



HAL
open science

Synthèse et Caractérisations de nouvelles membranes fluorées porteuses de groupements acide phosphonique pour une application en pile à combustible

Russell Tayouo

► **To cite this version:**

Russell Tayouo. Synthèse et Caractérisations de nouvelles membranes fluorées porteuses de groupements acide phosphonique pour une application en pile à combustible. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2009. Français. NNT : . tel-00447698

HAL Id: tel-00447698

<https://theses.hal.science/tel-00447698>

Submitted on 3 Mar 2010

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 grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : *Chimie et physicochimie des matériaux*
Formation Doctorale : *Chimie du solide, interfaces et polymères*
Ecole Doctorale : *Sciences chimiques (ED459)*

présentée et soutenue publiquement

par

Russell TAYOUO DJINSU

Soutenance le 16 Décembre 2009

Titre :

**SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DE NOUVELLES MEMBRANES
FLUORÉES PORTEUSES DE GROUPEMENTS ACIDE PHOSPHONIQUE POUR
UNE APPLICATION EN PILE À COMBUSTIBLE DE TYPE PEMFC**

JURY

| | |
|--|---------------------------|
| M. B. BOUTEVIN , Professeur, ENSCM | Président |
| M. P. BUVAT , Docteur, CEA, Le Ripault | Rapporteur |
| M. A. MARGAILLAN , Professeur, Université du Sud Toulon-Var | Rapporteur |
| M. G. DAVID , Maître de Conférences ENSCM | Examineur |
| M. R. MERCIER , Chargé de Recherche, CNRS, Vernaison | Examineur |
| M. B. AMEDURI , Directeur de recherche, CNRS, ENSCM | Directeur de Thèse |
| M. J. ROZIERE , Professeur, Montpellier | Invité |

A la famille TAYOUO.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé dans l'équipe Ingénierie et Architectures Macromoléculaires (ICG-UMR(CNRS) 5253) à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, dirigé par le Pr. Bernard BOUTEVIN.

Je tiens à remercier en premier lieu le Pr. Bernard BOUTEVIN non seulement de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche afin d'y réaliser ma thèse, mais aussi pour la disponibilité et le soutien dont il a fait preuve au moment où j'en avais besoin.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Messieurs Pierrick BUVAT et André MARGAILLAN pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire. Mes remerciements vont également à M. Régis MERCIER pour avoir accepté de faire parti du jury de thèse.

J'exprime toute ma gratitude à M. Jacques ROZIERE d'avoir accepté mon invitation à participer aux discussions de ma thèse et surtout pour toute l'aide scientifique et technologique qu'il a pu m'apporter.

J'associe également ma gratitude à Mademoiselle Stéphanie ROUALDES et M. Jérémy FRUGIER pour leur disponibilité et leur soutien technique important.

Je remercie tout particulièrement Messieurs Bruno AMEDURI et Ghislain DAVID pour l'autonomie qu'ils m'ont permis d'acquérir à travers ce travail, et pour la disponibilité dont ils ont fait preuve aux moments où j'en avais besoin. Travailler sous la responsabilité de ce duo aux qualités et compétences complémentaires a été extrêmement plaisant et enrichissant.

Je tiens à remercier tout le personnel du labo (anciens comme nouveaux) pour ces trois belles années.....

Enfin, je remercie tous ceux qui de près ou de loin m'ont soutenu et permis d'avancer dans mes tâches.

SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I : Etude bibliographique | 7 |
| I. Introduction | 8 |
| I-1) Historique | 8 |
| I-2) Principe de fonctionnement | 9 |
| I-3) Avantages et inconvénients des PAC | 9 |
| I-4) Pile à combustible à membrane polymère | 10 |
| I-5) Développement des membranes échangeuses d'ions | 11 |
| II. Modélisation du comportement des groupements acide phosphonique | 12 |
| II-1) Utilisation de molécules modèles porteuses de groupements protogènes | 12 |
| II-2) Etudes modèles basées sur le poly(acide vinyl phosphonique) | 19 |
| II-2.a. Mise en évidence des phénomènes de condensations | 20 |
| II-2.b. Influence des phénomènes de condensation sur la conductivité protonique | 24 |
| III. Etat de l'art sur la synthèse de polymères porteurs de groupements acide phosphonique | 27 |
| III-1) Polymérisation de monomères porteurs de groupements phosphonate | 28 |
| III-1.a. Synthèse de copolymères perfluoroalkyles porteurs de groupements acide phosphonique | 28 |
| III-1.b. Synthèse de polymères aromatiques porteurs de groupements acide phosphonique | 32 |
| III-2) Modification chimique des polymères existants | 34 |
| IV. Conclusion | 37 |
| V. Références | 39 |
| Chapitre II : Synthèses et caractérisations de (co et ter) polymères poly(chlorotrifluoroéthylène-alt-éthers vinyliques) | 42 |
| I. Introduction | 44 |
| II. Synthèses de copolymères et terpolymères alternés poly(CTFE-alt-EV) | 50 |
| II-1) Copolymérisations du CTFE avec les EV | 50 |

| | |
|---|----|
| II-2) Etude par RMN de la structure des (co et ter) polymères | 53 |
| II-3) Caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique des (co et ter) polymères | 59 |
| II-4) Analyses thermiques des polymères | 61 |
| II-4.a. Analyse thermogravimétrique | 61 |
| II-4.b. Analyse calorimétrique différentielle à balayage | 65 |
| III. Conclusions | 65 |
| IV. Partie expérimentale | 66 |
| IV-1) Réactifs | 66 |
| IV-2) Copolymérisations | 66 |
| V. Références | 69 |

Chapitre III : Modifications chimiques des (co et ter)

| | |
|---|----|
| polymères poly(chlorotrifluoroethylene-alt-ethers vinyliques) | 71 |
| I. Introduction | 72 |
| II. Réaction de Finkelstein | 74 |
| II-1) Etude RMN et analyse élémentaire de la structure des (co et ter)polymères | 76 |
| II-1.a. Etude RMN | 76 |
| II-1.b. Analyse élémentaire des copolymères et terpolymères iodés | 79 |
| II-2) Caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique des (co et ter) polymères | 81 |
| II-3) Analyses thermiques des copolymères | 82 |
| II-3.a. Analyse thermogravimétrique | 82 |
| II-3.b. Analyse calorimétrique différentielle à balayage | 85 |
| III. Phosphonation directe des polymères halogénés | 86 |
| III-1) Etude RMN et analyse élémentaire de la structure des (co et ter) polymères phosphonés | 88 |
| III-1.a. Etude RMN | 88 |
| III-1.b. Analyse élémentaire des copolymères et terpolymères phosphonés | 93 |
| III-2) Analyses thermiques des polymères phosphonés | 95 |
| III-2.a. Analyse thermogravimétrique | 95 |
| III-2.b. Analyse calorimétrique différentielle à balayage | 97 |
| IV. Clivage des esters phosphoniques | 97 |

| | |
|---|-----|
| IV-1) Etude RMN des (co et ter)polymères | 101 |
| IV-2) Analyses thermiques des (co et ter) polymères porteurs de fonctions acide phosphonique | 105 |
| IV-2.a. Analyse thermogravimétrique | 105 |
| IV-2.b. Analyse calorimétrique différentielle | 108 |
| V. Conclusions | 109 |
| VI. Partie expérimentale | 110 |
| VI-1) Réactifs | 110 |
| VI-2) Modifications chimiques | 110 |
| VI-2.a. Réaction de substitution nucléophile du type Finkelstein | 110 |
| VI-2.b. Réaction de substitution nucléophile de type Michaelis-Arbuzov | 113 |
| VI-2.c. Clivage des esters phosphonés | 117 |
| VII. Références | 121 |

Chapitre IV : Propriétés physicochimiques des membranes porteuses de

| | |
|--|-----|
| groupements acide phosphonique | 124 |
| I. Introduction | 125 |
| II. Préparation des membranes | 125 |
| III. Propriétés thermiques des membranes | 127 |
| IV. Détermination de la capacité d'échange ionique | 130 |
| IV-1) Détermination par dosage acido-basique | 130 |
| IV-2) Détermination par spectroscopie RMN ¹ H | 132 |
| V. Gonflements dans l'eau | 137 |
| V-1) Influence de HR sur le gonflement à température ambiante | 137 |
| V-2) Influence de la température sur le gonflement à faible HR | 140 |
| VI. Conductivités protoniques | 144 |
| VII. Conclusion | 148 |
| VIII. Partie expérimentale | 150 |
| VIII-1) Réactifs | 150 |
| VIII-2) Elaboration des membranes | 150 |
| VIII-3) Protocole de stabilisation des membranes | 150 |
| VIII-4) Mesure de la CEI | 151 |
| VIII-5) Mesure de la teneur en eau | 151 |

| | |
|--|-----|
| VIII-6) Mesure de la conductivité | 152 |
| IX. Références | 155 |
| Appareillages utilisés | 157 |
| Conclusion générale et perspectives | 160 |

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La consommation mondiale d'énergie va augmenter dans les prochaines décennies, même s'il est difficile de prédire et de quantifier cet accroissement. L'augmentation de la pollution à court terme qu'elle entraîne, ainsi que la raréfaction à long terme des énergies fossiles telles que le pétrole, le charbon et l'uranium, essentiellement exploitées aujourd'hui, rendent incontournable une mutation énergétique profonde. L'une des conséquences directes est l'augmentation du prix du baril de pétrole et du prix des métaux nobles tel que le platine. Face à cela, on note une prise de conscience mondiale pour le développement d'énergies nouvelles moins polluantes et plus durables. Le rendement des matières premières « propres » converties en énergie (éoliennes, systèmes photovoltaïques, systèmes hydrauliques, biomasse) est néanmoins insuffisant pour répondre aux besoins actuels. Le générateur idéal doit être efficace, peu polluant, adaptable aux différentes utilisations, compact et silencieux. La pile à combustible (PAC) qui est un générateur électrochimique capable de convertir l'énergie chimique d'un combustible gazeux (hydrogène, gaz naturel, méthanol, éthanol, hydrocarbures, hydrures ou biomasse par exemple) en présence d'un comburant (oxygène de l'air par exemple) directement en énergie électrique par simple réaction d'oxydoréduction apparaît comme une des solutions potentielles.

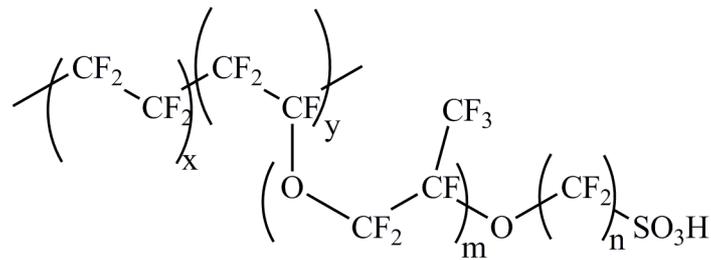
On dénombre plusieurs types de piles à combustible (PAC) telles que :

- Les piles à combustible alcalines (AFC : Alkaline Fuel Cell)
- Les piles à combustible à membrane polymère (PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell et DMFC : Direct Methanol Fuel Cell)
- Les piles à combustible à acide phosphorique (PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell)
- Les piles à combustible à carbonate fondu (MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell)
- Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell)

Ces piles diffèrent les une des autres par la nature de l'électrolyte, la température d'utilisation et le domaine d'application.

Dans le cadre de notre travail, nous nous intéresserons uniquement à la pile à combustible à électrolyte polymère (PEMFC). La fabrication des membranes échangeuses de protons pour pile à combustible (PEMFC) s'effectue généralement avec les copolymères porteurs de groupements acide sulfonique. Parmi ces copolymères, on dénombre par exemple les polymères aromatiques sulfonés et les polymères perfluorés¹⁻⁵. La société Dupont a développé

la membrane Nafion® (membrane perfluorée) (schéma 1) qui a servi d'électrolyte dans une pile à combustible utilisable dans un biosatellite de la NASA de 1966 à 1969 par General Electric (GE)^{1,4}. Une grande amélioration fût observée au niveau de la durée de vie et des performances^{1,4}. De nos jours, les membranes perfluorosulfoniques sont encore les plus utilisées dans les piles à combustible PEMFC. Parmi les différents types de membranes perfluorosulfoniques, on distingue par exemple le Flemion®, Aquivion™, Aciplex®, 3M®, ou BAMG3G®^{1-4,6-9} (schéma 1).



| | |
|-------------|--|
| Nafion®117 | $m \geq 1$; $n=2$; $x=5-13$; $y=1000$ |
| Flemion® | $m=0$ ou 1 ; $n=1-5$; $y=1000$ |
| Aciplex® | $m=0$ ou 3 ; $n=2-5$; $x=1,5-14$; $y=1000$ |
| Aquivion™ | $m=0$; $n=2$; $x=3,6-10$; $y=1000$ |
| 3M membrane | $m=0$; $n=4$; $x=5-10$ |

Schéma 1 : Structure chimique de polymères perfluorés commerciaux⁴ : Nafion®117 (a) et Dow® (b).

Grâce à leurs remarquables propriétés de stabilité thermique, chimique et oxydative et à la forte acidité des fonctions acide sulfonique qui leur permettent d'assurer un transfert protonique efficace et une conduction protonique élevée (10^{-2} à 10^{-1} S/cm), ces membranes perfluorosulfonées satisfont à un cahier des charges particulièrement exigeant. La capacité du proton à pouvoir se déplacer d'une molécule à une autre grâce à des interactions de type liaison hydrogène entre molécules d'eau et l'ion H_3O^+ (mécanisme de Grötthuss) explique la forte dépendance de la conductivité vis-à-vis de l'humidité relative. Par ailleurs, pour des températures élevées ($\geq 100^\circ C$) et de faibles humidités relatives ($HR < 50\%$), on observe un faible taux d'hydratation de la membrane qui se traduit par une chute de leurs performances. Le développement de nouvelles membranes polymères porteuses de nouveaux groupements protogènes, répondant au même cahier de charges que celui décrit précédemment et pouvant

fonctionner à des températures variant autour de 130°C pour des taux d'humidité relative inférieures à 50% devient un enjeu primordial.

Une alternative consiste à utiliser des membranes porteuses de groupements de type hétérocycles azotés^{4,9-11} (tels que imidazole, benzimidazole ou pyrazole). De par leur caractère amphotère, ces groupements confèrent à la membrane une conductivité protonique par « saut de protons »¹² (plus connu sous le nom du mécanisme véhiculaire)¹² entre les hétérocycles. Ainsi ces membranes ne nécessitent pas, ou peu, la présence d'une phase aqueuse. Cependant la dissociation protonique des groupements protogènes reste très faible ($pK_a >$ à celui de l'eau) et par conséquent un apport extérieur de protons acides est nécessaire (par dopage ou par greffage)^{4,10,13}. En outre, leur conductivité reste faible ainsi que leur stabilité thermo-oxydative. L'utilisation de groupements protogènes de type acide phosphonique^{14,15,16} peut permettre de répondre à ces différentes problématiques. En effet, ces derniers possèdent une dissociation protonique assez importante (deux valeurs de pK_a comprises entre 2,5 et 8,5) ce qui permettra une utilisation à faibles températures et hautes humidités relatives (le nombre d'hydratation des groupements phosphoniques est environ 2, dépendant de l'humidité relative)¹⁷. Ils ont la capacité à former des réseaux denses de liaisons hydrogène. En absence d'eau, les groupements phosphoniques présentent un caractère amphotère, tout comme les hétérocycles azotés. Ce caractère amphotère permet des ruptures et des formations rapides des liaisons hydrogène via un mécanisme de conduction anhydre¹⁸⁻²⁰.

L'objectif de ce travail de thèse est de proposer de nouvelles membranes à partir de copolymères fluorophosphonés et d'évaluer leurs comportements physico-chimiques.

Dans le chapitre 1, un état de l'art sur l'intérêt et la synthèse de membranes porteuses de groupements acide phosphonique pour PEMFC est présenté. Le chapitre 2 est consacré à la synthèse des précurseurs de tels copolymères et en particulier la préparation et la caractérisation de copolymères et terpolymères du 2-chlorovinyl éther (CEVE) et de l'éthyl vinyl éther (EVE) avec le chlorotrifluoroéthylène (CTFE). Dans le chapitre 3, sera discuter les modifications chimiques et la caractérisation des copolymères et terpolymères poly[(chlorotrifluoroéthylène-alt-éther vinylique)] en trois étapes à savoir :

- La substitution nucléophile de l'atome de chlore (issu du CEVE) par l'atome d'iode ;
- La phosphonation directe à travers la réaction de Michaelis-Arbuzov
- Le clivage des fonctions ester des groupements phosphonates en leur équivalent acide phosphonique qui sera le site échangeur de protons.

Enfin, l'élaboration et la caractérisation physicochimique des membranes issues de poly[(chlorotrifluoroéthylène-alt-éthers vinyliques)] porteurs de groupements protogènes acide phosphonique sont décrites dans le chapitre 4.

Références

- (1) Doyle, M.; Rajendran, G. *Handbook of Fuel Cells- Fundamentals Technology and Applications* **2003**, 3, 351-395.
- (2) Souzy, R.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 75-106.
- (3) Hickner, M. A.; Ghassemi, H.; Kim, Y. S.; Einsla, B. R.; McGrath, J. E. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4587-4611.
- (4) Rikukawa, M.; Sanui, K. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 1463-1502.
- (5) Mauritz, K. A.; Moore, R. B. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4535-4586.
- (6) Yoshitake, M.; Watakabe, A. *Adv Polym Sci* **2008**, 215, 127-155.
- (7) Kreuer, K. D.; Schuster, M.; Obliers, B.; Diat, O.; Traub, U.; Fuchs, A.; Klock, U.; Paddison, S. J.; Maier, J. *J. Power Sources* **2008**, 178, 499-509.
- (8) Ameduri, B.; Boutevin, B. *Well- Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications; Elsevier Science*, 2004.
- (9) Kreuer, K. D. *J. Membr. Sci.* **2001**, 185, 29-39.
- (10) Roziere, J.; Jones, D. J. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, 33, 503-555.
- (11) Peron, J.; Ruiz, E.; Jones, D. J.; Roziere, J. *J. Membr. Sci.* **2008**, 314, 247-256.
- (12) Munch, W.; Kreuer, K. D.; Silvestri, W.; Maier, J.; Seifert, G. *Solid State Ionics* **2001**, 145, 437-443.
- (13) Sukumar, P. R.; Wu, W.; Markova, D.; Uensal, O.; Klapper, M.; Muellen, K. *Macro. Chem. Phys.* **2007**, 208, 2258-2267.
- (14) Wieser, C. *Fuel Cells (Weinheim, Ger.)* **2004**, 4, 245-250.
- (15) Schuster, M.; Rager, T.; Noda, A.; Kreuer, K. D.; Maier, J. *Fuel Cells (Weinheim, Ger.)* **2005**, 5, 355-365.
- (16) Roy, S.; Atal, T. M.; Muller-Plathe, F. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 7403-7409.
- (17) Steininger, H.; Schuster, M.; Kreuer, K. D.; Kaltbeitzel, A.; Bingoel, B.; Meyer, W. H.; Schauff, S.; Brunklaus, G.; Maier, J.; Spiess, H. W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 1764-1773.
- (18) Lafitte, B.; Jannasch, P. *Advances in Fuel Cells* **2007**, 1, 119-185.
- (19) Bock, T.; Moehwald, H.; Muelhaupt, R. *Macro. Chem. Phys.* **2007**, 208, 1324-1340.
- (20) Rusanov, A. L.; Kostoglodov, P. V.; Abadie, M. J. M.; Voytekunas, V. Y.; Likhachev, D. Y. *Adv. Polym. Sci.* **2008**, 216, 125-155.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La consommation mondiale d'énergie va augmenter dans les prochaines décennies, même s'il est difficile de prédire et de quantifier cet accroissement. L'augmentation de la pollution à court terme qu'elle entraîne, ainsi que la raréfaction à long terme des énergies fossiles telles que le pétrole, le charbon et l'uranium, essentiellement exploitées aujourd'hui, rendent incontournable une mutation énergétique profonde. L'une des conséquences directes est l'augmentation du prix du baril de pétrole et du prix des métaux nobles tel que le platine. Face à cela, on note une prise de conscience mondiale pour le développement d'énergies nouvelles moins polluantes et plus durables. Le rendement des matières premières « propres » converties en énergie (éoliennes, systèmes photovoltaïques, systèmes hydrauliques, biomasse) est néanmoins insuffisant pour répondre aux besoins actuels. Le générateur idéal doit être efficace, peu polluant, adaptable aux différentes utilisations, compact et silencieux. La pile à combustible (PAC) qui est un générateur électrochimique capable de convertir l'énergie chimique d'un combustible gazeux (hydrogène, gaz naturel, méthanol, éthanol, hydrocarbures, hydrures ou biomasse par exemple) en présence d'un comburant (oxygène de l'air par exemple) directement en énergie électrique par simple réaction d'oxydoréduction apparaît comme une des solutions potentielles.

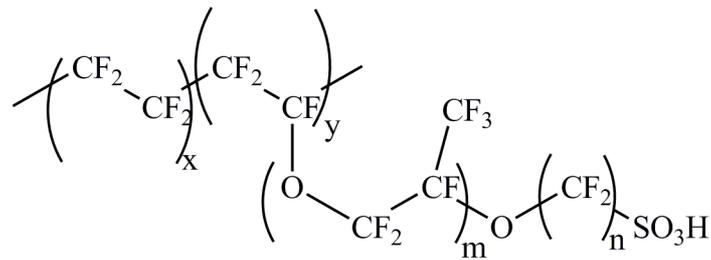
On dénombre plusieurs types de piles à combustible (PAC) telles que :

- Les piles à combustible alcalines (AFC : Alkaline Fuel Cell)
- Les piles à combustible à membrane polymère (PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell et DMFC : Direct Methanol Fuel Cell)
- Les piles à combustible à acide phosphorique (PAFC : Phosphoric Acid Fuel Cell)
- Les piles à combustible à carbonate fondu (MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell)
- Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell)

Ces piles diffèrent les une des autres par la nature de l'électrolyte, la température d'utilisation et le domaine d'application.

Dans le cadre de notre travail, nous nous intéresserons uniquement à la pile à combustible à électrolyte polymère (PEMFC). La fabrication des membranes échangeuses de protons pour pile à combustible (PEMFC) s'effectue généralement avec les copolymères porteurs de groupements acide sulfonique. Parmi ces copolymères, on dénombre par exemple les polymères aromatiques sulfonés et les polymères perfluorés¹⁻⁵. La société Dupont a développé

la membrane Nafion® (membrane perfluorée) (schéma 1) qui a servi d'électrolyte dans une pile à combustible utilisable dans un biosatellite de la NASA de 1966 à 1969 par General Electric (GE)^{1,4}. Une grande amélioration fût observée au niveau de la durée de vie et des performances^{1,4}. De nos jours, les membranes perfluorosulfoniques sont encore les plus utilisées dans les piles à combustible PEMFC. Parmi les différents types de membranes perfluorosulfoniques, on distingue par exemple le Flemion®, Aquivion™, Aciplex®, 3M®, ou BAMG3G®^{1-4,6-9} (schéma 1).



| | |
|-------------|---|
| Nafion®117 | $m \geq 1 ; n=2 ; x=5-13 ; y=1000$ |
| Flemion® | $m=0 \text{ ou } 1 ; n=1-5 ; y=1000$ |
| Aciplex® | $m=0 \text{ ou } 3 ; n=2-5 ; x=1,5-14 ; y=1000$ |
| Aquivion™ | $m=0 ; n=2 ; x=3,6-10 ; y=1000$ |
| 3M membrane | $m=0 ; n=4 ; x=5-10$ |

Schéma 1 : Structure chimique de polymères perfluorés commerciaux⁴ : Nafion®117 (a) et Dow® (b).

Grâce à leurs remarquables propriétés de stabilité thermique, chimique et oxydative et à la forte acidité des fonctions acide sulfonique qui leur permettent d'assurer un transfert protonique efficace et une conduction protonique élevée (10^{-2} à 10^{-1} S/cm), ces membranes perfluorosulfonées satisfont à un cahier des charges particulièrement exigeant. La capacité du proton à pouvoir se déplacer d'une molécule à une autre grâce à des interactions de type liaison hydrogène entre molécules d'eau et l'ion H_3O^+ (mécanisme de Grötthuss) explique la forte dépendance de la conductivité vis-à-vis de l'humidité relative. Par ailleurs, pour des températures élevées ($\geq 100^\circ C$) et de faibles humidités relatives ($HR < 50\%$), on observe un faible taux d'hydratation de la membrane qui se traduit par une chute de leurs performances. Le développement de nouvelles membranes polymères porteuses de nouveaux groupements protogènes, répondant au même cahier de charges que celui décrit précédemment et pouvant

fonctionner à des températures variant autour de 130°C pour des taux d'humidité relative inférieures à 50% devient un enjeu primordial.

Une alternative consiste à utiliser des membranes porteuses de groupements de type hétérocycles azotés^{4,9-11} (tels que imidazole, benzimidazole ou pyrazole). De par leur caractère amphotère, ces groupements confèrent à la membrane une conductivité protonique par « saut de protons »¹² (plus connu sous le nom du mécanisme véhiculaire)¹² entre les hétérocycles. Ainsi ces membranes ne nécessitent pas, ou peu, la présence d'une phase aqueuse. Cependant la dissociation protonique des groupements protogènes reste très faible ($pK_a >$ à celui de l'eau) et par conséquent un apport extérieur de protons acides est nécessaire (par dopage ou par greffage)^{4,10,13}. En outre, leur conductivité reste faible ainsi que leur stabilité thermo-oxydative. L'utilisation de groupements protogènes de type acide phosphonique^{14,15,16} peut permettre de répondre à ces différentes problématiques. En effet, ces derniers possèdent une dissociation protonique assez importante (deux valeurs de pK_a comprises entre 2,5 et 8,5) ce qui permettra une utilisation à faibles températures et hautes humidités relatives (le nombre d'hydratation des groupements phosphoniques est environ 2, dépendant de l'humidité relative)¹⁷. Ils ont la capacité à former des réseaux denses de liaisons hydrogène. En absence d'eau, les groupements phosphoniques présentent un caractère amphotère, tout comme les hétérocycles azotés. Ce caractère amphotère permet des ruptures et des formations rapides des liaisons hydrogène via un mécanisme de conduction anhydre¹⁸⁻²⁰.

L'objectif de ce travail de thèse est de proposer de nouvelles membranes à partir de copolymères fluorophosphonés et d'évaluer leurs comportements physico-chimiques.

Dans le chapitre 1, un état de l'art sur l'intérêt et la synthèse de membranes porteuses de groupements acide phosphonique pour PEMFC est présenté. Le chapitre 2 est consacré à la synthèse des précurseurs de tels copolymères et en particulier la préparation et la caractérisation de copolymères et terpolymères du 2-chlorovinyl éther (CEVE) et de l'éthyl vinyl éther (EVE) avec le chlorotrifluoroéthylène (CTFE). Dans le chapitre 3, sera discuter les modifications chimiques et la caractérisation des copolymères et terpolymères poly[(chlorotrifluoroéthylène-alt-éther vinylique)] en trois étapes à savoir :

- La substitution nucléophile de l'atome de chlore (issu du CEVE) par l'atome d'iode ;
- La phosphonation directe à travers la réaction de Michaelis-Arbuzov
- Le clivage des fonctions ester des groupements phosphonates en leur équivalent acide phosphonique qui sera le site échangeur de protons.

Enfin, l'élaboration et la caractérisation physicochimique des membranes issues de poly[(chlorotrifluoroéthylène-alt-éthers vinyliques)] porteurs de groupements protogènes acide phosphonique sont décrites dans le chapitre 4.

Références

- (1) Doyle, M.; Rajendran, G. *Handbook of Fuel Cells- Fundamentals Technology and Applications* **2003**, 3, 351-395.
- (2) Souzy, R.; Ameduri, B.; Boutevin, B. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 75-106.
- (3) Hickner, M. A.; Ghassemi, H.; Kim, Y. S.; Einsla, B. R.; McGrath, J. E. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4587-4611.
- (4) Rikukawa, M.; Sanui, K. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 1463-1502.
- (5) Mauritz, K. A.; Moore, R. B. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4535-4586.
- (6) Yoshitake, M.; Watakabe, A. *Adv Polym Sci* **2008**, 215, 127-155.
- (7) Kreuer, K. D.; Schuster, M.; Obliers, B.; Diat, O.; Traub, U.; Fuchs, A.; Klock, U.; Paddison, S. J.; Maier, J. *J. Power Sources* **2008**, 178, 499-509.
- (8) Ameduri, B.; Boutevin, B. *Well- Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications; Elsevier Science*, 2004.
- (9) Kreuer, K. D. *J. Membr. Sci.* **2001**, 185, 29-39.
- (10) Roziere, J.; Jones, D. J. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, 33, 503-555.
- (11) Peron, J.; Ruiz, E.; Jones, D. J.; Roziere, J. *J. Membr. Sci.* **2008**, 314, 247-256.
- (12) Munch, W.; Kreuer, K. D.; Silvestri, W.; Maier, J.; Seifert, G. *Solid State Ionics* **2001**, 145, 437-443.
- (13) Sukumar, P. R.; Wu, W.; Markova, D.; Uensal, O.; Klapper, M.; Muellen, K. *Macro. Chem. Phys.* **2007**, 208, 2258-2267.
- (14) Wieser, C. *Fuel Cells (Weinheim, Ger.)* **2004**, 4, 245-250.
- (15) Schuster, M.; Rager, T.; Noda, A.; Kreuer, K. D.; Maier, J. *Fuel Cells (Weinheim, Ger.)* **2005**, 5, 355-365.
- (16) Roy, S.; Atal, T. M.; Muller-Plathe, F. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 7403-7409.
- (17) Steininger, H.; Schuster, M.; Kreuer, K. D.; Kaltbeitzel, A.; Bingoel, B.; Meyer, W. H.; Schauff, S.; Brunklaus, G.; Maier, J.; Spiess, H. W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 1764-1773.
- (18) Lafitte, B.; Jannasch, P. *Advances in Fuel Cells* **2007**, 1, 119-185.
- (19) Bock, T.; Moehwald, H.; Muelhaupt, R. *Macro. Chem. Phys.* **2007**, 208, 1324-1340.
- (20) Rusanov, A. L.; Kostoglodov, P. V.; Abadie, M. J. M.; Voytekunas, V. Y.; Likhachev, D. Y. *Adv. Polym. Sci.* **2008**, 216, 125-155.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

I-1) Historique

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

En 1839, Sir William Grove réalise la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau en utilisant des électrodes de platine, des tubes remplis d'hydrogène et d'oxygène, et de l'acide sulfurique^{1,2}.

