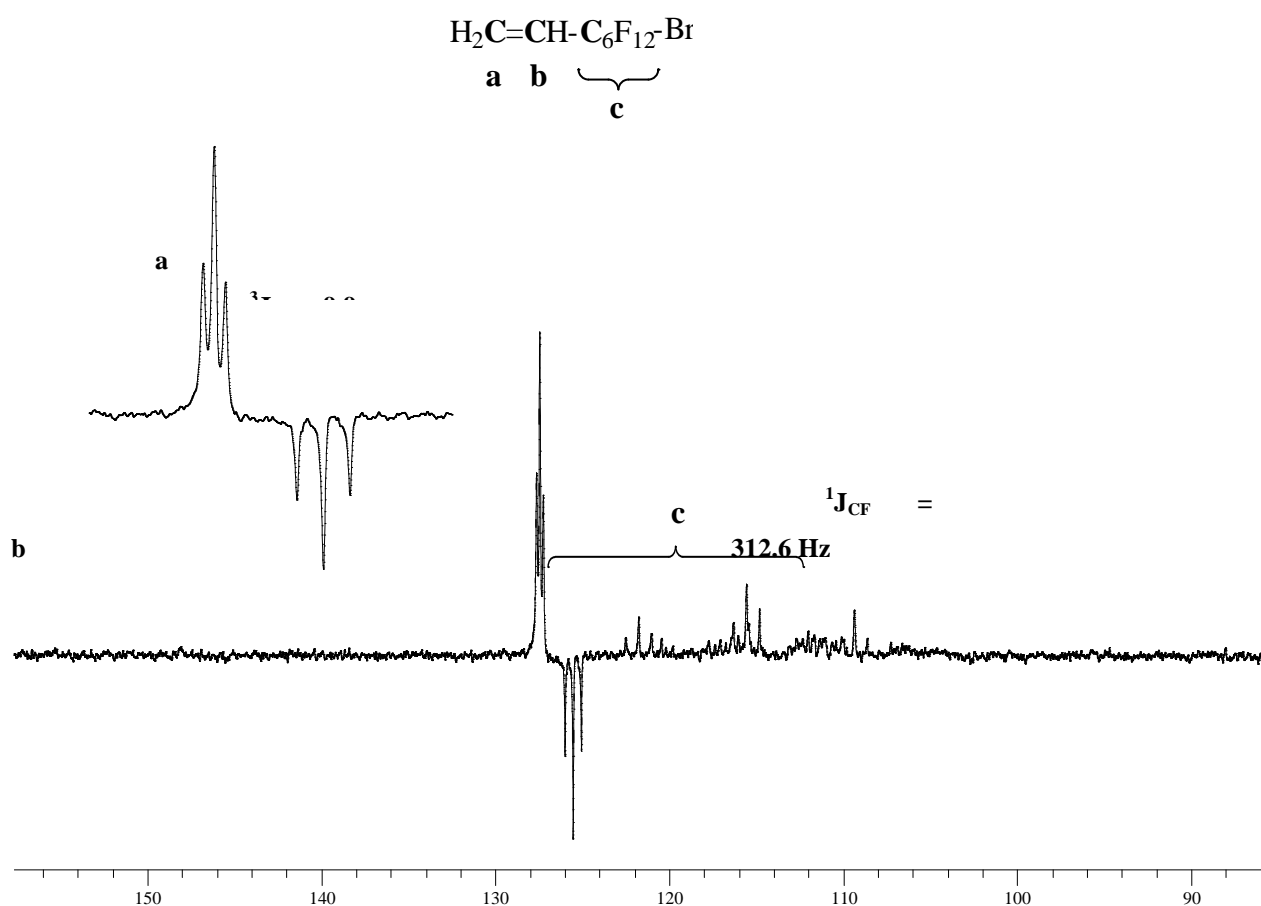


Figure 1 : ^{13}C NMR spectrum of $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{Br}$ (BDFO) monomer recorded in acetone d_6 .

1.2 Radical homopolymerization of 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ene

The aim of this step was to carry out the radical homopolymerization of 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ene, by using peroxide or azo initiators as initiating reactants

usually involved in radical (co)polymerization. The experiments were carried out at atmospheric pressure, initiated by tert-butyl peroxyvalate at 75 °C in acetonitrile as the solvent for 7 hours. After reaction, no precipitation in cold pentane (regarded as a suitable non-solvent for fluoropolymers) was observed and the ^1H NMR showed the presence of the characteristic peaks of BDFO monomer and of the solvent. The ^{19}F NMR spectrum showed no modification of the perfluorinated side chain, especially the difluoromethyl group adjacent to the double bond. The same observation was noted when BDFO was heated in the presence of AIBN at 82 °C or di-tert-butylperoxide at 140 °C for 7 hours. Hence, BDFO was not able to homopolymerize under radical initiation. Hence, it was worth carrying out its copolymerization since it is known that monomers which do not homopolymerize may copolymerize easily with well-chosen comonomers³. Our choice was vinylidene fluoride (VDF).

I.3 Copolymerization of VDF with 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ene (BDFO)

The radical copolymerization of VDF with BDFO (Scheme 1) was performed in solution (with 1,1,1,3,3-pentafluorobutane) at 134 °C for seven hours and initiated by 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane (DHBP). The main advantages of using this fluorinated solvent are that it does not induce any chain-transfer reaction⁴¹ and it solubilizes both fluoromonomers. Three copolymerizations were carried out using an initial $[\text{initiator}]_0/([\text{VDF}]_0+[\text{BDFO}]_0)$ molar ratio (C_0) ranging from 0.8 to 1.2 mol. % and VDF/BDFO initial molar ratio (in feed) of 90/10 and 95/5, respectively. The initial amount of BDFO was chosen low (from 5 to 15 % in feed) compared to that of VDF since a few amount of BDFO in the copolymer was necessary to enable further crosslinking *via* the brominated $-\text{CF}_2\text{Br}$ end-group^{16,17,19-21,26}. The temperature of these reactions was 134 °C, maintained for 7 h (at 134 °C, DHBP initiator has a half life of one hour; hence after 7 half lives, it can be considered that all the radical initiator decomposed). It was noted that, in the course of the reaction, the pressure of the autoclave reached a maximum of 40 bar. Then, the reactions of copolymerization were monitored by a decrease of pressure of about 15 bar corresponding to the consumption of VDF (as a gaseous monomer). After reaction, the copolymers were precipitated from cold pentane and, after drying, the products (soluble in acetone) were characterized by ^1H and ^{19}F NMR spectroscopy. The results of copolymerization

(experimental conditions and feed *versus* contents of comonomers in the copolymers) are summarized in Table 1.

^1H NMR spectroscopy exhibits the presences of the characteristic multiplets centered at 2.9 and 2.3 ppm assigned to the methylene groups in $-\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2-$ and $-\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2-$ sequences resulting from the normal tail-to-head and reversed tail-to-tail VDF additions. Furthermore, the ^1H NMR spectra show a triplet located at 1.0 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz) generally attributed to $-\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ^{33,42}. This end-group could result from the direct initiation of CH_3° onto VDF, arising from the decomposition of the initiator : at 134 °C, DHBP undergoes a thermal decomposition by homolytical cleavage of the O-O bonds, hence generating tBuO° radicals which produce CH_3° and acetone after rearrangement⁴²⁻⁴⁵.

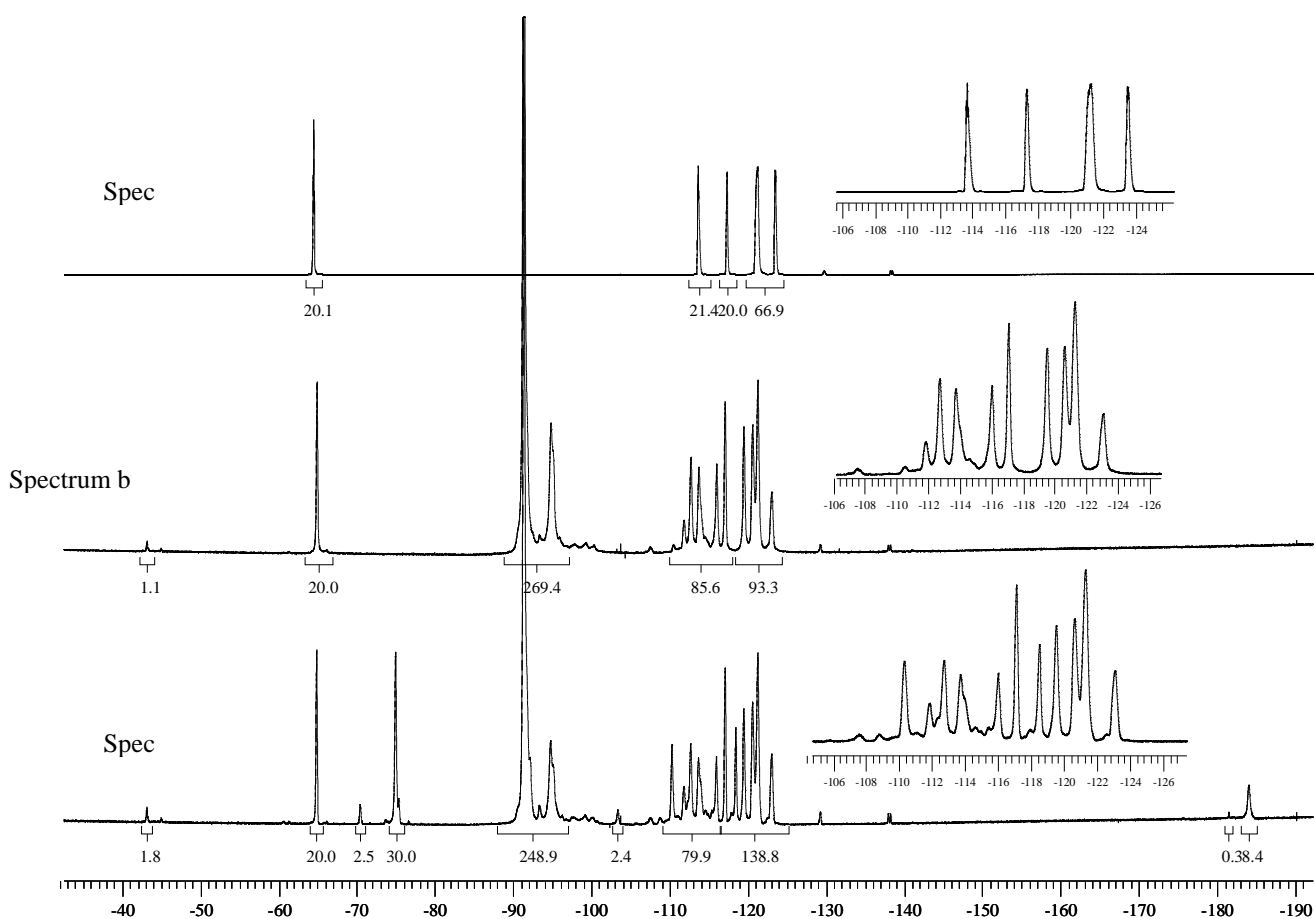


Figure 2 : ^{19}F NMR spectra of 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ene (BDFO) (spectrum a); poly(VDF-co-BDFO) copolymer (spectrum b) and poly(VDF-ter-BDFO-ter-HFP) terpolymer (spectrum c) (recorded in acetone d^6).

Copolymerization conditions : $[\text{DHBP}]_0/([\text{VDF}]_0 + [\text{BDFO}]_0) = 0.8$ mol. %, 134 °C, 7 hrs and VDF/BDFO initial molar ratio in the feed = 95.0/5.0; in the copolymer = 93.9/6.1

Terpolymerization conditions : $[DHBP]_0 / ([VDF]_0 + [BDFO]_0 + [HFP]_0) = 0.8 \text{ mol. } \%$, 134 °C, 7 hrs and VDF/BDFO/HFP initial molar ratio in the feed = 82.6/7.5/9.9; in the terpolymer = 87.4/6.1/6.5

Figure 2 represents the ^{19}F NMR spectrum of a poly(VDF-co-BDFO) copolymer from a feed content of VDF/BDFO molar ratio of 90.8/9.2. First, this spectrum shows the characteristic signal centered at -91.4 ppm ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$) resulting from the head-to-tail addition of VDF (i.e., normal VDF addition^{33,42,46-48}). Moreover, a series of other signals, also assigned to difluoromethylene of VDF, located at -94.8, -113.8 and -116.0 ppm attributed to difluoromethylene group in $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-(\text{CF}_2-\text{CH}_2)-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-(\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-(\text{CF}_2-\text{CH}_2)-(\text{CH}_2-$ and $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-(\text{CF}_2-\text{CH}_2)-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-$, respectively (Table 2). These three last signals resulted from the inversion of VDF unit in the chain (head-to-head addition)^{33,42,46-50}. Furthermore, the signal centered at -94.8 ppm is assigned to the difluoromethylene group of the VDF unit adjacent to a BDFO unit. That located at -43.2 ppm is assigned to $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{Br})]-$ resulting from an insertion of VDF after cleavage of the C-Br bond of BDFO under radicals^{37,45}. It is remarkable to note the great low field shift of the signal centered at -64.9 ppm (assigned to $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{Br}$) to -43.2 ppm (assigned to $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{Br}$) that confirms previous works^{37,45}. However, as mentioned below, the amount of transfer is low (3%). As expected, difluoromethylene side-group adjacent to CH in the backbone leads to an AB system since both fluorine atoms are anisochronous ($\delta_1 = -116.5$ ppm and $\delta_2 = -120.0$ ppm), with a slight overlapping with the signals centered in the -117.1 to -123.1 ppm range attributed to the characteristic difluoromethylene groups in the pendant chain of BDFO units. Finally, the signal located at -64.9 ppm is attributed to the difluoromethylene group adjacent to the bromine atom in BDFO (Figure 2).

By comparison with the integrals of the multiplets located at -43.2 ppm, in the -90 to -95 ppm and -113.8 to -116.0 ppm range (assigned to the difluoromethylene group of VDF) with the signal centered at -64.9 ppm (attributed to $-\text{CF}_2\text{Br}$ in BDFO), the content of different comonomers could be calculated (Table 1), as follows :

$$\text{Mol. \% VDF in the copolymer} = \frac{I_A}{I_A + I_B} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\text{where } I_A = (I_{-43.2} + I_{-91.4} + I_{-94.8} + I_{-113.8} + I_{-116.0}) / 2$$

VII.3.1.1.a	Exp. #	DF in feed mol %)	VII.3.1.1.b	BDFO in feed (mol %)	comonomer in feed (mol %)
	1	5.5		4.5	
	2	5.0		5.0	
	3	0.8		9.2	
	4	4.3		15.7	
	5	4.3		15.7	
	6	2.6		7.5	FP
	7	4.2		15.6	9 FP

and $I_B = I_{-64.9} / 2$

Table 1 : Determination of the composition of comonomers in the poly(VDF-co-BDFO) copolymers vs. the reaction conditions in the radical copolymerization of Vinylidene fluoride (VDF) with 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ene (BDFO) (initiated by 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane (DHBP) at 134 °C for 7 hrs).

¹ under air

n.d. not determined

Chemical shift (ppm)	structure	Integrals in equation (1)
-43.2	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-Br})\text{-}$	$I_{-43.2}$
-64.9	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_5\text{F}_{10}\text{-CF}_2\text{-Br})\text{-}$	$I_{-64.9}$
-91.4	$-\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-}$	$I_{-91.4}$
-94.8	$(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{-Br})\text{-}$	$I_{-94.8}$
-113.8	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\text{CF}_2\text{-CH}_2)\text{-}(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}$	$I_{-113.8}$
-114.8 (trace)	$\text{HCF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-}$	
-116.0	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\text{CF}_2\text{-CH}_2)\text{-}(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}$	$I_{-116.0}$
-117.1	AB system of $-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CF}_2\text{-C}_5\text{F}_{10}\text{-Br})\text{-}$	
-119.5	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-C}_4\text{F}_8\text{-Br})\text{-}$	
-120.7	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-C}_3\text{F}_6\text{-Br})\text{-}$	
-121.3	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_3\text{F}_6\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-Br})\text{-}$	
-123.1	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_4\text{F}_8\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-Br})\text{-}$	

Table 2 : Assignments of ^{19}F NMR chemical shifts of fluorinated groups in poly(VDF-co-BDFO) copolymers (NMR spectra recorded in deuterated acetone).

Indeed, ^{19}F NMR characterization of their microstructures evidenced that random copolymers were obtained in which microblocks of PVDF were separated by one BDFO unit. This observation confirms that BDFO is not able to homopolymerize, and the same behavior was observed for the radical copolymerization of VDF with perfluoroalkylvinyl ether^{51,52}, trifluorovinyl ether^{53,54}, 2-pentafluorosulfanyl-1,1,2-trifluoroethene⁵⁵ or with HFP⁵⁶. Nevertheless, according to Table 1, it is clearly observed that BDFO is active enough to be incorporated in sufficient amount into the poly(VDF-co-BDFO) copolymers. In addition, three statements can be deduced from these first results :

- 1- The radical copolymerization of both comonomers were successfully achieved (Yield > 50%) for copolymerization with molar ratio of BDFO in feed lower than 10%, as evidenced by the presence of the characteristic ^{19}F and ^1H NMR signals of the expected groups attributed to both monomers;
- 2- The fluorinated side chain keeps its bromine end atom ($-\text{CF}_2\text{-Br}$) in the course of the copolymerization;

3- By comparison of the integrals of the triplet of triplets located at -43.2 ppm (assigned to $-\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-Br}^{45}$) with that of the triplet centered at -64.9 ppm (attributed to the $\text{Rf-CF}_2\text{-Br}$ of BDFO), the percentage of transfer to the $-\text{Rf-Br}$ side chain of BDFO comonomer was assessed by the following equation :

$$\% \text{ of transfer to BDFO} = \frac{I_{-43.2}}{(I_{-43.2} + I_{-64.9})} * 100 = 3\% \quad (\text{Eq. 2})$$

Nevertheless, this amount of transfer is low since the telomerization of VDF was already investigated with brominated transfer agent^{3,37,39,45}, such as $\text{BrC}_2\text{F}_4\text{Br}^{37,39}$ or $\text{BrCF}_2\text{CFCIBr}^{45}$, in good yield. The authors assessed the molecular weights of the telomers by ^{19}F NMR, size exclusion chromatography and elemental analysis and estimated them from about $3,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ³⁹. In contrast, in our system, the propagation of VDF and the radical addition of the macroradical onto BDFO are favored about a reinitiation on the $-\text{CF}_2\text{-Br}$ end-group.

Yet, another approach to introduce bromide side atom onto PVDF was recently investigated by Kelly *et al.*⁵², who have reported the radical copolymerization of VDF with an ω -bromoperfluorinated vinyl ether ($\text{F}_2\text{C}=\text{CF-O-C}_2\text{F}_4\text{-Br}$) in supercritical CO_2 medium. These authors noted side reaction, arising from the β -scission of the vinyl ether end-group in the macromolecular radical (leading to acid fluoride) beside low molecular weight copolymers.

Indeed, the molecular weights of our poly(VDF-co-BDFO) copolymers synthesized in solution reached $15,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (with polystyrene standards), these molecular weights being higher than those obtained by Kelly *et al.*⁵² in supercritical CO_2 , since they prepared liquid oligomers at room temperature of low molecular weights ranging from 3,900 to 9,500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Moreover, the results listed in Table 1 showed that the increasing BDFO molar ratio in feed made decreasing the yields of the copolymers. This decrease is critical, for initial molar ratio of BDFO higher than 15%, since the yields of their copolymerizations were lower than 10% leading to oligomers mainly. Indeed, ^{19}F NMR spectra of experiments 4 or 5 exhibit a signal at -91 ppm assigned to oligo(VDF) microblocks with a very low intensity and the absence of signals assigned to the reverse addition of VDF. Even an increase of the initiator concentration did not produce higher yields. These two statements confirm the synthesis of poly(VDF-co-BDFO) cooligomers. On the contrary, starting from BDFO molar percentages in feed of 5.0 and 9.2 mol. % led to copolymers containing 6.1 and 12.2 mol. % of that brominated monomer, respectively (experiments 2 and 3).

Since the synthesis of poly(VDF-co-BDFO) copolymers with an incorporation in BDFO higher than 10% were difficult to achieve (probably arising from an inhibition of the

copolymerization), it was worth introducing a termonomer such as hexafluoropropene (HFP) to improve the yield and the reactivity of both VDF with BDFO. Such a strategy has been chosen as that in previous works where the radical copolymerization of VDF with aromatic monomer^{53,54} or 2-pentafluorosulfanyl-1,1,2-trifluoroethene⁵⁵ *quasi* failed, but adding HFP enhanced the yields of these reactions, as it is known for the termonomer induced copolymerization⁵⁷.

I.4 Radical terpolymerization of VDF, BDFO and hexafluoropropene (HFP)

The terpolymerization of VDF with BDFO and HFP was also performed in the same conditions as above in solution under pressure. After work up and purification, the resulting terpolymer was characterized by ¹⁹F NMR, the spectrum of which showed the signals depicted above assigned to VDF/BDFO diads and the characteristic signals attributed to VDF/HFP diads^{15,56} (Figure 2). Hence, compared to the ¹⁹F NMR spectrum of poly(VDF-co-BDFO) copolymers, additional signals were noted such as those centered at : i) -70.5 and -75.0 ppm, assigned to the trifluoromethyl side group of HFP in the terpolymer : -CH₂CF₂CF₂CF(CF₃)-CF₂-CH₂-, -CH₂-CF₂-CF₂-CF(CF₃)-CH₂-CF₂-, ii) those centered at -181.5 and -184.1 ppm attributed to the tertiary fluorine in CF₂CF(CF₃) of HFP, iii) that located at -110.3 ppm corresponding to the difluoromethylene groups of VDF adjacent to HFP^{15,55,56} in -CH₂CF₂CF₂CF(CF₃)- sequences, and finally iv) the peak centered at -118.5 ppm assigned to -CH₂CF₂CF₂CF(CF₃)- (Figure 2).

The composition of this terpolymer was determined from the integrals of the ¹⁹F NMR signals as follows :

$$\text{Mol. \% VDF in the terpolymer} = \frac{I_C}{I_C + I_D + I_E} \times 100 \quad (\text{Eq. 3a})$$

$$\text{Mol. \% BDFO in the terpolymer} = \frac{I_D}{I_C + I_D + I_E} \times 100 \quad (\text{Eq. 3b})$$

$$\text{where } I_C = (I_{-43.2} + I_{-91.4} + I_{-94.8} + I_{-110.3} + I_{-113.8} + I_{-116.0}) / 2$$

$$\text{and } I_D = I_{-64.9} / 2$$

$$\text{and } I_E = (I_{-70.5} + I_{-75.0}) / 3$$

Interestingly, the synthesized poly(VDF-ter-BDFO-ter-HFP) terpolymers show that the (VDF,HFP) couple enhanced the incorporation of BDFO units into a polymer and also

increased the yield of the polymerization. Moreover, the incorporation of 6.1 mol. % of HFP into the material made it elastomeric in contrast to crystalline powders of poly(VDF-co-BDFO) copolymers. However, this incorporation of HFP did not allow the synthesis of poly(VDF-ter-BDFO-ter-HFP) terpolymers with an incorporation in BDFO higher than 10 mol. % (experiment 7). Experiments 1 and 3 indicate that an increase of mol. % of BDFO in feed increases its mol % in the copolymer but decreases the yields and the molecular weights of the synthesized copolymers. Regarding these results, the hypothesis of the low reactivity of BDFO^\bullet macroradical can be proposed. Interestingly, it is noted that for initial molar ratio of BDFO in feed higher than 10 % (experiments 4, 5 and 7), the yield and the properties of the copolymers decreased dramatically, even in the presence of HFP.

VIII I.5 THERMAL PROPERTIES OF BDFO-CONTAINING COPOLYMERS

The thermal properties of these copolymers were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and by thermogravimetry analyses (TGA). The results from DSC measurements are summarized in Table 1. As expected, these DSC analyses show that the higher the % mol. of BDFO in the copolymer, the higher the glass transition temperature (T_g) value (experiments 2 and 3 since it is known that T_g of PVDF is -40 °C). Regarding experiments 1 and 2, it is confirmed that the T_g decreases when the molecular weight decreases. These values are higher than those of poly(VDF-co-F₂C=CFOC₂F₄Br) copolymers assessed by Kelly *et al.*⁵² (their T_gs were ranging from -66 to -27 °C) because of the presence of the oxygen atom and also because these copolymers exhibit low molecular weights.

The second technique determines whether these copolymers were thermostable. The thermograms show that these copolymers exhibit good thermal stability since the decomposition occurs from 350 °C (5% in weight loss) (Figure 3). As expected, these TGA thermograms indicate that the copolymer containing 5 mol. % of BDFO is more thermostable than that synthesized with 10 mol. % of BDFO in the copolymer, which suggests that the higher the mol. % of BDFO, the lower the thermal properties of the copolymer. Such a degradation may arise from the lability of the tertiary hydrogen of BDFO unit in BDFO-VDF diads (-CH₂-CH(C₆F₁₂-Br)-CH₂-CF₂-), whereas the decomposition of PVDF generally occurred from about 400 °C. Moreover, regarding the thermal stability and the molecular weights, it is noted that the higher the molecular weight of the copolymer, the higher its

thermal stability (experiments 1, 2 and 3). The thermal stability of the poly(VDF-ter-BDFO-ter-HFP) terpolymer is similar to that of the copolymer (for the same molecular weight) since the degradation occurred from about 335 °C (experiments 3 and 6). This is in agreement with the fact that PVDF is more thermostable than poly(VDF-co-HFP) copolymer since the loss of HF in VDF/HFP diads is observed from 320 °C.

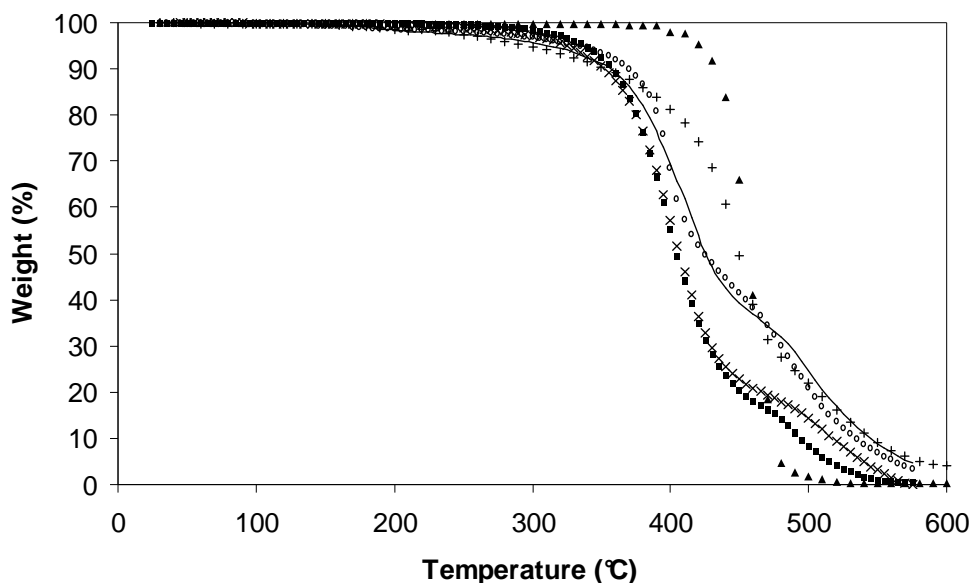


Figure 3 : TGA thermograms under air of poly(VDF-ter-BDFO-ter-HFP) terpolymer (initial mol. % 82.6/7.5/9.9, terpolymer mol. % 87.4/6.1/6.5) (■), poly(VDF-co-BDFO) copolymer (initial mol. % 90.8/9.2, copolymer mol. % 87.8/12.2) (×), commercial poly(VDF-co-HFP) copolymer (copolymer mol. % 80/20) (▲), crosslinked poly(VDF-ter-BDFO-ter-HFP) terpolymer (initial mol. % 82.6/7.5/9.9, terpolymer mol. % 87.4/6.1/6.5) (○) and crosslinked poly(VDF-co-BDFO) copolymer (initial mol. % 90.8/9.2, copolymer mol. % 87.8/12.2) (full line), crosslinked commercial poly(VDF-co-HFP) copolymer by diamines (copolymer mol. % 80/20) (+).

IX II CROSSLINKING OF THE COPOLYMER

Various methods to crosslink fluoropolymers are known^{6,13,14,58}. Since 1950s, peroxides/triallylisocyanurate systems (which enable crosslinking of fluoropolymers through a free radical mechanism). have been established as the best-known system which does not involve any sulfurated crosslinking agent⁵⁸. That kind of crosslinking is more easily achieved when the polymer bears specific group or halogen (especially bromine or iodine) side atom. This group or atom can be introduced into the polymer from the direct terpolymerization of VDF and fluoroalkene^{13,17-22,25-27}. We have chosen that involving brominated side-group arising from BDFO cure site monomer *via* peroxide.

So, this halogenated monomer able to copolymerize or terpolymerize with vinylidene fluoride is needed to undergo a free-radical attack to render peroxide-curable the elastomeric co- or terpolymers of VDF⁶ and to ensure a free-radical crosslinking. Two keys reactants are thus necessary, listed as follows :

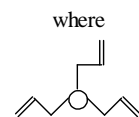
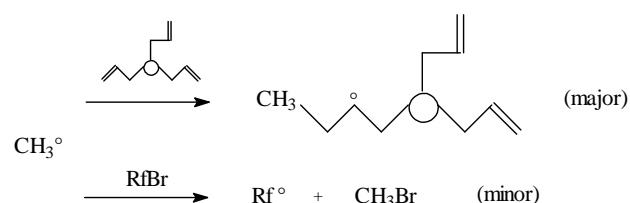
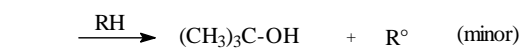
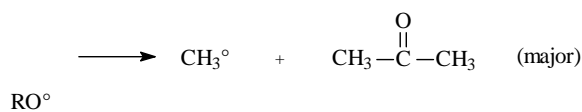
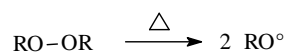
i) Among the peroxides, the most used ones are dibenzoyl peroxide⁵⁹, di-*tert*-butyl peroxide⁵⁹, dicumyl peroxide^{59,60}, 1,1-bis(*tert*-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane⁶⁰, 2,5-bis-(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane^{19,60}, 2,5-bis-(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexyne^{19,60}, α,α' -bis(*tert*-butylperoxy)diisopropylbenzene^{20,60}. The results⁶ show that for each peroxide, the cure state reaches a maximum (for 2,5-bis-(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane, the cure state is maximum at 177 °C, whereas with 2,5-bis-(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexyne, it is maximum at 182 °C). Our choice was to use 2,5-bis-(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane which has a half life of 1h at 134 °C.

ii) Regarding the coagents, used to enhance the crosslinking efficiency of peroxide-cured compounds, we have chosen the triallylisocyanurate (TAIC) regarded as the most efficient one. Indeed, the triazine ring is chemically and thermally stable and hence reinforces the crosslinking network.

Finlay *et al.*¹⁹ showed that in the case of the crosslinking of poly(VDF-co-HFP) copolymers in the presence of the 2,5-bis-(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane and TAIC, the cure state tends to be more drastically influenced by coagent concentration than by the peroxide concentration. However, cure rate is influenced by both the TAIC concentration and the peroxide concentration.

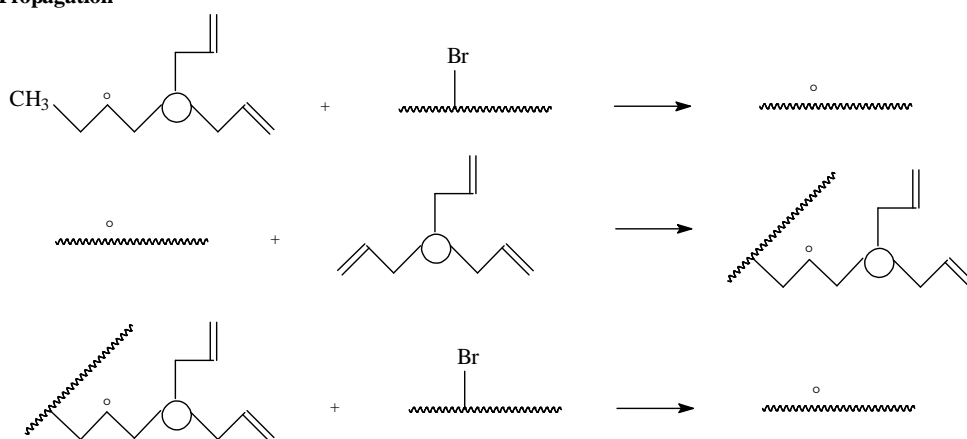
Hence, we have carried out the crosslinking of poly(VDF-co-BDFO) copolymers and poly(VDF-ter-BDFO-ter-HFP) terpolymers, in the presence of stoichiometric quantities of TAIC and DHBP about the bromine content incorporated in the copolymer, according to the mechanism proposed in Scheme 3 already described in the literature^{6,13,14,58}.

Initiation

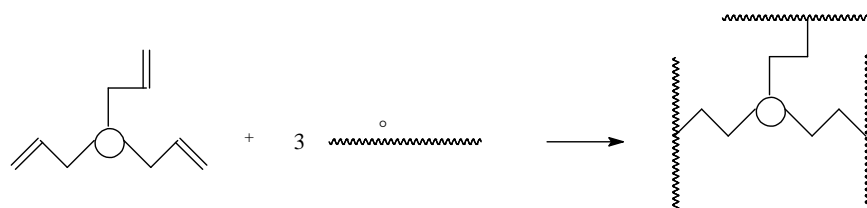


stands for the crosslinking coagent

Propagation



Crosslinking reactions



Scheme 3 : Mechanism of crosslinking of fluoropolymers containing bromine atoms by peroxides/triallyl isocyanurate systems^{6,58}.

First, it reports an initial process for which the thermally induced homolytic cleavage of a peroxide molecule yields two alkoxy radicals, followed by their rearrangements into acetone and methyl radicals. Then, the methyl radical adds onto the triallyl isocyanurate to give a stable radical intermediate. This intermediate radical abstracts bromine from the polymer to generate polymeric radicals. Crosslinking takes place when the polymeric radicals add to allylic bonds of the trifunctional coagent. The coagent, therefore becomes the

crosslinker, containing a thermostable triazine group (e.g., triallylcyanurate or triallylisocyanurate). The crosslinking was monitored by the insolubility of the cured poly(VDF-co-BDFO) copolymer in acetone.

The optimal conditions occurred when the film was heated and pressed at 150 °C for 50 minutes. Films were obtained by this process, and they were insoluble in THF, in acetone (in contrast to uncured copolymers) and in methanol. However, they do not possess any mechanical properties since the resulting materials were too brittle. This arises from the high amount of VDF which brings the crystallinity and hence thermoplastic properties.

Moreover, some properties of the thin films were investigated and compared. First, the swelling rates of the different materials from the crosslinked poly(VDF-co-BDFO) copolymer film (VDF/BDFO molar ratio of 87.8/12.2 in the copolymer, experiment 3) were also calculated after soaking the membranes into acetone for 24 hours at room temperature (equation 4), as follows :

$$\text{Swelling rates (\%)} = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100 \quad \text{(Eq. 4)}$$

where M_0 and M_1 represent the weights of the dried film and of the film after its immersion into acetone for 24 hours, respectively.

The values of swelling rates, ranging between 12 and 17 %, confirmed the presence of the crosslinking, while uncured polymers were totally soluble in acetone.

In addition, the amounts of the soluble fraction were also determined. The dried crosslinked membrane was soaked in acetone for 36 hours. Then, the membrane was dried again under vacuum and weighed (equation 5).

$$\text{Soluble fraction (\%)} = \frac{M_3 - M_2}{M_3} \times 100 \quad \text{(Eq. 5)}$$

where M_2 and M_3 represent the weights of the film after soaking in acetone for 36 hours and drying , and of the dried film, respectively.

The values of insoluble fraction, assessed at 4 %, confirmed the low swelling rate of these cured copolymers and hence their satisfactory crosslinking.

For each composition, both crosslinked and not crosslinked copolymers were analyzed by thermogravimetric analysis (TGA). The thermogravimetry curves (Figure 3) show that both materials seem to have almost the same thermal behavior until 360 °C. Interestingly, it was observed that the decomposition of the crosslinked copolymer was more slowly than that of the non-crosslinked one. The same tendency was observed with the different materials (exp. 1,2,5 and 6) and the crosslinking enhances the thermal properties of the polymers. In

addition, Figure 3 reports the thermal stability of a commercially available poly(VDF-co-HFP) copolymer (80 mol. % of VDF in the copolymer) crosslinked by diamines⁶¹. This commercial poly(VDF-co-HFP) copolymer exhibits a good thermal stability since its decomposition occurs from 425 °C (5% in weight loss) higher than that of our poly(VDF-co-BDFO) copolymers, because of its high molecular weight compared to those of the fluorobrominated copolymers. But, it is noted that after crosslinking by aliphatic diamines the decomposition occurs from 295 °C (5% in weight loss). This drastic decrease of thermal stability arises from the crosslinks made of imine functions which are not stable⁶¹. As the high VDF content in the copolymers induced brittleness after crosslinking, those incorporating HFP were softer and hence led to better materials for further films or membranes, under investigation.