Dans les années 1950, la conquête spatiale joue un rôle déterminant dans le développement de la PAC. Les premières membranes échangeuses de protons pour PAC ont été développées par General Electrics (GE) aux Etats-Unis pour les programmes spatiaux Gemini²⁻⁴. Les membranes utilisées étaient à base de poly(styrène acide sulfonique). Le problème majeur de ces systèmes est la faible stabilité de la liaison C-H de l'unité styrène occasionnant une dégradation chimique et électrochimique et limitant ainsi leur durée de vie, leurs performances (500 heures à 60°C) et leurs applications.

Au début des années 1970, la PAC est de nouveau sollicitée à cause de deux facteurs d'ordre économique et chimique. La mise au point par la société Dupont de Nemours du Nafion®, membrane perfluorée hautement conductrice et résistante aux acides, permet d'entrevoir la conception de piles à combustible type PEMFC qui seront utilisées dans des applications stationnaires. Le premier choc pétrolier en 1973 remet en cause les transports tout hydrocarbure et ouvre la voie aux systèmes alternatifs.

Durant les années 1980, les recherches sur les PAC vont s'interrompre en raison du scepticisme de certains face à la faisabilité de systèmes PAC performants et économiquement viables.

Néanmoins, dans les années 1990, la prise de conscience scientifique et politique du problème du réchauffement de la planète permet de se rendre compte que la PAC apparaît comme une des solutions potentielles.

I-2) Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement de la PAC a été découvert en 1839 par Sir William Grove¹. La PAC comprend deux électrodes (anode (-) et cathode (+)). À l'anode, se produit une réaction d'oxydation du combustible (hydrogène), tandis qu'à la cathode, se déroule une réaction de réduction du comburant (oxygène). Les ions sont transportés par l'électrolyte, tandis que les électrons circulent le long du circuit extérieur pour alimenter un système directement en électricité. En supposant que la pile soit alimentée par l'hydrogène, l'équation bilan de la réaction est la suivante (schéma 1) :



Schéma 1 : Réaction globale d'une pile à combustible à l'hydrogène.

Dans ce cas précis où le combustible est l'hydrogène, la PAC constitue un système propre générateur d'énergie avec absence d'émission de composés organiques volatiles (COV) ou de gaz carbonique (CO₂) et de monoxyde de carbone (CO).

I-3) Avantages et inconvénients des PAC

Contrairement aux traditionnelles machines à combustion, les piles à combustible produisent très peu de gaz nocifs (les rejets à l'atmosphère sont réduits), elles ne présentent pas ou peu de nuisances sonores, elles sont indépendantes vis-à-vis de l'implantation géographique et nous avons aussi une amélioration du rendement de conversion (généralement < 20% pour les moteurs thermiques et compris entre 35 et 65% pour les PAC). Leur énergie est directement (et uniquement) liée à la taille du réservoir de combustible, alors que leur puissance est spécifique de ses dimensions (donc ajustable)⁵. Toutefois, la PAC présente quelques inconvénients majeurs émanant surtout du coût élevé de ses composants (catalyseurs dans les électrodes, électrolyte et les plaques bipolaire par exemple) et aussi de sa tension élémentaire de fonctionnement qui est très basse (inférieure à 1 volt) par rapport à celle d'un accumulateur qui peut fournir jusqu'à 3 ou 4 V. Tout ceci engendre donc la grande complexité technologique des PAC. Par contre, les efforts réalisés pour miniaturiser les PAC laissent entrevoir des applications prometteuses.

I-4) Pile à combustible à membrane polymère (PEMFC)

Ces piles ont connu un grand essor ces dernières années, notamment grâce à l'existence de membranes polymères extrêmement performantes (Nafion®)^{2,6} et à leur capacité de fonctionnement à basse température favorisant ainsi leur application dans le domaine du portable et du transport. Si cette technologie est, selon beaucoup de constructeurs automobiles (General Motors, Toyota, Peugeot, Ford, etc....), destinée à remplacer les moteurs thermiques actuels de nos véhicules, grâce notamment à sa compacité, il reste cependant de nombreux efforts à effectuer en matière de coûts (que ce soit pour les membranes, les catalyseurs et les plaques bipolaires).

Une cellule de PEMFC (figure 1) est constituée d'une membrane polymère conductrice de protons (électrolyte), de deux électrodes, de deux couches de diffusion et enfin de deux plaques bipolaires. Le cœur d'une pile est constitué par la membrane électrolyte polymère possédant des groupements ioniques (membrane ionomère) et par les électrodes pour former l'assemblage membrane-électrode (AME). La distribution des gaz jusqu'aux couches de diffusion est assurée soit par une géométrie gravée sur les plaques (micro-canaux), soit par une mousse métallique.

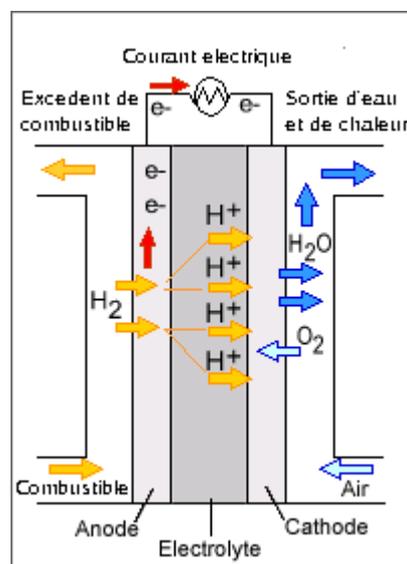


Figure 1 : Schéma d'une cellule PEMFC

I-5) Développement des membranes échangeuses d'ions (électrolyte)

Les membranes sont constituées de polymères qui possèdent des groupements protoniques, cationiques ou anioniques (en fonction du choix d'utilisation). En général, les membranes échangeuses de protons (électrolytes) sont élaborées à partir de polymères possédant des groupements protogènes acide (groupement fonctionnel pouvant libérer un proton acide). Les fonctions acide de la membrane sont à l'origine des propriétés spécifiques^{3,7-9} du matériau dont notamment :

- Le transport de protons de l'anode vers la cathode,
- un gonflement modéré (présence d'eau afin d'assurer un bon transport protonique),
- une grande capacité d'échange ionique (CEI = nombre de moles de protons acide par gramme de polymère) due à la présence des protons ayant une acidité élevée afin d'engendrer une conductivité protonique élevée (0,01 à 0,1 S.cm⁻¹), pour une chute ohmique minimale sous haute densité de courant,
- une conductivité électronique nulle (isolant),
- une bonne stabilité chimique à l'oxydation, à la réduction et à l'hydrolyse,
- une bonne tenue mécanique afin de résister aux pressions de gaz auxquelles elle est soumise (1bar<P<5 bar),
- une faible perméabilité aux gaz (H₂, vapeur de méthanol) afin d'assurer une bonne séparation,
- une bonne compatibilité avec les électrodes,

Partant des inconvénients observés sur les membranes perfluoro sulfoniques telle que la membrane Nafion®^{2-4,10}, l'une des principales limitations se situe au niveau de la température maximale d'utilisation. Dans le souci de diminuer le coût de revient global de la PAC, l'augmentation de la température de fonctionnement^{4,7} de la pile à combustible est nécessaire. Les intérêts liés à l'augmentation de la température³ sont diverses à savoir :

- une réduction des phénomènes de « crossover » entraînant une amélioration de l'imperméabilité de la membrane,

- une amélioration de la cinétique des réactions aux électrodes,
- une réduction des risques d'empoisonnement des catalyseurs, entraînant une diminution de la quantité de catalyseur utilisé.
- une réduction du noyage (fluage) à la cathode.

Face à cela, les recherches s'orientent vers le développement de nouvelles membranes plus résistantes, portant de nouveaux groupements protogènes et répondant au même cahier des charges que décrit précédemment mais permettant une bonne conductivité protonique ($\geq 10^{-2}$ S/cm) pour des températures de fonctionnement allant jusqu'à 130°C et en absence ou en présence d'humidité relative inférieure à 50%.

L'objectif de ce travail de thèse est de synthétiser de nouvelles membranes porteuses de groupements protogènes du type acide phosphonique. Comme il a été mentionné dans l'introduction générale, ces groupements protogènes semblent être des candidats de choix pour répondre au cahier des charges des membranes polymères pour PEMFC.

II. Modélisation du comportement des groupements acide phosphonique

Nous allons tout d'abord essayer de comprendre à travers des études faites par modélisation moléculaire, comment se comportent les groupements acide phosphonique en fonctionnement en pile à combustible et éventuellement quelles sont leurs limitations.

II-1) Utilisation de molécules modèles porteuses de groupements protogènes

Le groupement protogène idéal doit avoir un caractère amphotère favorisant la formation des liaisons hydrogène et un réseau flexible et partiellement dissocié. La complexation acide-base représente une approche pour le développement de membranes conductrices de protons pour les hautes températures. Afin de comprendre l'intérêt des groupements acide phosphonique, Schuster et coll.¹¹ ont synthétisé trois molécules modèles (présentant une même chaîne alkyle : C₇H₁₅-) porteuses de groupements protogènes acide sulfonique, phosphonique et imidazole. Ils ont comparé les trois composés modèles en fonction de leur conductivité protonique, leur comportement à l'hydratation, leur stabilité thermique et électrochimique pour des températures supérieures à 100°C et des humidités

relatives (HR) faibles. La figure 2 représente l'évolution de la conductivité protonique des trois molécules modèles en fonction de la température.

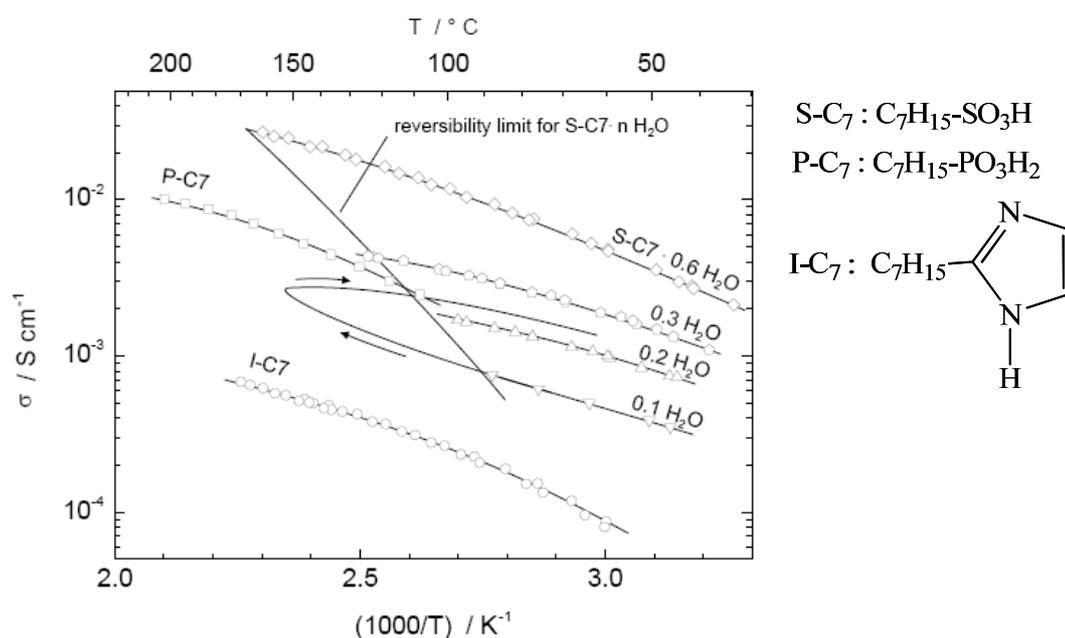


Figure 2 : Conductivité protonique des molécules modèles P-C₇, S-C₇·nH₂O (n = 0,6 ; 0,3 ; 0,2 ; et 0,1) et I-C₇ en fonction de la température mesurée dans une cellule sous flux d'argon¹¹.

Le composé S-C₇·0,1H₂O présente des valeurs de conductivités très faibles dans les conditions quasi-anhydres, ceci étant dû au fait que les fonctions acide sulfonique sont faiblement amphotères (car elles sont connues pour être de bons donneurs de protons de par leur caractère très acide mais restent de très faibles attracteurs de protons) et elles sont surtout dépendantes de l'eau (exemple du composé S-C₇·0,6H₂O où une nette augmentation des valeurs de conductivité est observée). C'est pourquoi à haute température on observe une chute de leurs performances. La molécule porteuse de groupements imidazole (I-C₇) présente une conductivité protonique ainsi qu'une stabilité thermo-oxydative faible probablement due à un degré d'autodissociation faible. Dans ce domaine de température (de 100 à 200°C) et de HR (< 40%), la molécule porteuse du groupement acide phosphonique (P-C₇) présente le comportement le plus avantageux, à savoir une conductivité acceptable (environ 10⁻² S/cm) qui est quasi-indépendante de la température et de l'HR. Schuster et coll.¹¹ expliquent que le caractère amphotère conduit à un degré d'auto-dissociation important qui favorise la formation d'un réseau de liaisons hydrogène. En outre, en traçant le nombre d'hydratation (λ)

en fonction de la température sous une atmosphère saturée en eau (figure 3), Schuster et coll.¹¹ ont remarqué que la molécule modèle P-C₇ montre un degré d'hydratation non négligeable (environ 1,5) à plus haute humidité relative ce qui permet d'obtenir des conductivités protoniques raisonnables à plus faible température, comparativement à son homologue sulfoné. La figure 3 montre que le taux d'hydratation (λ) de la molécule portant la fonction imidazole est le plus faible (0,5 à 100°C et 95% HR) par rapport à ceux des fonctions acide sulfonique (10 à 100°C et 95% HR) et phosphonique (1,5 à 100°C et 95% HR). Partant de ce comportement à l'hydratation, ces auteurs démontrent que les protons acide des composés phosphonés sont stabilisés par « l'autoprotolyse ». Cette faible teneur en eau permet de conclure qu'un taux élevé de groupements acide phosphonique (capacité d'échange ionique élevée) est nécessaire pour atteindre des valeurs de conductivités acceptables. De plus, par analyse thermogravimétrique, ces auteurs ont montré que la molécule sulfonée commence à se décomposer à partir de 170°C tandis que pour la molécule I-C₇, l'évaporation commence vers 130°C. Ces auteurs ont montré que les groupements acide phosphonique pouvaient retenir des molécules d'eau jusqu'à 180°C, limitant ainsi, les phénomènes de condensation (formation des liaisons anhydride).

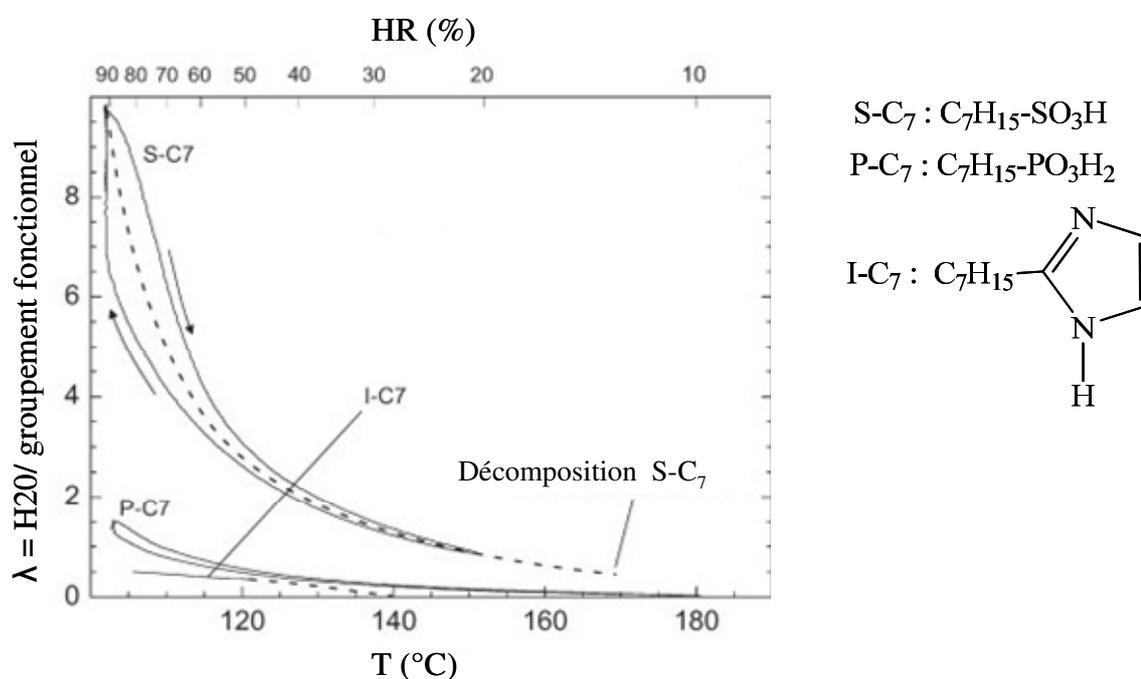
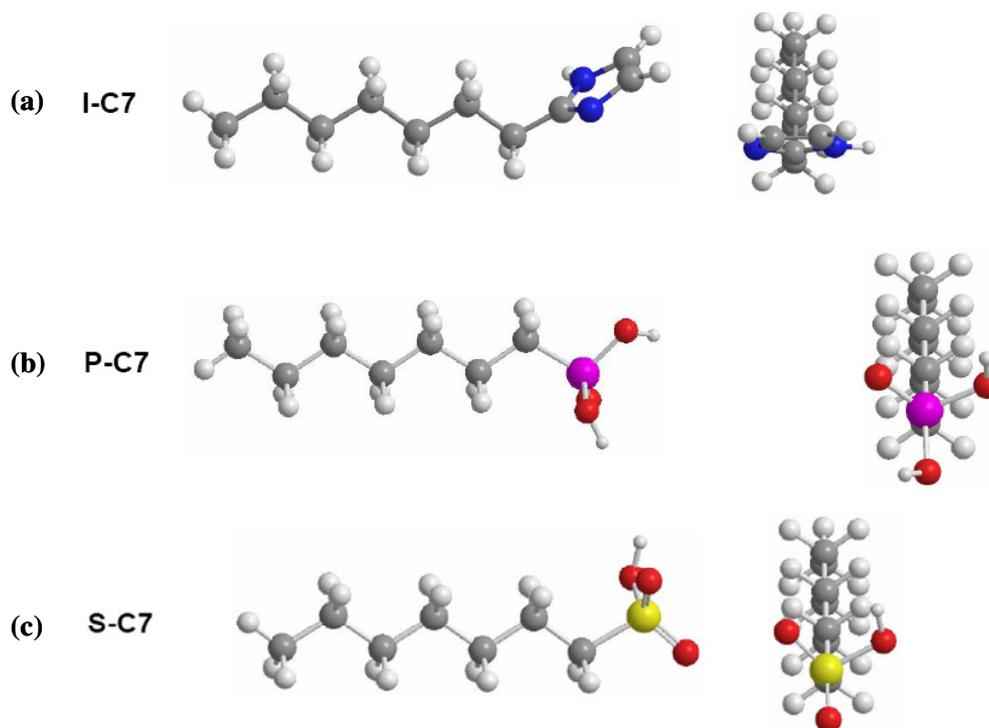


Figure 3 : Taux d'hydratation en fonction de la température et de l'humidité relative (HR) à 0,2 °K/mn sous atmosphère saturée en eau¹¹.

Ainsi, le taux d'hydratation de P-C₇ reste non négligeable à très haute température, ce qui semble démontrer que les molécules d'eau prendraient part au mécanisme de conduction protonique. Ces auteurs ont également noté qu'à haute température l'instabilité thermo-oxydative et électrochimique de la molécule P-C₇ est inférieure à celle de ses homologues S-C₇ et I-C₇. Malgré la bonne stabilité électrochimique de la molécule I-C₇, ces auteurs ont observé que cette molécule s'oxyde facilement en présence d'oxygène à des températures élevées, tandis que la molécule S-C₇ présente une très grande instabilité chimique et électrochimique à haute température et à faible humidité relative.

D'autre part, Paddison et coll.¹² ont étudié ces trois molécules modèles (S-C₇, P-C₇ et I-C₇) par modélisation moléculaire afin de mieux comprendre l'intérêt des groupements acide phosphonique. La comparaison des différences de flexibilité, la capacité à former des liaisons hydrogène et surtout le caractère amphotère des différents groupements protogènes ont notamment été abordés. Ces auteurs ont déterminé, à partir de l'analyse conformationnelle à travers la fonctionnelle d'échange et de corrélation électronique (B3LYP/6-311G**), la conformation la plus stable (configuration trans) pour chacune de ces trois molécules modèles (figure 4).



*Figure 4 : Modélisation moléculaire (B3LYP/6-311G**) des composés modèles I-C₇ (a) ; P-C₇ (b) et S-C₇ (c)¹².*

Sur la figure 4, les atomes de carbone (C) ont la couleur grise, les atomes d'azote (N) la couleur bleue, le phosphore (P) la couleur rose, l'oxygène (O) la couleur rouge, le soufre (S) la couleur jaune et l'hydrogène (H) la couleur blanche.

Ces auteurs ont montré que la fonction imidazole (fig. 4a) est presque perpendiculaire au dièdre formé par les atomes de carbone se situant sur la chaîne alkyle et l'atome d'azote ($\angle C-C-C-N = 86^\circ$). Les atomes d'oxygène des fonctions acide phosphonique et sulfonique (fig. 4b et 4c) sont en position décalée par rapport aux atomes d'hydrogène situés sur le groupement méthylène en position alpha des différentes fonctions respectives. Partant de ces observations, ces auteurs ont déterminé à travers ces mêmes études théoriques les barrières de rotation énergétiques fournies par les différents groupements protogènes pour effectuer une torsion. Ainsi, la fonction imidazole s'est avérée la plus labile (à cause de sa barrière de rotation la plus basse : 3,9 kJ/mol) comparativement aux fonctions acide phosphonique (10,0 kJ/mol) et sulfonique (15,9 kJ/mol). Ces valeurs correspondent respectivement aux rotations de l'atome d'azote dans le cas de I-C₇ (en considérant l'angle dièdre $\angle C-C-C-N$) et des atomes d'oxygène ($\angle C-C-P-O$ et $\angle C-C-S-O$, respectivement pour P-C₇ et S-C₇) portant l'un des protons acide, dans le plan des atomes de carbone de la chaîne alkyle (C₇H₁₅-). Ces énergies potentielles de torsion permettent de comprendre pourquoi dans un système de polymère et dans les conditions quasi-anhydres, les fonctions acide sulfonique à cause de leur grande barrière énergétique (15,9 kJ/mol) sont très peu labiles et par conséquent ne peuvent pas favoriser la mobilité des protons (ce qui explique les chutes de leur performances au-delà de 100°C)⁷. Cependant, et dans ces mêmes conditions, les fonctions imidazole accrochées à une chaîne alkyle peuvent apporter la flexibilité nécessaire (à cause de leur grande labilité) pour assurer le transport protonique. Malgré leur grande labilité, ce groupement protogène présente de faibles conductivités probablement à cause de leur faible degré d'autodissociation. Ce constat reste en accord avec les résultats expérimentaux de Schuster et coll.¹¹ qui ont montré que les groupements imidazole n'absorbent quasiment pas d'eau (figure 3) comparativement aux groupements acide phosphonique et c'est la raison pour laquelle leurs conductivités protoniques restent inférieures d'un ordre de grandeur par rapport à celles de leurs équivalents phosphonés (figure 2).

Au-delà des analyses sur la flexibilité des groupements fonctionnels, ces auteurs ont ensuite mis en évidence la capacité de ces trois fonctions à créer des liaisons hydrogène en s'appuyant sur des composés modèles de type méthyle acide (CH₃-G, avec G = Imidazole, -PO₃H₂ ou -SO₃H). Rappelons cependant qu'une liaison hydrogène existe entre deux molécules lorsque la

distance entre l'atome d'hydrogène et l'atome donneur est en moyenne inférieure ou égale à $3,2\text{\AA}$ et que l'angle formé par les deux liaisons qui portent l'atome donneur et l'hydrogène (accepteur) est inférieur à 120° . Plus cette longueur est faible ($<3,2\text{\AA}$), plus cette liaison est forte. Paddison et coll.¹² ont montré que dans le cas des dimères (conformation cis et trans) du méthyl imidazole on ne pouvait observer qu'un seul type de liaison hydrogène et qui reste très faible à cause de sa faible variation d'énergie de liaison en valeur absolue (environ 30 kJ/mol). Par contre, dans le cas des dimères de l'acide méthyl phosphonique, ces auteurs ont observé la formation de deux liaisons hydrogène (figure 5) entre les molécules porteuses d'hydrogène acide et celles ayant l'oxygène libre. Comparativement aux dimères du méthyl imidazole où la longueur de la liaison hydrogène est d'environ 3\AA , celle de l'acide méthyl phosphonique est plus faible ($2,63\text{\AA}$) rendant ainsi la liaison plus forte. Ceci se traduit par la variation de leur énergie de liaison en valeur absolue plus élevée (environ 86 kJ/mol dont environ 43 kJ/mol par liaison).

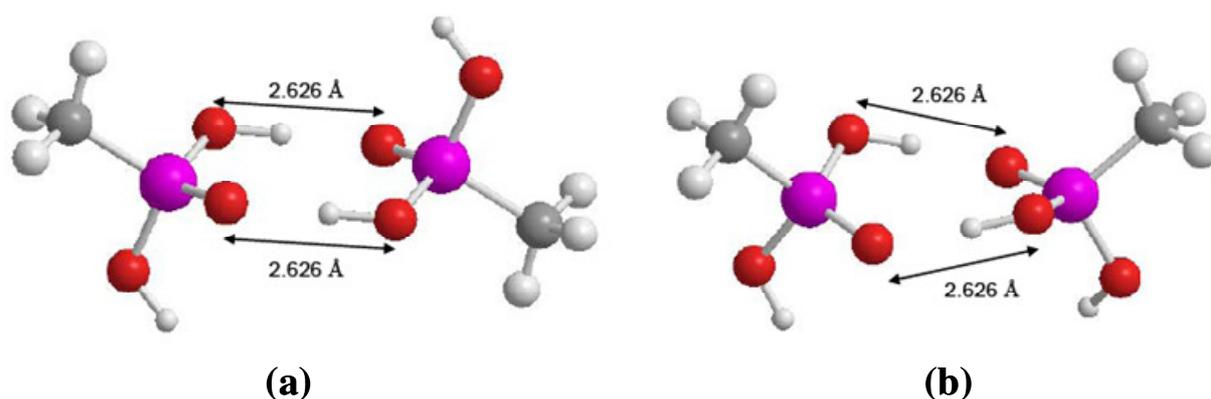


Figure 5 : Mise en évidence de la formation des liaisons hydrogène par modélisation moléculaire (B3LYP/6-311G**) des dimères de l'acide méthyl phosphonique (a : cis et b : trans)¹².

Dans le cas des dimères de l'acide méthyl sulfonique, ces auteurs ont aussi observé la formation de deux liaisons hydrogène comme dans le cas des fonctions acide phosphonique mais la longueur des liaisons est légèrement plus élevée dans ce cas (environ $2,72\text{\AA}$) entraînant ainsi la fragilité de ces liaisons hydrogène à cause de la variation de leur énergie de liaison en valeur absolue plus faible (environ 60 kJ/mol).

Ainsi, comparativement aux fonctions imidazole et acide sulfonique, les fonctions acide phosphonique présentent la capacité à former les liaisons hydrogène les plus fortes et les

plus stables⁸. Roy et coll.¹³ d'une part et Herath et coll.¹⁴ d'autre part, ont récemment fait une étude qui reste en accord avec les travaux de Paddison et coll.¹². Ils ont respectivement démontré par modélisation moléculaire l'aptitude des molécules modèles P-C₇¹³ et C₈F₁₉-PO₃H₂¹⁴ à former des agrégats par percolation de liaisons hydrogène. En outre, ces fonctions acide phosphonique sont amphotères de par leur capacité à pouvoir transférer les protons en absence d'eau (faible résistance au transfert des protons). Ceci est expliqué par la faible variation d'énergie (6,5 kcal/mol) nécessaire pour le transfert de proton (figure 6), tandis que cette énergie est d'environ 30 et 17 kcal/mol respectivement pour les fonctions imidazole et acide sulfonique. Par ailleurs Paddison et coll.¹² ont démontré que le caractère amphotère des groupements acide phosphonique diminue considérablement avec la présence des groupements électroattracteurs en position alpha de la fonction acide. En effet, pour la molécule CF₃-PO₃H₂, ces auteurs ont noté une augmentation de la barrière d'énergie nécessaire pour le transfert de proton (11 kcal/mol). Ce résultat reste en accord avec les travaux expérimentaux de Schuster et coll.¹¹ qui ont réalisé la mesure des valeurs de conductivité dans les conditions quasi-anhydres et à haute température (figure 6).

Ces études modèles permettent de comprendre pourquoi les groupements protogènes acide phosphonique semblent être des candidats potentiels pour une application dans les membranes PEMFC à moyenne et haute températures (T>100°C) grâce à leur fort caractère amphotère et à leur capacité à former des liaisons hydrogène en absence d'eau ou tout autre solvant. Néanmoins, il est nécessaire de comprendre le comportement de ces groupements dans un système polymère tel que le poly(acide vinyl phosphonique) (PVPA) qui devrait constituer un modèle plus adéquat pour les copolymères que nous synthétiserons (chapitre 2 et 3).

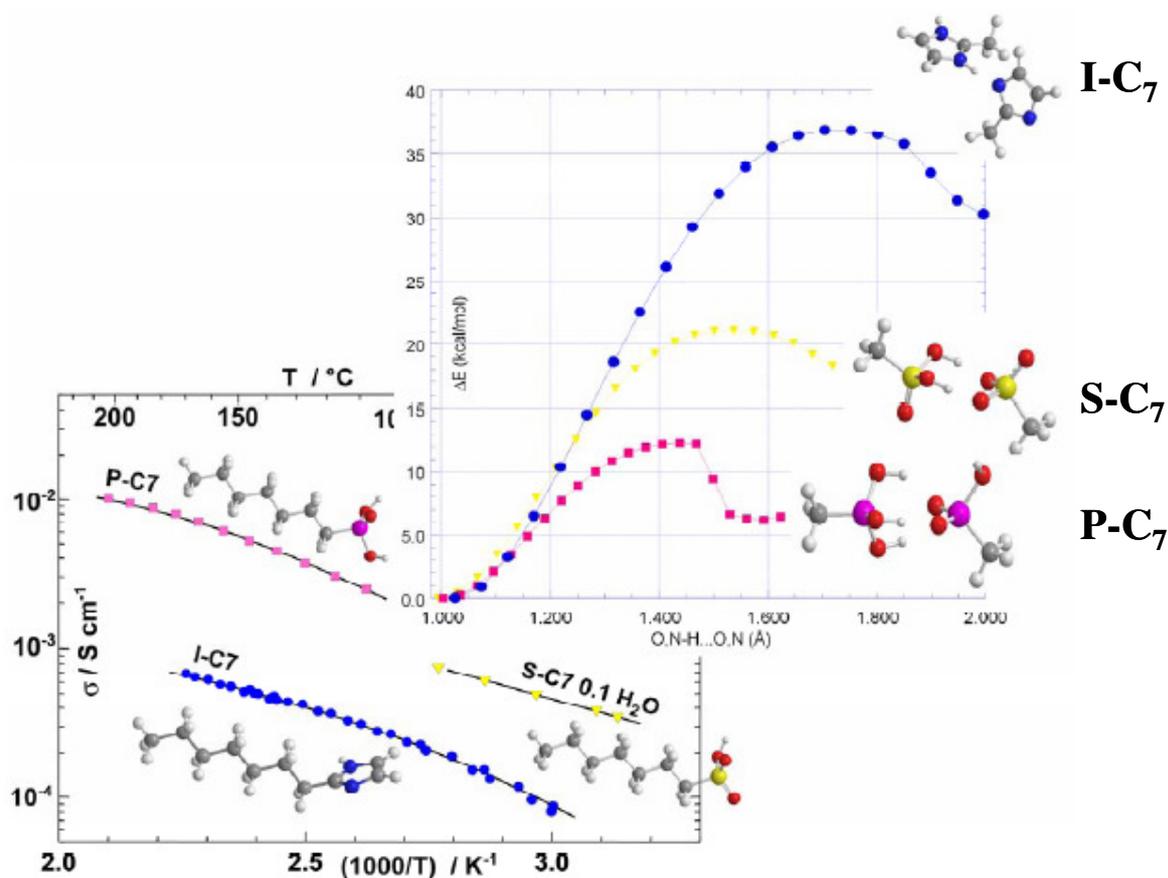


Figure 6 : Influence du caractère amphotère obtenu par modélisation moléculaire des trois groupements protogènes sur la conductivité dans les conditions quasi-anhydres à haute température^{11,12}.

II-2) Etudes modèles basées sur le poly(acide vinyl phosphonique) (PVPA)

Etant l'un des rares monomères commerciaux fonctionnalisés acide phosphonique, le VPA fait l'objet de travaux de recherches dans la synthèse des membranes pour pile à combustible (PAC) type PEMFC. Grâce à sa structure très simple et du fait qu'on puisse avoir une teneur en acide phosphonique élevée, le poly(acide vinyl phosphonique) (PVPA) (qui est le polymère issu de la polymérisation du VPA) est un composé modèle intéressant pour l'étude de la structure et de la compréhension du mécanisme de conduction protonique. Comme nous l'avons expliqué ci-dessus, ces fonctions acide phosphonique possèdent un caractère amphotère et peuvent créer des liaisons hydrogène stables et fortes^{12,13}. Bien que les groupements acide phosphonique soient des candidats potentiels pour une application dans les

PAC de type PEMFC, il faut noter que ces groupements fonctionnels ont la capacité à créer des phénomènes de condensation qui pourraient avoir une influence directe sur les valeurs de conductivités protoniques à haute température. Ces phénomènes de condensation ont pu être mis en évidence à travers plusieurs méthodes de caractérisation.

II-2.a. Mise en évidence des phénomènes de condensations : Formation des liaisons anhydride

Lee et coll.¹⁵ d'une part et Kaltbeitzel et coll.¹⁶ d'autre part ont étudié l'influence de la température sur les phénomènes de condensation (formation des liaisons anhydride). Pour cela, ils ont comparé par RMN MAS (magic angle spinning) ^1H et ^{31}P du solide, deux échantillons de PVPA : l'un quasi-anhydre (séché sous vide à 150°C pendant 48h) et l'autre faiblement humide séché à 50°C sous vide.

Cette méthode d'analyse permet non seulement de mettre en évidence les phénomènes de condensation, mais elle conduit aussi à la détermination de manière quantitative du taux de fonctions anhydride^{15,16}. Ces auteurs ont observé en RMN MAS ^1H l'apparition de deux signaux de résonance centrés à 2,3 et 10,6 ppm correspondant respectivement aux protons vinyliques ($\text{C}\underline{\text{H}}_2$ et $\text{C}\underline{\text{H}}$) et acides ($-\text{PO}_3\underline{\text{H}}_2$) de l'échantillon du PVPA faiblement humide (séché sous vide à 50°C). L'écart important observé entre ces déplacements chimiques s'explique par le fait que la distance entre les atomes d'oxygène des différentes fonctions acide est très faible et, par conséquent, favorise la formation de liaisons hydrogène fortes entre les groupements acide phosphonique du PVPA. Harris et coll.¹⁷ ont observé des écarts similaires (10 à 17 ppm) dans leur système contenant les fonctions acide phosphonique. En revanche, l'intensité de ces signaux diminue dans le cas du PVPA quasi-anhydre (séché sous vide à 150°C pendant 48h) (figure 7a) et serait due à la perte d'un proton acide par la formation de liaisons anhydride. Par ailleurs, Lee et coll.¹⁵ ont observé un seul signal de résonance centré à 33 ppm en RMN ^{31}P (MAS) du solide correspondant au signal de l'atome de phosphore de l'échantillon faiblement humide (séché à 50°C). Par contre, en plus du signal de résonance centré à 33 ppm, ils ont observé un faible signal de résonance (présentant un épaulement chevauchement sur le précédent) à 25 ppm (figure 7b) correspondant au signal des liaisons anhydride.

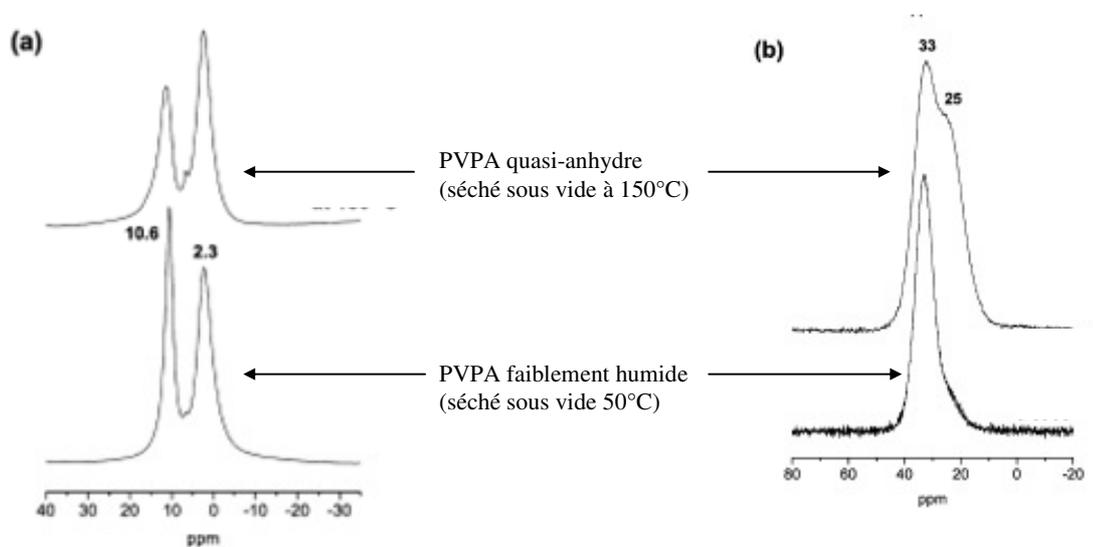


Figure 7 : Spectres RMN MAS ^1H (a) et ^{31}P (b) du PVPA faiblement humide et quasi-anhydre¹⁵

Ainsi, nous pouvons constater que les liaisons anhydride se créent à hautes températures ($>100^\circ\text{C}$) et s'accompagnent de la formation de molécules d'eau. Ce phénomène a déjà été mis en évidence par analyse thermogravimétrique couplée à l'infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) par Jiang et coll.¹⁸ sur l'étude du mécanisme de dégradation du PVPA sous air et sous azote. En effet, ces auteurs ont observé, après analyse IRTF des produits volatiles issus de la dégradation thermique, deux signaux d'absorbance qui s'intensifient avec l'augmentation de la température : le premier signal apparaît entre 100 et 320°C et le second (le plus intense) entre 400 et 600°C (figure 8). Ces signaux correspondraient à la formation, en fonction de la température, de liaisons anhydride (libération de molécules d'eau). Ces résultats restent en accord avec ceux obtenus dans la littérature^{19,20} où on observe généralement par analyse thermogravimétrique une perte en masse évolutive entre 150 et 400°C du PVPA.

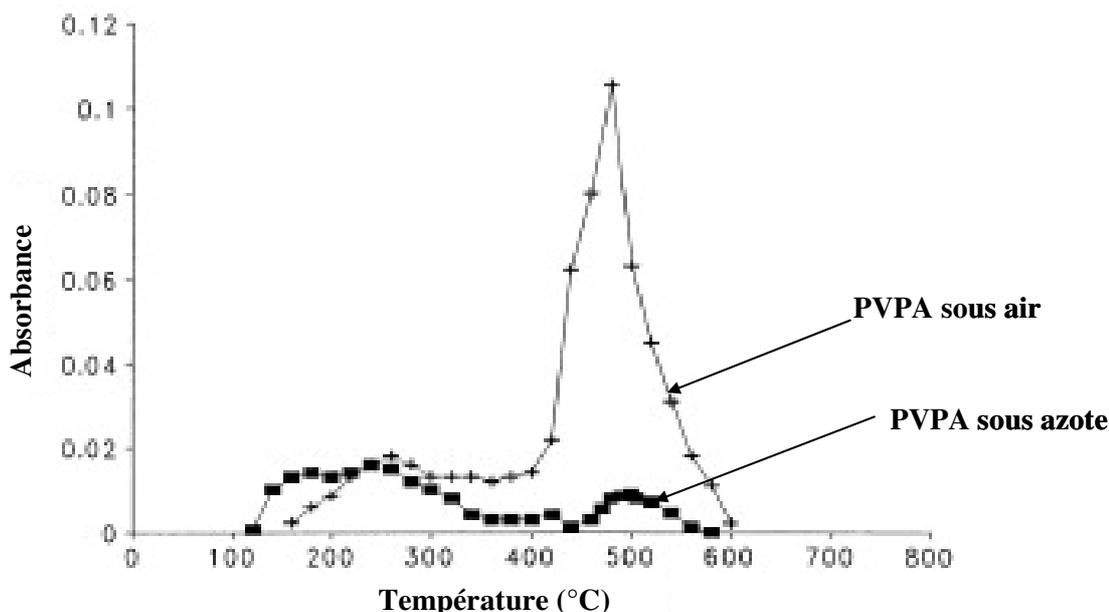


Figure 8 : Absorbance de molécules d'eau libérées mesurée par IRTF au sein de la cellule pendant la dégradation thermique du PVPA sous air et sous azote¹⁸

Millaruelo et coll.²¹ ont récemment mis en évidence la formation des liaisons anhydride en polymérisant le VPA en présence de l'anhydride acétique comme solvant. Ils ont démontré par spectroscopie RMN ¹H et ³¹P (liquide) qu'on pouvait avoir la formation de dimères et de trimères. D'autre part, en utilisant la méthode de caractérisation MALDI-TOF sur les oligomères du VPA en présence d'un agent de transfert perfluoré (iodure de perfluorohexane : C₆F₁₃I), David et coll.²² ont mis en évidence ces liaisons anhydride. Bien que nous ayons la confirmation que les températures élevées favorisent les réactions de condensation, il est cependant difficile de prédire le type de phénomène de condensation qui a lieu dans la structure polymère. Nous pouvons seulement mentionner que ces phénomènes de condensation ont lieu selon deux mécanismes^{15,18,22} (figure 9) :

- Mécanisme intramoléculaire : ce mécanisme a lieu selon deux voies. Soit à partir d'un enchaînement tête-tête ou queue-queue sur la chaîne linéaire du polymère^{21,23}, soit lorsque l'enchaînement est tête-queue^{16,23}.
- Mécanisme intermoléculaire : Ce mécanisme a lieu entre les groupements acide des chaînes de polymères différentes formant ainsi des liaisons interchaînes.

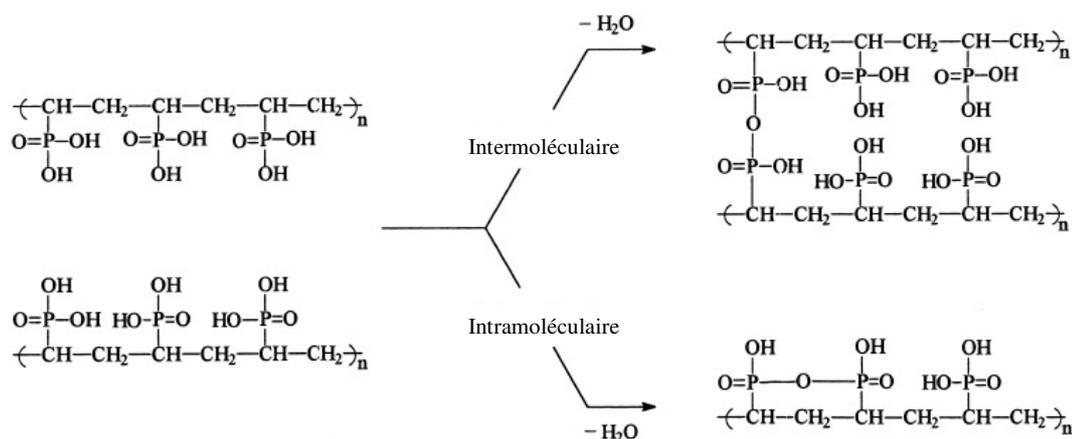


Figure 9: Formation des liaisons anhydride inter et intramoléculeire durant la dégradation thermique du PVPA^{15,18,22}

Il est important de noter que ces phénomènes de condensation sont réversibles. Kaltbeitzel et coll.¹⁶, ont étudié l'influence de l'hydratation sur la conductivité protonique du PVPA et ont démontré qu'en ajoutant de l'eau ou en séchant les échantillons de PVPA sous une humidité relative élevée, la réduction ou la disparition des signaux de résonance des liaisons anhydride pouvait être observée. La réversibilité de ces phénomènes a été démontrée pour des températures allant jusqu'à 250°C. En effet, en comparant deux échantillons de PVPA dont l'un quasi-anhydre (séché pendant 5h sous vide à 250°C sous flux d'azote) et l'autre humide (laissé pendant 2 jours à 25°C à 98% d'humidité relative), la spectroscopie RMN MAS ³¹P a révélé pour le premier échantillon (PVPA quasi-anhydre) un signal de résonance large et intense centré à 23 ppm démontrant que 90% de groupements acide phosphonique sont liés par liaison anhydride. Par contre, pour le second échantillon, ces auteurs ont observé une diminution considérable (voire la disparition) du signal de résonance des liaisons anhydride s'accompagnant de l'apparition d'un signal de résonance fin et intense centré à 33 ppm (figure 10) qui correspond à l'atome de phosphore des fonctions acide phosphonique.

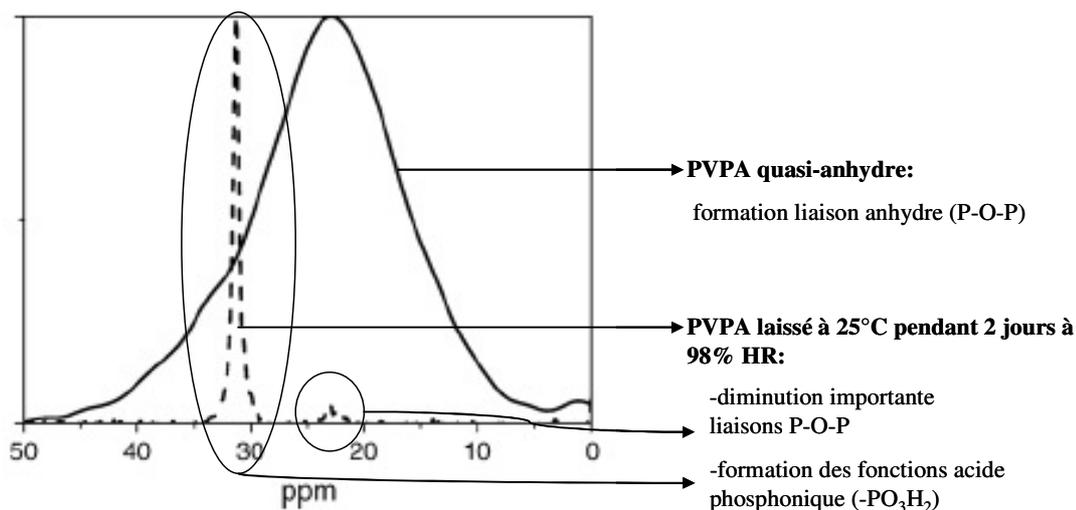


Figure 10 : Spectres RMN ^{31}P (MAS) du PVPA : séché pendant 5h sous vide à 250°C sous flux d'azote (ligne continue) et laissé pendant 2 jours à 25°C à 98% d'humidité relative (pointillés)¹⁶

II-2.b. Influence des phénomènes de condensation sur la conductivité protonique des membranes porteuses de groupements protogènes acide phosphonique

Kaltbeitzel et coll.¹⁶ ont démontré que l'humidité relative (ou le taux d'hydratation) a une influence directe sur les phénomènes de condensations. En effet, ils ont montré sur un échantillon de PVPA (maintenu à 50°C pendant plusieurs mois) que la teneur en fonction anhydride est d'environ 30% pour une humidité relative d'environ 3%. Ce taux diminue progressivement et devient quasi nul lorsque l'humidité relative est proche de 100% (figure 11), favorisant l'augmentation des valeurs de conductivité protonique. Ainsi, pour des HR supérieures à 40% (environ 0,8 molécules d'eau par groupement acide phosphonique), ces auteurs montrent que le phénomène de condensation pourrait alors être limité de manière importante. Par ailleurs, ces auteurs ont montré qu'à faible humidité relative (<40%) et haute température, les liaisons anhydride coexistent avec les molécules d'eau créées. Ainsi, les mécanismes de conduction protonique pourraient avoir lieu soit à travers les molécules d'eau libérées durant les phénomènes de condensation (mécanisme de Grotthuss)²⁴, soit à travers les liaisons hydrogène créées entre les différents groupements acide phosphonique (mécanisme véhiculaire)²⁵. Cependant, Pereira et coll.²⁶, dans leur étude sur la modélisation moléculaire de l'acide propyl phosphonique, ont montré qu'il faudrait avoir plus de quatre molécules d'eau par groupement acide phosphonique afin que le mécanisme de Grotthuss soit pris en compte.

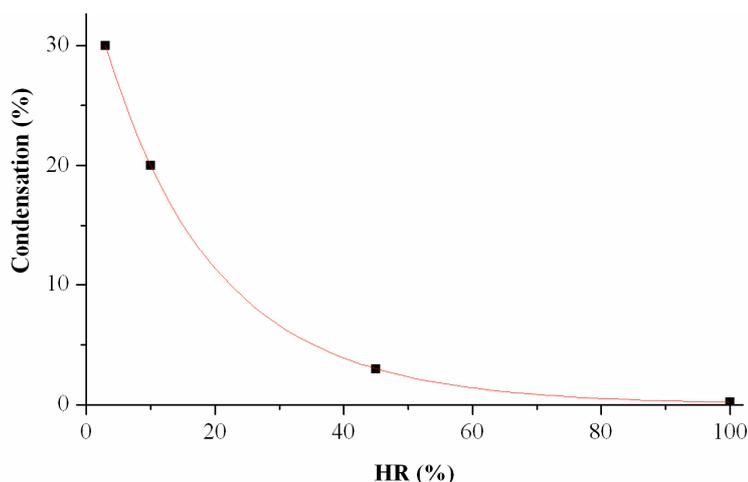


Figure 11 : Influence de l'humidité relative sur les phénomènes de condensations d'un échantillon de PVPA séché sous vide à 50°C pendant plusieurs mois¹⁶

A cause de la faible acidité des fonctions acide phosphonique (pKa variant généralement de 7 à 8 et de 2 à 3)^{27,28} et des réactions de condensation qui entraînent la perte d'un des protons acide¹⁵, une chute des valeurs de conductivité est observée dans les systèmes porteurs de groupements protogènes acide phosphonique. L'intérêt des membranes porteuses de groupements acide phosphonique étant qu'elles soient utilisées à moyenne et haute température (>100°C) et faible humidité relative (<50%), Kaltbeitzel et coll.¹⁶ d'une part et Lee et coll.¹⁵ d'autre part ont respectivement démontré que les phénomènes de condensation sont un facteur limitant pour les conductivités protoniques (figure 12). La figure 12 représente l'influence de la température sur les valeurs de conductivité protonique en considérant deux échantillons de PVPA traités (ou séchés) différemment. En effet, ces auteurs ont constaté que les valeurs de conductivité protonique pour les deux échantillons augmentent de manière linéaire avec la température. On peut néanmoins noter que dans le cas du PVPA quasi-anhydre qui contient environ 40% de liaisons anhydride, les valeurs de conductivité diminuent assez considérablement (de trois ordres de grandeur) par rapport à celles du PVPA séché sous vide à 50°C (ayant une teneur en liaisons anhydride faible).

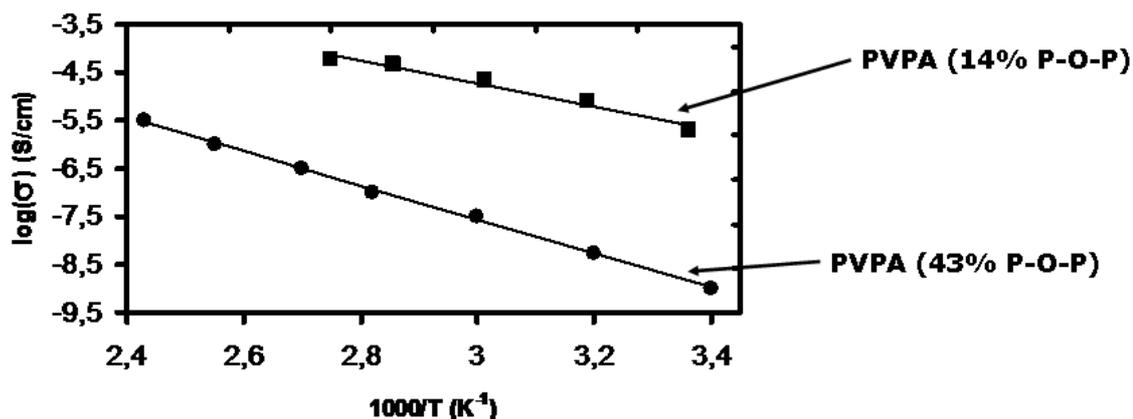


Figure 12 : Influence de la température sur les valeurs de conductivité de deux échantillons de PVPA ayant des taux différents en liaisons anhydride ¹⁵

Malgré la teneur élevée des liaisons anhydride dans le PVPA, et la faible acidité des fonctions acide phosphonique^{27,28}, les valeurs de conductivité protonique restent cependant suffisantes pour une application dans les piles à combustible de type PEMFC. Néanmoins, l'utilisation des membranes issues d'homopolymères PVPA ou de copolymères à blocs ayant un taux élevé en PVPA n'est pas envisageable à cause de leur caractère très hygroscopique (en présence d'eau, elles sont presque solubles) et aussi du fait que ces membranes sont fragiles (cassantes) à l'état sec ou quasi-anhydre.

A cause de sa capacité d'échange ionique (CEI) très élevée, le PVPA reste un bon modèle pour la compréhension de l'intérêt des groupements acide phosphonique pour une éventuelle utilisation en pile à combustible PEMFC. Afin de maintenir les mêmes gammes de conductivité que le PVPA, l'idéal serait de synthétiser de nouvelles membranes présentant des valeurs de CEI élevées et où les phénomènes de condensation seraient limités à haute température. La suite de ce chapitre sera consacrée à l'étude de la synthèse et du comportement (en terme de conductivité) de différents polymères (autres que le PVPA) porteurs de groupements protogènes acide phosphonique. Dans cette partie, nous ne traiterons pas des membranes polymères à conduction protonique mixte tel que par exemple le polybenzimidazole dopé à l'acide phosphorique^{3,10}, soit porteurs de greffons fonctionnalisés acide phosphonique²⁹ ou des systèmes polymères portant simultanément deux groupements protogènes différents^{30,31}. En effet, dans ces deux cas, il est difficile d'évaluer l'impact des groupements acide phosphonique sur les propriétés de la membrane et notamment sur la conduction protonique.

III. Etat de l'art sur la synthèse de polymères porteurs de groupements acide phosphonique

Comparativement aux membranes polymères sulfoniques, les membranes polymères phosphoniques sont assez peu étudiées jusqu'à présent, et ceci est essentiellement dû aux procédures de phosphonation complexes et limitées^{8,32,33}. En outre, il faut noter que la faible acidité des groupements acide phosphonique par rapport aux acides sulfoniques (tableau 1) requiert un degré de substitution plus important (CEI plus élevée). Plusieurs revues^{8,32,33} parues récemment expliquent les différentes stratégies de synthèse permettant l'obtention de polymères porteurs de groupements acide phosphonique potentiellement utilisables dans les piles à combustible type PEMFC. C'est la raison pour laquelle, dans la suite de ce chapitre, nous allons donner quelques exemples non exhaustifs pour les différentes stratégies.

Tableau 1 : Comparaison des constantes de dissociation acide (pKa) entre les acides phosphoniques, les acides sulfoniques et les acides carboxyliques dans l'eau²⁷

| Acide | pKa ₁ | pKa ₂ |
|--|------------------|------------------|
| CF ₃ PO ₃ H ₂ | ~1,2 | ~3,9 |
| CF ₃ SO ₃ H | -14 | - |
| CF ₃ CO ₂ H | -0,25 | - |
| CH ₃ PO ₃ H ₂ | ~2,39 | ~7,48 |
| CH ₃ SO ₃ H | -2,6 | - |
| CH ₃ CO ₂ H | 4,76 | - |
| CH ₃ (CH ₂) ₃ PO ₃ H ₂ | ~2,59 | ~8,19 |
| C ₆ H ₅ PO ₃ H ₂ | ~1,8 | ~7,1 |
| C ₆ H ₅ SO ₃ H | <1 | - |
| C ₆ H ₅ CH ₂ PO ₃ H ₂ | ~2,3 | ~7,6 |

Il existe deux stratégies de synthèse de polymères porteurs de groupements phosphoniques^{8,32,33} : soit par polymérisation de monomères porteurs de groupements phosphonates post-hydrolysables, soit par phosphonation de polymères existants.

III-1) Polymérisation de monomères porteurs de groupements phosphonate post-hydrolysables

Cette stratégie est assez peu employée car il existe très peu de monomères commerciaux porteurs de groupements phosphonate ou acide phosphonique. Ainsi, il est généralement nécessaire de synthétiser les monomères, ce qui requiert souvent plusieurs étapes de synthèse non triviales sans toutefois oublier le coût élevé de certains réactifs utilisés.

III-1.a. Synthèse de copolymères perfluoroalkyles porteurs de groupements acide phosphonique

Comparativement à l'atome d'hydrogène, l'atome de fluor présente l'avantage d'être un atome fortement électro-attracteur de par son électronégativité élevée (3,98 eV selon l'échelle de Pauling). La liaison C-F est courte et très stable (tableau 2)³⁴. Il a un potentiel d'ionisation élevé et présente un rayon de Van Der Waals faible (1,37Å), à peine plus grand que celui de l'atome d'hydrogène (1,20Å). Partant de ces caractéristiques, l'atome de fluor favorise une diminution de la densité électronique sur l'anion et l'augmentation de la dissociation ionique.