CONCLUSION

This study concerns the synthesis of new copolymers containing VDF and a brominated cure site monomer (C.S.M.), and their crosslinkability. First, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{Br}$ (BDFO) was synthesized from the dehydrobromination of the monoethylenated $\text{Br}-\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{Br}$. Its radical copolymerization with VDF led to original fluorinated copolymers bearing brominated lateral groups in satisfactory yields. Interestingly, no transfer reaction occurred although few (<3%) radical telomerization of VDF with $-\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{Br}$ side group was observed. Nevertheless, obtaining poly(VDF-co-BDFO) copolymers incorporating a high molar percentage of BDFO in good yield was difficult to achieve from initial molar ratios of BDFO higher than 15%. Although the presence of HFP enabled an increase of the yield of corresponding terpolymerizations involving VDF and BDFO, it could not permit to incorporate BDFO for such percentages. Nevertheless, the incorporation of HFP in the poly(VDF-co-BDFO) copolymers also enhanced the elastomeric properties of these materials. When it was used in amount lower than 15 mol.%, BDFO showed a good reactivity and the resulting copolymers containing $-\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{Br}$ side-groups were successfully crosslinked in the presence of peroxide/triallyl isocyanurate system leading to insoluble materials that exhibit better thermal stability. Indeed, a few content of $-\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{Br}$ side-group (<5%) was sufficient to enable such a crosslinking. Even if an ω -bromofluorinated comonomer is necessary, this method seems to be a good alternative for the crosslinking of copolymers based on VDF compared to that involving diamines in term of thermal stability after the crosslinking.

Experimental part

1-Materials

Pentane, ethanol, acetone and KOH were provided by SDS (Peypin, France). Triallyl isocyanurate was supplied by Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France. 1,8-dibromo-1H,1H,2H,2H-perfluorooctane was generously offered by Dow Corning. Vinylidene fluoride and 1,1,1,3,3-pentafluorobutane were kindly offered by Solvay S.A.. 2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane (DHBP) was supplied by Akzo France, 60202 Compiègne.

2-NMR spectroscopy

The ^1H , ^{13}C and ^{19}F NMR were recorded at ambient temperature on Bruker AC 200 and AC 250 instruments (200 and 250 MHz, respectively), using deuterated chloroform or acetone as the solvents and TMS (resp. CFCl_3) as the references for ^1H , ^{13}C (resp. ^{19}F) nuclei. The letters s, d, t, q and m stand for singlet, doublet, triplet, quintet and multiplet, respectively. Coupling constants and chemical shifts are given in hertz (Hz) and ppm, respectively. The experimental conditions to record ^1H , ^{13}C and ^{19}F NMR spectra were the following : flip angle 90° , 30° and 30° ; acquisition time : 4.5 sec, 2.9 sec and 0.7 sec ; pulse delay : 2 sec, 2 sec and 5 sec ; number of scans : 16, 12000 and 64, and a pulse width of 5 μsec for ^{19}F NMR.

3-Autoclaves

Radical copolymerizations were performed in 160 mL Hastelloy (HC 276) autoclave Parr System, equipped with a manometer, a rupture disk, inlet and outlet valves. An electronic device regulated and controlled both the stirring and the heating of the autoclave.

4-SEC analysis

Size exclusion chromatography (SEC) analyses were performed with a Spectra-Physics apparatus equipped with two PLgel $5\mu\text{m}$ MIXED-C columns from Polymer Laboratories and a Spectra Physics SP8430 Refractive Index detector. THF was chosen as the eluent ($T = 30^\circ\text{C}$, flow rate 1.0 mL/min). Monodispersed polystyrene standards were purchased from Polymer Laboratories and used for the calibration.

5-TGA analysis

Thermogravimetric analyses were performed with a TGA/SDTA 851 thermobalance from Mettler DAL 75965 and Lauda RC6 CS cryostat apparatus under air at the heating rate of 5 °C.min⁻¹ from room temperature up to a maximum of 580 °C.

6-DSC analysis

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were conducted using a TA 2920 analyser from TA Instruments DA 73085, a RCS DA cooler and Sartorius MC5 weighing machine. Scans were recorded at a heating rate of 20 °C.min⁻¹ from -100 °C to 100 °C and the cooling rate was 20 °C.min⁻¹. A second scan was required for the assessment of the Tg, defined as the inflexion point in the heat capacity jump.

7-Synthesis of 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ene (BDFO)

In a round bottom flask equipped with a condenser, 50.0 g (0.102 mol.) of 1,8-dibromo-1H,1H,2H,2H-perfluorooctane diluted with ethanol was dropwise added in a mixture composed of KOH in ethanol. After the addition, the expected unsaturated product was distilled under vacuum (Bp = 48 °C/20 mmHg). 33.0 g (0.081 mol.) of a colorless liquid were obtained (Yield = 79%). The purity of the product was checked by ¹H, ¹⁹F and ¹³C NMR spectroscopy, mass spectroscopy and gas chromatography.

8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ene



¹⁹F NMR (Acetone d⁶, ppm, δ) : -64.5 (t, Br-CF₂-C₅F₁₀-CH=CH₂, ³J_{FF} = 14.0 Hz, 2F) ; -113.7 (m, Br-Rf-CF₂-CH=CH₂, 2F) ; -117.3 (m, Br-C₄F₈-CF₂-CF₂-CH=CH₂, 2F) ; -121.2 (m, Br-C₂F₄-CF₂-CF₂-C₂F₄-CH=CH₂, 4F) ; -123.5 (m, Br-CF₂-CF₂-C₄F₈-CH=CH₂, 2F).

¹H NMR (Acetone d⁶, ppm, δ) : 6.1 (m, Br-C₆F₁₂-CH=CH₂, 3H)

¹³C NMR (Acetone d⁶, ppm, δ) : 108 to 122 (tt, ¹J_{CF} = 312.6 Hz, ²J_{CF} = 37.4 Hz, assigned to the different CF₂ groups of the perfluorinated chain) ; 125.5 (t, Br-C₅F₁₀-CF₂-CH=CH₂, ²J_{CF} = 23.3 Hz) ; 127.4 (t, Br-C₆F₁₂-CH=CH₂, ³J_{CF} = 9.9 Hz)

X 8-HOMOPOLYMERIZATION OF 8-BROMO-1H,1H,2H-PERFLUOROCT-1-ENE (BDFO)

The batch homopolymerizations of 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ene were performed in a round bottom flask equipped with a condenser and a stirring device. After degassing the solvent for 30 minutes, the initiator (*tert*-butyl peroxyvalate, 1.0 mol % relative for the monomer mixture) and BDFO were introduced under inert atmosphere. After 7 hour-reaction, the medium was cooled to room temperature and drop-wise added into cold pentane under vigorous stirring. No precipitation was observed whatever the homopolymerizations. The lower phase analyzed by ^{19}F and ^1H NMR spectroscopy revealed the presence of BDFO only.

9-Copolymerization of vinylidene fluoride (VDF) with BDFO

Radical copolymerization of VDF with BDFO was performed in a 160 mL Hastelloy autoclave Parr System, equipped with a manometer, a rupture disk, inlet and outlet valves. An electronic system regulated and controlled the stirring and the heating in the autoclave. The autoclave was left closed for 20 minutes and purged with 30 bar of nitrogen pressure to prevent any leakage, degassed and put under vacuum. Then 1.33 g ($4.1 \cdot 10^{-3}$ mol.) of initiator (2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane, DHBP), 12.67 g (0.0311 mol.) of BDFO and 80 g of 1,1,1,3,3-pentafluorobutane were successively introduced. Next, 19.70 g (0.3078 mol.) of VDF were introduced by double weighing. The autoclave was then progressively heated up to 135 °C and that temperature was maintained for 7 hours. After reaction, the autoclave was cooled to room temperature and then put in an ice bath for 30 min. After degassing the unreacted VDF monomer, the autoclave was opened. 1,1,1,3,3-Pentafluorobutane was evaporated and the poly(VDF-co-BDFO) copolymer formed was solubilized in acetone and precipitated from cold pentane. The polymer was filtrated, washed, dried under vacuum (Yield = 50%) and the brown fine powder was analyzed by ^1H and ^{19}F NMR spectroscopies (Table 2).

The terpolymerization of VDF with BDFO and HFP was realized in the same conditions as above. After purification, a white gum was obtained in 69% yield.

X.1.1 10-Process of crosslinking

5.0 g of poly(VDF-co-BDFO) copolymer (copolymer molar ratio VDF/BDFO : 90/10), 1.271 g ($5.080 \cdot 10^{-3}$ mol.) of triallyl isocyanurate and 1.639 g ($5.080 \cdot 10^{-3}$ mol.) of DHBP were stirred in acetone at room temperature until homogeneous medium. Then, this mixture was hand coated onto a Teflon[®] substrate. After evaporation of the solvent, the film was removed from the substrate and press-cured at 150 °C under 1 bar for 50 minutes. A brown crosslinked material was obtained with few brittle zones due to the high content of VDF in this material. With this kind of processing, the materials were flowed during the heating ($T_g = -11.6$ °C) and pressure that induced smaller thickness.

XI ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the European Community (program n° ENK-5-2002-00669) and the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) for financial support, Solvay S.A. compagny (Tavaux in France and Brussels in Belgium) for the gifts of vinylidene fluoride, hexafluoropropene and 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, and Dow Corning corporation for the gift of 1,8-dibromo-1H,1H,2H,2H-perfluorooctane.

XI.1 SUPPORTING INFORMATION

Supporting Information Available: ¹⁹F and ¹H NMR spectra of 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ene (BDFO), of poly(VDF-co-BDFO) copolymers and poly(VDF-ter-HFP-ter-BDFO) terpolymers. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

REFERENCES

- (1) Scheirs, J., *Modern Fluoropolymers*; Wiley, New-York, **1997**.
- (2) Hougham, G.; Cassidy, P. E.; Johns, K.; Davidson, T., *Fluoropolymers 2: Properties*; Kluvert, New-York, **1999**.
- (3) Ameduri, B.; Boutevin, B. *Well-Architected Fluoropolymers : Synthesis, Properties and Applications*; Elsevier: Amsterdam, **2004**.
- (4) Tournut, C. *Macromol. Symp.* **1994**, 82, 99-109.
- (5) Tournut, C. in ref 1 *Modern Fluoropolymers*, Thermoplastic copolymers of vinylidene fluoride **1997**, Chap 31, 577-596.
- (6) Logothetis, A. L. *Prog. Polym. Sci.* **1989**, 14, 251-296.
- (7) Ameduri, B.; Boutevin, B.; Kostov, G. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 105-187.
- (8) Ameduri, B.; Boutevin, B. *J. Fluorine Chem.* **2005**, 126, 221-229.
- (9) Smith, J. F. *Rubber World* **1960**, 142, 102-107.
- (10) Paciorek, K. L.; Mitchell, L. C.; Lenk, C. T. *J. Polym. Sci.* **1960**, 45, 405-413.
- (11) Thomas, D. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **1964**, 8, 1415-1427.
- (12) Kalfayan, S. H.; Silver, R. H.; Liu, S. S. *Rubber Chem. Technol.* **1976**, 49, 1001-1009.
- (13) Schmiegel, W. W. *Angew. Makromol. Chem.* **1979**, 76/77, 39-65.
- (14) Ogunniyi, D. S. *Rubber Chem. Technol.* **1988**, 61, 735-746.
- (15) Pianca, M.; Bonardelli, P.; Tato, M.; Cirillo, G.; Moggi, G. *Polymer* **1987**, 28, 224-230.
- (16) Arcella, V.; Ferro, R.; Albano, M.; Minutillo, A. *Kautsch. Gummi, Kunstst.* **1991**, 44, 833-837.
- (17) Arcella, V.; Albano, M.; Barchiesi, E.; Brinati, G.; Chiodini, G. *Rubber World* **1993**, 207, 18-22.
- (18) Arcella, V.; Brinati, G.; Apostolo, M. *Chim. Ind.* **1997**, 79, 345-351.
- (19) Finlay, J. B.; Hallenbeck, A.; MacLachlan, J. D. *J. Elast. Plast.* **1978**, 10, 3-16.
- (20) Kojima, G.; Wachi, H. *Rubber Chem. Technol.* **1978**, 51, 940-947.
- (21) Arcella, V.; Albano, M.; Chiodini, G.; Minutillo, A.; Brinati, G. (Ausimont S.p.A.), CA Patent, 2068754, **1992**.
- (22) Ameduri, B. M.; Armand, M.; Boucher, M.; Manseri, A. (Hydro-Quebec), WO Patent, 096268, **2001**.
- (23) Bach, D.; Van Gool, G.; Steffens, J. Proceedings of "International Rubber Technology Conference 2003", Cleveland, OH, Oct. 14-17 **2003**.
- (24) Dyneon Fluoroelastomers LTFE 6400X. Technical information brochure **2003**.
- (25) Breazeale, A. F. (du Pont de Nemours, E. I., and Co.), EP Patent, 11853, 1980.
- (26) Ameduri, B. M.; Manseri, A.; Boucher, M. (Hydro-Quebec), WO Patent, 050142, **2002**.
- (27) Petrova, P.; Ameduri, B.; Kostov, G.; Boutevin, B. (Solvay S. A.), US Patent, 6753392, **2004**.
- (28) Lannuzel, T.; Ameduri, B.; Guiot, J.; Boutevin, B. (Solvay S. A.), WO Patent, 081066, **2004**.
- (29) Tarrant, P.; Gillman, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5423-5425.
- (30) Tarrant, P.; Lovelace, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3466-3468.
- (31) Fainberg, A. H.; Miller, W. T., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 4170-4174.
- (32) Tarrant, P.; Tandon, J. P. *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 864-869.

-
- (33) Guiot, J.; Neouze, M. A.; Sauguet, L.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 917-935.
- (34) Duvalsaint, F.; Moore, A. L. (Dupont Dow Elastomers, L.L.C.), US Patent, 6277937, **2001**.
- (35) Watanabe, J.; Fujiwara, M. (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), EP Patent, 388172, **1990**.
- (36) Watanabe, J.; Fujiwara, M. (Shin-Etsu Chemical Industry Co., Ltd.), JP Patent, 03056516, **1991**.
- (37) Modena, S.; Pianca, M.; Tato, M.; Moggi, G.; Russo, S. *J. Fluorine Chem.* **1989**, *43*, 15-25.
- (38) Ying, S.; Zhang, Z.; Shi, Z. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1998**, *39*, 843-844.
- (39) Zhang, Z.; Ying, S.; Shi, Z. *Polymer* **1998**, *40*, 1341-1345.
- (40) Belfield, K. D.; Abdel-Sadek, G. G.; Huang, J.; Ting, R. Y. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2002**, *43*, 644.
- (41) Souzy, R.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 476-485.
- (42) Guiot, J.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8694-8707.
- (43) Davis, W. H., Jr.; Pryor, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6365-6372.
- (44) Nakamura, T.; Suyama, S.; Busfield, W. K.; Jenkins, I. D.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymer* **1998**, *40*, 1395-1401.
- (45) Ameduri, B.; Boutevin, B.; Kostov, G. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1763-1771.
- (46) Russo, S.; Behari, K.; Chengji, S.; Pianca, M.; Barchiesi, E.; Moggi, G. *Polymer* **1993**, *34*, 4777-4781.
- (47) Duc, M.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Kharroubi, M.; Sage, J.-M. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1271-1289.
- (48) Pianca, M.; Barchiesi, E.; Esposto, G.; Radice, S. *J. Fluorine Chem.* **1999**, *95*, 71-84.
- (49) Yagi, T.; Tatemoto, M. *Polym. J.* **1979**, *11*, 429-436.
- (50) Balague, J.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Caporiccio, G. *J. Fluorine Chem.* **1995**, *70*, 215-223.
- (51) Otazaghine, B.; Sauguet, L.; Boucher, M.; Ameduri, B. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 1747-1756.
- (52) Kelly, J. Y.; Dominey, R. N.; Resnick, P. R.; DeSimone, J. M. Preprints of - Amer. Chem. Soc. Symposium, Div. Fuel Chem. **2005**, *50*, 575-576, Washington August 28-September 2.
- (53) Souzy, R.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5077-5097.
- (54) Souzy, R.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Capron, P.; Marsacq, D.; Gebel, G. *Fuel Cells* **2005**, *5*, 383-397.
- (55) Kostov, G.; Ameduri, B.; Sergeeva, T.; Dolbier, W. R., Jr.; Winter, R.; Gard, G. L. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8316-8326.
- (56) Gelin, M.-P.; Ameduri, B. *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 577-585.
- (57) Weise, J. K. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1971**, *12*, 512-520.
- (58) Taguet, A.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Adv. Polym. Sci.*, **2005**, *184*, 127-211.
- (59) Ogunniyi, D. S. *Prog. Rubber Plastics Techn.* **1999**, *15*, 95-112.
- (60) Erdos, P.; Balazs, G.; Doszlop, S.; Varga, J. *Periodica Polytech., Chem. Eng.* **1985**, *29*, 165-178.
- (61) Taguet, A.; Ameduri, B.; Dufresne A. submitted to *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **2005**.
-

CHAPITRE IV :

UTILISATION D'UN 'CURE SITE MONOMER' (CSM) PORTEUR D'UNE FONCTION -R_f-Br RETICULABLE POUR LA SYNTHESE DE COPOLYMERES POUR MEMBRANE DE PAC

PLAN :

IV.1 INTRODUCTION

**IV.2 MODELE DE COPOLYMERISATION DU BDFO AVEC LE
VDF**

**IV.3 Terpolymérisation du BDFO avec le VDF et le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-
7-ène) fluorure de sulfonyle (PFSVE)**

IV.4 CONCLUSION

IV. UTILISATION D'UN COMONOMERE PORTEUR **D'UNE FONCTION -CF₂-BR RETICULABLE**

IV.1 INTRODUCTION

La seconde stratégie envisagée, afin d'obtenir des membranes insolubles dans le méthanol, stables au gonflement dans l'eau et possédant des propriétés mécaniques suffisantes implique la réticulation de ces matériaux.

Le polyfluorure de vinylidène¹ (PVDF) est un polymère très intéressant sur le plan de ses propriétés pyro- et piézo-électriques, barrières aux gaz, résistances aux acides, aux agents corrosifs tel que le brome. Il est ainsi utilisé dans de nombreux domaines industriels (détecteurs IR, peintures et revêtements, membranes pour pile à combustible). Cependant, ce polymère présente trois limitations majeures : son taux de cristallinité élevé, sa solubilité insuffisante dans des solvants organiques classiques et sa sensibilité aux bases. Il est donc très difficile de réaliser des modifications chimiques de ce polymère vue sa grande stabilité chimique. De manière générale pour pallier à ces défauts, le VDF est copolymérisé afin d'apporter, *via* le comonomère, des propriétés complémentaires². Afin d'améliorer les propriétés de ces copolymères fluorés (augmentation de la masse molaire, insolubilité, amélioration des propriétés thermiques et mécaniques), il est nécessaire de réticuler ces matériaux. Le processus de réticulation³ peut s'effectuer par des agents de réticulation tels que les polyamines^{4,5}, les polyphénols^{5,6}, les systèmes peroxydes/triallyl isocyanurate⁵ ou l'insertion de 'cure site monomers' (CSM)^{2,7}. La réticulation des copolymères à base de VDF *via* les diamines et les bisphénols faisant l'objet d'un travail annexe au sein de notre équipe^{8,9}, et dans une optique de synthèse de nouveaux monomères fluorés copolymérisables avec le VDF, la stratégie que nous avons utilisée concerne l'utilisation de 'cure site monomers' (CSM) copolymérisables avec le VDF et porteurs de fonctions réticulables.

IV.2 MODELE DE COPOLYMERISATION DU 8-BROMO-1H,1H,2H-PERFLUOROCT-1-ENE (BDFO) AVEC LE VDF

Ce paragraphe a fait l'objet d'une publication soumise à *Macromolecules* et d'une communication orale au 6^{ème} Colloque Francophone sur la Chimie Organique du Fluor (Isle sur la Sorgue ,Vaucluse , France, 1-4 Mai 2005).

RESUME :

La synthèse et la copolymérisation radicalaire du 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ène (ou 8-bromo-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-dodécafluorooct-1-ène, BDFO) avec le 1,1-difluoroéthylène (ou fluorure de vinylidène, VDF ou VF₂), amorcée par le 2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane à 134 °C, sont présentées. L'objectif de ce travail consiste à synthétiser un monomère fluoré original porteur d'une extrémité -CF₂Br par déshydrobromation du 1,8-dibromo-1H,1H,2H,2H-perfluorooctane en présence de KOH. Alors que le BDFO ne s'homopolymère pas par voie radicalaire, il peut néanmoins être copolymérisé par voie radicalaire en solution avec le VDF. Les compositions des copolymères obtenus ont été déterminées par spectroscopie RMN du ¹⁹F, montrant une bonne réactivité du BDFO vis à vis du VDF. Les terpolymérisations radicalaires du BDFO avec le VDF et l'hexafluoropropène (HFP) ont conduit à des terpolymères fluorés comportant des groupements pendants -Rf-Br avec de bons rendements. Ces copolymères contiennent entre 3,6 et 12,2 % molaire de BDFO; qui peut agir comme 'cure site monomer' lors d'un processus de réticulation en présence de peroxyde et triallyl isocyanurate. La réticulation de ces copolymères et l'étude de leurs propriétés thermiques (ATG, DSC) sous formes réticulées et non réticulées montrent une amélioration nette de la thermostabilité du copolymère réticulé. Ces copolymères ont été comparés à des copolymères poly(VDF-co-HFP) réticulés par des diamines.

Mots clés :

Fluorure de vinylidène (VDF), 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ène (BDFO), polymérisations radicalaires, spectroscopies RMN du ¹⁹F et ¹H, réticulation, triallyl isocyanurate/péroxyde.

IV.3 TERPOLYMERISATION DU BDFO AVEC LE VDF ET LE PERFLUORO(4-METHYL-3,6-DIOXAOC7-ENE) FLUORURE DE SULFONYLE (PFSVE)

Le cœur d'une pile à combustible acide polymère (PEMFC) est préparé à partir d'une membrane électrolyte polymère possédant des groupements ioniques (membrane ionomère) principalement donneurs de protons. Deux grandes classes de polymères satisfont au cahier des charges requis par les PEMFC : les polymères aromatiques et thermostables^{10,11} et les polymères fluorés. Le second type de polymères utilisés sont des macromolécules fluorées qui peuvent être aliphatiques telles que les ionomères perfluorosulfonates¹²⁻¹⁴ (Nafion[®] - DuPont de Nemours, Aciplex[®] - Asahi Chemical, Dow[®] - Dow Chemical, Hyflon[®] - Solvay Solexis) ou aromatiques¹⁵ (BAM3G[®] - Ballard ou Membranes 3M[®]). Cependant, la synthèse de telles membranes faisant intervenir du TFE (monomère explosif et toxique), nos recherches se sont orientées vers des (co)polymères à base de fluorure de vinylidène (VDF). Plusieurs brevets¹⁶⁻²¹ et deux articles antérieurs^{22,23} présentent la copolymérisation du VDF avec le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoc7-ène) fluorure de sulfonyle (PFSVE), mais de faibles conductivités ont été obtenues comparées à celle du Nafion[®], du Flemion[®] ou de l'Hyflon[®].

D'autre part, les polymères fluorés peuvent être réticulés^{3,5,7} et plus récemment nous avons montré que la réticulation de copolymères à base de VDF et de 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ène (BDFO) a conduit à de nouveaux matériaux possédant des stabilités thermiques améliorées²⁴. Par la suite, notre stratégie s'est orientée vers la préparation de terpolymères originaux à base de VDF, PFSVE et BDFO afin d'obtenir des matériaux possédant une conductivité suffisante, des propriétés d'insolubilité au combustible (comme le méthanol) et de bonnes stabilités thermiques (Schéma IV.3.1.1).

IV.3.1 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE TERPOLYMERES POLY(VDF-TER-PFSVE-TER-BDFO)
--

Les terpolymérisations radicalaires du VDF avec le PFSVE et le BDFO ont été réalisées en solution dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane. Afin d'obtenir entre 3 et 4 % molaire de BDFO au sein de nos matériaux (quantité suffisante permettant la réticulation afin de les rendre insolubles au méthanol²⁴), nous avons fixé les rapports molaires initiaux de BDFO à : $[BDFO]_0 / ([VDF]_0 + [PFSVE]_0 + [BDFO]_0) = 0,05$. Connaissant les rapports de réactivité entre le

VDF et le PFSVE²³, quatre terpolymères ont été synthétisés à partir de pourcentages molaires en PFSVE compris entre 5 et 25%. L'amorceur utilisé est le 2,5-bis(*tertio*-butyl peroxy)-2,5-dimethylhexane (DHBP) avec un rapport molaire initial C_0 ($[DHBP]_0/([VDF]_0+[PFSVE]_0+[BDFO]_0)$) égal à 0,01. Les réactions ont été maintenues pendant 7 heures à 135 °C (température pour laquelle le temps de demi-vie de l'amorceur est de 1h).

La réaction est la suivante :

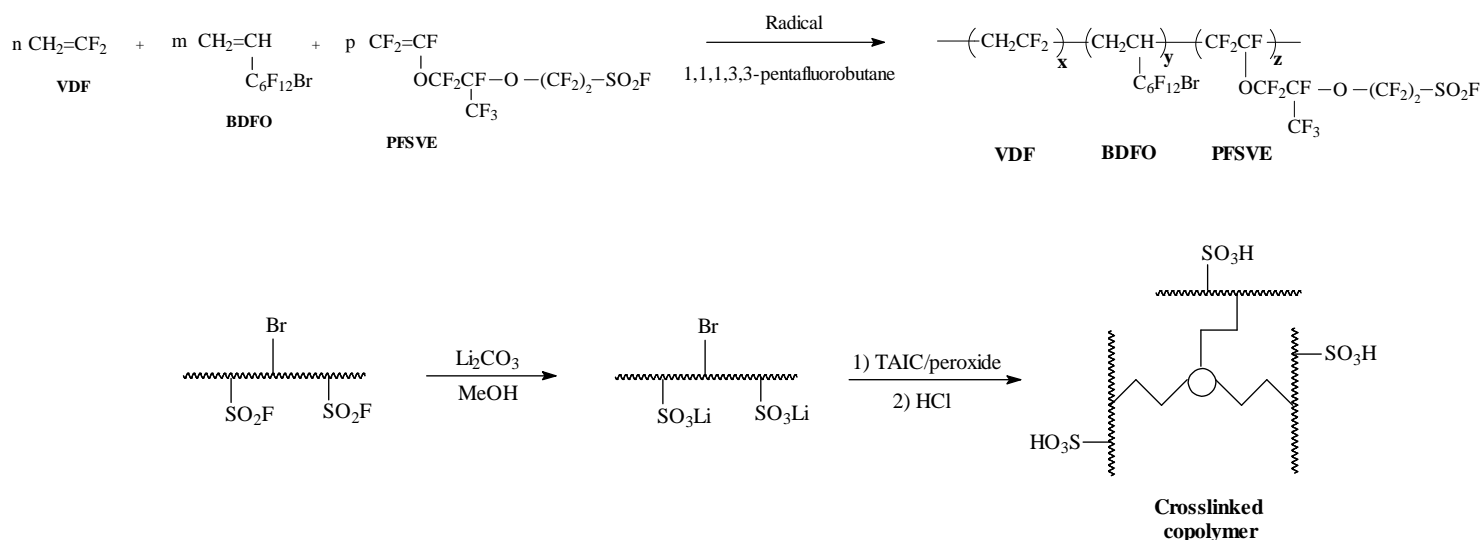


Schéma 4 : Stratégie de synthèse de membrane réticulée à base de VDF, PFSVE et BDFO.

Nous allons décrire les trois étapes ci-dessus : i) la terpolymérisation du VDF avec le PFSVE et le BDFO, ii) l'hydrolyse des matériaux et iii) la réticulation et la mise en forme des membranes.

Après réaction, les terpolymères sont précipités dans du pentane froid. La détermination des compositions de ces terpolymères (c'est à dire les pourcentages molaires des comonomères dans ces terpolymères) est effectuée à l'aide de spectroscopie RMN ¹⁹F. Ainsi, la Figure 4 représente le spectre RMN du ¹⁹F d'un terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) synthétisé à partir d'une composition initiale molaire 76,8/18,1/5,1.

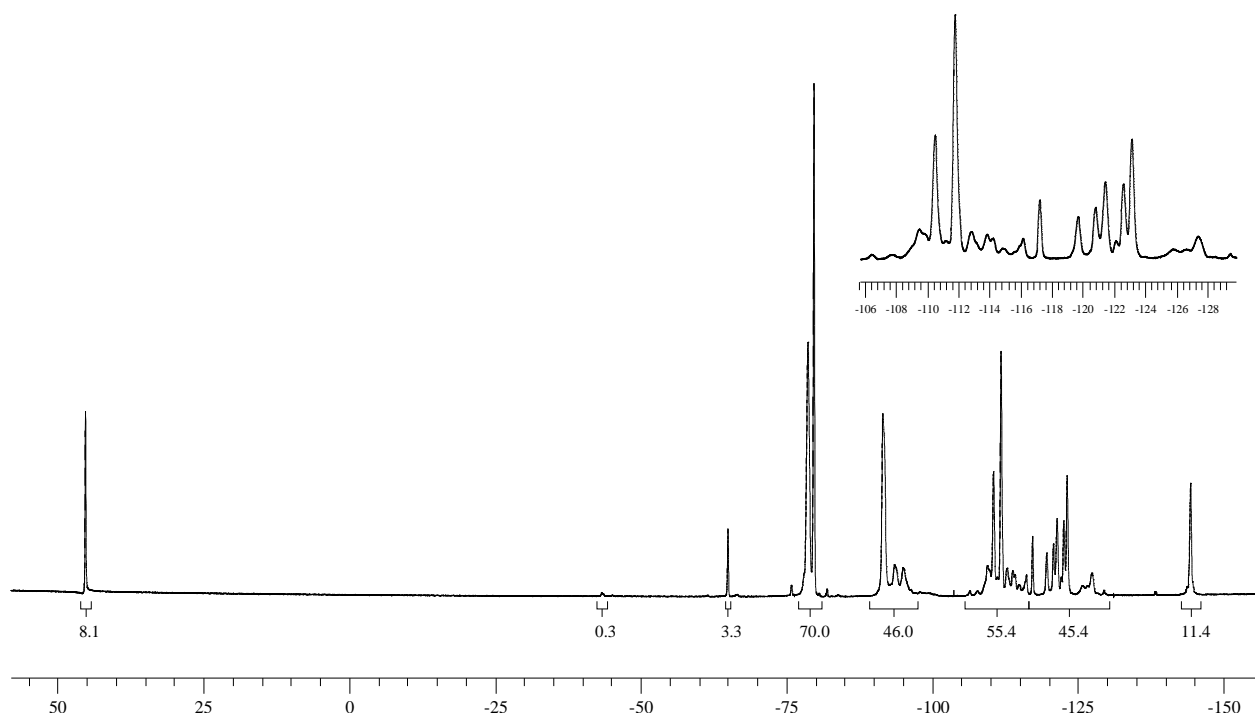


Figure 4 : Spectre RMN du ^{19}F d'un terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) enregistré dans l'acétone d^6 ($([\text{DHBP}]_0/([\text{VDF}]_0+[\text{PFSVE}]_0+[\text{BDFO}]_0) = 0,01$; composition initiale 76,8/18,1/5,1 ; composition finale 77,3/19,5/3,2).

Le spectre RMN ^{19}F (Figure 4) présente les pics caractéristiques du PVDF centrés à -91,5, -93,6, -113,8 et -116,2 ppm correspondants respectivement aux structures $-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)-$, $-(\text{CF}_2\text{-CH}_2)-(\text{CF}_2\text{-CH}_2)-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)-(\text{CF}_2\text{-CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)-(\text{CF}_2\text{-CH}_2)-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)-$ et $-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)-(\text{CF}_2\text{-CH}_2)-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)-$ ²⁵⁻²⁸.

L'absence d'un doublet ($^2J_{\text{FH}} = 55$ Hz) de multiplet situé à -114,5 ppm imputable à un bout de chaîne $\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-H}$ issu d'un transfert, établie que le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane est un solvant qui n'occasionne aucun transfert et confirme les résultats précédents²⁹. Il faut également noter la présence du signal à -43,4 ppm correspondant à l'extrémité $-\text{C}_6\text{F}_{12}-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-Br}$ ^{24,30,31} issu de la réaction de transfert du VDF sur la chaîne pendante $-\text{C}_6\text{F}_{12}\text{-Br}$ du BDFO. Ce transfert aussi observé lors de la copolymérisation du VDF et du BDFO²⁴ était compris entre 3 et 8 %. Cette tendance reste inchangée lors de la synthèse de terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO).

Les signaux localisés à 44,2, entre -77,0 et -80,0 et à -144,3 ppm sont respectivement attribués aux groupements $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ et $-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ du PFSVE^{17-19,23,32}. Le brut réactionnel montre la très bonne réactivité du PFSVE (conversion en PFSVE supérieure à 90 %) par la présence de trace de doublet de doublets dédoublés centré à -138,3 ppm attribué à l'atome de fluor dans $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{F}$. Ceci avait été observé lors de la copolymérisation

radicalaire du VDF avec le PFSVE ou de la terpolymérisation du VDF avec le PFSVE et l'HFP²³, ce qui prouve que le BDFO ne perturbe et n'inhibe pas de telle réaction. L'absence de signal à -138,3 ppm montre l'efficacité du traitement et l'élimination de l'intégralité du PFSVE n'ayant pas réagi. De plus, la présence du signal à -65,0 ppm correspondant au groupement difluorométhyle adjacent au brome dans le BDFO²⁴, montre aussi l'insertion de ce monomère bromé au sein de nos matériaux.

Enfin, les signaux centrés à -95,1 et -109,5 ppm, respectivement attribués aux séquences $-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{-Br})]\text{-}$ ²⁴ et $\text{-CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})$ ^{17-19,23,32} prouvent ainsi que les trois monomères terpolymérisent ensemble (qui est également confirmé par les chromatogrammes de GPC qui montrent des distributions monomodales).

Le Tableau 3 résume l'attribution des différents signaux d'un poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) en RMN du ¹⁹F.

Déplacement chimique (ppm)	structure	Intégrale dans Eq. 6
+44,2	$\text{-SO}_2\text{F}$	
-43,4	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-Br})]\text{-}$	<i>I</i> -43,4
-65,0	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_5\text{F}_{10}\text{-CF}_2\text{-Br})]\text{-}$	<i>I</i> -65,0
-77,0 à -80,0	$\text{-OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	<i>I</i> -77,0
-91,5	$\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-}$	<i>I</i> -91,5
-93,6	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\text{CF}_2\text{-CH}_2)\text{-}(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\text{CH}_2\text{-CF}_2)$	<i>I</i> -93,6
-95,1	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{F}_{12}\text{-Br})]\text{-}$	<i>I</i> -95,1
-109,5	$\text{-CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})$	<i>I</i> -109,5
-110,5	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})$	<i>I</i> -110,5
-111,8	$\text{-OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	
-113,8	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\text{CF}_2\text{-CH}_2)\text{-}(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}$	<i>I</i> -113,8
-116,2	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\text{CF}_2\text{-CH}_2)\text{-}(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}$	<i>I</i> -116,2
-117,2	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CF}_2\text{-C}_5\text{F}_{10}\text{-Br})]\text{-}$	
-119,7	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-C}_4\text{F}_8\text{-Br})]\text{-}$	

-120,8	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-}\underline{\text{CF}}_2\text{-C}_3\text{F}_6\text{-Br})\text{-}$	
-121,4	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_3\text{F}_6\text{-}\underline{\text{CF}}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-Br})\text{-}$	
-122,0 à -123,0	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\underline{\text{CF}}_2\text{-CF}(\text{OR}_F\text{SO}_2\text{F}))\text{-}(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}$	
-123,1	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_4\text{F}_8\text{-}\underline{\text{CF}}_2\text{-CF}_2\text{-Br})\text{-}$	
-125,8	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\text{CF}_2\text{-}\underline{\text{CF}}(\text{OR}_F\text{SO}_2\text{F}))\text{-}(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}$	
-127,4	$-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\text{CF}_2\text{-CF}(\text{OR}_F\text{SO}_2\text{F}))\text{-}(\underline{\text{CF}}_2\text{-CH}_2)\text{-}$	<i>I</i> -127,4
-144,3	$-\text{OCF}_2\underline{\text{CF}}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	

Tableau 3 : Attributions en RMN ^{19}F des signaux du terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) (spectres enregistrés dans l'acetone d^6).