Tableau 2 : Comparaison des longueurs de liaisons et énergies de liaisons³⁴

| Liaisons | Longueur (Å) | EDL (KJ/mol) |
|------------|-----------------|-----------------|
| C-H | 1,07 | 368,19 |
| C-C | 1,54 | 267,77 |
| C-F | 1,35 | 485 |
| C-Cl | 1,77 | 284,51 |
| C-P | 1,87 | 259,41 |
| C-S | 1,76 | 238,49 |
| C-I | 2,14 | 205,016 |

Les polymères fluorés présentent de faibles interactions intermoléculaires et intramoléculaires qui conduisent à de faibles énergies de cohésion et aussi aux faibles tensions de surface, induisant ainsi une très bonne stabilité thermique et chimique. Ils sont résistants à l'oxydation, sont très hydrophobes et oléophobes. Grâce à leurs remarquables propriétés d'hydrophobicité, de résistance à la chaleur, à l'oxydation, aux agents chimiques (acides, bases,) et aux radicaux, les polymères fluorés sont des matériaux de choix pour la fabrication des membranes pour piles à combustible. Ainsi, les premières membranes aliphatiques fluorophosphonées ont été synthétisées par Kato et coll.^{35,36}. Ces auteurs ont synthétisé de nouveaux éthers vinyliques fluorophosphonate par modification chimique de la fonction acide carboxylique en acide phosphonique, en passant par un intermédiaire iodé (schéma 2). Il s'agit d'une synthèse complexe ne pouvant s'extrapoler industriellement. En outre, il est nécessaire de protéger la fonction éther du carboxylate en utilisant un excès de chlore, ainsi que le groupement phosphonate lors de la déchloration par le trichlorure de phosphore.

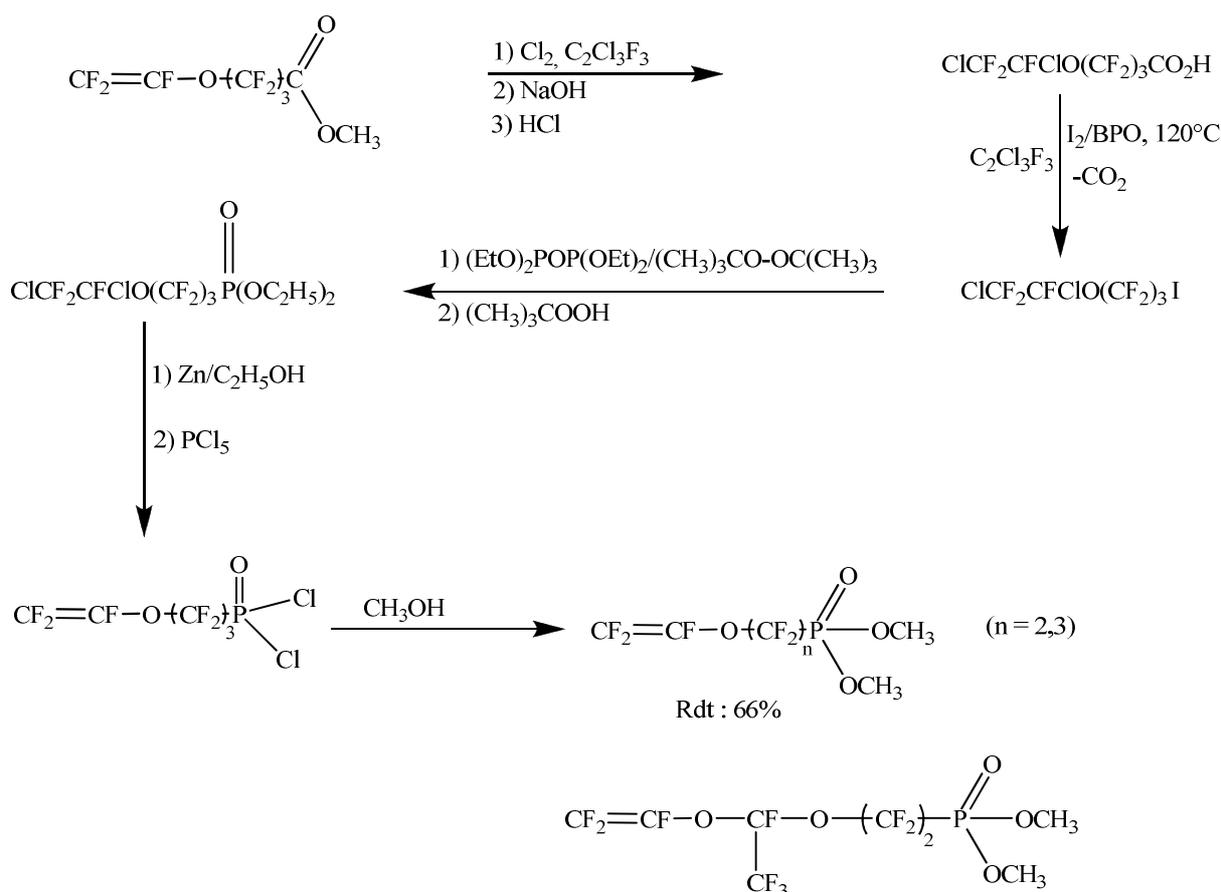


Schéma 2 : Méthode de synthèse et structures chimiques des éthers vinyliques fluorophosphonate synthétisés^{32,35-37}

Ces monomères ont par la suite été copolymérisés avec du tétrafluoroéthylène par polymérisation radicalaire et de faibles conversions ont été obtenues (<25%). La structure finale reste assez similaire à celle du Nafion®, cependant les conductivités protoniques restent faibles à température ambiante (< 4 mS/cm). Ce résultat est plausible parce que la capacité d'échange ionique (CEI) est comprise entre 1,4 et 2,1 meq /g, ceci étant dû à un faible pourcentage d'insertion du monomère phosphoné dans le polymère. Des travaux similaires ont été réalisés quelques années plus tard par Kotov et coll.³⁷. Ces auteurs ont copolymérisé ces monomères avec du tétrafluoroéthylène en émulsion dans l'objectif d'améliorer les conversions du monomère phosphoné dans le polymère final et par la même occasion les capacités d'échanges ioniques. Les CEI (2,8 à 3,0 meq/g) et les rendements molaires (30 à 59%) ont été améliorés. Des conductivités protoniques assez comparables à celle du Nafion® ont été obtenues (6 à 76 mS/cm) à 80°C avec des taux de gonflements compris entre 10 et 80%.

Une seconde approche pour la synthèse de polymères fluoroalkyles porteurs de groupements acide phosphonique a été élaborée par Stone et coll.³⁸ dans leurs travaux sur la synthèse de dérivés phosphonés du α,β -trifluorostyrène (TFS) (cas du monomère p- diméthylphosphonate-1, 2,2-trifluorostyrène) à partir du trichlorure de phosphore et du diiodobenzène en présence du chlorure d'aluminium. Cette synthèse passe par un composé intermédiaire (acide 4-iodobenzène diméthyl ester phosphonique) qui réagit avec le trifluoroéthylenyl du bromure de zinc (synthétisé via la réaction de Grignard) en présence d'un catalyseur de palladium Pd(0) (schéma 3a). Par polymérisation radicalaire en solution, ce monomère a donné son homopolymère équivalent (schéma 3b) avec de faibles rendements (34%). Par copolymérisation en émulsion avec le trifluorostyrène (TFS) amorcée par le persulfate de potassium, en utilisant différentes compositions initiales des deux comonomères des copolymères ont été obtenus (schéma 3c). De faibles rendements (21%) et des masses molaires d'environ 38100 g/mol, avec un indice de polymolécularité (I_p) de 2,8 ont été obtenus. Comparativement aux membranes de Kato et coll.^{35,36} ou Kotov et coll.³⁷, les conductivités (<0,11 mS/cm), les taux de gonflement et les CEI (<2 meq/g) sont plus faibles dans ce cas. Les étapes de clivage des fonctions esters du phosphonate ont lieu à des températures élevées, ce qui favorise les phénomènes de condensation et rigidifie ainsi le réseau. C'est pourquoi de faibles conductivités sont observées.

Malgré les résultats encourageants que présentent certaines de ces membranes perfluorées³⁵⁻³⁷, les protocoles de synthèse utilisés sont difficilement extrapolables à l'échelle industrielle essentiellement à cause des réactions multi étapes des monomères et copolymères.

Les traitements appliqués pour rendre ces polymères conducteurs (étapes de clivage et difficulté de mise en œuvre des membranes) en font un matériau coûteux pour l'application envisagée. Ainsi, le défi est de trouver de nouveaux monomères résistants et dont les étapes de synthèse pour l'obtention de polymères sont moins onéreuses. Une approche a été portée sur les monomères et polymères aromatiques porteurs de groupements acide phosphonique. Il existe différentes méthodes pour synthétiser des monomères et copolymères aromatiques porteurs de groupements acide phosphonique^{8,32,33}, cependant, la plus utilisée est la polycondensation.

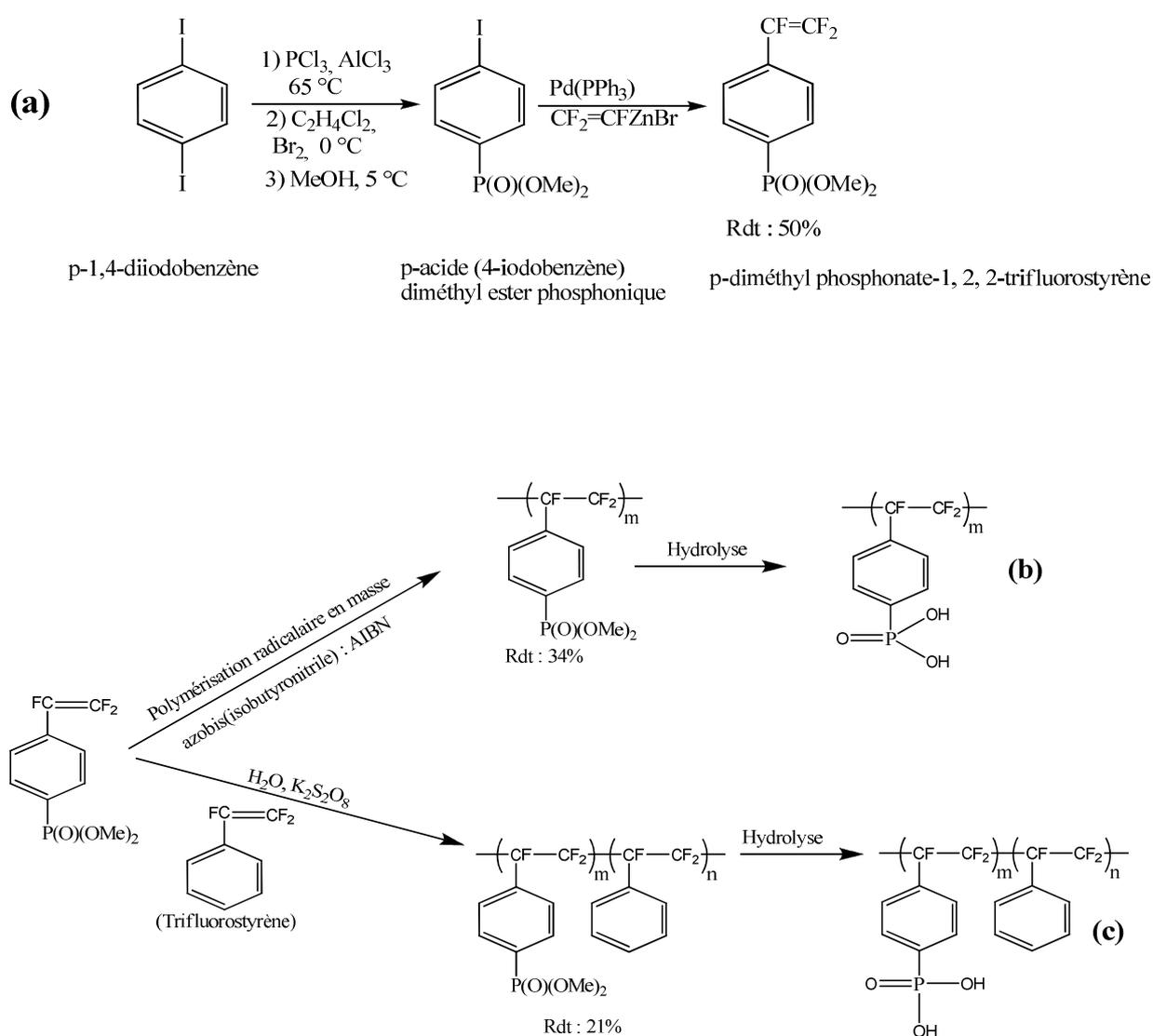


Schéma 3 : Synthèse du p-diméthylphosphonate-1, 2, 2-trifluorostyrène (a) suivie de leur homopolymérisation radicalaire (b) et de leur copolymérisation en émulsion (c)^{1,8,33,38}

III-1.b. Synthèse de polymères aromatiques porteurs de groupements acide phosphonique

La synthèse de polyéthers arylène phosphoniques, obtenus par polycondensation d'un diol et du bis(4-fluorophényl)sulfone porteurs de groupements acides phosphoniques avec des bisphénolA bis-(propylcarbamate) a été établie en trois étapes par Meng et coll.^{39,40} (schéma 4). Ces polymères possèdent des tenues thermiques très élevées, néanmoins les conductivités protoniques restent faibles. En considérant le cas où la CEI est la plus élevée dans le copolymère (50/50), ces auteurs ont obtenu une conductivité protonique de $2,96 \times 10^{-5}$ S/cm à 25°C et 50% HR. Par ailleurs, ils ont constaté que pour l'homopolymère phosphoné, la conductivité était plus faible dans les mêmes conditions. Par contre les températures de transition vitreuse augmentent avec le taux de fonction acide phosphonique. Ainsi, ces faibles valeurs de conductivité sont essentiellement attribuées à des températures de transition vitreuse trop élevées (> 250°C). En effet, Woudenberg et coll.⁴¹ ont démontré que plus la température de transition vitreuse augmente, plus les valeurs de conductivités des polymères porteurs de groupements benzimidazole diminuent.

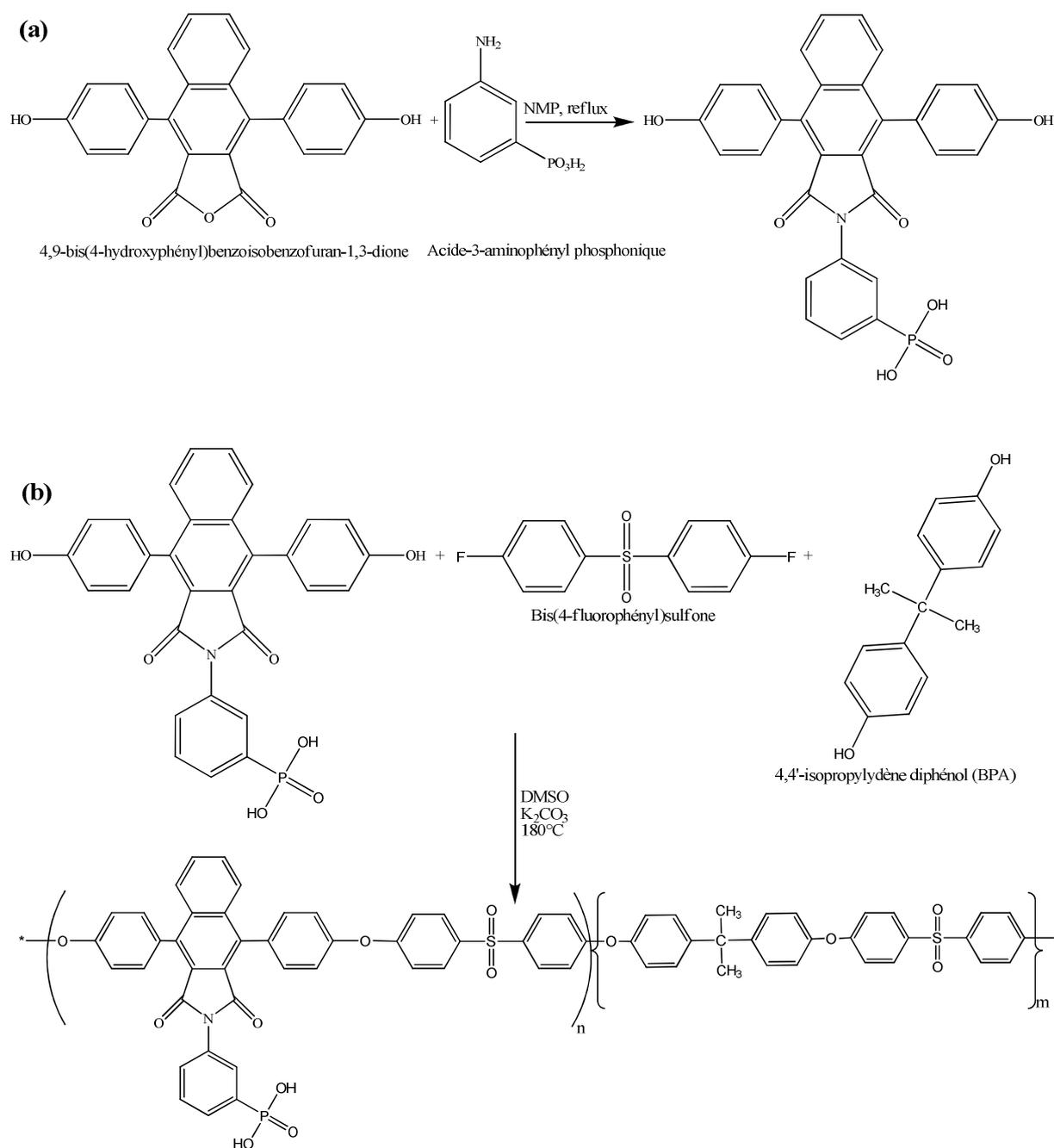


Schéma 4 : Schéma réactionnel de la synthèse d'un biphénol portant la fonction acide phosphonique (a) suivie de sa copolymérisation (b)^{8,32,39,40}

En conclusion, la synthèse et la copolymérisation de monomères porteurs de groupements acide phosphonique est très complexe. Elle nécessite dans la plupart des cas plusieurs étapes de synthèse avec des rendements faibles^{32,33,35-37}. Par ailleurs, les phénomènes de condensation ont lieu durant les étapes de synthèse donnant lieu à des valeurs de conductivités faibles.

III-2) Modification chimique des polymères existants

Cette stratégie est la plus employée dans la littérature^{8,32,33}. Elle repose essentiellement sur deux types de réactions (Friedel-Craft généralement à partir de PCl_3 et Michaelis-Arbusov généralement à partir du phosphite de triéthyle). Notons cependant que la matrice polymère reste de type polyaromatique, et donc possédant des températures de transition vitreuse très élevées^{8,32,33}. Par exemple, des polysulfones aromatiques ont été modifiées par lithiation suivie d'une phosphonation par couplage 'cross-coupling' par Laffite et Jannasch⁴² (schéma 5). L'originalité de ce travail concerne l'insertion d'un groupement électro-attracteur ($-\text{CF}_2$) en position alpha du groupement phosphonique ceci afin de combler la déficience en acidité de ces groupements protogènes. Cependant, les conductivités protoniques des membranes résultantes sont environ de 5 mS/cm à 100°C pour des HR inférieurs à 30% et avec des CEI comprises entre 0,6 et 1,8 meq/g. Des travaux similaires ont été réalisés par Parvole et Jannasch^{43,44} dans le but d'améliorer les CEI et par conséquent la conductivité. Dans une première étude, ils ont greffé sur ces mêmes polysulfones des chaînes d'acide polyvinylphosphonique (schéma 6a), augmentant ainsi la CEI (comprise entre 3 et 5,3 meq/g) des copolymères greffés. Les conductivités protoniques de la membranes ayant la CEI la plus élevée (5,3 meq/g) étaient d'environ 90 mS/cm à 120°C et 100% HR, tandis que celle du Nafion® 115 dans les mêmes conditions est de 105 mS/cm. Cependant dans les conditions quasi-anhydre (HR<20%), la conductivité de cette membrane est d'environ 5 mS/cm à 120°C tandis que celle du Nafion® est de 0,04 mS/cm. La chute des valeurs de conductivité est due essentiellement à la formation des liaisons anhydride qui occasionne la perte d'un proton acide et rigidifie le réseau. De plus, les Tg restent très élevées. Bien que les conductivités soient autour de 5 mS/cm dans les conditions quasi-anhydre et à 120°C, ces résultats restent très satisfaisants et mettent en évidence l'intérêt d'avoir des systèmes phosphonés avec des CEI élevées. Le problème de ces membranes réside dans leur comportement à l'hydratation (qui augmente avec la température : 280% à 120°C) d'où la nécessité de les doper avec du Nafion®. Afin de s'affranchir des problèmes liés à l'hydratation tout en améliorant si possible la conductivité, ces auteurs ont ensuite greffé sur ces mêmes polysulfones un composé portant deux groupements acide phosphonique (le méthylène acide diphosphonique) (figure 6b). Cette stratégie s'est révélée très intéressante au niveau de leur taux de gonflement puisque des gonflements de 28% à température ambiante et 100% HR ont été obtenus au lieu de 125% dans les mêmes conditions avec le PVPA⁴⁴. Des conductivités de 25 mS/cm à 120°C dans les conditions humidifiées ont été évaluées.

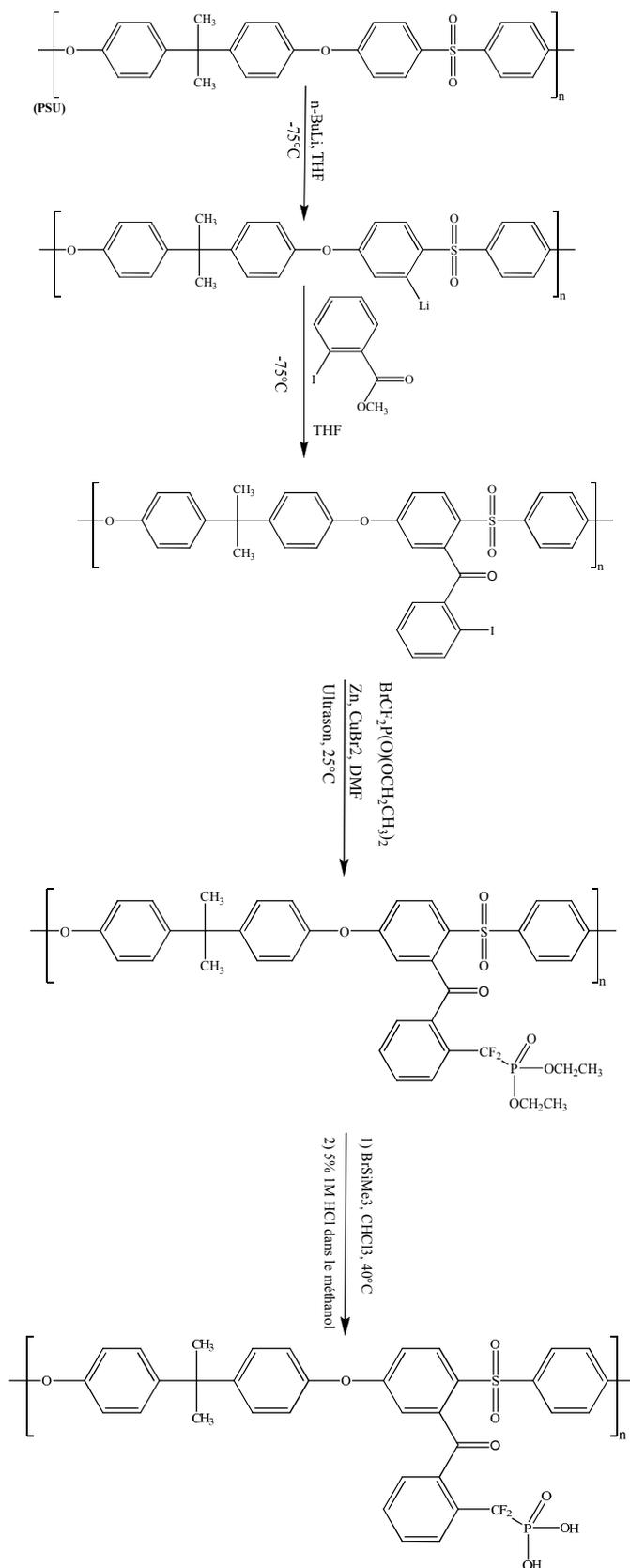


Schéma 5 : Différentes étapes de modification chimique du PSU pour l'introduction du groupement acide phosphonique^{32,42}

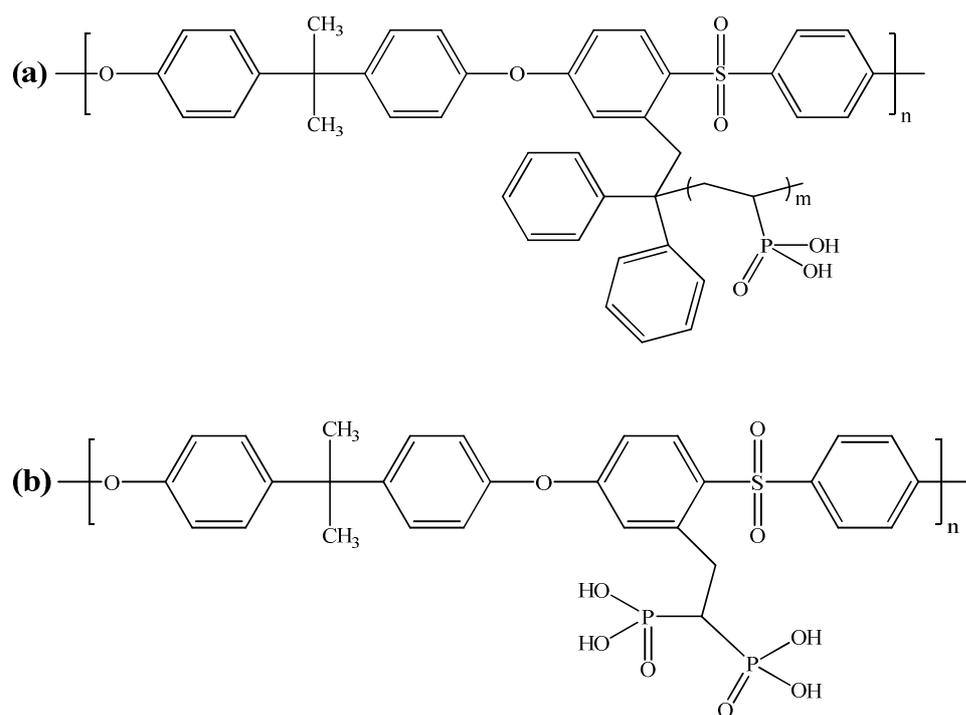


Schéma 6 : Représentation des polysulfones greffés avec l'acide poly(vinylphosphonique) (a) et le méthylène acide diphosphonique (c)^{43,44}

IV. Conclusion

Comme nous l'avons constaté dans la littérature^{8,32,33}, la majorité de polymères porteurs de groupements acide phosphonique est obtenue par polycondensation suivie d'une modification chimique. Cependant, l'inconvénient majeur de ces polymères est leur température de transition vitreuse élevée. De plus, ils présentent de très faibles taux de gonflement^{39,40,42,43}. Par exemple, les polymères phosphonés poly(arylène éthers) synthétisés par Meng et coll.^{39,40} (CEI = 1,93 meq/g) présentent un taux de gonflement de 7,5%. Par ailleurs, les polysulfones phosphonés synthétisés d'une part par Lafitte et Jannasch⁴² (CEI = 1,8 meq/g) et d'autre part par Parvole et Jannasch⁴³ (CEI comprises entre 0,4 et 3,4 meq/g) présentent des gonflements respectifs de 3 à 6 % et 2,2 à 28%. En outre, l'augmentation de la CEI dans ces systèmes aromatiques, engendre des interactions entre les groupements acide phosphonique plus fortes, et ceci favorise et maintient les températures de transition vitreuse élevées même dans les conditions humides.

Nous pouvons également noter que seuls Kotov et coll.³⁷ et Kato et coll.^{35,36} ont synthétisé des membranes perfluorées porteuses de groupements phosphonique. Grâce à la stabilité de la liaison C-F, les polymères fluorés sont très résistants chimiquement mais aussi mécaniquement. Les membranes fluorées sont jusqu'alors les seules qui répondent entièrement au cahier des charges^{7,9} des membranes PEMFC. De plus, le caractère totalement hydrophobe de la matrice fluorée couplé au caractère totalement hydrophile des greffons phosphoniques devraient conférer une ségrégation de phase au matériau qui est la base d'une structuration de type co-continue conduisant certainement à des conductivités protoniques remarquables à haute température et faible HR.

Les études modèles qui s'appuient tant sur l'heptane (acide)phosphonique, que sur le PVPA ont démontré que les groupements acide phosphonique sont les groupements protogènes les plus adaptés pour une application en pile à combustible de type PEMFC dans le domaine de température 100 à 150°C et de HR inférieure à 50%. Ce domaine correspond d'ailleurs à des applications stationnaires et véhiculaires. Néanmoins, les réactions de condensation coexistent dans ce domaine de température et de HR et impactent de façon plus ou moins importante la conductivité protonique et les propriétés mécaniques des membranes. Il est donc difficile à ce niveau là d'établir le ou les mécanismes de conduction protonique (Grötthus ou véhiculaire) de ces fonctions. Il est surtout difficile de savoir quels paramètres influencent cette conduction protonique : la CEI et/ou la structuration. Nous proposons de répondre au moins partiellement, à cette problématique essentielle. Pour cela nous allons

développer dans les chapitres suivants une série de membranes fluorophosphonées de différentes CEI et dont les comportements électrochimiques seront par la suite étudiés.

V. Références

- (1) Souzy, R.; Ameduri, B. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 644-687.
- (2) Doyle, M.; Rajendran, G. *Handbook of Fuel Cells- Fundamentals Technology and Applications* **2003**, *3*, 351-395.
- (3) Rikukawa, M.; Sanui, K. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1463-1502.
- (4) Yoshitake, M.; Watakabe, A. *Adv. Polym. Sci.* **2008**, *215*, 127-155.
- (5) Iojoiu, C.; Chabert, F.; Maréchal, M.; Kissi, N. E.; Guindet, J.; Sanchez, J.-Y. *J. Power Sources* **2006**, *153*, 198-209.
- (6) Kreuer, K. D.; Schuster, M.; Obliers, B.; Diat, O.; Traub, U.; Fuchs, A.; Klock, U.; Paddison, S. J.; Maier, J. *J. Power Sources* **2008**, *178*, 499-509.
- (7) Wieser, C. *Fuel Cells* **2004**, *4*, 245-250.
- (8) Bock, T.; Moehwald, H.; Muelhaupt, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1324-1340.
- (9) Gubler, L.; Scherer, G. G. *Adv Polym Sci* **2008**, *215*, 1-14.
- (10) Roziere, J.; Jones, D. J. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33*, 503-555.
- (11) Schuster, M.; Rager, T.; Noda, A.; Kreuer, K. D.; Maier, J. *Fuel Cells* **2005**, *5*, 355-365.
- (12) Paddison, S. J.; Kreuer, K.-D.; Maier, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4530-4542.
- (13) Roy, S.; Ataul, T. M.; Muller-Plathe, F. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7403-7409.
- (14) Herath, M. B.; Rettenbacher, A. S.; Creager, S. E.; DesMarteau, D. D. *Abstracts, 59th Southeast Regional Meeting of the American Chemical Society, Greenville, SC, United States, October 24-27* **2007**, GEN-240.
- (15) Lee, Y. J.; Bingoel, B.; Murakhtina, T.; Sebastiani, D.; Meyer, W. H.; Wegner, G.; Spiess, H. W. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9711-9721.
- (16) Kaltbeitzel, A.; Schauff, S.; Steininger, H.; Bingoel, B.; Brunklaus, G.; Meyer, W. H.; Spiess, H. W. *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 469-474.
- (17) Harris, R. K.; Jackson, P.; Merwin, L. H.; Say, B. J.; Hägele, G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1988**, *84*, 3649.
- (18) Jiang, D. D.; Yao, Q.; McKinney, M. A.; Wilkie, C. A. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *63*, 423-434.
- (19) Chan, H. S. O.; Ng, S. C.; Ho, P. K. H. *Macromolecules* **2002**, *27*, 2159-2164.

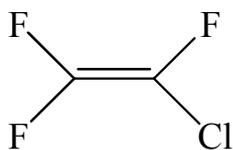
- (20) Nagarajan, R.; Tripathy, S.; Kumar, J.; Bruno, F. F.; Samuelson, L. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9542-9547.
- (21) Millaruelo, M.; Steinert, V.; Komber, H.; Klopsch, R.; Voit, B. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 366-374.
- (22) David, G.; Boyer, C.; Tayouo, R.; Seabrook, S.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Woodward, G.; Destarac, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 75-83.
- (23) Bingoel, B.; Meyer, W. H.; Wagner, M.; Wegner, G. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1719-1724.
- (24) Kreuer, K. D. *J. Membr. Sci.* **2001**, *185*, 29-39.
- (25) Münch, W.; Kreuer, K.-D.; Silvestri, W.; Maier, J.; Seifert, G. *Solid State Ionics* **2001**, *145*, 437-443.
- (26) Pereira, R. P.; Felisberti, M. I.; Rocco, A. M. *Polymer* **2006**, *47*, 1414-1422.
- (27) Freedman, L. D.; Doak, G. O. *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 479-523.
- (28) Kumler, W. D.; Eiler, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 2355-2361.
- (29) Sukumar, P. R.; Wu, W.; Markova, D.; Uensal, O.; Klapper, M.; Muellen, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 2258-2267.
- (30) Pu, H.; Qin, Y.; Decheng, W.; Yang, Z. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3000-3004.
- (31) Jiang, F.; Kaltbeitzel, A.; Meyer, W. H.; Pu, H.; Wegner, G. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3081-3085.
- (32) Rusanov, A. L.; Kostoglodov, P. V.; Abadie, M. J. M.; Voytekunas, V. Y.; Likhachev, D. Y. *Adv. Polym. Sci.* **2008**, *216*, 125-155.
- (33) Lafitte, B.; Jannasch, P. *Advances in Fuel Cells* **2007**, *1*, 119-185.
- (34) Huggins, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4123-4126.
- (35) Kato, M.; Akiyama, K.; Yamabe, M. *Asahi Garasu Kenkyu Hokoku* **1983**, *33*, 135-142.
- (36) Yamabe, M.; Akiyama, K.; Akatsuka, Y.; Kato, M. *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 1035-1041.
- (37) Kotov, S. V.; Pedersen, S. D.; Qiu, W.; Qiu, Z.-M.; Burton, D. J. *J. Fluorine Chem.* **1997**, *82*, 13-19.
- (38) Stone, C.; Daynard, T. S.; Hu, L. Q.; Mah, C.; Steck, A. E. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **2000**, *3*, 43-50.
- (39) Meng, Y. Z.; Tjong, S. C.; Hay, A. S.; Wang, S. J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3218-3226.
- (40) Meng, Y. Z.; Tjong, S. C.; Hay, A. S.; Wang, S. J. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 627-631.

- (41) Woudenberg, R. C.; Yavuzcetin, O.; Tuominen, M. T.; Coughlin, E. B. *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 1135-1141.
- (42) Lafitte, B.; Jannasch, P. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 269-283.
- (43) Parvole, J.; Jannasch, P. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5547-5556.
- (44) Parvole, J.; Jannasch, P. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3893-3903.

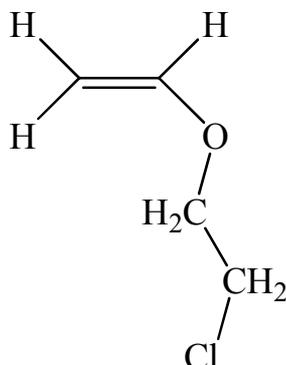
CHAPITRE II

**SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DE (CO ET TER) POLYMERES
POLY(CHLOROTRIFLUOROETHYLENE-ALT-ETHERS VINyliQUES).**

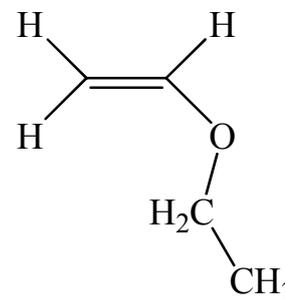
NOMENCLATURE DES POLYMERES POLY(CHLOROTRIFLUOROETHYLENE-ALT-ETHERS VINyliQUES)



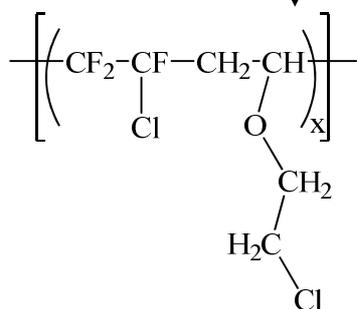
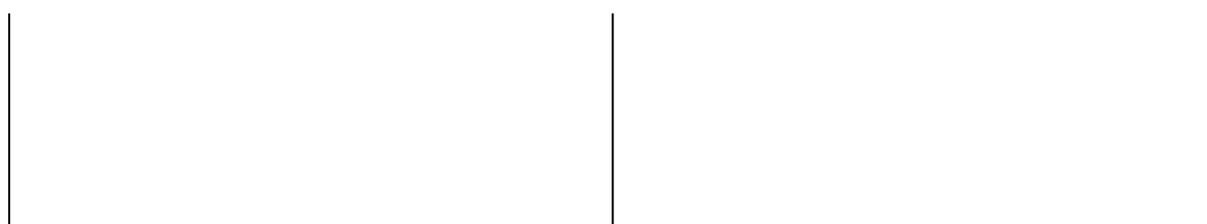
Chlorotrifluoroéthylène
(CTFE)



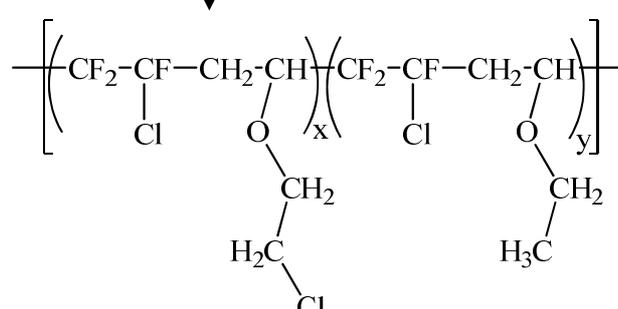
2-chloroéthyl vinyl éther
(CEVE)



Ethyl vinyl éther
(EVE)



Poly(CTFE-alt-CEVE)
(F:Cl)_x



Poly[(CTFE-alt-CEVE)_x-co-(CTFE-alt-EVE)_y]
[(F:Cl)_x-co-(F:E)_y]

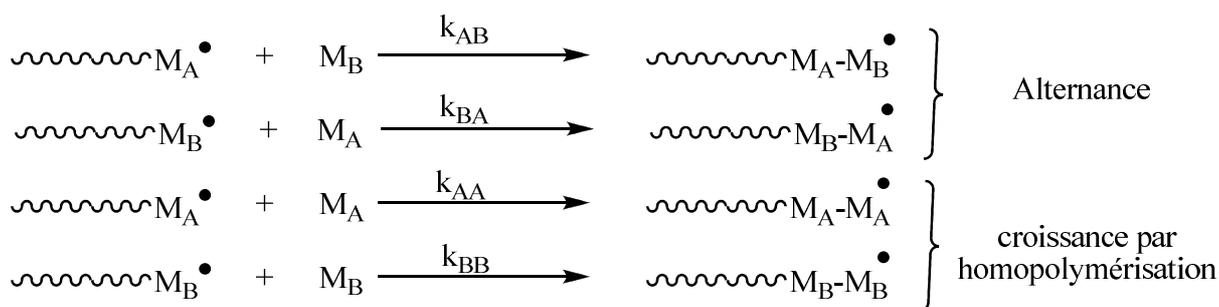
x et y représentent les fractions molaires

SYNTHESES ET CARACTERISATIONS DE (CO ET TER) POLYMERES POLY(CHLOROTRIFLUOROETHYLENE-ALT-ETHERS VINYLIQUES)

I. Introduction

La majorité des polymères à très hautes valeurs ajoutées s'obtiennent principalement à partir des monomères fluorés. Les copolymères constituent une importante partie de la famille des polymères puisqu'ils possèdent la capacité de cumuler les propriétés de chacun des comonomères. Un grand nombre de ces copolymères a déjà été étudié et on peut les classer dans de nombreuses catégories : les copolymères statistiques, alternés, à blocs, greffés, en étoile ou hyperbranchés. Nous nous intéressons plus particulièrement ici aux copolymères alternés et fluorés.

Lorsque deux monomères M_A et M_B sont copolymérisés, la composition du copolymère à un temps t est rarement identique à celle du mélange de monomères au même instant. Certains facteurs contrôlent donc l'incorporation de chaque monomère sur la chaîne en croissance. Les premières études cinétiques, effectuées par Mayo et Lewis¹ montrent que la vitesse d'addition du monomère dépend essentiellement de la nature du radical en bout de chaîne et non de la longueur ou de la composition de celle-ci. De ce fait, le schéma 1 montre les quatre possibilités d'addition possibles :



k_{ij} : constante de vitesse de propagation

Schéma 1 : Différentes voies de propagation en copolymérisation radicalaire

La composition de copolymère résultant dépend exclusivement des vitesses de chacune de ces étapes. Ces constantes de vitesse peuvent être exprimées en terme de rapport de réactivité r_A et r_B (équation 1) :

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \quad \text{et} \quad r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \quad (1)$$

Ces deux rapports de réactivité caractérisent la préférence du centre actif à réagir sur un monomère de son type, plutôt que sur celui d'un autre type.

Dans le cas des systèmes alternés, chaque monomère n'a aucune tendance à réagir avec son propre radical, mais réagit de préférence avec l'autre radical.

Par conséquent : $k_{AB} \sim k_{BA} \gg k_{AA} \sim k_{BB}$. Ainsi, les deux dernières équations (schéma 1) ne représentent qu'une grande minorité des réactions qui entrent en jeu puisque l'objectif est d'alterner au maximum les unités monomères. Pour cela, l'utilisation d'un monomère accepteur d'électrons et d'un monomère donneur d'électrons est nécessaire. Les rapports de réactivité de chacun favorisent alors la réaction avec une unité monomère au comportement opposé. Il s'agit en général de monomères qui ne permettent pas l'homopolymérisation dans ces conditions, ou alors en très faible proportion. Les comonomères sélectionnés présentent donc des polarités opposées^{2,3} et le macroradical généré par la réaction de propagation montre ainsi alternativement une forte préférence pour l'un ou l'autre des monomères présents dans le milieu.

Ce chapitre présente la synthèse par voie radicalaire de polymères partiellement fluorés et ayant un caractère alterné entre un monomère fluoré fortement électroattracteur ['A' tel que le chlorotrifluoroéthylène (CTFE)] et des éthers vinyliques fortement électrodonneurs ['D' tel que le 2-chloroéthyl vinyl éther (CEVE) et/ou éthyl vinyl éther (EVE)] qui, après modifications chimiques, seront porteurs de groupements fonctionnels acide phosphonique (voir chapitre 3). Le squelette fluoré apporte d'excellentes propriétés chimiques et physiques telles que la bonne résistance à la température et aux agents chimiques agressifs et aussi de bonnes propriétés de surface (oléophobie et hydrophobie)³⁻⁵. Pourtant ils sont tous insolubles dans les solvants organiques. Par contre, les éthers vinyliques apportent une meilleure solubilité dans les solvants organiques^{4,6}. L'alternance, quant à elle, permet d'introduire des fonctions réactives tout au long de la chaîne. Par ailleurs, les groupements fluorés protègent les groupements non fluorés.

Généralement, la synthèse des polymères fluorés est réalisée avec du tétrafluoroéthylène (TFE), mais à cause du danger de ce monomère (dû aux conditions d'installations particulières pour son utilisation car très toxique et explosif), et de la solubilité limitée de certains copolymères, nous allons tout au long de ce travail utiliser le CTFE comme

monomère fluoré qui permet l'obtention des copolymères solubles dans la majorité des solvants organiques⁶.

Le CTFE, polymérisé pour la première fois en 1937⁷, permet l'obtention de polymères à caractères hydrophobes, résistants thermiquement et chimiquement et possédant de bonnes propriétés mécaniques. En référence à la théorie d'Alfrey et Price^{8,9}, on peut prédire le type de copolymères attendus à travers le calcul des rapports de réactivité de nombreux couples accepteurs-donneurs d'électrons grâce aux systèmes e et Q. Dans ce cas, la valeur de e représente le caractère électrodonneur ou électroattracteur de la double liaison et les valeurs de Q sont corrélées avec le degré de résonance, c'est-à-dire le degré de conjugaison de la double liaison vinylique du monomère avec ses substituants. De ce fait, un monomère sera d'autant plus donneur que sa valeur de e sera plus faible ($e \leq 0$). De même, plus cette valeur sera positive et importante ($e > 0$), plus le monomère sera accepteur. L'alternance sera d'autant plus marquée que les deux monomères mis en jeu auront des valeurs de e très opposées et des rapports de réactivité ($r_1 \times r_2$) tendant vers zéro. Cependant, cette hypothèse reste théoriquement fiable et ne peut s'extrapoler à tous les systèmes où les valeurs de e sont opposées^{3,4}. Par exemple, l'éthylène (E) copolymérise parfaitement et de manière alternée avec le CTFE (car $e_E \sim 0,05$ et $e_F \sim 1,56$)⁴. En revanche, l'acétate de vinyle (VAc) dont $e_{VAc} = -0,22$ ⁴ ne donne pas des copolymères alternés avec le fluorure de vinylidène (VDF) ($e_{VDF} = 0,50$). Dans le tableau 1 sont répertoriées les valeurs de e et de Q^{10-12} des différents éthers vinyliques ainsi que du monomère fluoré que nous utiliserons dans ce chapitre tandis que le tableau 2 présente les rapports de réactivité^{13,14} correspondants. Dans le tableau 1, on s'aperçoit qu'effectivement la valeur de e du monomère fluoré (CTFE) est positive ($e_F > 0$). Par contre, celle des monomères éthers vinyliques (CEVE et EVE) est négative ($e_H < 0$). Cependant les valeurs de Q de ces monomères sont relativement similaires et restent très faibles ($\sim 0,02$). Ceci montre que les trois radicaux issus de ces monomères ont des stabilités équivalentes par résonance et par conséquent des réactivités approximatives (tableau 2). Par ailleurs, de par les faibles valeurs de réactivité des différents monomères ($r_{CTFE} \sim 0,01$, $r_{CEVE} \sim 0,005$ et $r_{EVE} \sim 0,002$) observées dans le tableau 2, on constate qu'effectivement les monomères éthers vinyliques ne peuvent pas homopolymériser en polymérisation radicalaire alors que le CTFE peut homopolymériser. On s'attendrait donc à avoir un polymère alterné entre le CTFE et les monomères éthers vinyliques à cause des valeurs de e opposées (tableau 1) et des rapports de réactivités ($r_1 \times r_2$) tendant vers zéro (tableau 2). Ainsi, plus la différence en valeur absolue $|e_F - e_H|$ est grande, plus le copolymère sera alterné. L'étude de la polymérisation alternée des couples de monomères accepteurs et donneurs d'électrons a

connu un grand essor industriel et a fait l'objet de plusieurs travaux^{2,13-16} essentiellement à partir de monomères fluorés. Plusieurs produits ont ainsi été commercialisés tels que le Tefzel[®] (TFE/Ethylène)¹⁷ de la société DuPont, le Halar[®] (CTFE/Ethylène)¹⁸ de la société Ausimont, l'Aflas[®] (TFE/propylène)¹⁸⁻²¹ et le Lumiflon[®] (CTFE/EV)^{6,22-24} de la société Asahi. Notons que les travaux pionniers qui ont connu un développement industriel important dans le domaine des peintures et des revêtements⁶ furent réalisés par Tabata et Du Plessis²⁵ sur la synthèse du copolymère alterné poly(CTFE-alt-EV). Par copolymérisation de monomères fluorés avec divers éthers vinyliques des propriétés telles que l'hydrophilie, la souplesse, la réticulation et bien évidemment la conduction ionique peuvent ainsi être obtenues⁶.

Tableau 1 : Valeurs de e et de Q pour les différents éthers vinyliques et le monomère fluoré¹⁰⁻¹²

| Donneurs | e | Q | Accepteur | e | Q |
|----------------------------------|----------|----------|--------------------------------|----------|----------|
| Ethyl vinyl éther (EVE) | -1,80 | 0,018 | Chlorotrifluoroéthylène (CTFE) | 1,56 | 0,026 |
| 2-chloroéthyl vinyl éther (CEVE) | -1,58 | 0,017 | | | |

Tableau 2 : Rapports de réactivité obtenus par les valeurs e et Q des monomères cités^{13,14}

| M₁ | M₂ | r₁ | r₂ | r₁×r₂ |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------------------|
| CTFE | CEVE | 0,011 | 0,005 | 5×10 ⁻⁵ |
| CTFE | EVE | 0,008 | 0,002 | 2×10 ⁻⁵ |

M_i : Monomère i

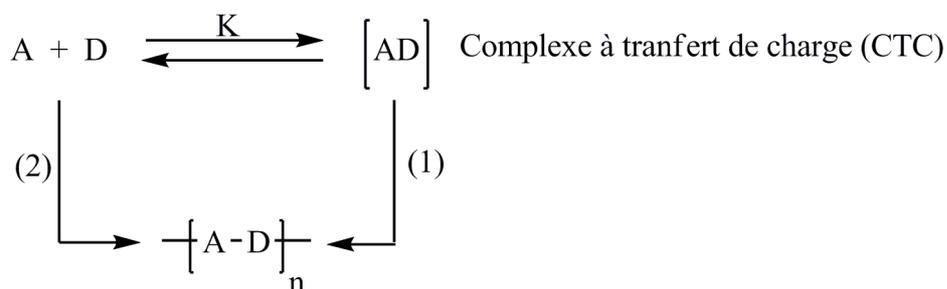
r₁ : Rapport de réactivité du CTFE

r₂ : Rapport de réactivité des éthers vinyliques (CEVE ou EVE)

Le mécanisme de la copolymérisation radicalaire alternée de plusieurs couples de monomères a fait l'objet de nombreux travaux^{13-15,26}. Deux principales théories ont alors été avancées pour justifier l'alternance :

1. La première théorie^{27,28} stipule que le couple de monomères forme un complexe « donneur-accepteur » (DA) par transfert de charge (CTC). Ce dernier présente une réactivité supérieure à celle des monomères libres et s'additionnera de préférence sur la chaîne en croissance (schéma 2, voie 1). Dans ce cas, on s'attendrait à une *structure alternée avec un enchainement tête-tête*.

2. La deuxième théorie^{13-15,29} repose sur la propagation des monomères libres alternant à cause de la différence de polarité (schéma 2, voie 2). En d'autres termes, il existe des interactions électrostatiques et des différences de polarité entre le radical de bout de chaîne et le monomère entrant, ce qui abaisserait l'énergie d'activation de la propagation alternée par rapport à l'homopropagation. Dans ce cas, nous nous attendons à l'obtention d'une *structure alternée avec un enchainement tête-queue*.



K = Constante de formation du complexe

Schéma 2 : Mécanisme de copolymérisation du couple A/D.

Cependant, une large majorité d'auteurs penche pour le mécanisme basé sur le CTC (schéma 2, voie 1). L'une des preuves les plus probantes est la mise en évidence physique de ce CTC entre plusieurs couples A/D³⁰. Des études antérieures ont été réalisées par des chercheurs de notre laboratoire sur la compréhension de ce mécanisme et en particulier sur la copolymérisation du CTFE avec différents éthers vinyliques^{13,14} (schéma 3). Boutevin et coll.^{13,14} ont mis en évidence l'existence du CTC et ont déterminé par RMN ¹⁹F sa constante de formation (K = 1,4 L/mol à 20°C). Cependant, il s'est avéré que cette valeur de K est très élevée en comparaison avec les valeurs de K, généralement comprises dans l'intervalle 0,01 < K < 1^{15,28}. Ce résultat montre qu'une grande partie des monomères est sous forme de complexe. Dans le but de savoir si la réaction de polymérisation avait lieu via un CTC, Boutevin et coll.^{13,31} ont réalisé et analysé des réactions modèles de cotélomérisation en utilisant un thiol fluoré comme agent de transfert. Ces auteurs ont conclu que la

polymérisation alternée a préférentiellement lieu selon un mécanisme de propagation entre les monomères libres (schéma 3-II). Le CTC dans ce cas est une source en monomères, libérant les molécules au fur et à mesure de la consommation en monomères libres dans le milieu. C'est la raison pour laquelle l'équilibre (schéma 2) se déplacerait donc vers la gauche.

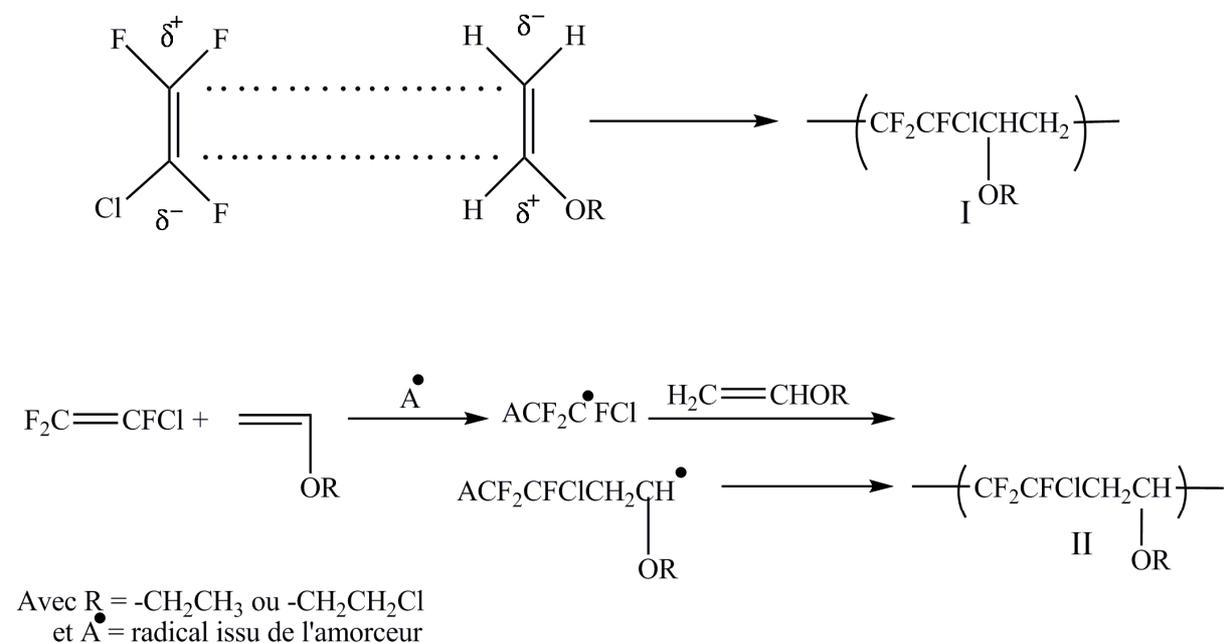


Schéma 2 : Mécanisme de copolymérisation du CTFE avec les éthers vinyliques¹³ par propagation du complexe de transfert de charges donnant lieu à une structure tête-tête (I) et par propagation de monomères libres (II) donnant lieu à une structure tête-queue.

Dans ce chapitre, nous avons réalisé la synthèse de trois copolymères et terpolymères à partir du CTFE, du CEVE et de l'EVE. Le CEVE permettra par la suite (chapitre 3) l'introduction des groupements acide phosphonique sur le polymère. Par contre l'EVE permet non seulement d'améliorer la solubilité du polymère dans les solvants organiques, mais il permet aussi de contrôler la quantité de CEVE incorporée dans les copolymères.

II. Synthèses de copolymères et terpolymères alternés poly(CTFE-alt-EV)

II-1) Copolymérisations du CTFE avec les EV

Le CTFE étant un monomère gazeux, les réactions de copolymérisations ont été réalisées dans un autoclave, en présence du tert-butyl peroxyvalate (TBPPI) (1% en mol par rapport aux monomères) et du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (solkane), respectivement comme amorceur et solvant (schéma 4).

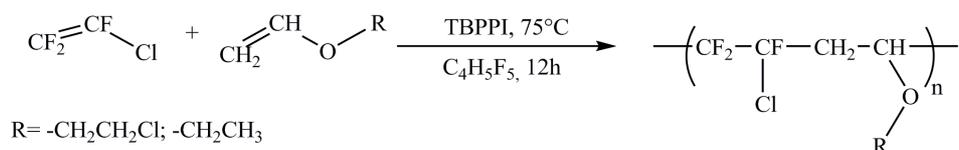


Schéma 4 : Copolymérisation radicalaire entre le monomère fluoré CTFE et les éthers vinyliques.

Le monomère fluoré est introduit en léger excès de façon à consommer intégralement l'éther vinylique (EV). Les réactions de polymérisation s'effectuent à 75°C pendant 12h. Trois copolymères (tableau 3) ont ainsi été synthétisés, à partir de différentes compositions molaires en CTFE, CEVE et EVE. Les polymères ont été obtenus avec de bons rendements massiques compris entre 70 et 75 %, ce qui est satisfaisant si l'on se réfère à la littérature concernant les polymérisations CTFE/EV en solution, où les rendements sont compris entre 47 et 88 %^{13,14,32}.

Tableau 3 : Conditions expérimentales de synthèse et compositions des (co et ter) polymères poly(CTFE-alt-EV).

| Polymères | Proportions molaires initiales monomères (%) | | | Taux d'incorporation molaires des monomères dans le polymère (%) ^{a, b} | | | Rendement massique (%) ^c |
|--|--|------|-----|--|-----------------|------------------|-------------------------------------|
| | CTFE | CEVE | EVE | CTFE | CEVE | EVE ^b | |
| (F:Cl) ₁ | 50 | 50 | 0 | 50 | 50 | 0 | 75 |
| (F:Cl) _{0,56} -co-(F:E) _{0,44} | 50 | 30 | 20 | 50 | 28 ^b | 22 | 70 |
| (F:Cl) _{0,36} -co-(F:E) _{0,64} | 50 | 20 | 30 | 50 | 18 ^b | 32 | 72 |

a: obtenu par analyse élémentaire

b: obtenu par RMN ¹H

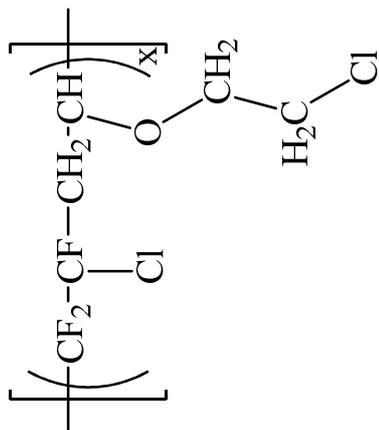
Incertitude sur la composition des (co et ter)polymères déterminées par RMN ±2%.

$$c = \frac{m_{\text{exp}}(\text{polymères})}{\sum m_{\text{th}}(\text{monomères})}$$

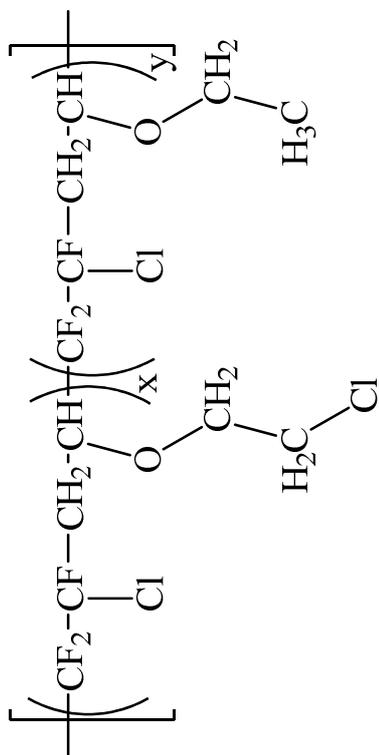
Ces copolymères ont ensuite été caractérisés par différentes techniques d'analyses telles que la spectroscopie RMN (¹H, ¹³C et ¹⁹F), la chromatographie d'exclusion stérique (CES) et les analyses élémentaires (A.E.) afin de confirmer leurs structures.