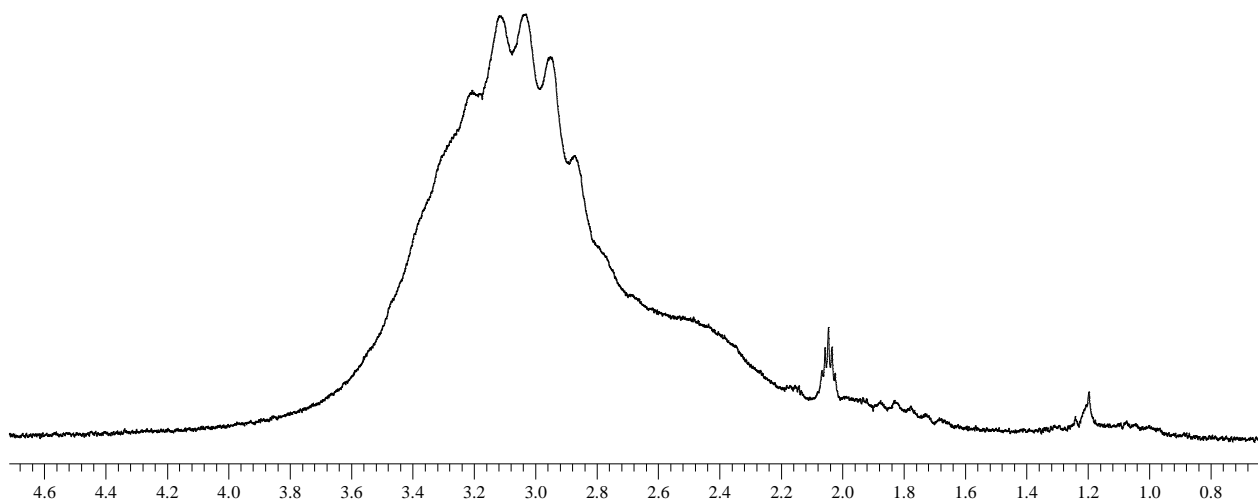


Figure 5 : Spectre RMN ^1H d'un terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) enregistré dans l'acetone d^6 ($[\text{DHBP}]_0/([\text{VDF}]_0+[\text{PFSVE}]_0+[\text{BDFO}]_0) = 0,01$; composition initiale 76,8/18,1/5,1 ; composition finale 77,3/19,5/3,2).

Où le DHBP représente le 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane.

Les spectres RMN du ^1H (Figure 5) présentent les pics caractéristiques du PVDF, à savoir les signaux centrés vers 2,4 et 3,0 ppm attribués respectivement aux séquences $-(\text{CF}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_2)\text{-}(\underline{\text{CH}}_2\text{-CF}_2)\text{-}$ et $-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)\text{-}(\underline{\text{CH}}_2\text{-CF}_2)\text{-}$. De même que pour la RMN ^{19}F , ni le triplet ($^3J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz) situé à 1,0 ppm attribué à un bout de chaîne $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{CF}_2\text{-}$, ni le triplet de triplet ($^2J_{\text{HF}} = 55,2$ Hz et $^3J_{\text{HH}} = 4,4$ Hz) situé à 6,3 ppm correspondant au bout de chaîne $\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-}\underline{\text{H}}$ ne sont observables ; ce qui confirme l'absence de transfert.

Ces attributions ont permis de déterminer la composition du terpolymère comme suit :

$$\% \text{ mol. de VDF dans le terpolymère} = \frac{I_G}{(I_G + I_H + I_I)} \times 100 \quad (\text{Eq. 6a})$$

$$\% \text{ mol. de BDFO dans le terpolymère} = \frac{I_H}{(I_G + I_H + I_I)} \times 100 \quad (\text{Eq. 6b})$$

$$\% \text{ mol. de PFSVE dans le terpolymère} = \frac{I_I}{(I_G + I_H + I_I)} \times 100 \quad (\text{Eq. 6c})$$

$$I_G = (I_{-43,4} + I_{-91,5} + I_{-93,6} + I_{-95,1} + I_{-109,5} + I_{-110,5} + I_{-113,8} + I_{-116,2} + I_{-127,4}) / 2$$

$$I_H = I_{-65,0} / 2$$

$$I_I = I_{-77,0} / 7$$

xp.	% mol. initial			Conversion (%)	% mol. dans le matériau			Conversion gazeuse (%)	Rendement (%)	Température (°C)	Temps (h)	Masse (g)	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Rendement (%)
	VDF	PFSVE	BDFO		VDF	PFSVE	BDFO							
	9,2	5,7	,1	,0	2,5	4,5	,0	87,5	1,1	32	41,5	500	,9	
	6,8	8,1	,1	,0	7,3	9,5	,2	80,0	0,0	00	28,7	900	,5	
	4,6	0,3	,1	,0	6,5	0,5	,0	86,9	8,8	47	27,5	1800	,4	
	0,6	,7	,7	,9	1,3	,5	,2	76,6	4,8	45	21,7	3300	,6	

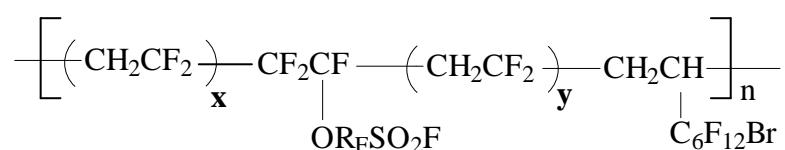
L'incorporation de chaque monomère au sein du terpolymère est listée dans le Tableau

4.

Tableau 4 : Tableau de résultats de la terpolymérisation radicalaire du VDF avec le PFSVE et le BDFO amorcée par le 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane (DHBP) à 134 °C. (Rdt = rendement massique).

Les résultats obtenus (Tableau 4) montrent tout d'abord que l'incorporation du BDFO dans la copolymérisation du VDF avec le PFSVE n'affecte en rien la réactivité de ces deux comonomères. Néanmoins, il contribue à une très légère augmentation de l'incorporation du VDF comparé au copolymère poly(VDF-co-PFSVE)²³. Par exemple, avec une composition initiale en VDF de 90 mol. % un copolymère poly(VDF-co-PFSVE) présente une

incorporation en VDF de 86 mol. %²³, tandis que dans le terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) l'incorporation est de 91,3 % en VDF (expérience 4). Les spectres RMN du ¹⁹F des matériaux synthétisés présentent les signaux caractéristiques de chaque unité monomère incorporée. Ils sont obtenus avec de très bons rendements (>70 %). L'augmentation du % molaire initial en PFSVE ne modifie pas la quantité de BDFO incorporée dans le polymère qui reste fixée à environ 3 %. L'analyse des spectres RMN ¹⁹F indique que la structure de ces polymères correspond à des microblocs de PVDF séparés par une unité PFSVE ou de BDFO comme suit :



Il faut de plus noter qu'aucun signal en RMN du ¹⁹F n'a pu clairement être attribué aux diades PFSVE/BDFO.

Les propriétés thermiques de ces matériaux ont été déterminées par DSC et ATG. La première méthode permettant l'obtention de la température de transition vitreuse, confirme les travaux antérieurs^{18,23}. Plus le taux d'incorporation en PFSVE au sein du terpolymère est important, plus la Tg est faible. Le terpolymère issu de l'expérience 4 incluant 5,5 % de PFSVE possède une Tg de -21,7 °C, alors que celui de l'expérience 1 avec 24,5 % de PFSVE présente une Tg de -41,5 °C (ce phénomène est néanmoins aussi à corrélérer avec les masses molaires des matériaux). L'augmentation de la quantité de PFSVE, avec deux ponts éthers sur sa chaîne latérale, diminue la Tg des produits obtenus. Par conséquent, ces produits possèdent des propriétés élastomères à température ambiante. Ces mesures sont en accord avec les propriétés physiques observées de ces produits. Les polymères obtenus par les expériences 1 et 2 sont des cires, alors que les expériences 3 et 4 ont conduit respectivement à une gomme et à une poudre. Ces résultats confirment aussi que des élastomères ont été obtenus pour des pourcentages molaires en VDF inférieurs à 85 % tandis que l'expérience 4 a conduit à un thermoplastique, car il est composé de plus de 85 % de VDF^{2,7,33,34}.

La stabilité thermique de ces terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) est remarquable puisqu'une perte de 5 % en poids n'est observée qu'au delà de 300 °C. Une fois de plus, l'augmentation de la quantité en PFSVE induit une diminution sensible des propriétés thermiques des terpolymères. Un matériau incorporant 5,5 mol. % de PFSVE se dégrade à partir de 345 °C, alors que cette décomposition n'intervient qu'à 332 °C dans le cas où le terpolymère possède 24,5 mol. % de PFSVE. Cette bonne stabilité thermique est comparable

à celle observée pour des copolymères poly(VDF-co-BDFO)²⁴, comprise entre 325 et 345 °C, pour des quantités de BDFO introduites respectivement égales à 12,2 et 3,6 mol. %. Elle est également supérieure à celle des terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-HFP)²³, mesurée entre 260 et 290 °C, pour des quantités en comonomères du VDF comprises entre 20 et 10 mol. %. De plus, dans des conditions expérimentales initiales identiques, des terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-CTFE)²³ incorporant 50 mol. % de CTFE et de 7 à 10 mol. % de PFSVE, présentaient des températures de dégradation égales à 250 et 280 °C.

Les masses molaires ont été déterminées par chromatographie perméation de gel GPC (ou SEC). Les chromatogrammes présentent un seul pic d'élution (apparaissant en négatif par rapport au THF lorsque la détection est réalisée par indice de réfraction), prouvant qu'il s'agit de terpolymères et non d'un mélange de copolymères et d'homopolymères. Les masses molaires sont en accord avec les compositions déterminées en RMN ¹⁹F puisqu'elles diminuent avec l'augmentation de la quantité de PFSVE. Elles sont comprises entre 6500 et 13300 g.mol⁻¹ en équivalent polystyrène pour des terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) incorporant entre 24,5 et 4,5 % molaire de PFSVE. Les indices de polydispersité (Ip) observés sont relativement élevés mais restent classiques pour de la polymérisation radicalaire conventionnelle. Ces masses molaires sont comparables à celles obtenues lors de la polymérisation du VDF avec le PFSVE²³ ou avec le BDFO²⁴. Or, elles sont supérieures à celles des terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-CF₂=CF-O-C₂F₄-Br) et terpolymères poly(TFE-ter-PFSVE-ter-CF₂=CF-O-C₂F₄-Br) obtenus par Kelly et coll.³⁵ réalisés en milieu CO₂ supercritique. Les terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-CF₂=CF-O-C₂F₄-Br) et poly(TFE-ter-PFSVE-ter-CF₂=CF-O-C₂F₄-Br) synthétisés sont des oligomères dont les masses molaires n'excèdent pas 8000 g.mol⁻¹. De plus, ils sont obtenus avec de très faibles rendements (compris entre 12 et 17 %) dans le cas de poly(TFE-ter-PFSVE-ter-CF₂=CF-O-C₂F₄-Br), et inférieurs à 60 % lors de la synthèse de terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-CF₂=CF-O-C₂F₄-Br).

Après la synthèse et la caractérisation de nos matériaux, nous avons envisagé l'hydrolyse des fonctions -SO₂F en acide sulfonique puis la réticulation de ces produits *via* les sites bromés.

IV.3.2 Hydrolyse des terpolymères des fonctions -SO₂F des poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO)

La procédure d'hydrolyse des fonctions $-SO_2F$ des terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) est similaire à celle décrite dans le Chapitre II. Cette hydrolyse s'effectue en milieu faiblement basique dans le méthanol à température ambiante. Néanmoins, le PVDF étant sensible au base¹, notre choix s'est porté sur Li_2CO_3 , base moins forte que KOH initialement utilisée. Le terpolymère est agité dans une solution de Li_2CO_3 dans le MeOH à température ambiante. Un excès molaire en Li_2CO_3 de 2,5 est utilisé à cause de sa faible solubilité dans le méthanol. L'évolution de l'hydrolyse peut être suivie par RMN du ^{19}F avec la disparition du signal à +44,2 ppm assigné au groupement pendant $-SO_2F$. Après 16 heures de réaction, ce signal a totalement disparu, ce qui traduit le caractère quantitatif de l'hydrolyse (Figure 6). On observe une augmentation de la solubilité du terpolymère dans le méthanol au fur et à mesure de l'évolution de l'hydrolyse. Après traitement, la caractérisation par RMN du ^{19}F indique que peu ou quasi pas de déshydrofluoruration n'a eu lieu, et aucun brunissement du matériau (généralement imputable à des réactions de déshydrofluoruration¹) n'est observable. La Figure 6 représente les spectres RMN du ^{19}F d'un terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) de composition 86,5/10,5/3,0 non hydrolysé et hydrolysé.

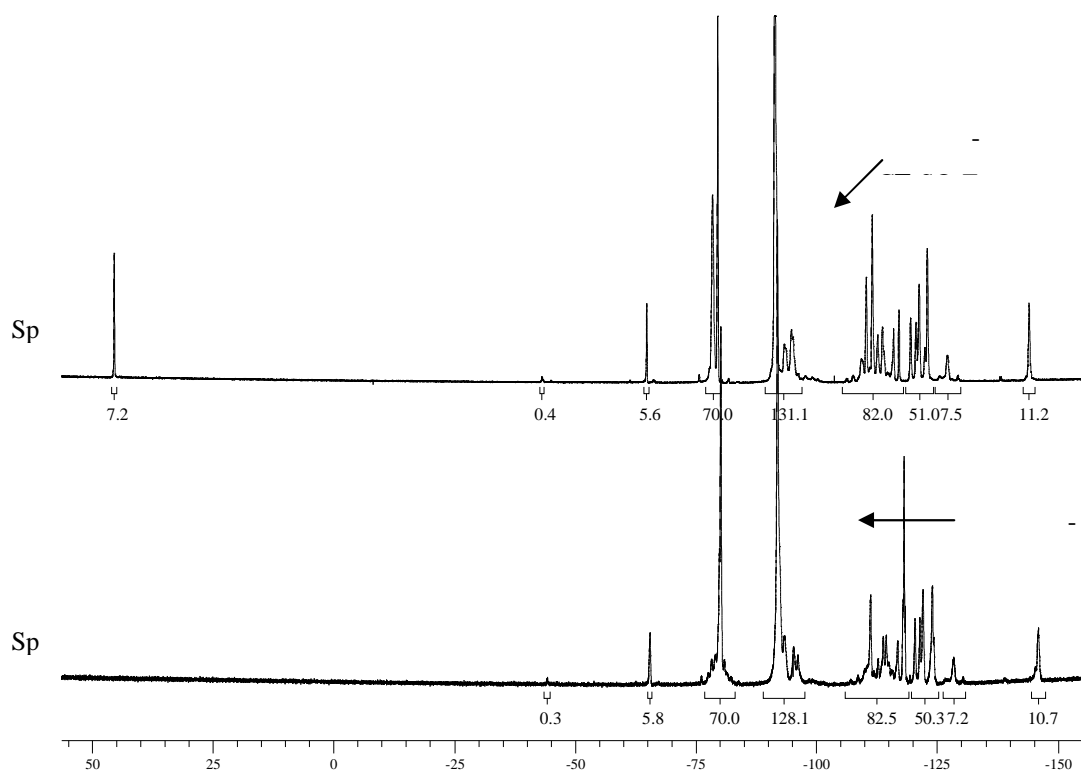


Figure 6 : Spectres RMN ^{19}F (enregistré dans l'acétone deutériée) d'un terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) de composition 86,5/10,5/3,0 non hydrolysé (spectre a) et hydrolysé (spectre b).

Outre la disparition du signal à +44,2 ppm, le déplacement du signal de -111,8 à -118,2 ppm attribué au groupement $-CF_2SO_2F$ confirme l'hydrolyse des produits²³. Il faut

également noter que les intégrations des deux spectres sont identiques, ce qui confirme que la composition des matériaux reste inchangée après la réaction d'hydrolyse. De plus, aucun signal localisé entre -110 et -120 ppm imputable à des doubles liaisons de type -CH=CF- n'est observable. Il est également intéressant de noter que le signal à -150,6 ppm attribué aux ions F^{-8} n'a jamais été observé sur les spectres RMN du ^{19}F des bruts réactionnels. Néanmoins, le signal du VDF à -91 ppm diminue très légèrement (diminution de

2 %). Ces deux dernières remarques montrent que si des réactions de déshydrofluoration ont eu lieu, celles-ci sont minoritaires. Le signal d'absorption centré à 1381 cm^{-1} , caractéristique de la vibration des liaisons O=S=O du groupe fluorure de sulfonyle n'est pas observé sur les spectres infra-rouge après réaction d'hydrolyse. Le terpolymère est alors sous la forme $-SO_3Li$ et forme une émulsion dans l'eau. Le solvant est ensuite évaporé et le polymère stocké. Il faut néanmoins noter que la stabilité thermique des terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) diminue fortement lors de l'hydrolyse. Cette remarque n'est pas forcément due à la dégradation des produits lors de la réaction mais i) d'une part au fait qu'une fonction $-SO_3X$ est thermiquement moins stable qu'une fonction $-SO_2F$ car celle-ci subit une désulfonation ; et ii) d'autre part à la présence de trace de Li_2CO_3 (poudre très fine, très difficile à éliminer) qui dégraderait le polymère pendant l'analyse en thermogravimétrie.

IV.3.3 RETICULATION DES TERPOLYMERES POLY(VDF-TER-PFSVE-TER-BDFO) HYDROLYSES

La procédure de réticulation des terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) utilisée est identique à celle indiquée dans le paragraphe IV.2 concernant la réticulation des copolymères poly(VDF-co-BDFO)²⁴. La procédure de réticulation a été menée sur les différents terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) synthétisés préalablement. Le terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) est mis en solution dans l'acétone en présence de quantités équimolaires en triallyl isocyanurate (TAIC) et de 2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane (DHBP), par rapport à la quantité de BDFO. Cette solution est coulée dans un moule en Téflon[®] et après évaporation de l'acétone, l'ensemble (moule et film) est placé sous presse à 150 °C pendant 50 minutes. Un film homogène de couleur marron, réticulé, insoluble dans l'acétone et le méthanol, est ainsi obtenu. Après réticulation, un gain de stabilité

thermique à haute température est observé (Figure 7) par rapport à la membrane non réticulée qui est soluble dans l'acétone, le DMF et le DMSO, contrairement à la membrane réticulée. Les membranes sont alors plongées dans un bain d'acide chlorhydrique à 80°C pendant 4 heures afin d'effectuer l'échange ionique entre les espèces Li⁺ et H⁺.

IV.3.4 Propriétés des membranes

IV.3.4.1 Capacité d'échange ionique (CEI)

La CEI d'une membrane représente le nombre de sites échangeurs de protons pour 1g de matériau. La CEI peut être déterminée à l'aide des compositions molaires calculées par les équations 6 et 7 et résumées dans le Tableau 4.

Le terpolymère statistique (ou à arrangement aléatoire) obtenu a pour formule générale :

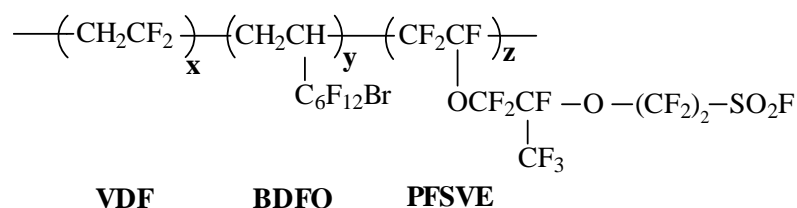


Schéma 7 : Formule chimique des terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) obtenus.

où x, y et z représentent respectivement les pourcentages molaires en VDF, BDFO et PFSVE.