Les taux d'incorporation de chacun des monomères ont été déterminés par spectroscopie RMN (¹H) et par analyse élémentaire (tableau 4). Les pourcentages obtenus en éléments C, H, F, Cl et O sont comparés aux pourcentages théoriques (dans le cas où l'on suggère l'alternance) à partir des compositions des polymères déterminées par RMN ¹H et par analyse élémentaire pour les différents copolymères (tableau 4a) et terpolymères (tableaux 4b et 4c). Non seulement ces résultats montrent que nous avons obtenu des copolymères et des terpolymères de compositions proches de l'équimolarité, mais ils nous permettent de conclure sans ambiguïté sur l'alternance des polymères poly(CTFE-alt-EV). Ces résultats restent en accord avec ceux de la littérature^{13,32}.

Tableau 4 : Résultats des analyses élémentaires calculées (dans le cas où l'on suggère l'alternance) et obtenues en pourcentage molaire du copolymère (F:Cl)₁ (a) et des terpolymères (F:Cl)_{0,56}-co-(F:E)_{0,44} (b) et (F:Cl)_{0,36}-co-(F:E)_{0,64} (c).



| (a) (F:Cl) ₁ | Valeurs théoriques (%) (mol) | Valeurs expérimentales A.E. (%) (mol) |
|-------------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| %C | 32,31 | 32,16 |
| %H | 3,16 | 3,09 |
| %F | 25,55 | 26,12 |
| %Cl | 31,75 | 30,62 |
| %O | 7,23 | 8,01 ¹ |



| (b) [(F:Cl) _{0,56} -co-(F:E) _{0,44}] | Valeurs théoriques (%) (mol) | Valeurs expérimentales A.E. (%) (mol) |
|---|------------------------------|---------------------------------------|
| %C | 34,41 | 34,46 |
| %H | 3,54 | 3,62 |
| %F | 27,24 | 27,27 |
| %Cl | 27,15 | 26,87 |
| %O | 7,65 | 7,78 ¹ |

| (c) [(F:Cl) _{0,36} -co-(F:E) _{0,64}] | Valeurs théoriques (%) (mol) | Valeurs expérimentales A.E. (%) (mol) |
|---|------------------------------|---------------------------------------|
| %C | 35,59 | 35,70 |
| %H | 3,76 | 3,85 |
| %F | 28,17 | 28,44 |
| %Cl | 24,57 | 24,39 |
| %O | 7,91 | 7,62 ¹ |

(1): %O = 100 - (%C+%H+%F+%Cl)

II-2) Etude par RMN de la structure des (co et ter)polymères

Sur les bases de l'étude fondamentale réalisée sur le copolymère poly(CTFE-alt-EVE)³³ et des travaux antérieurs^{13,14,32} effectués dans notre laboratoire, les signaux de résonances des groupements méthylènes et méthyle en spectroscopie RMN ¹H à savoir : -O-CH₂-CH₂-Cl (c) et -O-CH₂-CH₂-Cl (d) du CEVE ; -O-CH₂-CH₃ (c') et -O-CH₂-CH₃ (e) de l'EVE ; ont été clairement identifiés et sont respectivement centrés à 3,95 ; 3,55 ; 3,73 et 1,14 ppm (figures 1a et 1b). Par ailleurs, la spectroscopie RMN ¹H permet de déterminer la composition des polymères [(F:Cl)_{0,56}-co-(F:E)_{0,44}] (figure 1b) et [(F:Cl)_{0,36}-co-(F:E)_{0,64}] en éthers vinyliques (équation 2). La conversion totale des monomères éthers vinyliques dans le polymère final est confirmée grâce à un léger blindage (par rapport au signal de résonance des protons vinylique du monomère CEVE centré à 6,47 et 4,13 respectivement pour le proton du type b et a) des signaux -CH₂- (a) et -CH-OR (b) de la fonction vinylique des éthers qui constituent la chaîne principale, apparaissant sous forme de multiplet respectivement dans les intervalles allant de 2,27 à 3,22 ppm et 4,18 à 4,80 ppm. Ce blindage est dû à la présence des groupements halogénés (-CFCl- et -CF₂-) tout autour des éthers vinyliques qui influencent ainsi la densité électronique des atomes d'hydrogène. Comme cela a déjà été montré par Carnevale et coll.³³ dans l'étude réalisée sur le copolymère poly(CTFE-alt-EVE), de par l'existence des carbones asymétriques dans la chaîne principale (C₂ et C₄) (figure 2) de nos polymères, nous en déduisons que *pour une unité répétitive*, il existe 4 ou 16 diastéréoisomères (2ⁿ, avec n le nombre de carbones asymétriques) suivant le cas où nous sommes en présence d'un copolymère (figure 1a) ou d'un terpolymère (figure 1b). Tous ces diastéroisomères montrent des déplacements chimiques similaires. C'est à cause du mélange de ces diastéroisomères que nous observons les massifs dans les intervalles variant de 2,27 à 3,22 ppm (signal a) et 4,18 à 4,80 ppm (signal b). Les déplacements chimiques du terpolymère (F:Cl)_{0,36}-co-(F:E)_{0,64} sont similaires à ceux du terpolymère (F:Cl)_{0,56}-co-(F:E)_{0,44} mais ces terpolymères diffèrent par le taux de groupement CEVE dans la structure.

La figure 1b nous montre que la réaction de transfert pourrait avoir lieu sur le macroradical fluoré (ACF₂C^{*}FCI) car nous apercevons un faible pourcentage du signal de résonance autour de 6,5 ppm (sous forme de multiplet) qui correspondrait à l'extrémité de chaîne du type ACF₂CFClH. En effet, Boutevin et coll.^{13,31} ont montré dans leurs travaux sur la cotélomérisation du CTFE et des éthers vinyliques en présence d'un agent de transfert fonctionnel (thiol fluoré) qu'un des monoadduits formé avait pour extrémité de chaînes –

CF_2CFCIH . Par spectroscopie RMN ^1H dans le chloroforme deutéré, ils ont observé un doublet détriplé centré à 6,2 ppm correspondant au proton de l'extrémité de chaîne. Par la suite, Gaboyard et coll.³⁴ dans leurs travaux sur la télomérisation du CTFE en présence d'un agent télogène phosphoné (phosphite d'alkyle), ont observé, par spectroscopie RMN ^1H dans le chloroforme deutéré, l'apparition des mêmes signaux de résonance du proton de l'extrémité de chaîne ($\underline{\text{H}}\text{-CFCICF}_2$) vers 6,35 ppm. Cependant sur la figure 1a, nous n'observons pas de réaction de transfert sur le macroradical fluoré à cause de l'absence du signal de résonance autour de 6,5 ppm. Par contre, des réactions de transfert ont surtout lieu sur le macroradical éther vinylique ($\text{ACF}_2\text{CFCICH}_2\text{C}^*\text{H-OR}$) qui expliquent l'apparition en spectroscopie RMN ^1H de la figure 1 (1a et 1b), des signaux de résonances apparaissant entre 1,14 et 1,58 ppm correspondant aux extrémités de chaînes.

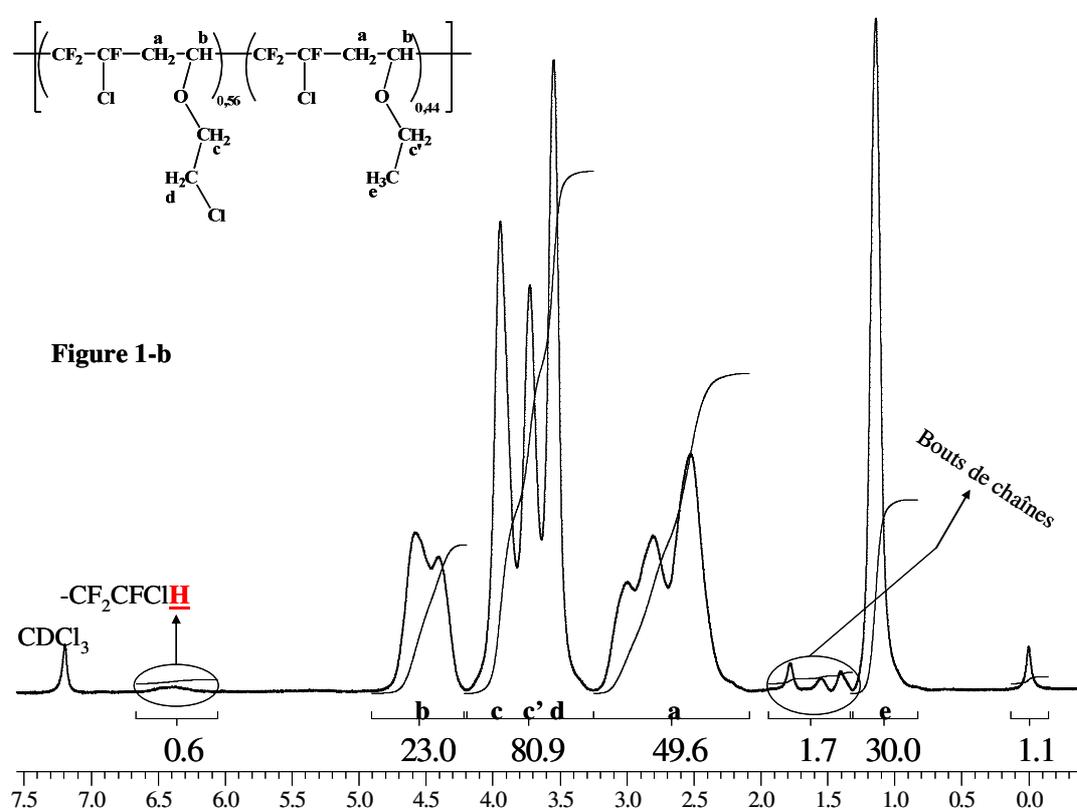
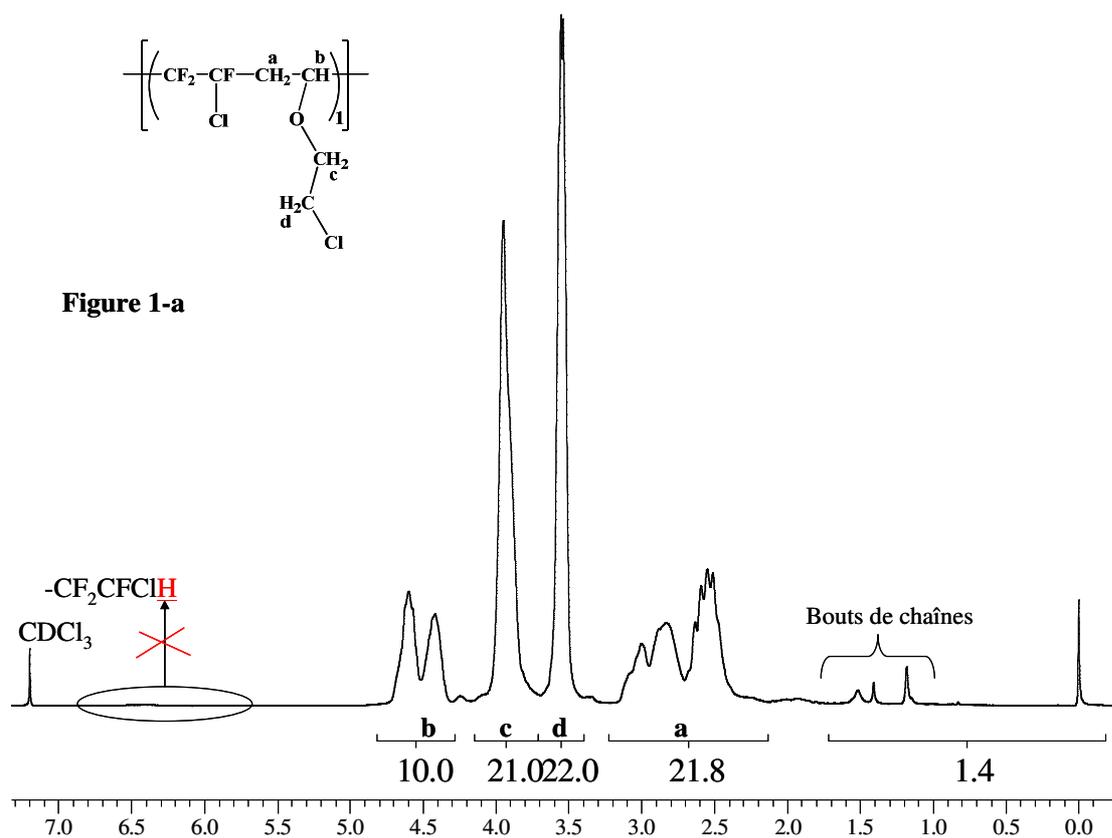


Figure 1 : Spectres RMN ^1H réalisés dans le CDCl_3 des polymères $(\text{F}:\text{Cl})_1$ (1a) et $(\text{F}:\text{Cl})_{0.56}$ - $\text{co}-(\text{F}:\text{E})_{0.44}$ (1b)

La composition en CEVE et EVE des terpolymères (F:Cl)_{0,61}-co-(F:E)_{0,39} (figure 1b) et (F:Cl)_{0,36}-co-(F:E)_{0,64} est alors obtenu par intégration du signal du groupement $-\text{CH}_3$ (e) de l'EVE centré vers 1,14 ppm et celui du groupement $-\text{CH-OR}$ (b) apparaissant dans l'intervalle variant de 4,18 à 4,80 ppm de la chaîne principale suivant l'équation 1 :

$$\% \text{CEVE}(\text{mol}) = 1 - \frac{\int_{1,14 \text{ ppm}} \text{CH}_3}{3 \int_{4,18 \text{ ppm}}^{4,80 \text{ ppm}} \text{CH}} \quad (2)$$

Les taux d'incorporation du CEVE et de l'EVE correspondent assez bien aux proportions de monomères introduites initialement (tableau 3). Cette bonne concordance n'est par surprenante aux vues des polarités relativement proches ($e_{\text{CEVE}} = -1,58$ et $e_{\text{EVE}} = -1,80$) et des degrés de résonance similaires ($Q \sim 0,018$) de ces éthers vinyliques (tableau 1). Compte tenu de ces résultats et du fait que l'on obtient de bons rendements, on peut conclure que les couples A/D (oléfines fluorées/ éthers vinyliques) étudiés polymérisent de façon satisfaisante par voie radicalaire et de manière alternée.

Les spectres RMN ^{13}C (figure 2) des copolymères et terpolymères sont tous semblables et similaires à ceux obtenus avec le système CTFE-EVE³³. Nous observons en plus l'apparition du carbone (C_6) autour de 40 ppm (figures 2a et 2b) et portant l'atome de chlore $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$. Cependant, ces spectres RMN ^{13}C ne peuvent pas nous permettre de confirmer le caractère alterné des polymères. Par contre, ils mettent en évidence les différents signaux de résonance et notamment ceux des carbones porteurs d'atomes de fluor (multiplets) situés entre 110 et 118 ppm. Carnevale et coll.³³ ont observé pour le système CTFE/EVE des constantes de couplages $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ et $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{19}\text{F})$ d'environ 251 Hz et 32Hz pour les signaux de résonances centrés respectivement à 117,5 et 110,1 ppm et correspondant respectivement aux carbones $-\text{CF}_2$ et $-\text{CFCl}$. Cette différence au niveau des constantes de couplage est due au fait que l'atome de fluor est plus électronégatif et est un groupement plus électroattracteur que l'atome de chlore. Partant de ces conclusions, nous supposons que les signaux de résonance centrés à 117,25 et 110,35 ppm correspondent respectivement aux carbones $-\text{CF}_2$ (C_1) et $-\text{CFCl}$ (C_2) (figure 2).

Les spectres RMN ^{19}F des copolymères et terpolymères sont tous semblables et conformes à ceux obtenus dans la littérature^{14,32,33}. Ces spectres mettent en évidence quatre signaux de

résonance complexes (sous forme de multiplet) centrés autour de -109,54, -115,75, -119,34 et -121,13 ppm (figure 3). Cette complexité des signaux est particulièrement attribuée à la présence des carbones asymétriques (C_2 et C_4) donnant lieu à la présence de plusieurs diastéréoisomères. Cependant, la spectroscopie RMN ^{19}F (1D) ne nous permet pas de prédire le type de mécanisme de polymérisation. Par ailleurs, de par la présence de signaux de résonance dans l'intervalle variant de -124 à -130 ppm^{35,36} témoignant de la présence des diades CTFE-CTFE, nous pouvons en déduire qu'il pourrait y avoir un faible pourcentage (<1%) d'homopolymérisation du CTFE dans nos systèmes. Carnevale et coll.³³ ont montré que les signaux de résonances situés autour de -109,54, -115,75, -120,82 et -121,58 ppm (figure 3) correspondent à celui des atomes de fluor du groupement $-\text{CF}_2$ (C_1). Tandis que ceux situés autour de -119,34 ppm correspondent à ceux du groupement $-\text{CFCl}$ (C_2). Notons par ailleurs qu'aucune étude jusqu'à ce jour ne mentionne l'apparition de signaux caractéristiques d'enchaînements queue-queue (Q-Q) et / ou de terminaisons bimoléculaires (CFCl-CFCl).

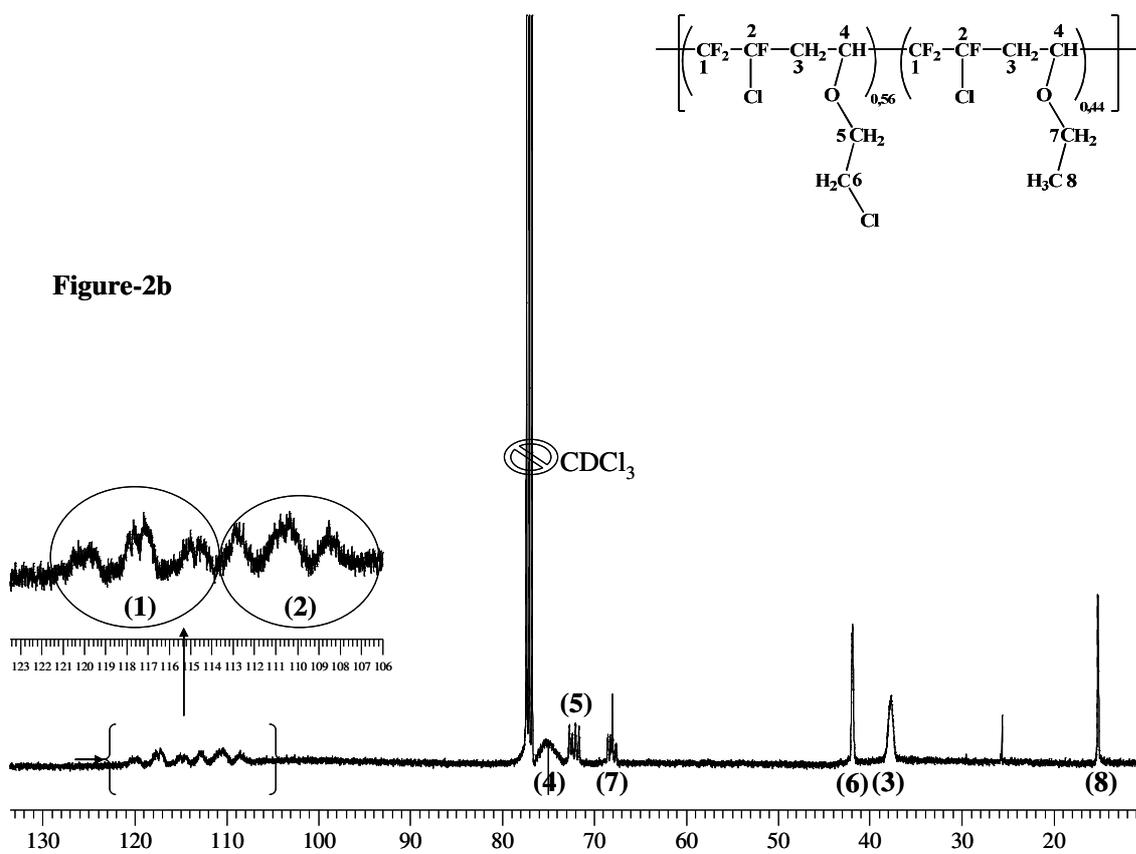
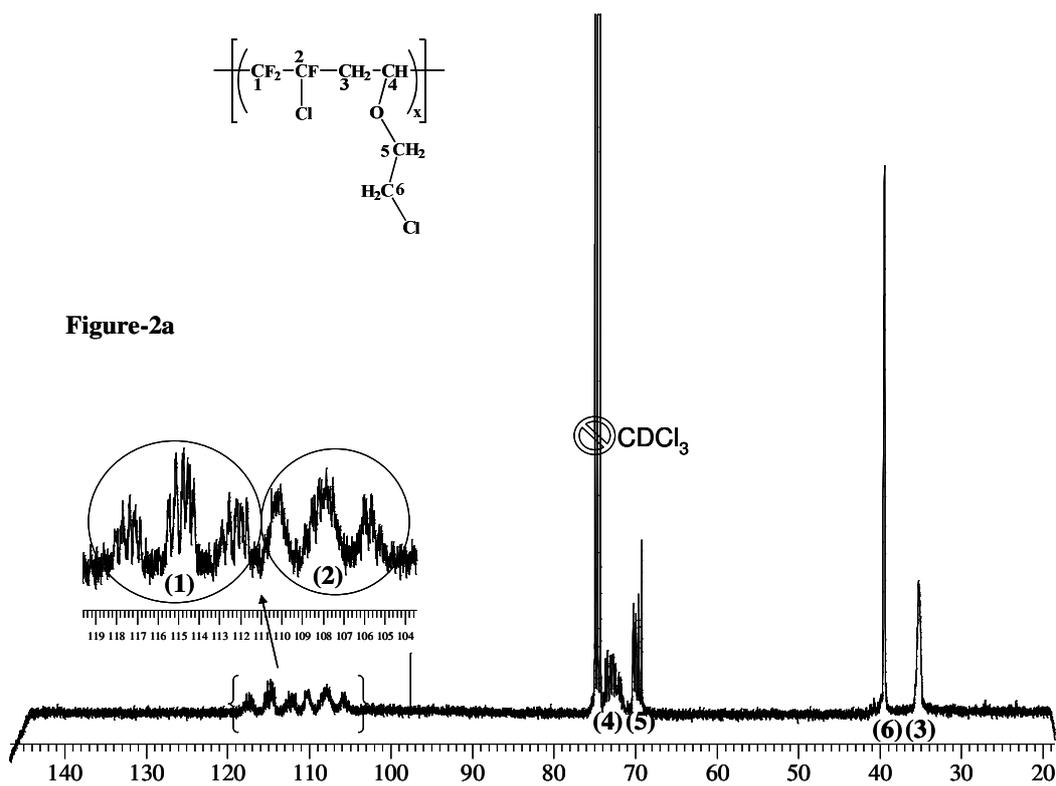


Figure 2 : Spectres RMN ¹³C réalisés dans le CDCl₃ des polymères (F:Cl)₁ (2a) et (F:Cl)_{0,56}-co-(F:E)_{0,44} (2b).

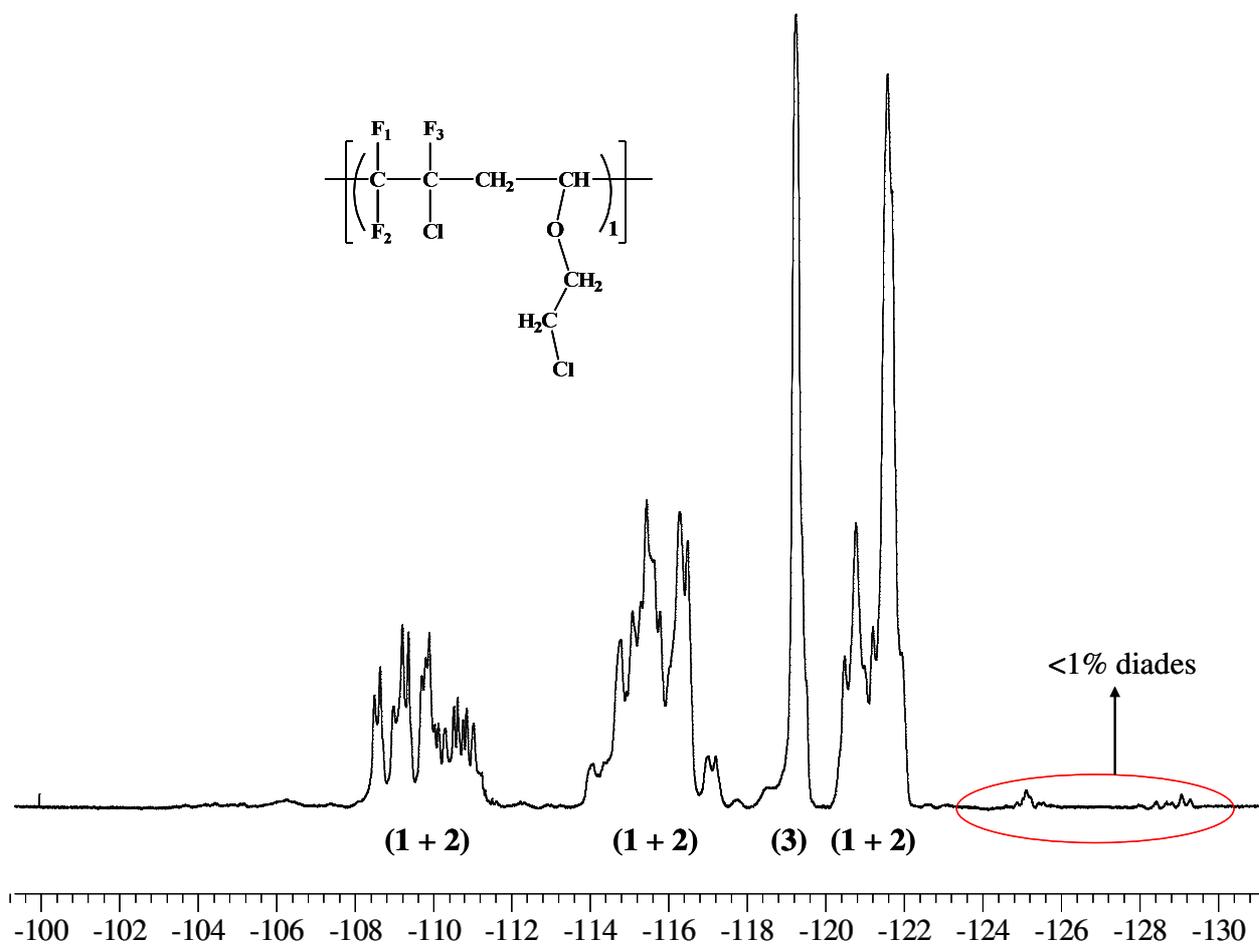


Figure 3 : Spectre RMN ^{19}F ($\text{F}:\text{Cl}$)₁ réalisé dans le CDCl_3

II-3) Caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique (CES) des (co et ter)polymères

Les masses molaires des polymères sont déterminées par CES, étalonnée avec le polystyrène (dont les masses molaires varient de 580 à 840000 g/mol) et répertoriées dans le tableau 5. Nous constatons que les masses molaires moyennes en nombre sont limitées et sont autour de 24000 g/mol. En effet, il nous est presque impossible d'obtenir des masses molaires élevées avec ces systèmes dans le cas d'une copolymérisation radicalaire conventionnelle.

Tableau 5 : Masses molaires moyennes des trois (co et ter) polymères synthétisés.

| Polymères | \bar{M}_n (g/mol) | \bar{M}_w (g/mol) | Ip |
|--|---------------------|---------------------|------|
| (F:Cl) ₁ | 25000 | 70000 | 2,8 |
| (F:Cl) _{0,56} -co-(F:E) _{0,44} | 23000 | 69900 | 3,04 |
| (F:Cl) _{0,36} -co-(F:E) _{0,64} | 24000 | 74400 | 3,10 |

Dans les systèmes que nous avons étudiés, les masses molaires sont limitées dues au fait que les éthers vinyliques transfèrent sur le polymère en croissance. De plus, ces réactions de transfert sont favorisées par la caractéristique fortement exothermique de la réaction entre le CTFE et les EV. Comme nous l'avons observé (figure 1b), la réaction de transfert pourrait aussi avoir lieu sur le macroradical fluoré ($\text{ACF}_2\text{C}^*\text{FCl}$) à cause de l'apparition d'un faible pourcentage du signal de résonance autour de 6,5 ppm (sous forme de multiplet) qui correspondrait à l'extrémité de chaîne du type ACF_2CFClH , comme il a été observé dans la littérature^{13,31,34}. Par ailleurs, des réactions de transfert ont surtout lieu sur le macroradical éther vinylique ($\text{ACF}_2\text{CFClCH}_2\text{C}^*\text{H-OR}$) de par l'apparition en spectroscopie RMN ¹H des signaux de résonance variant de 1,14 à 1,58 ppm (figure 1) correspondant aux extrémités de chaînes. En outre, ces masses molaires restent en accord avec celles trouvées dans la littérature^{32,33}. La figure 4 présente les chromatogrammes des trois polymères synthétisés témoignant de leur polymolécularité importante et par conséquent d'éventuelles réactions de transfert comme mentionnée ci-dessus. Cependant, afin d'étudier les extrémités de chaînes de nos copolymères par analyse Maldi-Toff, nous avons réalisé des réactions en visant des masses molaires beaucoup plus faibles ($M_n < 5000$ g/mol) avec des rapports de concentration molaire en amorceur sur monomère de 20%. Malgré une concentration très élevée en amorceur dans le milieu, nous avons obtenu des masses molaires de 9000 g/mol et surtout des systèmes polydispersés ($I_p > 1$) ne permettant pas d'effectuer des analyses Maldi-Toff des extrémités de chaînes.

L'objectif principal de ce travail de thèse est la synthèse de nouvelles membranes à partir de polymères fluorés porteurs de groupements acide phosphonique ; Bien que ces masses molaires restent très faibles pour l'application visée sur une utilisation à long terme, elles sont

suffisantes pour réaliser des membranes modèles afin d'effectuer les analyses électrochimiques et physicochimiques nécessaires à l'évaluation de l'intérêt des groupements acide phosphonique comme groupements protogènes des membranes en pile à combustible.

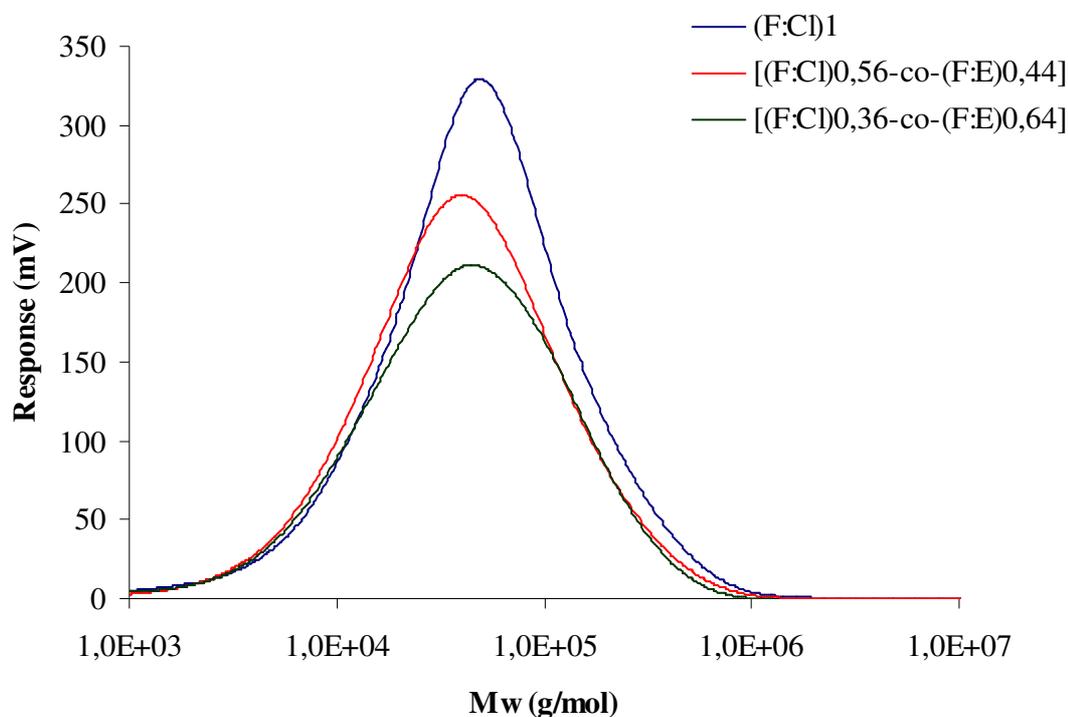


Figure 4 : Chromatogrammes GPC des polymères $(F:Cl)_1$ (-), $(F:Cl)_{0,56-co-(F:E)_{0,44}}$ (-) et $(F:Cl)_{0,36-co-(F:E)_{0,64}}$ (-).

II-4) Analyses thermiques des polymères

II-4.a. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure 5 représente les thermogrammes obtenus par analyse thermogravimétrique (ATG) des copolymères et terpolymères $(F:Cl)_1$, $[(F:Cl)_{0,56-co-(F:E)_{0,44}}$ et $[(F:Cl)_{0,36-co-(F:E)_{0,64}}$. Ces expériences ont été réalisées sous air (figure 5-a) et sous azote (figure 5-b), avec une montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

La figure 5a représente les thermogrammes ATG réalisés sous azote. Nous apercevons une seule décomposition principale pour les copolymères et terpolymères. À 5% de pertes en masse, des températures de début de dégradation supérieures à 300°C sont obtenues. Par contre en considérant 10% de pertes en masse, ces températures sont supérieures à 320°C (tableau 6). La dégradation principale du copolymère (F:Cl)₁ commence vers 320°C jusqu'à environ 500°C. Celles des terpolymères [(F:Cl)_{0,56}-co-(F:E)_{0,44}] et [(F:Cl)_{0,36}-co-(F:E)_{0,64}] démarrent respectivement vers 240°C jusqu'à 500°C et de 260°C jusqu'à 560°C. Cependant, quel que soit le polymère considéré, nous observons environ 75% de pertes en masse avec environ 25% de résidus de polymère. La bonne stabilité thermique de ces copolymères peut s'expliquer par la forte stabilité chimique et thermique des unités CTFE (dont la dégradation commence vers 300°C)^{37,38} qui compensent la faible stabilité des groupements éthers vinyliques (dont la dégradation commence vers 150°C)³⁹. Bien que cette analyse thermique ne nous permette pas de statuer clairement quant à la durabilité de ces polymères à une température donnée, on peut néanmoins considérer qu'aux environs de 130°C (température de fonctionnement visée de la pile), ces polymères ne devraient pas se dégrader. En comparant les thermogrammes des polymères entre eux (figure 5a), on constate que la stabilité thermique augmente avec l'augmentation du taux d'unité EVE (tableau 5) et par conséquent avec la diminution du taux de groupements -CH₂-CH₂-Cl du CEVE. L'énergie de la liaison C-Cl des groupements -CH₂CH₂Cl (284,51 KJ/mol)⁴⁰ étant plus faible que celle de la liaison C-H des groupements -CH₂CH₃ (368,19 KJ/mol)⁴⁰, nous supposons que durant la montée en température, la première décomposition comprise entre 200 et 300°C proviendrait du dégagement du HCl issu de la rupture de la liaison C-Cl des unités CEVE. Cette dégradation fragilise ainsi le réseau qui se dégrade ensuite par des réactions en chaîne.

Par ailleurs, la figure 5b représente les analyses réalisées sous air. Des isothermes à 110°C pendant 30 minutes ont été réalisés. Les réactions d'oxydation dans ce cas permettent de mettre en évidence trois décompositions principales à savoir :

- 1) La première décomposition survient entre 175 et 290°C. On observe environ 13% de perte de masse et ceci correspondrait à la rupture de la liaison C-Cl des unités CEVE, favorisant ainsi le dégagement du HCl.
- 2) La deuxième décomposition (la plus importante) apparaît entre 280 et 415°C. Elle correspond à environ 60% de perte de masse et serait attribuée à la décomposition de la chaîne principale (contenant la partie fluorée et non fluorée).
- 3) La dernière décomposition, quant à elle, apparaît entre 410 et 560°C. Elle correspond à environ 25% de perte de masse. Par comparaison à la figure 5a, nous supposons que

cette dernière décomposition correspondrait à la dégradation des groupements alkyles des éthers vinyliques. Nous supposons que la perte d'HCl en première décomposition dans le cas du CEVE ou la perte de dihydrogène dans le cas de l'EVE, favoriserait la formation d'insaturations (formation des doubles liaisons). Ensuite, après réticulation par ces doubles liaisons, on aurait un réseau stable qui se décomposerait entre 400 et 525°C. C'est pourquoi en comparaison à la figure 5a et quel que soit le copolymère considéré, tout le copolymère est décomposé dans ce cas car nous obtenons moins de 1% de résidu. La comparaison des différents polymères entre eux conduit au même constat que dans le cas de la figure 5a, à savoir que la tenue thermique des polymères augmente effectivement avec la diminution du taux de CEVE (tableau 6).

Tableau 6 : Températures de début de dégradation et de transition vitreuse des polymères obtenues respectivement par ATG en mode dynamique sous azote et sous air à 10°C/min et DSC à 20°C/min.

| Copolymères | Td_{5%} (°C) | | Td_{10%} (°C) | | Tg_{exp} (°C) |
|--|-----------------------------|-----|------------------------------|-----|------------------------------|
| | azote | air | azote | air | |
| (F:Cl)₁ | 300 | 250 | 320 | 265 | 27 |
| [(F:Cl)_{0,56}-co-(F:E)_{0,44}] | 315 | 260 | 335 | 277 | 25 |
| [(F:Cl)_{0,36}-co-(F:E)_{0,64}] | 325 | 270 | 340 | 285 | 26 |

Incertitude sur la température de transition vitreuse déterminée par DSC : ±2°C

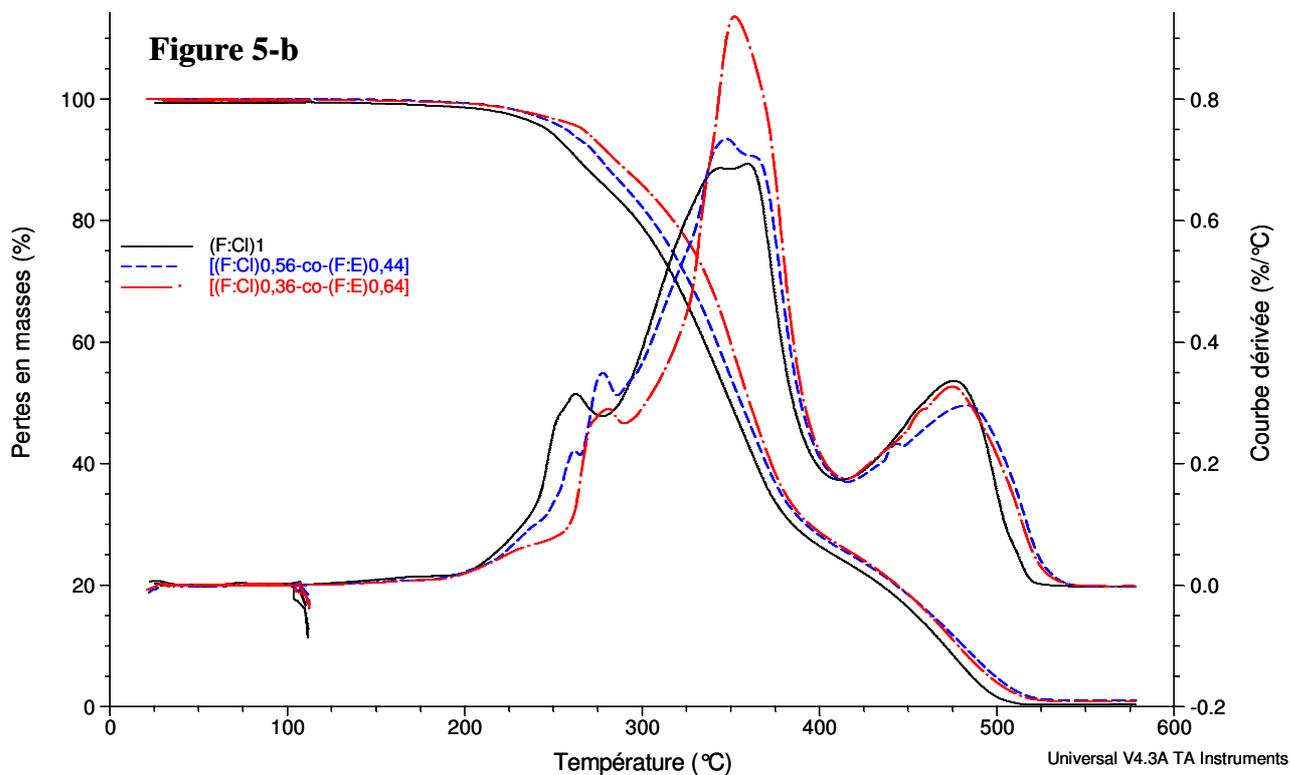
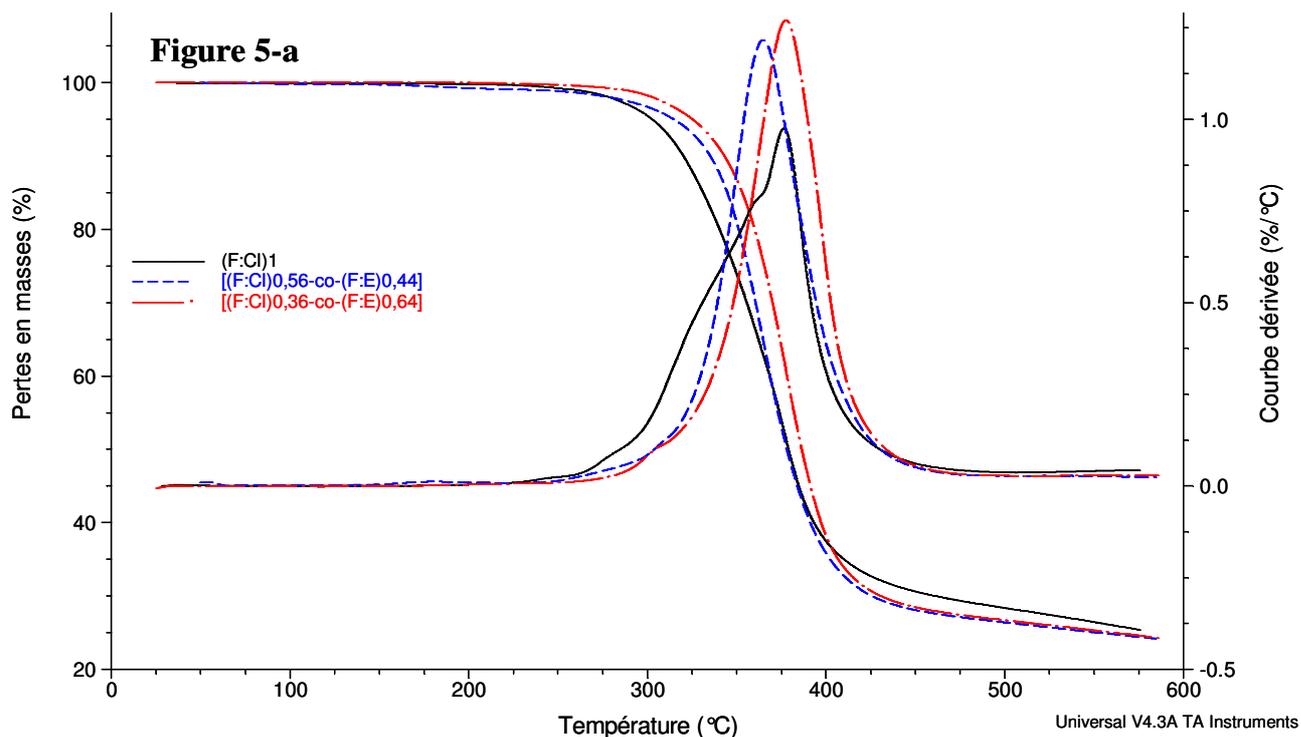


Figure 5 : Thermogrammes ATG en mode dynamique, sous azote (a) et sous air (b) à 10°C/min, des polymères (F:Cl)₁, (F:Cl)_{0,56}-co-(F:E)_{0,44} et (F:Cl)_{0,36}-co-(F:E)_{0,64}.

II-4.b. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Les polymères obtenus possèdent des températures de transition vitreuse autour de 26°C (tableau 6). La synthèse de polymères ayant des températures de transition vitreuse faibles nous paraît intéressante afin d'obtenir, après modification chimique, des polymères ayant des propriétés filmogènes qui est un aspect primordial pour la mesure des propriétés électrochimiques. En effet, la membrane ne doit pas être trop souple afin de ne pas fluer dans l'eau, ni être trop cassante afin de faciliter sa manipulation lors des différentes mesures des propriétés électrochimiques des membranes.

III. Conclusions

Des (co et ter) polymères alternés poly(CTFE-alt-EV) ont été synthétisés à partir d'une oléfine fluorée (CTFE) et d'éthers vinyliques (CEVE, EVE). Ces polymères ont été obtenus avec de bons rendements massiques (> 70%). Ces polymères ainsi synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie RMN (1D) ^1H , ^{13}C et ^{19}F afin de confirmer leur structure. Des analyses élémentaires ont été par la suite réalisées sur ces copolymères poly(CTFE-alt-CEVE) et terpolymères poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-EVE)] afin de démontrer leur caractère alterné. Les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs théoriques et celles issues de la littérature. Les masses molaires moyennes en nombre de ces polymères (obtenues par CES) sont comprises entre 23000 et 25000 (g/mol). Les températures de début de dégradation sous air ont été observées au-delà de 250°C après 5% de pertes en masse et au-delà de 275°C après 10% de pertes en masses. Leurs températures de transition vitreuse sont faibles (autour de 26°C). Ces valeurs montrent la propriété filmogène des polymères ce qui sera très intéressant pour la suite de l'étude. La présence d'atome de chlore du CEVE dans ces polymères va ainsi permettre d'introduire les groupements protogènes acide phosphonique. Ce travail fait l'objet du prochain chapitre.

IV. Partie expérimentale

IV.1. Réactifs

Le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) et le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (solkane®) ont été gracieusement offerts par Solvay S.A. Les différents éthers vinyliques : 2-chloroéthyl vinyl éther (CEVE) et éthyl vinyl éther (EVE) ont été fournis par Acros Organics. L'éther diéthylique, et le méthanol, ont été fournis par Aldrich Chimie, le K_2CO_3 par SDS et le tert-butyl peroxyvalate (TBPPI) de pureté 75% par Azko Nobel. Tous les réactifs sont utilisés sans purification préalable à l'exception du solkane® qui a été distillé.

IV.2. Copolymérisations

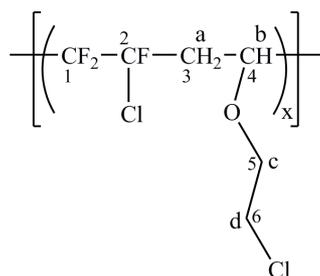
Les réactions de copolymérisation ont été réalisées dans un autoclave du fait de l'utilisation du CTFE gazeux. L'autoclave est chargé par 3% en mol (par rapport à la somme des éthers vinyliques) de K_2CO_3 puis, après un test de mise sous pression suivi d'un dégazage, le réacteur est placé sous vide pendant environ 25 minutes. Le(s) éther(s) vinylique(s), le TBPPI (1% en mol), le solkane® et le monomère fluoré gazeux sont respectivement introduits. L'autoclave est laissé à température ambiante et mis sous agitation pendant environ 30 minutes, puis, il est chauffé progressivement jusqu'à 75°C et y est maintenu pendant environ 12h. Au cours de la polymérisation, une augmentation de la pression est observée jusqu'à un certain maximum ($P_{max} = 5$ bar) à l'intérieur du réacteur, due à la montée en température et à l'exothermie de la réaction, puis une diminution de celle-ci ($P_{min} = 1$ bar), provoquée par la conversion du monomère gazeux (CTFE) en (co)polymère. Après refroidissement, le réacteur est plongé dans la glace puis dégazé. Le produit de cette réaction est dissous dans l'éther diéthylique puis précipité dans un large excès de méthanol froid. Après filtration, le polymère est recueilli et placé dans une étuve sous vide (27 mbar) à 50°C pour être séché pendant 12h. Le rendement de la réaction est compris entre 72 et 75%.

À titre d'exemple, dans un autoclave de 300 mL, on introduit au préalable 0,79 g de K_2CO_3 (5,72 mmol). Après un test de pression suivi d'un vide, on introduit 20 g de CEVE (187,71 mmol), 1,00 g de TBPPI (5,75 mmol), 150 mL de solkane® et 25 g de CTFE (214,74 mmol). L'autoclave est laissé à température ambiante et mis sous agitation pendant 30 minutes puis chauffé progressivement jusqu'à 75°C, température à laquelle il est maintenu pendant 12 heures. À la fin de la réaction, le réacteur est maintenu sous agitation jusqu'à ce

que la température revienne à l'ambiante, puis refroidi dans un bain de glace avant d'être dégazé et ouvert. Par différence de pesée entre les masses avant et après le dégazage, on obtient la conversion en CTFE (90%). Le brut est repris dans 100 mL d'éther diéthylique qui par la suite, est précipité dans 2000 mL de méthanol. Après filtration, le polymère est recueilli et séché dans une étuve sous vide (50°C / 27 mbar) pour donner un solide (aspect d'une gomme) jaune clair.

a) Synthèse de copolymères alternés poly (CTFE-alt-CEVE) : (F:Cl)₁

Structure :



Rendement massique: 75%

Température de transition vitreuse (Tg) : 27°C

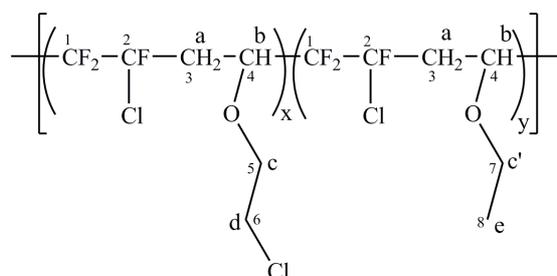
RMN ¹H (figure 1a) (400MHz, 297K, CDCl₃, ppm) δ: 4,30 à 4,78 (m, 1H, H_b); 3,95 (m, 2H, H_c); 3,55 (m, 2H, H_d); 2,37 à 3,15 (m, 2H, H_a).

RMN ¹³C {¹H} (figure 2a) (100MHz, 295K, CDCl₃, ppm) δ: 117,25 (m, C₁); 110,41 (m, C₂); 75,22 (m, C₄); 72,21 (m, C₅); 41,90 (m, C₆), 37,63 (m, C₃).

RMN ¹⁹F {¹H} (figure 3) (377MHz, 297K CDCl₃, , ppm) δ: -108 à -123 (m, 3F).

b) Synthèse de terpolymères alternés poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-EVE)] : [(F:Cl)_{0,56}-co-(F:E)_{0,44}]

Structure:



Rendement massique: 70%

%CEVE (mol): 28%

Température de transition vitreuse : 25°C

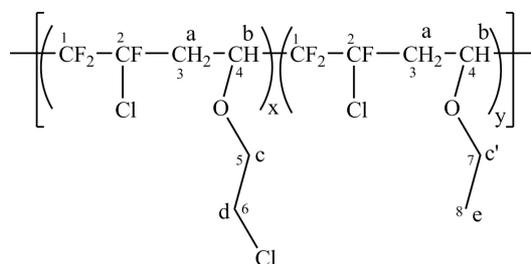
RMN ¹H (figure 1b) (400MHz, 297K, CDCl₃, ppm) δ: 4,24 à 4,78 (m, 1H, H_b); 3,95 (m, 2H, H_c); 3,73 (m, 2H, H_{c'}); 3,55 (m, 2H, H_d); 2,28 à 3,21 (m, 2H, H_a); 1,14 (m, 3H, H_e).

RMN ¹³C{¹H} (figure 2b) (100MHz, 297K, CDCl₃, ppm) δ: 117,14 (m, C₁); 110,35 (m, C₂); 75,05 (m, C₄); 72,18 (m, C₅); 68,05 (m, C₇); 41,90 (m, C₆); 37,75 (m, C₃); 15,19 (m, C₈).

RMN ¹⁹F{¹H} (376,46MHz, 295K CDCl₃, ppm) δ: -107,72 à -123,11 (m, 3F).

c) Synthèse de terpolymères alternés poly[(CTFE-alt-CEVE)-co-(CTFE-alt-EVE)] :
[(F:Cl)_{0,36}-co-(F:E)_{0,64}]

Structure:



Rendement massique: 72%

%CEVE (mol): 18%

Température de transition vitreuse : 26°C

RMN ¹H (400MHz, 297K, CDCl₃, ppm) δ: 4,19 à 4,72 (m, 1H, H_b); 3,95 (m, 2H, H_c); 3,72 (m, 2H, H_{c'}); 3,55 (m, 2H, H_d); 2,29 à 3,17 (m, 2H, H_a); 1,13 (m, 3H, H_e).

RMN ¹³C{¹H} (100,62MHz, 297K, CDCl₃, ppm) δ: 117,39 (m, 1C, C₁); 110,62 (m, 1C, C₂); 75,06 (m, 1C, C₄); 72,19 (m, 1C, C₅); 68,10 (m, 1C, C₇); 41,81 (m, 1C, C₆); 37,87 (m, 1C, C₃); 15,17 (m, 1C, C₈).

RMN ¹⁹F{¹H} (376,46MHz, 295K CDCl₃, ,δ, ppm): -107,5 à -124 (m, 3F).

V. Références

- (1) Mayo, F. R.; Lewis, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1594-1601.
- (2) Ameduri, B.; Boutevin, B. *J. Fluorine Chem.* **2000**, *104*, 53-62.
- (3) Ameduri, B.; Boutevin, B. *Well- Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications*; Elsevier Science, 2004.
- (4) Boutevin, B.; Ameduri, B. *Macromol. Symp.* **1994**, *82*, 1-17.
- (5) Yamabe, M. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1992**, *11*, 64.
- (6) Takakura, T. *Modern Fluoropolymers* **1997**, 557-564.
- (7) Farbenindustrie); B. P. t., [CA 31, 7145 (1937)]; pp 465-520.
- (8) Alfrey, T., Jr.; Price, C. C. *J. Polym. Sci.* **1947**, *2*, 101-106.
- (9) Alfrey, T., Jr.; Price, C. C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 157-162.
- (10) Young, L. Y. *Polymer Handbook, 2nd Ed.* Wiley, **1975**.
- (11) Greenley, R., Z.; *J. Macromol. Sci. Chem.* **1980**, *A14*, *4*, 427.
- (12) Braun, D.; Hu, F. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 239-276.
- (13) Boutevin, B.; Cersosimo, F.; Youssef, B. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2842-2846.
- (14) Gaboyard, M.; Hervaud, Y.; Boutevin, B. *Polymer International* **2002**, *51*, 577-584.
- (15) Beaume, O.; Bessière, J. M.; Boutevin, B.; Bachiri, A. E. *J. Fluorine Chem.* **1995**, *73*, 27-32.
- (16) Rzaev, Z. M. O. *Progress in Polymer Science* **2000**, *25*, 163-217.
- (17) Kostov, G.; Atanasov, A. *Eur. Polym. J.* **1991**, *27*, 1331-1333.
- (18) Garbuglio, C.; Ragazzini, M.; Pilate, O.; Carcano, D.; Ceridalli, G. B. *Eur. Polym. Mater.* **1967**, *3*, 137-144.
- (19) Ishigure, K.; Tabata, Y.; Oshima, K. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1971**, *5*, 263-273.
- (20) Ishigure, K.; Tabata, Y.; Oshima, K. *Macromolecules* **1975**, *8*, 177-181.
- (21) Tabata, Y.; Ishigure, K.; Oshima, K. *J. Macromol. Sci. Chem. A4* **1970**, 801.
- (22) Yamabe, M.; Kojima, G.; Kaya, S.; (Asahi Glass Co., Ltd. , Japan). FR2488260, 1982; p 16 pp.
- (23) Hisasue, M.; Ichimura, M.; Kodama, S.; Miyake, H. *Asahi Glass Co Ltd.*, **1978**, FR 2378806.
- (24) Hisasue, M.; Kojima, G.; Kojima, H. *Asahi Glass Co Ltd.*, **1979**, P54163985.
- (25) Tabata, Y.; Du Plessis, T. A. *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **1971**, *9*, 3425-3435.

- (26) Hall, H. K., Jr.; Padias, A. B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2069-2077.
- (27) Bartlett, P. D.; Nozaki, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1495-1504.
- (28) Butler, G. B.; Olson, K. G.; Tu, C. L. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1884-1887.
- (29) Walling, C.; Briggs, E. R.; Wolfstirn, K. B.; Mayo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1537-1542.
- (30) Kokubo, T.; Iwatsuki, S.; Tamashita, Y. *Macromolecules* **1968**, *1*, 482-488.
- (31) Boutevin, B.; Cersosimo, F.; Youssef, B.; Kappler, P. *J. Fluorine Chem.* **1991**, *52*, 403-418.
- (32) Valade, D.; Boschet, F.; Ameduri, B. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7689-77000.
- (33) Carnevale, D.; Wormald, P.; Ameduri, B.; Tayouo, R.; Ashbrook, S. E. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5652-5659.
- (34) Gaboyard, M.; Hervaud, Y.; Boutevin, B. *J. Fluorine Chem.* **2001**, *107*, 5-12.
- (35) Tiers, G. V. D.; Bovey, F. A. *J. Polym. Sci., Part A-1* **1963**, 833-841.
- (36) Lu, J.; Claude, J.; Zhang, Q.; Wang, Q. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6962-6968.
- (37) Zulfiqar, S.; Rizvi, M.; Munir, A.; Ghaffar, A.; McNeill, I. C.; *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, *52*, 341-348.
- (38) Zulfiqar, S.; Zulfiqar, M.; Rizvi, M.; Munir, A. *Polym. Degrad. Stab.* **1994**, *43*, 423-430.
- (39) Castelvetro, V.; Pittaluga, G. B.; Ciardelli, F. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2093-2103.
- (40) Huggins, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4123-4126.