Les masses molaires du VDF, PFSVE et BDFO étant respectivement égales à 64, 446 et 407 g.mol⁻¹ ; la CEI peut être déterminée par la relation suivante :

$$\text{CEI (Eq/g)} = \frac{1}{\frac{x}{z} \times 64 + \frac{y}{z} \times 407 + 446} \quad (\text{Eq.7})$$

Les CEI calculées pour les quatre terpolymères sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Exp.	% mol. en	% mol. en	% mol. en	C EI	Ta ux de	T aux de	Con ductivité
------	--------------	--------------	--------------	---------	-------------	-------------	------------------

	VDF	PFSVE	BDFO	(m éq H ⁺ / g)	go nflément (%)	s olubles (%)	(S/c m)
1	7 2,5	24, 5	3,0	1, 5	36 ,5	-	2.1 0 ⁻⁴
2	7 7,3	19, 5	3,2	1, 3	14 ,1	3 0,2	1.1 0 ⁻⁴
3	8 6,5	10, 5	3,0	0, 9	22 ,5	3 8,3	1.1 0 ⁻⁴
4	9 1,3	5,5	3,2	0, 6	19 ,5	2 6,0	-
Nafi on [®] 117	-	-	-	0, 9	25 -30	-	5.1 0 ⁻²

Tableau 4 : Propriétés électrochimiques des membranes à base de terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) ainsi que celles du Nafion[®] 117.

Les CEI calculées de cette manière sont comprises entre 0,6 et 1,5 méq H⁺ / g. Elles sont directement liées à la quantité z de PFSVE incorporée dans le polymère et augmentent avec celle-ci. De plus, ces valeurs sont supérieures à celle du Nafion[®] 117 (0,9 méq H⁺ / g)^{29,36} exception faite du terpolymère incorporant 5.5 % molaire de PFSVE.

IV.3.4.2 Propriétés thermiques

La stabilité thermique de ces matériaux est inférieure à celle des terpolymères initiaux (suite à l'hydrolyse des fonctions -SO₂F). Elle reste néanmoins assez élevée, essentiellement due à la quantité importante de fluor sur le squelette carboné des terpolymères. La température de décomposition pour 5% de perte en poids, du terpolymère non réticulé, est de l'ordre de 260 °C, et elle est augmentée après le processus de réticulation à haute température (>300 °C) (Figure 7). Cette stabilité thermique reste satisfaisante, car dans le cadre d'une application aux PEMFC la température d'utilisation est comprise entre 80 et 120 °C.

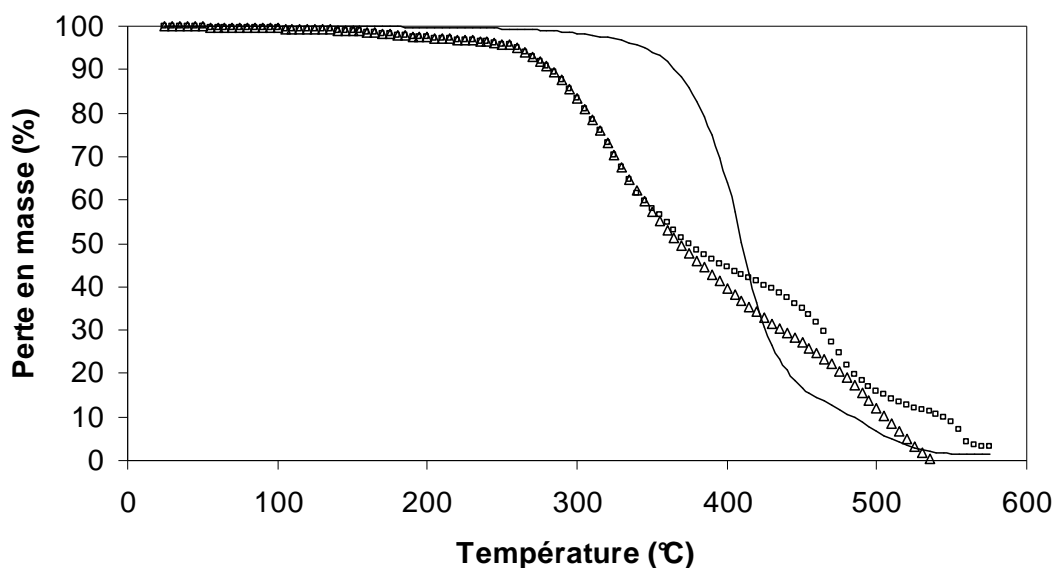


Figure 7 : Thermogrammes ATG sous air d'un terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) initial (trait plein), hydrolysé (▲) et réticulé après hydrolyse (■).

Composition finale en VDF/PFSVE/BDFO : 91,3/5,5/3,2

IV.3.3.3 Taux de gonflement et taux d'insolubles

Les taux de gonflement de ces membranes ionomères ont également été calculés (Equation 8) après immersion de celle-ci dans l'eau pendant 24 heures. Les taux de gonflement des terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) sont résumés dans le tableau 4. Ils confirment la présence de groupements acides sulfoniques dans la membrane et augmentent avec la quantité de PFSVE incorporée dans le matériau et augmentent avec la CEI. Ils sont calculés comme suit :

$$\text{Taux de gonflement (\%)} = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100 \quad \text{(Eq. 8)}$$

M_0 : Masse de la membrane séchée

M_1 : Masse de la membrane après immersion dans l'eau pendant 24 heures

De même, la fraction soluble des membranes a été déterminée après lavage à reflux de l'acétone pendant 24 heures. Cette fraction est déterminée par l'équation 9 et reportée dans le tableau 4 :

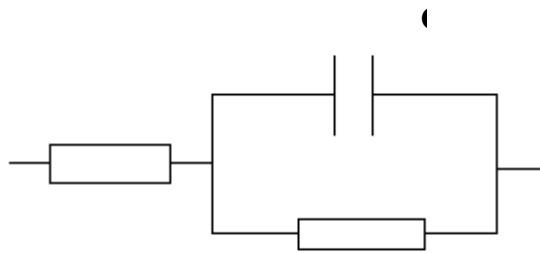
$$\text{Fraction soluble (\%)} = \frac{M_3 - M_2}{M_3} \times 100 \quad \text{(Eq. 9)}$$

avec M_2 : Masse de la membrane après lavage à l'acétone à reflux pendant 24 heures et séchée et M_3 : Masse de la membrane avant lavage

IV.3.3.4 Mesure de la conductivité protonique

IV.3.3.4.1 Principe

La membrane peut être considérée comme un circuit électrique équivalent et plus précisément comme une résistance pure (R_e) sans accumulation de charges. Le montage électrode-membrane-électrode peut être assimilé à un circuit R_e en série avec une résistance et une capacité montées en parallèle, respectivement R_{ct} et C_{dl} , schématisant les phénomènes d'interfaces électrode-membrane. Ce circuit équivalent, fréquemment utilisé dans la littérature³⁷, est représenté sur le Schéma 6.



R_e : Résistance de l'électrolyte
 R_{ct} : Résistance de transfert de charge
 C_{dl} : Capacité double couche

Schéma 6 : Schématisation du circuit équivalent correspondant au montage électrode-membrane-électrode.

L'impédance complexe du circuit équivalent (Schéma 6) est donnée par l'expression suivante:

$$Z = Z' + j Z''$$

où Z' et Z'' représentent la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance Z .

$$Z = R_e + \frac{R_{ct}}{1 + j R_{ct} C_{dl} \omega} \quad (\text{Eq. 10})$$

En pratique, la valeur de résistance (R_e) est mesurée quand la partie imaginaire de l'impédance complexe est nulle ($Z'' = 0$). Elle permet de déterminer la conductivité protonique par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R_e} \times \frac{e}{S} \quad (\text{Eq. 11})$$

où R_e , e et S représentent respectivement la résistance de l'électrolyte, l'épaisseur de la membrane et la surface de contact électrode-membrane. La conductivité s'exprime en Siemens par centimètre⁻¹ ($S.cm^{-1}$).

IV.3.3.4.2 Résultats

Les mesures de conductivité protonique ont été réalisées par spectroscopie d'impédance. Un générateur applique une tension sinusoïdale à l'échantillon et un analyseur mesure le courant alternatif I qui en résulte et donc l'impédance complexe du matériau assimilé à un circuit électrique (Schéma 6). L'appareillage utilisé est constitué d'une cellule à électrodes en platine montées, via des bagues isolantes, sur un étrier. L'échantillon gonflé à l'eau, est placé entre les deux électrodes de platine et le contact électrode / membrane / électrode est assuré par des ressorts situés au niveau des bagues.

Le traitement des données permet de tracer le diagramme de Nyquist (Figure 8) qui correspond à l'évolution de la partie imaginaire de l'impédance complexe du circuit (Z'') en fonction de sa partie réelle (Z') pour différentes fréquences imposées.

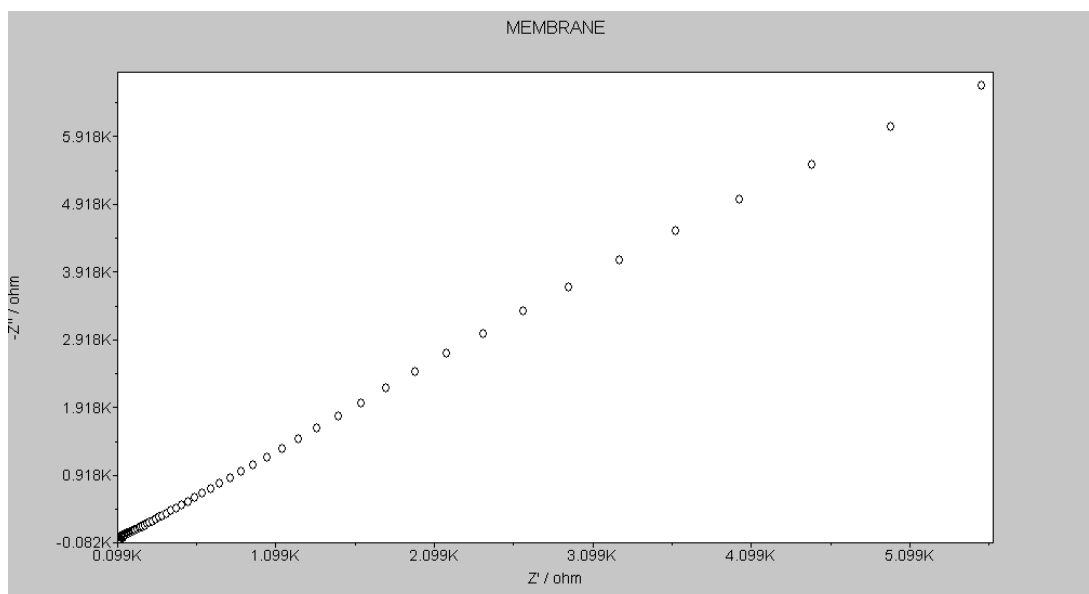


Figure 8 : Diagramme de Nyquist d'un film obtenu à partir d'un terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) hydrolysé et réticulé (composition de la membrane à partir du terpolymère à base de VDF/PFSVE/BDFO de % mol : 77,3/19,5/3,2).

La résistance ohmique obtenue, par régression linéaire, est égale à 124,4 ohms. La conductivité protonique alors déduite par l'équation 5 est de 0,0001 S/cm pour ce type de membrane. Malgré une conductivité très faible comparée au Nafion[®] (0,1 S/cm), ce type de

membrane est encourageant puisque l'incorporation de comonomère réticulable permet l'obtention de produit insoluble au méthanol, qui gonfle dans l'eau sans perte totale des propriétés mécaniques. Par ce biais, l'utilisation de poly(VDF-co-HFP) commerciaux (non conducteurs) n'est plus une nécessité pour la préparation de nos membranes comme réalisées précédemment²⁹.

IV.4 CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre concernait la synthèse d'un 'cure site monomer' ainsi que de sa copolymérisation radicalaire avec le fluorure de vinylidène (VDF), et enfin de la réticulation des copolymères résultants. Ainsi, dans un premier temps le monomère original $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{Br}$ (BDFO) a été synthétisé par déshydrobromation du 1,8-dibromo-1H,1H,2H,2H-perfluorooctane en présence de KOH avec un rendement de 77 %. La copolymérisation radicalaire du VDF avec le BDFO a abouti à la formation de copolymères poly(VDF-co-BDFO) originaux, incorporant de 3,6 à 12,2 % de chaînes pendantes bromées, avec de bons rendements. Il est à noter que les protons de l'insaturation du BDFO n'ont pas occasionné de réaction de transfert. De plus, l'extrémité bromée est conservée au cours de la polymérisation et elle transfère peu avec le VDF (3%). Des expériences en présence d'hexafluoropropène (HFP) comme teroléfinés ont mené à l'obtention de matériaux possédant des propriétés d'élastomères. L'ensemble des matériaux obtenus ont été mis en jeu dans un processus de réticulation via un système triallyl isocyanurate/péroxyde. L'étude des propriétés thermiques (ATG, DSC) sous formes réticulées et non réticulées montrent une amélioration nette de la thermostabilité du copolymère réticulé. Ces copolymères ont été comparés à des copolymères poly(VDF-co-HFP) réticulés par des diamines. Ils semblent que même si l'introduction d'un comonomère bromé est nécessaire, cette méthode reste néanmoins une bonne alternative pour la réticulation de polymères à base de VDF en terme d'amélioration de la stabilité thermique, comparé à l'utilisation de diamines.

Le BDFO a ensuite été engagé dans des réactions de terpolymérisation radicalaire avec le VDF et le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle (PFSVE). Ces essais ont mené à l'obtention de matériaux originaux porteurs de fonctions latérales $-\text{SO}_2\text{F}$ et $-\text{R}_f-\text{Br}$. Après la caractérisation des terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) par RMN du ^1H et du ^{19}F , GPC, ATG et DSC, leur hydrolyse en milieu basique a été mise en œuvre avec succès sans déshydrofluoration du squelette VDF. Ces terpolymères ont ensuite conduit à des films qui ont été aussi réticulés. Les CEI de ces matériaux originaux sont comprises entre 0,6 et 1,5 méq / g. Les taux de gonflement, les conductivités protoniques, qui augmentent avec la CEI, sont respectivement de l'ordre de 30 % et de 0,1 mS / cm. Même si les performances de ces membranes sont bien inférieures à celles du Nafion[®] (0,1 S/cm), ce procédé permet la préparation de membranes insolubles dans le méthanol qui contiennent des fonctions $-\text{SO}_3\text{H}$ maintenant de bonnes propriétés mécaniques après immersion dans l'eau.

Afin d'augmenter les conductivités protoniques des membranes, il serait intéressant d'envisager différentes compositions des trois monomères, voire l'utilisation d'un comonomère apportant une augmentation de la température de transition vitreuse.

Références

- (1) Seiler, D. A., *Modern Fluoropolymers: PVDF for Chemical Industry*; Wiley, New-York, 1997.
- (2) Ameduri, B.; Boutevin, B. *Well-Architected Fluoropolymers : Synthesis, Properties and Applications*; Elsevier: Amsterdam, 2004.
- (3) Taguet, A.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Adv. Polym. Sci.*, 2005, 184, 127-211.
- (4) Thomas, D. K. *J. Appl. Polym. Sci.* 1964, 8, 1415-1427.
- (5) Logothetis, A. L. *Prog. Polym. Sci.* 1989, 14, 251-296.
- (6) Schmiegel, W. W. *Angew. Makromol. Chem.* 1979, 76/77, 39-65.
- (7) Ameduri, B.; Boutevin, B.; Kostov, G. *Prog. Polym. Sci.* 2001, 26, 105-187.
- (8) Taguet, A.; Ameduri, B.; Boutevin, B. soumis à *J. Polym. Sci., Part A, Chem. Phys.* 2005.
- (9) Taguet, A.; Ameduri, B.; Dufresne, A. soumis à *J. Polym. Sci., Part A, Chem. Phys.* 2005.
- (10) Jones, D.; Roziere, J. *Handbook of Fuel Cells.*, New-York, Wiley 2003, Chapitre 3, 447-463.
- (11) Hickner Michael, A.; Ghassemi, H.; Kim Yu, S.; Einsla Brian, R.; McGrath James, E. *Chemical reviews* 2004, 104, 4587-4611.
- (12) Doyle, M.; Rajendran, G. Perfluorinated membranes, In: Vielstich W, Hubert A, Gasteiger M, Lamm A, (eds); *Handbook of fuel cells - Fundamentals, Technology and Applications*; Fuel Cell Technology and Applications, New-York, Wiley, 2003;3(30):351-395.
- (13) Arcella, V.; Ghielmi, A.; Tommasi, G. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 2003, 984, 226-244.
- (14) Li, Q.; He, R.; Jensen, J. O.; Bjerrum, N. J. *Chem. Mater.* 2003, 15, 4896-4915.
- (15) Souzy, R.; Ameduri, B. *Prog. Polym. Sci.* 2005, 30, 644-687.
- (16) Feiring, A. E.; Doyle, C. M.; Roelofs, M. G.; Farnham, W. B.; Bekiarian, P. G.; Blau, H. A. K. (E. I. Du Pont de Nemours & Co.), WO Patent, 9945048, 1999.
- (17) Ameduri, B. M.; Armand, M.; Boucher, M.; Manseri, A. (Hydro-Quebec), WO Patent, 096268, 2001.
- (18) Ameduri, B. M.; Armand, M.; Boucher, M.; Manseri, A. (Hydro-Quebec), WO Patent, 049760, 2001.
- (19) Ameduri, B. M.; Armand, M.; Boucher, M.; Manseri, A. (Hydro-Quebec), WO Patent, 049757, 2001.

-
- (20) Ameduri, B. M.; Armand, M.; Boucher, M.; Boutevin, B. L. (Hydro-Quebec), WO Patent, 049758, 2001.
- (21) Feiring, A. E.; Bekiarian, P. G.; Doyle, C. M.; Farnham, W. B.; Morken, P. A.; Roelofs, M. G. (E. I. Du Pont de Nemours & Co.), US Patent, 6667377, 2003
- (22) Bekiarian, P. G.; Doyle, M.; Farnham, W. B.; Feiring, A. E.; Morken, P. A.; Roelofs, M. G.; Marshall, W. J. J. *Fluorine Chem.* 2004, 125, 1187-1204.
- (23) Sauguet, L.; Ameduri, B.; Boutevin, B. soumis à *Polymer* 2005.
- (24) Sauguet, L.; Ameduri, B.; Boutevin, B. soumis à *Macromolecules*. 2005.
- (25) Russo, S.; Behari, K.; Chengji, S.; Pianca, M.; Barchiesi, E.; Moggi, G. *Polymer* 1993, 34, 4777-4781.
- (26) Pianca, M.; Barchiesi, E.; Esposto, G.; Radice, S. J. *Fluorine Chem.* 1999, 95, 71-84.
- (27) Guiot, J.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Macromolecules* 2002, 35, 8694-8707.
- (28) Boyer, C.; Valade, D.; Sauguet, L.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Macromolecules* 2005, (in press).
- (29) Souzy, R.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Capron, P.; Marsacq, D.; Gebel, G. *Fuel Cells* 2005, 5, 383-397.
- (30) Modena, S.; Pianca, M.; Tato, M.; Moggi, G.; Russo, S. J. *Fluorine Chem.* 1989, 43, 15-25.
- (31) Ameduri, B.; Boutevin, B.; Kostov, G. *Macromol. Chem. Phys.* 2002, 203, 1763-1771.
- (32) Ameduri, B. M.; Manseri, A.; Boucher, M. (Hydro-Quebec), WO Patent, 050142, 2002.
- (33) Pianca, M.; Bonardelli, P.; Tato, M.; Cirillo, G.; Moggi, G. *Polymer* 1987, 28, 224-230.
- (34) Ameduri, B.; Boutevin, B. J. *Fluorine Chem.* 2005, 126, 221-229.
- (35) Kelly, J. Y.; Dominey, R. N.; Resnick, P. R.; DeSimone, J. M. Preprints of - Amer. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Symposium 2005, 50, p 575-576, Washington August 28-September 2.
- (36) Balland, L. A.; Pereira, F.; Capron, P.; Mercier, R. (Commissariat a l'Energie Atomique), FR Patent, 2843399, 2004.
- (37) Haufe, S.; Stimming, U. J. *Membr. Sci.* 2001, 185, 95-103.

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériels

Le 2,5-Bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane, tech. 90% (Luperox 101[®]), le 2-bromopropionate de méthyle, l'acide 2-bromopropionique, le CuBr (purifié par la méthode décrite par Keller et Wycoff), le styrène et l'HMTETA nous ont été fournis par Aldrich Chimie (38299 Saint Quentin-Fallavier, France) tandis que le pentane, l'acétone, le méthanol, l'éthanol, le THF, le DMF, l'acétonitrile, le KOH, l'acide chlorhydrique (35 %) et le Na₂SO₄ l'ont été par SDS. Le carbonate de lithium et le potassium éthyle xanthate sont commandés chez Fluka. Le fluorure de vinylidène, l'hexafluoropropène, le chlorotrifluoroéthylène et le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane nous ont été gracieusement fournis par Solvay S.A. tandis que C₈F₁₇Br et C₆F₁₃C₂H₄-OH l'ont été par Atofina. Le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle (PFSVE) est commandé chez Synquest (Florida, USA). Le *tert*-amyl peroxyvalate (TAPPI) et le *tert*-butyl peroxyvalate ont été généreusement offerts par Akzo France, 60202 Compiègne.

Spectroscopie RMN

Les différentes RMN du ¹H, ¹³C et ¹⁹F ont été réalisées à température ambiante sur des appareils Bruker AC 200 et AC 250. Le solvant deutérié est l'acétone d⁶ ou le CDCl₃. La référence interne est le TMS pour la RMN ¹H et ¹³C, et le CFC₃ pour la RMN ¹⁹F. Les constantes de transfert et les déplacements chimiques sont donnés respectivement en hertz (Hz) et ppm.

Autoclaves

Les réactions de copolymérisation avec le VDF ont été réalisées dans un autoclave Parr System de 160 mL en Hastelloy, muni d'une palle d'agitation. Cet autoclave est équipé de vannes d'entrée et de sortie, d'un manomètre et d'une pastille de sécurité. Un système électrique contrôle la vitesse de l'agitation, de même qu'un thermocouple et un régulateur de chauffe intégré permettent d'imposer et de vérifier la température au sein du réacteur.

Analyses CPV, GPC, ATG et DSC

Les Chromatographies en Phase Vapeur (CPV) ont été réalisées avec un appareil Delsi (modèle 330) équipé d'une colonne OV1, 2 m x 1,8 sous pression d'azote. L'injecteur était maintenu à 255 °C et le détecteur à 260 °C. La programmation en température démarrait de 35 °C à 250 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min⁻¹. L'appareil de CPV était connecté à un intégrateur Hewlett Packard (modèle 3390) avec un système de calcul automatique de l'aire des pics observés sur le chromatogramme.

Les analyses SEC ou GPC sont réalisées à 30°C sur des colonnes de type 2HR5E et 1HR2E avec comme phase mobile du THF.

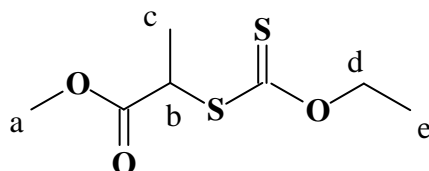
L'analyse Thermogravimétrique (ATG) est effectuée avec un appareil TA Instruments, TGA 51. Un échantillon de masse comprise entre 10 et 15 mg est placé dans une nacelle en platine. L'échantillon est chauffé de 30°C à 580°C avec une vitesse de 5°C/min, sous air.

La Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est réalisée avec un appareil de type Perkin Elmer Pyris 1. L'appareil est étalonné avec de l'indium et le n-décane. Les échantillons, après avoir été refroidis à -105 °C pendant 20 min., sont chauffés à 20°C/min jusqu'à la température de 100 °C. Ils sont à nouveau refroidis à -100 °C et deux autres cycles de chauffe sont effectués afin de déterminer la Tg.

Synthèses du chapitre III

Synthèse du xanthate hydrogéné (X_1)

Dans un ballon monocol, 9,59 g ($5,98 \cdot 10^{-2}$ mol.) de sel de potassium éthyle xanthate sont dissous dans l'éthanol et placés sous agitation dans un bain de glace. 10,00 g ($5,99 \cdot 10^{-2}$ mol.) de 2-bromopropionate de méthyle sont additionnés à la solution sous agitation et flux d'argon. Après 16 heures de réaction, la solution est traitée avec 100 mL d'eau afin d'éliminer l'excès de sel de xanthate, suivi de trois extractions avec 150 mL d'éther/pentane (1/2). La phase organique est séchée avec Na_2SO_4 et le solvant évaporé. 10,6 g de xanthate hydrogéné (X_1) sont obtenus (Rendement : 98 %). Le produit est ensuite analysé par spectroscopie RMN du ^1H .

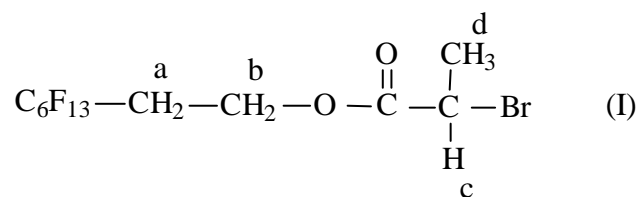


^1H NMR (acetone- d_6 , ppm) δ : 1,21 (t, $^3J_{\text{HeHd}} = 7,41$ Hz, He, 3H) ; 1,35 (d, $^3J_{\text{HcHb}} = 7,34$ Hz, Hc, 3H) ; 3,52 (s, Ha, 3H) ; 4,21 (q, $^3J_{\text{HbHc}} = 7,33$ Hz, Hb, 1H) ; 4,45 (q, $^3J_{\text{HdHe}} = 7,24$ Hz, Hd, 2H).

Synthèse du xanthate fluoré (X_2)

Synthèse du précurseur (I)

Dans un ballon monocol équipé d'un montage Dean Stark et d'un réfrigérant 10,00 g (0,0274 mol.) de $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{-OH}$, 4,41 g (0,0288 mol.) d'acide 2-bromopropionique et 0,13 g (0,0014 mol.) d'acide méthane sulfonique sont introduits dans le toluène. Le milieu réactionnel est chauffé à 120 °C sous pression atmosphérique et agité pendant 24 heures. Après réaction, le produit est traité par une solution d'eau basique afin d'éliminer l'excès d'acide. Le toluène est évaporé de la phase organique. Le produit final est analysé par spectroscopie RMN du ^1H et du ^{19}F . Le rendement de cette réaction est estimé à 77 %.

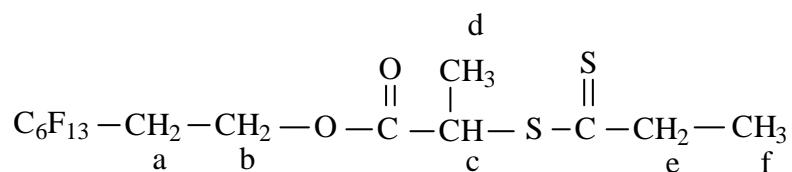


^1H NMR (acetone- d_6 , ppm) δ : 1,8 (d, $^3J_{\text{HdHc}} = 7,04$ Hz, Hd, 3H) ; 2,7 (tt, $^3J_{\text{HaHb}} = 6,06$ Hz, $^3J_{\text{HaF}} = 19,17$ Hz, Ha, 2H) ; 4,55 (superposition du triplet et du quadruplet attribués respectivement à Hb et Hc, $^3J_{\text{HbHa}} = 6,8$ Hz, $^3J_{\text{HcHd}} = 6,06$ Hz, Hb and Hc, 3H).

^{19}F NMR (acetone- d_6 , ppm) δ : -81,5 (m, $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$, 3F) ; -114,2 (m, $\text{C}_4\text{F}_9\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-}$, 2F) ; -122,5 (m, $\text{C}_4\text{F}_9\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-}$, 2F) ; -123,5 (m, $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$, 2F) ; -124,2 (m, $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$, 2F) ; -126,8 (m, $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$, 2F).

Synthèse du xanthate fluoré (X_2)

Dans un ballon monocol, 1,45 g ($9,01 \cdot 10^{-3}$ mol.) de sel de potassium éthyle xanthate sont dissous dans l'éthanol et placés sous agitation dans un bain de glace. Puis, 3,00 g ($6,01 \cdot 10^{-3}$ mol.) du composé I sont dissous dans l'éthanol et additionnés à la solution sous agitation et flux d'argon. Après 16 heures de réaction, la solution est traitée avec 100 mL d'eau afin d'éliminer l'excès de sel de xanthate, suivi de trois extractions avec du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane. La phase organique est séchée avec Na_2SO_4 et le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane évaporé. Le produit est ensuite analysé par spectroscopie RMN du ^1H et du ^{19}F .



^1H NMR (acetone- d_6 , ppm) δ : 1,4 (t, $^3J_{\text{HfHe}} = 7,24$ Hz, Hf, 3H) ; 1,6 (d, $^3J_{\text{HdHc}} = 7,04$ Hz, Hd, 3H) ; 2,7 (tt, $^3J_{\text{HaHb}} = 6,06$ Hz, $^3J_{\text{HaF}} = 19,17$ Hz, Ha, 2H) ; 4,55 (superposition du triplet et des deux quadruplets respectivement attribués aux protons Hb, Hc and He).

^{19}F NMR (acetone- d_6 , ppm) δ : -81,4 (m, $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$, 3F) ; -114,2 (m, $\text{C}_4\text{F}_9\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-}$, 2F) ; -122,4 (m, $\text{C}_4\text{F}_9\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-}$, 2F) ; -123,5 (m, $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$, 2F) ; -124,2 (m, $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$, 2F) ; -126,7 (m, $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$, 2F).

Exemple procédure de copolymérisation du VDF avec l'HFP par MADIX

L'autoclave est fermé, et 20 bars d'azote sont introduits. Le système est laissé 30 minutes afin de détecter d'éventuelles fuites. L'azote est dégazé, et la cuve est placée sous vide. Une solution contenant l'amorceur (le *tert*-amyl peroxyvalate (TAPPI)), le solvant (généralement le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane) et l'agent de contrôle est introduite dans le réacteur à l'aide d'un entonnoir relié directement à une vanne de l'autoclave. On introduit ensuite successivement l'HFP, puis le VDF. Les quantités des monomères gazeux introduites sont calculées par différence de pesée de l'autoclave. Le mélange réactionnel est progressivement porté à température de travail (généralement 65 °C) en maintenant la vitesse d'agitation à pendant 20 heures. A la fin de la réaction, l'autoclave est refroidi à température ambiante, puis dégazé. La conversion globale est déterminée par gravimétrie. Les copolymères obtenus sont solubilisés dans le THF et précipités deux fois dans le pentane froid afin de les purifier puis analysés par spectroscopie RMN du ^1H et du ^{19}F .

Synthèses du chapitre IV

Synthèse d'un terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO)

Après un test de pression avec 30 bars d'azote pendant 30 minutes afin de détecter d'éventuelles fuites, la cuve est placée sous vide. Une solution contenant l'amorceur (2,5-bis(*tertio*-butyl peroxy)-2,5-dimethylhexane (DHBP)), le solvant (le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane) et les deux comonomères (le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyle (PFSVE) et le 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ène (BDFO)) est introduite dans le réacteur à l'aide d'un entonnoir relié directement à une vanne de l'autoclave. On introduit ensuite le VDF. La quantité de monomère introduite est calculée par différence de pesée de l'autoclave. Le mélange réactionnel est porté à 135 °C en maintenant la vitesse d'agitation pendant 7 heures. A la fin de la réaction, l'autoclave est refroidi à température ambiante, puis dégazé. La conversion en VDF est déterminée par pesée. Les terpolymères obtenus sont solubilisés dans l'acétone et précipités dans le pentane froid afin de les purifier, puis analysés par spectroscopie RMN du ^1H et du ^{19}F .

Procédure d'hydrolyse d'un terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO)

Dans un ballon de 100 mL, 3.0 g de terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) de composition 72,5/24,5/3,0 et 0,804 g ($1,1 \cdot 10^{-2}$ mol.) de Li_2CO_3 sont agités avec 50 mL de méthanol à température ambiante. Après 16 heures, la solution est filtrée et le solvant évaporé. Le polymère est alors solubilisé avec 50 mL d'éther, agité pendant 2 heures. La solution est centrifugée, filtrée et le solvant évaporé. Le terpolymère poly(VDF-ter-PFVE-ter-BDFO) hydrolysé est analysé en RMN du ^{19}F montrant la disparition du signal centré à +45 ppm attribué au groupement $-\text{SO}_2\text{F}$.

Procédure de réticulation d'un terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO)

5 g de terpolymère poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) de composition 72,5/24,5/3,0, 0,2296 g ($9,2 \cdot 10^{-4}$ mol.) de triallyl isocyanurate et 0,2968 g ($9,2 \cdot 10^{-4}$ mol.) de 2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane sont solubilisés dans l'acétone. Cette solution est coulée

dans un moule en Téflon[®] et après évaporation de l'acétone, l'ensemble (moule et film) est placé sous presse à 150 °C pendant 50 minutes. Après réticulation, le film est insoluble dans l'acétone, le méthanol, l'acétonitrile, le THF, le DMF et DMSO.

Synthèses du chapitre V

Procédure de polymérisation du styrène par ATRP à partir du C₈F₁₇Br

Dans un ballon monocol, le C₈F₁₇Br est dissout dans le DMAc. Le styrène fraîchement distillé, le CuBr (purifié) et l'HMTETA sont ensuite introduits. Le milieu réactionnel est ensuite dégazé par un fort bullage d'argon pendant 20 minutes. Le mélange réactionnel est agité et porté à 90 °C. Un bouchon de septum permet le prélèvement d'échantillons, qui sont analysés en CPV, GPC, RMN du ¹H et du ¹⁹F.

Procédure de synthèse des copolymères greffés poly(VDF-g-PS)

Dans un ballon monocol, 2,0 g de copolymère poly(VDF-co-BDFO) (composition en VDF/BDFO : 93,9/6,1) sont totalement dissous dans du DMF. 4,0 g (3,8 10⁻² mol.) de styrène fraîchement distillé, 2,8 10⁻² g (1,9 10⁻⁴ mol.) de CuBr et 4,4 10⁻² g (1,9 10⁻⁴ mol.) d'HMTETA sont successivement ajoutés. La solution est dégazée par bullage d'argon pendant 20 minutes. Le mélange réactionnel est agité et porté à 90 °C. A 70 % de conversion en styrène, la réaction est stoppée. Le polymère est précipité dans le méthanol, séché et analysé par RMN du ¹H et du ¹⁹F, GPC, DSC et ATG.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude consistait à synthétiser et à évaluer les performances électrochimiques d'une nouvelle génération de polymères fluorés incorporant du fluorure de vinylidène et des termonomères fonctionnalisés par des acides sulfoniques, comme électrolyte pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Dans cette optique, deux voies de préparation de membranes fluorées PEMFC ont été réalisées après une mise au point sur l'élaboration des membranes commerciales par co- et terpolymérisation de monomères fluorés aliphatiques fonctionnels avec des alcènes fluorés commerciaux. La première, s'appuie sur la co- et terpolymérisation radicalaire directe d'un monomère fluoré aliphatique fonctionnel possédant un groupement fluorure de sulfonyl avec des oléfines fluorées (fluorure de vinylidène (VDF), hexafluoropropène (HFP), chlorotrifluoroéthylène (CTFE), bromotrifluoroéthylène (BrTFE) et 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ène (BDFO)). La seconde est basée sur la modification chimique de copolymères à base de VDF et BDFO.

I) Dans le cadre de la première voie, une étude modèle de (co)polymérisation radicalaire en solution des monomères précités a été réalisée sur le perfluoro(4-méthyl-3,6-dioxaoct-7-ène) fluorure de sulfonyl (PFSVE). Les procédés de co- et terpolymérisation ont été optimisés en terme de choix de solvant et d'amorceur. Les meilleurs résultats ont été obtenus en présence d'un solvant fluoré (le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane), limitant les réactions de transfert, et d'un peroxyde amorceur (2,5-Bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane). De ces travaux, les conclusions suivantes ont été formulées : i) Le PFSVE copolymérise bien avec le VDF alors que les copolymérisations avec l'HFP ou avec le CTFE conduisent à des oligomères avec de faibles rendements ; ii) les rapports de réactivité déterminés avec le VDF confirment que cet éther vinylique perfluorofonctionnel ne s'homopolymérise pas ; iii) la terpolymérisation radicalaire en présence de VDF et d'HFP permet une augmentation du rendement et de l'incorporation en monomère fonctionnel ; iv) la terpolymérisation avec le VDF et le CTFE mène à des terpolymères poly(VDF-ter-CTFE-ter-PFSVE) originaux porteurs de fonctions $-SO_2F$. Les microstructures des différents terpolymères (taux d'incorporation des monomères) ont été caractérisées par spectroscopie RMN du 1H et surtout du ^{19}F et les stabilités thermiques (T_g et T_{dec}) ont été déterminées. Les taux d'incorporation du PFSVE dans les terpolymères avec le VDF varient de 5 à 40 %. Il a été montré que les

pourcentages molaires croissants de PFSVE faisaient diminuer les propriétés de thermostabilité de ces matériaux.

Dans un deuxième temps, la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) a été utilisée afin d'obtenir des copolymères à architecture contrôlée comportant un bloc VDF hautement cristallin. Un premier travail, porté sur l'étude de la synthèse de PVDF cristallin par ITP, a montré que la synthèse de PVDF de haut degré de polymérisation (> 50) était rendu difficile par l'inversion du VDF au cours de la réaction. En revanche, la méthode par addition fragmentation réversible utilisant les xanthates a abouti à des résultats encourageants. Un xanthate original à chaîne perfluorée a d'abord été synthétisé avec succès. Puis son efficacité pour la synthèse de copolymères poly(VDF-co-HFP) par procédé MADIX a été comparée à celle d'un xanthate hydrogéné plus classique. Il a permis l'obtention de copolymère poly(VDF-co-HFP) avec des rendements de l'ordre de 50 %. Si le contrôle de ces copolymères poly(VDF-co-HFP) semble légèrement moins bon que dans le cas de l'utilisation du xanthate hydrogéné, ce xanthate permet une estimation des masses molaires des copolymères par RMN du ^{19}F . Des copolymères poly(VDF-co-HFP) ont été utilisés comme amorceurs macromoléculaires dans des réactions de redémarrage avec du VDF et de l'HFP avec succès. Néanmoins des études de redémarrage et d'augmentation des rendements doivent encore être poursuivies afin d'améliorer ce système. Il serait également intéressant de synthétiser un xanthate possédant un groupement Z fluoré ($-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ par exemple) dont la présence, identifiée en RMN du ^{19}F après réaction confirmerait le bout de chaîne $\text{VDF}-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)\text{SC}(\text{S})\text{OCH}_2\text{CF}_3$. Une étude concernant sur la cinétique et la RMN du ^{19}F des matériaux de faible DP_n serait très enrichissante dans le cadre d'une étude théorique.

Par la suite, les conditions expérimentales optimales de polymérisation radicalaire en solution du PFSVE avec des oléfines fluorées obtenues dans l'étude modèle ont été utilisées pour terpolymériser le PFSVE avec des mélanges VDF et 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ène (BDFO). Ces résultats, ont permis de conclure que dans les mêmes conditions, la réactivité du PFSVE restait inchangée par rapport aux terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-HFP) précédemment obtenus. En effet, les rendements massiques obtenus sont supérieurs à 75 % avec des taux d'incorporation finaux en PFSVE dans les terpolymères particulièrement intéressants variant de 5,5 à 24,5 % molaire. Néanmoins, il a été établi que l'augmentation de la quantité de PFSVE au sein des matériaux se traduit par la diminution de leurs masses molaires, thermostabilité et température de transition. Les terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) ont ensuite été hydrolysés en présence de Li_2CO_3 dans le

méthanol sans dégrader le squelette fluorocarboné. A partir de ces terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) originaux, des membranes ont été préparées par réticulation des sites bromés latéraux *via* un système triallyl isocyanurate/péroxyde. Ces matériaux possèdent une bonne thermostabilité, et des capacités d'échange ionique (CEI) comprises entre 0,6 et 1,5 méq / g. Les taux de gonflement moyens sont voisins de 30 % mais les conductivités protoniques (σ) restent faibles (de l'ordre 0,1 mS/cm). Cette étude malgré de faibles conductivités protoniques a permis l'obtention de membranes sans l'utilisation d'alliage avec des copolymères poly(VDF-co-HFP) commerciaux.

II) La deuxième alternative de cette étude est une approche de greffage de polystyrène sur des copolymères incorporant du VDF et le 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ène (BDFO). Une étude modèle de la polymérisation du styrène par ATRP à partir du $C_8F_{17}Br$ comme amorceur a d'abord été réalisée avec succès. Des copolymères greffés PVDF-g-PS ont ensuite été synthétisés. Il est à noter que des matériaux similaires ont été décrits dans la littérature^{1,2} (irradiation du PVDF puis greffage du polystyrène) et conduisent à des membranes possédant une conductivité équivalente à celle du Nafion[®]. Néanmoins, notre démarche reste originale dans la mesure où elle fait intervenir l'utilisation de la polymérisation radicalaire contrôlée. Ainsi, il est possible de faire varier à façon la taille du greffon polystyrène et d'étudier l'influence de celle-ci par rapport au PVDF. Même si nous n'avons pas sulfoné les greffons polystyrènes pour l'obtention de PVDF-g-PSSA, nos copolymères présentent l'avantage de ne pas posséder de points de fragilités (ponts éthers) contrairement à ceux de Sundholm^{1,2}. Différents taux de sulfonation peuvent également être envisagés afin d'apprécier leurs influences sur les mesures de conductivité. Ce type de matériaux possède également l'avantage de pouvoir être réticulé en fin de processus à l'aide des fonctions bromées terminales. Ainsi, l'insolubilité dans le méthanol peut être assurée quelque soit le taux de sulfonation du matériau. De plus contrairement à ce qui est utilisé dans l'industrie, ce procédé de préparation des membranes PEMFC ne fait pas intervenir d'étape d'irradiation du polymère (méthode aléatoire vis à vis de la quantité de point de greffage et dégradation des chaînes polymères). De plus, il serait également intéressant d'envisager la phosphonation des cycles aromatiques du styrène, $-R-P(O)(OH)_2$ (avec R : cycle aromatique) qui devrait être plus stable thermiquement et qui pourrait avoir une influence sur l'efficacité du transport protonique par la création de canaux de conduction.

Références

- (1) Holmberg, S.; Lehtinen, T.; Naesman, J.; Ostrovskii, D.; Paronen, M.; Serimaa, R.; Sundholm, F.; Sundholm, G.; Torell, L.; Torkkeli, M. *Journal of Materials Chemistry* **1996**, *6*, 1309-1317.
- (2) Holmberg, S.; Holmlund, P.; Wilen, C.-E.; Kallio, T.; Sundholm, G.; Sundholm, F. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2002**, *40*, 591-600.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------	---

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	6
------------------------------------	---

PARTIE A : LE FLUORURE DE VINYLIDENE	7
--------------------------------------	---

I.1 INTRODUCTION	7
I.2 LE FLUORURE DE VINYLIDENE	7
I.2.1 Synthèse	7
I.2.2 Propriétés	8
I.3 LE POLYFLUORURE DE VINYLIDENE	9
I.3.1 Synthèse	9
I.3.1.1 Polymérisation en suspension	9
I.3.1.2 Polymérisation en émulsion	1
I.3.1.3 Polymérisation en solution	1
I.3.1.4 Polymérisation en masse	1
I.3.1.5 Polymérisation en CO ₂ supercritique	1

	1
I.3.2 Propriétés du PVDF	1
	2
I.3.2.1 Propriétés physiques	1
	2
I.3.2.2 Propriétés chimiques	1
	3
I.3.2.3 Propriétés mécaniques	1
	3
I.3.2.4 Propriétés électriques	1
	3
I.3.2.5 Propriétés aux radiations	1
	3
I.3.3 Applications	1
	4
I.3.3.1 Revêtements	1
	4
I.3.3.2 Câblerie	1
	4
I.3.3.3 Génie chimique	1
	4
I.3.3.4 Industrie alimentaire	1
	5
I.4 LES COPOLYMERES DU VDF	1
	5
I.4.1 Copolymères fluorés non fonctionnels	1
	5
I.4.1.1 VDF/CF ₃ COCF ₃	1
	5
I.4.1.2 VDF/H ₂ C=CH-Rf	1
	6
I.4.1.3 VDF/H ₂ C=C(CF ₃) ₂	1
	6

I.4.1.4 VDF/H ₂ C=CHF	1
	7
I.4.1.5 VDF/HFC=CF-CF ₃	1
	7
I.4.1.6 VDF/F ₂ C=CH-CF ₃	1
	7
I.4.1.7 VDF/F ₂ C=CH-C ₆ F ₁₃	1
	8
I.4.1.8 VDF/F ₂ C=CHF	1
	9
I.4.1.9 VDF/F ₂ C=CFORf	1
	9
I.4.1.10 VDF/F ₂ C=CFBr	2
	0
I.4.1.11 VDF/F ₂ C=CFCl	2
	0
I.4.1.12 VDF/F ₂ C=CFCF ₃	2
	0
I.4.1.13 VDF/F ₂ C=CF ₂	2
	1
I.4.2 Copolymères fluorés fonctionnels	2
	1
I.4.2.1 VDF/F ₂ C=CF-(CF ₂) _m -(CH ₂) _n -X (X = -OH ou -CH(O)-CH ₂)	2
	1
I.4.2.2 VDF/H ₂ C=CF-COOCH ₃	2
	2
I.4.2.3 VDF/F ₂ C=CF-(CH ₂) ₃ -OAc	2
	2
I.4.2.4 VDF/F ₂ C=CF-(CH ₂) ₃ -SAc	2
	2
I.4.2.5 VDF/F ₂ C=C(CF ₃)COF	2
	3
I.4.2.6 VDF/F ₂ C=CFOX, avec X groupement fonctionnel ou	2

I.2.1.7 Poly(oxyde de phénylène) phosphoniques	3
	9
I.2.1.8 Polyphosphazènes sulfonés	4
	0
I.2.1.9 Conclusion sur les membranes hydrogénées	4
	1
I.2.2 polymères fluorés	4
	1
I.2.2.1 Monomères fluorés aliphatiques porteurs de fonction fluorure de sulfonyle	4
	1
I.2.2.1.1 Le procédé de Du Pont de Nemours	4
	2
I.2.2.1.2 Le procédé de Dow Chemical	4
	3
I.2.2.1.3 Le procédé Solvay Solexis	4
	3
I.2.2.1.4 Le procédé Asahi Glass	4
	4
I.2.2.2 Monomères vinyl alkoxy perfluoré acide carboxylique	4
	7
I.2.2.2.1 Technologie Du Pont	4
	8
I.2.2.2.2 Technologie Dow Chemical	4
	8
I.2.2.2.3 Procédé Asahi Glass	4
	9
I.2.2.3 Monomères perfluorovinyléther acide phosphonique	5
	0
I.2.2.4 Autres monomères trifluorovinylés fonctionnels	5
	1
I.2.2.4 Les membranes greffées par irradiation	5
	1
I.2.2.5 Conclusion sur les membranes fluorées	5

	2
I.3 MEMBRANES ECHANGEUSES DE PROTONS A BASE DE VDF	5
	3
I.3.1 Membranes issues de la copolymérisation de comonomère fonctionnel avec le VDF	5
	3
I.3.1.1 Membranes fluorées aliphatiques par copolymérisation radicalaire du PFSVE avec le VDF	5
	3
I.3.1.2 Membranes fluorées aromatiques par copolymérisation radicalaire de l'acide 4-[(trifluorovinyl)oxy]benzene sulfonique avec le VDF.	5
	4
I.3.1.3 Membranes fluorées aliphatiques par copolymérisation du 7-fluorure de sulfonyle-5-oxa-3,3,4,4,6,6,7,7-octafluorohept-1-ène avec le VDF	5
	5
I.3.2 Membranes issues de la modification chimique de polymères fluorés à base de VDF	5
	5
I.3.2.1 Membranes greffées par irradiation	5
	5
I.3.2.2 Membranes obtenues par modification chimique de poly[(VDF-alt-TFMAA)-co-HFP]	5
	6
I.3.2.3 Membranes obtenues par greffage d'amines aromatiques sulfoniques sur des poly(VDF-co-HFP) commerciaux.	5
	7
REFERENCES	5
	9
CHAPITRE II : MODELE DE COPOLYMERISATION	6
RADICALAIRE DU PERFLUORO(4-METHYL-3,6-DIOXA OCT-7-ENE)	2
FLUORURE DE SULFONYLE AVEC DES ALCENES FLUORES.	2
INTRODUCTION	6
	7
RESULTS AND DISCUSSION	6
	8
I Radical copolymerization of PFSVE with HFP or CTFE or VDF	6
	8

I.1 Attempts to synthesize poly(HFP-co-PFSVE) copolymers	7
	0
I.2 Synthesis of poly(CTFE-co-PFSVE) copolymers	7
	1
I.3 Synthesis of poly(VDF-co-PFSVE) copolymers	7
	5
I.3.1 Characterization of the microstructures of poly(VDF-co-PFSVE) copolymers	7
	5
I.3.2 Kinetics of radical copolymerization of VDF with PFSVE	7
	7
I.3.3 Determination of glass transition temperatures (T _g) of poly(VDF-co-PFSVE) copolymers	8
	0
II Radical terpolymerization of perfluoro(4-methyl-3,6-dioxaoct-7-ene) sulfonyl fluoride (PFSVE) with VDF and HFP, with VDF and CTFE or with VDF and BrTFE	8
	2
II.1 Radical terpolymerization of PFSVE with VDF and HFP	8
	3
II.2 Radical terpolymerization of PFSVE with VDF and BrTFE	8
	5
II.3 Radical terpolymerization of PFSVE with VDF and CTFE	8
	8
II.4 Discussion	9
	1
III Preparation and characterization of proton exchange membranes from the above fluorinated co- and terpolymers	9
	3
CONCLUSION	9
	6
EXPERIMENTAL PART	9
	7
REFERENCES	1
	00

CHAPITRE III : UTILISATION DE LA POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE (PRC) POUR LA SYNTHESE DE COPOLYMERES POLY(VDF-CO-HFP) A BLOCS	1 04
III.1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS	1 05
III.2 LA POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE PAR TRANSFERT A L'IODE (ITP)	1 07
III.2.1 Mécanisme de l'ITP	1 07
III.2.2 Etude de la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert à l'iode (ITP) du fluorure de vinylidène (VDF)	1 08
III.3 LA POLYMERISATION PAR MACROMOLECULAR DESIGN VIA INTERCHANGE OF XANTHATE (MADIX)	1 10
III.3.1 Mécanisme du MADIX	1 11
III.3.2 Synthèse des agents de transfert réversible (ATR)	1 11
III.3.2.1 Synthèse d'un xanthate hydrogéné	1 13
III.3.2.2 Synthèse d'un xanthate fluoré	1 14
III.3.3 Synthèse de copolymères poly(VDF-co-HFP) par MADIX	1 17
III.3.3.1 Synthèse d'un copolymère poly(VDF-co-HFP) par polymérisation sans ATR	1 17
III.3.3.2 Synthèse de copolymères poly(VDF-co-HFP) en présence des xanthates hydrogénés ou fluorés	1 22
III.3.3.3 "Redémarrage" des copolymères poly(VDF-co-HFP) synthétisés par MADIX	1 28
III.4 CONCLUSION	1 32

REFERENCES	1
	33
CHAPITRE IV : UTILISATION D'UN 'CURE SITE MONOMER' (CSM) PORTEUR D'UNE FONCTION -R_F -BR RETICULABLE POUR LA SYNTHESE DE COPOLYMERES POUR MEMBRANE PAC	1
	36
IV.1 INTRODUCTION	1
	37
IV.2 MODELE DE COPOLYMERISATION DU 8-BROMO-1H,1H,2H- PERFLUOROOC-1-ENE (BDFO) AVEC LE VDF	1
	38
I Synthesis of CH ₂ =CH-C ₆ F ₁₂ -Br (BDFO) and radical copolymerization with VDF.	1
	41
I.1 Synthesis of CH ₂ =CH-C ₆ F ₁₂ -Br (BDFO) as a cure site monomer (C.S.M.).	1
	41
I.2 Radical homopolymerization of 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ene	1
	42
I.3 Copolymerization of VDF with 8-bromo-1H,1H,2H-perfluorooct-1-ene (BDFO)	1
	43
I.4 Radical terpolymerization of VDF, BDFO and hexafluoropropene (HFP)	1
	49
I.5 Thermal properties of BDFO-containing copolymers	1
	50
II Crosslinking of the copolymer	1
	52
CONCLUSION	1
	56
Experimental part	1
	57
REFERENCES	1
	61

IV.3 TERPOLYMERISATION DU BDFO AVEC LE VDF ET LE PERFLUORO(4-METHYL-3,6-DIOXAOC-7-ENE) FLUORURE DE SULFONYLE (PFSVE)	1 63
IV.3.1 Synthèse et caractérisation de terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter- BDFO)	1 63
IV.3.2 Hydrolyse des terpolymères des fonctions -SO ₂ F des poly(VDF-ter- PFSVE-ter-BDFO)	1 70
IV.3.3 Réticulation des terpolymères poly(VDF-ter-PFSVE-ter-BDFO) hydrolysés	1 72
IV.3.4 Propriétés des membranes	1 73
IV.3.4.1 Capacité d'échange ionique (CEI)	1 73
IV.3.4.2 Propriétés thermiques	1 74
IV.3.3.3 Taux de gonflement et taux d'insolubles	1 74
IV.3.3.4 Mesure de la conductivité protonique	1 75
IV.3.3.4.1 Principe	1 75
IV.3.3.4.2 Résultats	1 76
IV.4 CONCLUSION	1 78
REFERENCES	1 80
CHAPITRE V : SYNTHÈSE DE COPOLYMERES GREFFES PVDF- G-PS PAR POLYMERISATION RADICALE PAR TRANSFERT D'ATOME (ATRP) DU STYRENE A PARTIR DE COPOLYMERES POLY(VDF-CO-BDFO).	 1 82

V.1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS	1
	83
V.2 POLYMERISATION RADICALEIRE PAR TRANSFERT D'ATOME (ATRP) DU STYRENE A PARTIR DU C ₈ F ₁₇ Br COMME AMORCEUR	1
	84
V.2.1 Généralités sur la polymérisation par transfert d'atome (ATRP)	1
	84
V.2.2 Etude de la réactivité du C ₈ F ₁₇ -Br avec le styrène par ATRP	1
	85
V.2.2.1 Résultats préliminaires	1
	85
V.2.2.2 Détermination de la constante d'activation ($k_{act.}$) de R _f Br	1
	91
V.2.2.3 Caractérisations de polystyrène synthétisé par ATRP à partir de C ₈ F ₁₇ Br comme amorceur	1
	93
V.2.2.3.1 Caractère vivant de la réaction	1
	93
V.2.2.3.2 Analyses RMN du ¹ H et du ¹⁹ F	1
	95
V.2.2.3.3 MALDI Tof	1
	97
V.2.2.3.3.1 Principe	1
	97
V.2.2.3.3.1 Analyses	1
	98
V.3 SYNTHESSES DE COPOLYMERES GREFFES PVDF-g-PS	1
	99
V.3.1 Synthèses des copolymères greffés PVDF-g-PS	2
	00
V.3.2 Caractérisation des copolymères greffés	2
	02
V.3.2.1 Caractère vivant de la réaction	2
	02

V.3.2.2 Analyses en GPC	2
	04
V.3.2.3 Analyses RMN du ^1H et du ^{19}F	2
	07
V.3.2.4 Analyses thermiques	2
	07
V.4 CONCLUSION	2
	09
REFERENCES	2
	09
<hr/>	
CONCLUSION GENERALE	2
	11
<hr/>	
PARTIE EXPERIMENTALE	2
	16