CHAPITRE III

MODIFICATIONS CHIMIQUES DES (CO ET TER) POLYMERES POLY(CHLOROTRIFLUOROETHYLENE-ALT-ETHERS VINyliQUES).

MODIFICATIONS CHIMIQUES DES POLYMERES POLY(CTFE-ALT-EV)

I. Introduction

L'augmentation de la température et la diminution de l'humidité relative (HR) dans le cœur de la pile à combustible représentent un vrai défi pour le développement de membranes conductrices protoniques pour PEMFC. L'objectif de ce chapitre est de synthétiser de nouveaux polymères fluorés porteurs de groupements acide phosphonique, conducteurs de protons. Dans le chapitre 1, nous avons effectivement démontré que les membranes polymères porteuses de groupements acide phosphonique pouvaient être des candidats potentiels afin de relever ce défi. Rappelons également que, bien que les polymères fluorés soient insolubles dans les solvants organiques, ils apportent d'excellentes propriétés chimiques et physiques telles que la bonne résistance à la température et aux agents chimiques agressifs et surtout de bonnes propriétés de surface (oléophobie et hydrophobie)¹⁻³. En revanche, les éthers vinyliques non seulement apportent une meilleure solubilité dans les solvants organiques^{2,4}, mais ils permettent aussi d'introduire les groupements fonctionnels (dans notre cas des acides phosphoniques favorisant ainsi de bonnes propriétés d'hydrophilie). Cette propriété d'hydrophilie est plus marquée avec la présence de groupements protogènes du type acide phosphonique. Ainsi, le caractère hydrophobe de la matrice induit par les séquences fluorées couplé au caractère hydrophile des greffons phosphoniques devraient favoriser une ségrégation de phase au matériau lors de la préparation des membranes. L'alternance permettra d'introduire les groupements acide phosphonique tout au long de la chaîne et d'augmenter ainsi la concentration des sites acides. Car il faut noter que la faible acidité des groupements acide phosphonique (pK_a variant généralement de 7 à 8 et de 2 à 3)^{5,6} par rapport à leur homologue sulfonique (pK_a de -14)⁵ requiert un degré de substitution plus important (d'où une CEI plus élevée).

Comparativement aux membranes sulfoniques, les membranes polymères phosphoniques sont assez peu étudiées et ceci est essentiellement dû aux procédures de phosphonation complexes et limitées⁷⁻⁹. Il existe deux principales stratégies de synthèse de polymères porteurs de groupements acide phosphonique⁸ comme nous l'avons démontré dans le chapitre 1 :

- Soit par copolymérisation de monomères porteurs de groupements phosphonates post-hydrolysables ;
- Soit par phosphonation de polymères existants.

La première stratégie est assez peu employée car les monomères ne sont pas commerciaux (à l'exception de l'acide vinyl phosphonique) et nécessitent souvent plusieurs étapes de synthèse non triviales sans toutefois oublier le coût élevé de certains réactifs utilisés¹⁰⁻¹². La deuxième stratégie, qui consiste à modifier des polymères existants, est plus communément employée^{7-9,13,14}. Elle repose essentiellement sur deux types de réactions (Friedel-Craft généralement à partir de PCl_3 et Michaelis-Arbusov habituellement à partir de triéthylphosphite). C'est cette stratégie que nous avons choisie d'adopter pour synthétiser nos polymères porteurs de groupements acide phosphonique. L'intérêt de synthétiser cinq copolymères et terpolymères, nous permet d'avoir une large gamme de taux de groupements acide phosphonique et par conséquent différentes capacités d'échanges ioniques (CEI). Ceci nous permettra par la suite (chapitre 4) d'étudier l'influence de la chaîne principale (incorporation de l'éthyl vinyl éther) et de la CEI sur le taux de gonflement et les conductivités protoniques. Notre choix s'est porté sur les copolymères alternés car comparativement aux copolymères à blocs, qui nécessitent plusieurs étapes de synthèses, les copolymères statistiques sont obtenus en une seule étape (chapitre 2).

Dans le chapitre 2, nous avons synthétisé et caractérisé la chaîne principale de nos copolymères alternés à partir d'oléfine fluorée (CTFE) et des éthers vinyliques (2-chloroéthyl vinyl éther 'CEVE' et éthyl vinyl éther 'EVE'). Cependant, à cause de l'énergie de liaison très élevée de la liaison C-Cl ($284,51 \text{ kJ/mol}$)¹⁵, le chlore n'est pas suffisamment réactif pour être substitué directement par le phosphore. C'est une réaction qui, généralement, est très lente et s'effectue en plusieurs jours à des températures très élevées¹⁶⁻¹⁸. C'est pourquoi la substitution du chlore par l'iode (qui est un meilleur groupe partant et dont l'énergie de la liaison C-I est de 205 kJ/mol)¹⁵ à partir de l'iodure de sodium (ou de potassium)¹⁹ a tout d'abord réalisée de façon à obtenir les polymères iodés équivalents. Ces polymères iodés seront par la suite modifiés en polymères phosphonés grâce à la réaction de Michaelis-Arbusov. Ainsi, les copolymères fluoro-phosphoniques sont obtenus en 3 étapes, à savoir :

- La substitution nucléophile de type $\text{S}_{\text{N}}2$ de l'atome de chlore en iode,
- La substitution sur l'atome d'iode par la réaction de Michaelis-Arbusov pour introduire les groupements phosphonates,
- L'étape de clivage des groupements esters des fonctions phosphonates en acide phosphonique.

II. Réaction de Finkelstein : Substitution nucléophile de l'atome de chlore par l'atome d'iode

C'est une réaction de substitution nucléophile du type SN_2 se traduisant par un mécanisme d'échange en une seule étape. En présence d'un large excès de sel d'halogénure (iodure de sodium par exemple), cette réaction peut être considérée comme étant de pseudo-premier ordre^{20,21}. Plusieurs travaux ont été réalisés par le passé, incluant le monomère CEVE²²⁻²⁶. Plus récemment Valade et coll.²⁷ ont réalisé cette réaction sur les mêmes types de copolymères poly(CTFE-alt-EV); dans notre cas, cette réaction nous a permis de réaliser de manière beaucoup plus aisée la réaction de phosphonation directe. La cinétique de substitution a été réalisée par Valade et coll.²⁷ dans l'objectif de déterminer les conditions expérimentales pour la modification des copolymères et terpolymères. Ainsi, pour différentes concentrations du milieu réactionnel, ces auteurs ont pu suivre par RMN 1H l'échange de l'atome de chlore par l'atome d'iode en fonction du temps sur le monomère 2-chloroéthyl vinyl éther (CEVE) (figure 1). On peut noter qu'avec une concentration en CEVE de 0,234 mol/L, on peut atteindre une conversion quasi-totale au bout de 7 jours. Cependant, plus cette concentration est élevée, plus la réaction est rapide. Toutefois, au-delà d'une concentration proche de 0,6 mol/L, la vitesse de la réaction n'évolue pratiquement plus. Le tracé de la courbe $\ln([CEVE]/[CEVE]_0)$ en fonction du temps par Valade et coll.²⁷ a permis de déterminer la constante de vitesse de cette réaction soit $k = 5,25 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Ainsi, les substitutions nucléophiles que nous avons réalisées sont faites avec une concentration en polymère (par rapport au groupement $-CH_2Cl$) de 0,6 mol/L en présence de 3 équivalents d'iodure de sodium (NaI), à reflux pendant 1 à 7 jours dans l'acétone (schéma 1). De cette manière, nous avons pu obtenir des polymères comportant différents taux d'iodation, répertoriés dans le tableau 1, avec de bons rendements massiques compris entre 90 et 100 %.

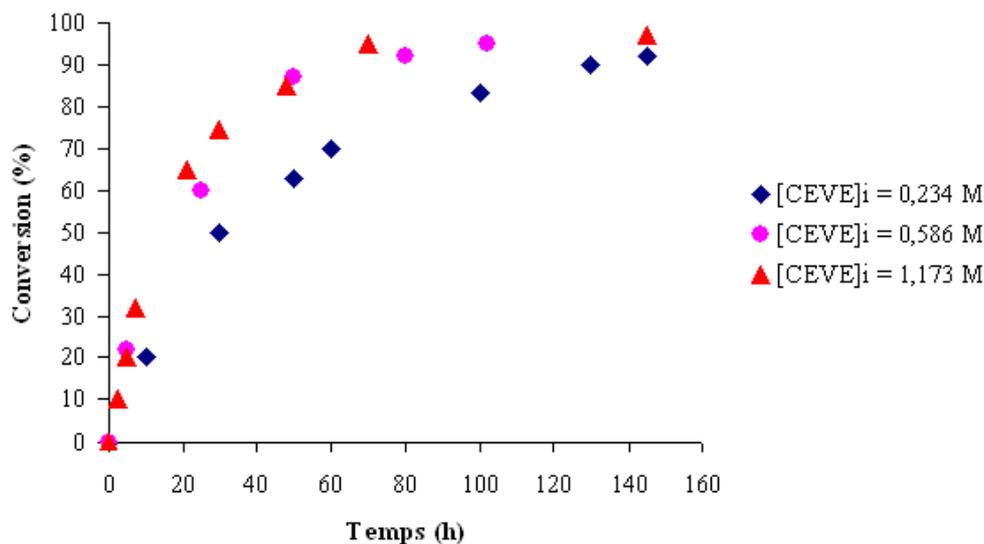
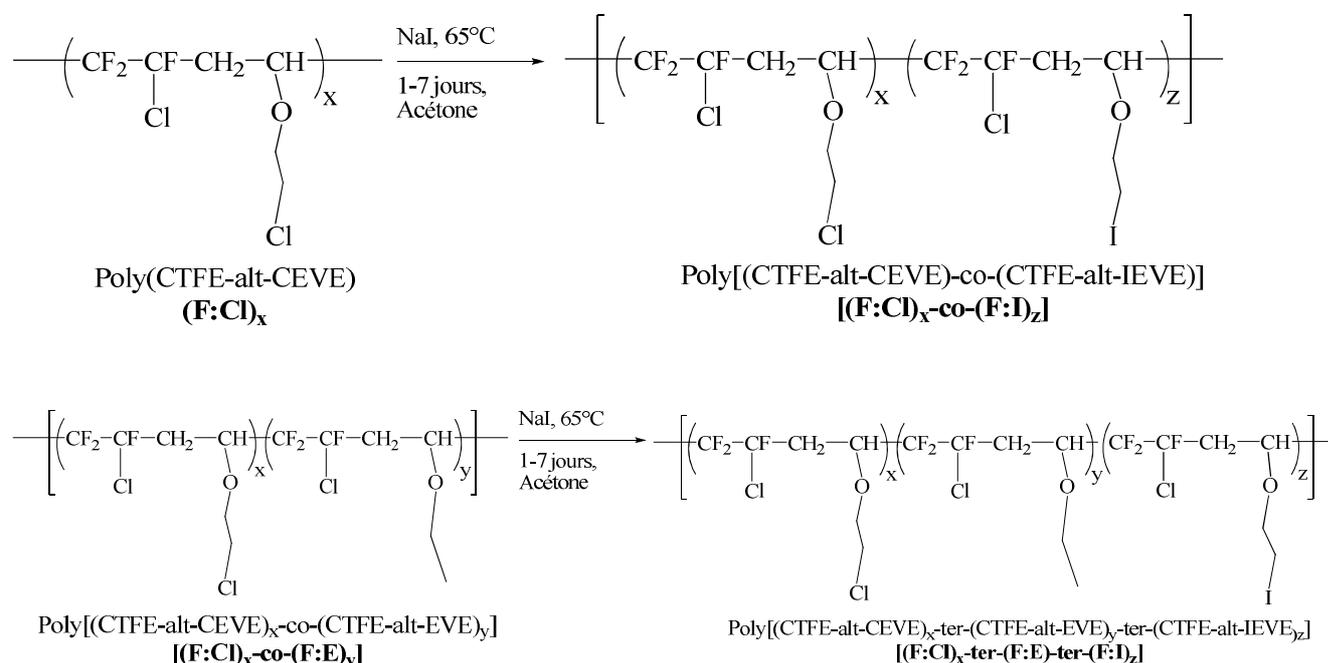


Figure 1: Conversion du CEVE en IEVE en fonction du temps et de différentes concentrations initiales en CEVE, à 65°C, en présence de 3 équivalents de NaI²⁷

Avec IEVE : 2-iodoéthyl vinyl éther



x, y et z représentent les fractions molaires

Schéma 1 : Modification chimique des copolymères poly(CTFE-alt-EV) par iodation.

Tableau 1 : Différents taux de substitution obtenus des atomes de chlore des motifs CEVE par l'iode pour les différents copolymères et terpolymères.

| Polymères | Taux d'iodation mol (%) | |
|--|-------------------------|-------------------|
| | Visé | Obt. ^a |
| $\left[\left(\text{CF}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}}{\text{CH}} \right)_x \left(\text{CF}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{I}}{\text{CH}} \right)_z \right]$ | 100 | 97 |
| $\left[\left(\text{CF}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}}{\text{CH}} \right)_x \left(\text{CF}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{I}}{\text{CH}} \right)_y \left(\text{CF}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{I}}{\text{CH}} \right)_z \right]$ | 60 | 59 |
| $\left[\left(\text{CF}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}}{\text{CH}} \right)_x \left(\text{CF}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{I}}{\text{CH}} \right)_y \left(\text{CF}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{I}}{\text{CH}} \right)_z \right]$ | 40 | 43 |
| $\left[\left(\text{CF}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}}{\text{CH}} \right)_x \left(\text{CF}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{I}}{\text{CH}} \right)_y \left(\text{CF}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{I}}{\text{CH}} \right)_z \right]$ | 56 | 52 |
| $\left[\left(\text{CF}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}}{\text{CH}} \right)_x \left(\text{CF}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{I}}{\text{CH}} \right)_y \left(\text{CF}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{I}}{\text{CH}} \right)_z \right]$ | 36 | 31 |

a: Taux calculés à partir des compositions des polymères déterminés par RMN ¹H.

II-1) Etude RMN et analyse élémentaire de la structure des (co et ter)polymères

II-1-a) Etude RMN ¹H

La spectroscopie RMN ¹H (figure 2) a permis de suivre la conversion du motif CEVE en équivalent iodé des différents copolymères et terpolymères par intégration des signaux de résonance des extrémités $-\text{CH}_2\text{Cl}$ et $-\text{CH}_2\text{I}$, qui apparaissent à 3,55 ppm et 3,20 ppm suivant l'équation 1 :

$$\alpha_{\text{IEVE}} = \frac{\int_{3,20\text{ppm}} \text{CH}_2\text{I}}{\int_{3,55\text{ppm}} \text{CH}_2\text{Cl} + \int_{3,20\text{ppm}} \text{CH}_2\text{I}} \quad (1)$$

La détermination des intensités des signaux des extrémités $-\underline{\text{CH}}_2\text{Cl}$ (d) et $-\underline{\text{CH}}_2\text{I}$ (d') a été préalablement effectuée en se basant sur le rapport d'intégration (figure 2) suivant les relations 2 et 3 :

$$\% d' = \frac{H_{d'}}{H_T} = \frac{I_{d'}}{I_T} \Rightarrow I_{d'} = \frac{H_{d'} \times I_T}{H_T} \quad (2)$$

$$\% d = \frac{H_d}{H_{T'}} = \frac{I_d}{I_{T'}} \Rightarrow I_d = \frac{H_d \times I_{T'}}{H_{T'}} \quad (3)$$

Avec $I_T = I_{d'} + I_a$ et $H_T = H_a + H_{d'}$.

$I_{T'} = I_d + I_c + I_{c'}$ et $H_{T'} = H_d + H_c + H_{c'}$.

H représente la hauteur des intégrations (cm) et I les intensités des signaux.

De ces calculs, on peut en déduire alors les proportions molaires en iode dans les copolymères selon le rapport x/z suivant la méthode de calcul suivante (4) :

$$\begin{cases} x + z = 1 \\ \frac{2x}{I_d} = \frac{2z}{I_{d'}} \end{cases} \quad (4)$$

Dans le cas des terpolymères, la méthode calcul est la suivante (5) :

$$\begin{cases} x + y + z = 1 \\ \frac{2x}{I_d} = \frac{2z}{I_{d'}} = \frac{3y}{I_e} \end{cases} \quad (5)$$

x, y et z sont définis dans le tableau 1.

Comme nous l'avons montré lors de la synthèse des polymères principaux poly(CTFE-alt-EV) (cf chap.2), on considèrera dans tous les cas que nous avons toujours 50% en mol de CTFE dans le polymère final.

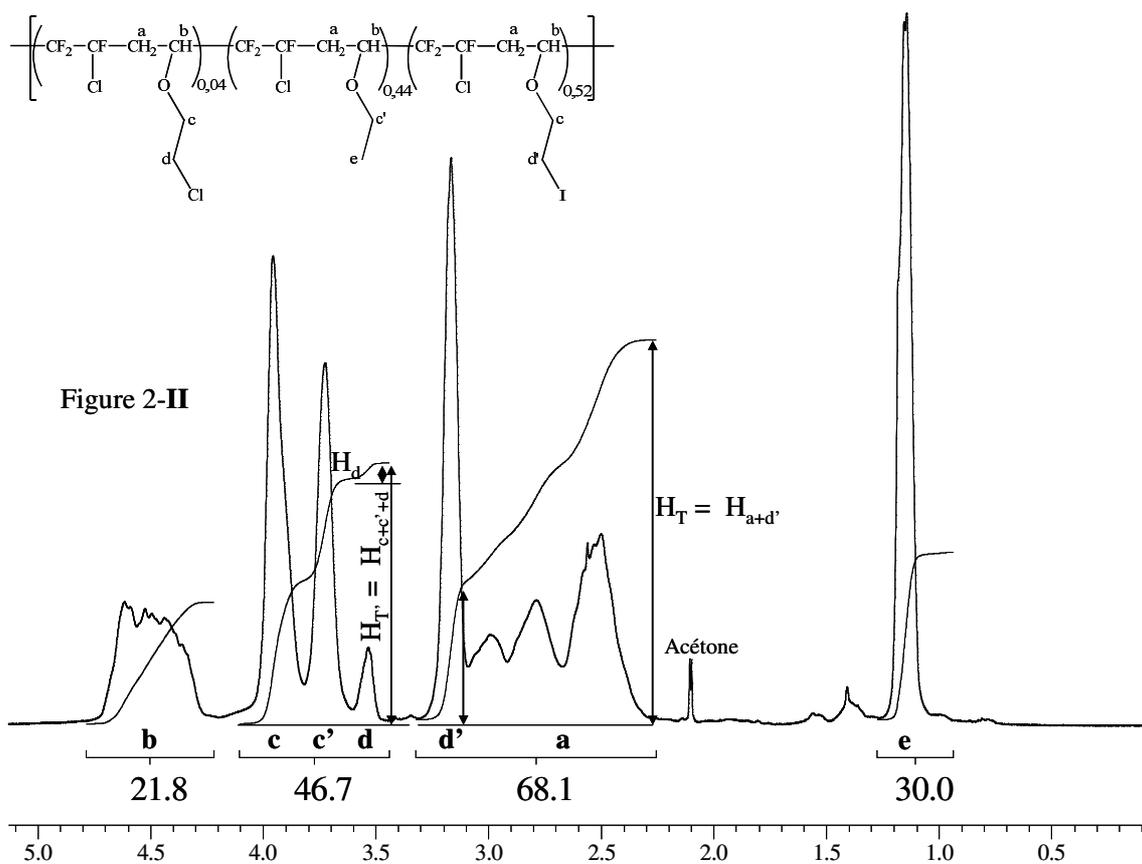
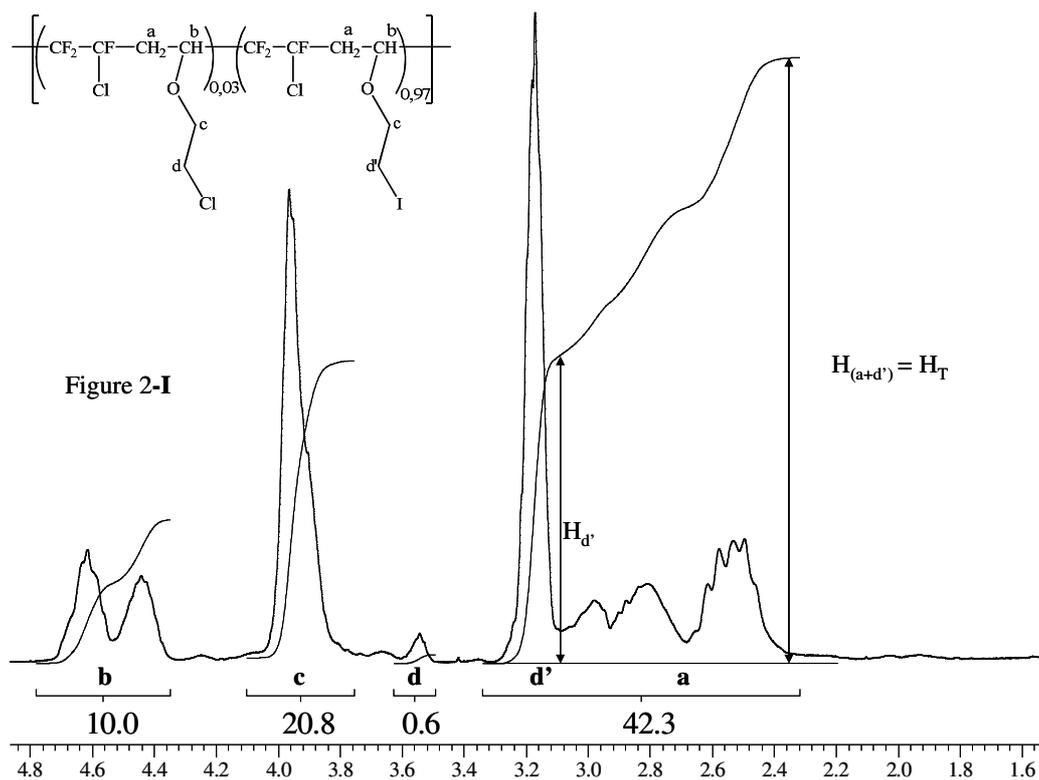
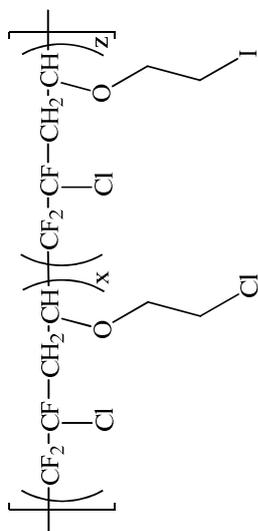


Figure 2 : Spectres RMN ^1H des copolymères $[(F:Cl)_{0,03}\text{-co-}(F:I)_{0,97}]$ (I) et des terpolymères $[(F:Cl)_{0,04}\text{-ter-}(F:E)_{0,44}\text{-ter-}(F:I)_{0,52}]$ (II) réalisés dans le CDCl_3

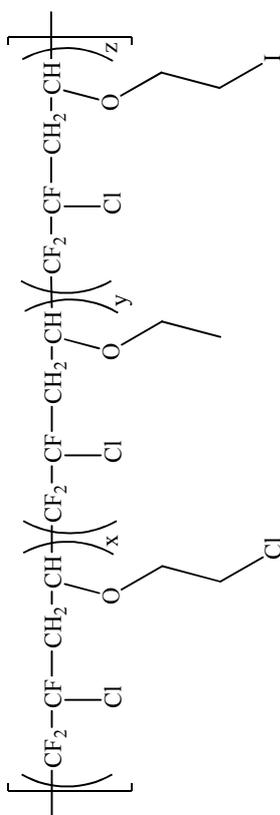
Le polymère [(F:Cl)_{0,03}-co-(F:I)_{0,97}] est le copolymère iodé obtenu à partir du poly(CTFE-alt-CEVE) (F:Cl)₁ après 7 jours de réaction avec un taux d'iodation en mole de 97%. Les copolymères [(F:Cl)_{0,41}-co-(F:I)_{0,59}] et [(F:Cl)_{0,57}-co-(F:I)_{0,43}] sont les copolymères iodés obtenus à partir du copolymère (F:Cl)₁ respectivement après 2 jours et 1 jour de réaction. Ces copolymères présentent des taux d'iodation respectifs de 60 et 43% (tableau 1). Enfin, les terpolymères iodés [(F:Cl)_{0,04}-ter-(F:E)_{0,44}-ter-(F:I)_{0,52}] et [(F:Cl)_{0,05}-ter-(F:E)_{0,64}-ter-(F:I)_{0,31}] issus respectivement des terpolymères [(F:Cl)_{0,60}-co-(F:E)_{0,40}] et [(F:Cl)_{0,40}-co-(F:E)_{0,60}] sont quant à eux obtenus après 7 jours de réaction avec des taux d'iodation respectifs de 52 et 31%. Nous constatons que les conversions en équivalent iodé sont quantitatives dans le cas des copolymères, en revanche dans le cas des terpolymères les taux d'iodation obtenus sont d'environ 90%. Les taux d'iodation (tableau 1) des différents copolymères synthétisés restent en accord avec les travaux antérieurs réalisés dans notre laboratoire²⁷.

II-1-b) Analyse élémentaire des copolymères et terpolymères iodés

Les pourcentages obtenus en élément C, H, F, Cl, I et O sont comparés à ceux calculés à partir de la composition des polymères déterminés par analyse élémentaire (tableau 2). Ces résultats montrent que nous avons un système alterné (exemple du copolymère [(F:Cl)_{0,03}-co-(F:I)_{0,97}], tableau 2a) où nous avons une très bonne corrélation entre les différentes valeurs (théorique et expérimentale). Ce résultat vient confirmer le résultat obtenu dans le chapitre 2 sur l'alternance de ces systèmes. Par ailleurs, on peut toutefois observer que la modification chimique via la réaction de Finkelstein n'est pas quantitative dans notre cas car nous avons des résidus du motif CEVE. Ceci se confirme par les écarts observés entre les valeurs calculées (en supposant que les polymères sont alternés) et les valeurs expérimentales.

Tableau 2 : Résultats des analyses élémentaires des (co et ter) polymères poly(CTFE-alt-EV) iodés.


| (a) [(F:Cl) _{0,03} -co-(F:I) _{0,97}] | Valeurs théoriques (%) (mol) | Valeurs expérimentales (%) (mol) |
|---|------------------------------|----------------------------------|
| %C | 22,89 | 22,99 |
| %H | 2,23 | 2,21 |
| %F | 18,12 | 17,79 |
| %Cl | 11,29 | 11,91 |
| %I | 40,38 | 32,88 |
| %O | 5,09 | 12,22 ¹ |



| (b) [(F:Cl) _{0,04} -ter-(F:E) _{0,44} -ter-(F:I) _{0,52}] | Valeurs théoriques (%) (mol) | Valeurs expérimentales (%) (mol) |
|---|------------------------------|----------------------------------|
| %C | 27,79 | 27,02 |
| %H | 2,87 | 2,95 |
| %F | 22,00 | 21,51 |
| %Cl | 13,70 | 12,66 |
| %I | 27,45 | 28,53 |
| %O | 6,17 | 7,33 ¹ |

| (c) [(F:Cl) _{0,05} -ter-(F:E) _{0,64} -ter-(F:I) _{0,31}] | Valeurs théoriques (%) (mol) | Valeurs expérimentales (%) (mol) |
|---|------------------------------|----------------------------------|
| %C | 30,79 | 29,64 |
| %H | 3,27 | 3,19 |
| %F | 24,37 | 23,71 |
| %Cl | 15,18 | 13,72 |
| %I | 19,55 | 22,57 |
| %O | 6,84 | 7,17 ¹ |

(1): %O = 100 - (%C+%H+%F+%Cl+%I)

Incertitude sur la composition des (co et ter)polymères déterminées par RMN±2%

II-2) Caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique (CES) des (co et ter)polymères

Le tableau 3 répertorie les masses molaires moyennes des polymères modifiés et la figure 3 montre les chromatogrammes des cinq copolymères obtenus. Bien entendu, la substitution de l'atome de chlore par l'atome d'iode ne modifie ni les traces GPC, ni les valeurs de la masses molaires des polymères décrits dans le chapitre 2. Ceci s'explique par le fait que l'atome d'iode influe très faiblement sur le volume hydrodynamique des copolymères. Ces masses molaires varient entre 20000 et 26000 g/mol. Par ailleurs, comparativement à son équivalent chloré : [(F:Cl)_{0,36}-co-(F:E)_{0,64}] (24000 g/mol), le terpolymère [(F:Cl)_{0,05}-ter-(F:E)_{0,64}-ter-(F:I)_{0,31}] présente une masse molaire moyenne plus faible de 20000 g/mol.

Tableau 3 : Masses molaires moyennes de cinq (co et ter) polymères modifiés.

| (Co ou ter)polymères | \bar{M}_n (g/mol) | \bar{M}_w (g/mol) | Ip |
|---|---------------------|---------------------|------|
| [(F:Cl) _{0,03} -co-(F:I) _{0,97}] | 26000 | 70000 | 2,69 |
| [(F:Cl) _{0,41} -co-(F:I) _{0,59}] | 25500 | 67000 | 2,63 |
| [(F:Cl) _{0,57} -co-(F:I) _{0,43}] | 25500 | 67000 | 2,63 |
| [(F:Cl) _{0,04} -ter-(F:E) _{0,44} -ter-(F:I) _{0,52}] | 23000 | 70000 | 3,04 |
| [(F:Cl) _{0,05} -ter-(F:E) _{0,64} -ter-(F:I) _{0,31}] | 20000 | 62000 | 3,10 |

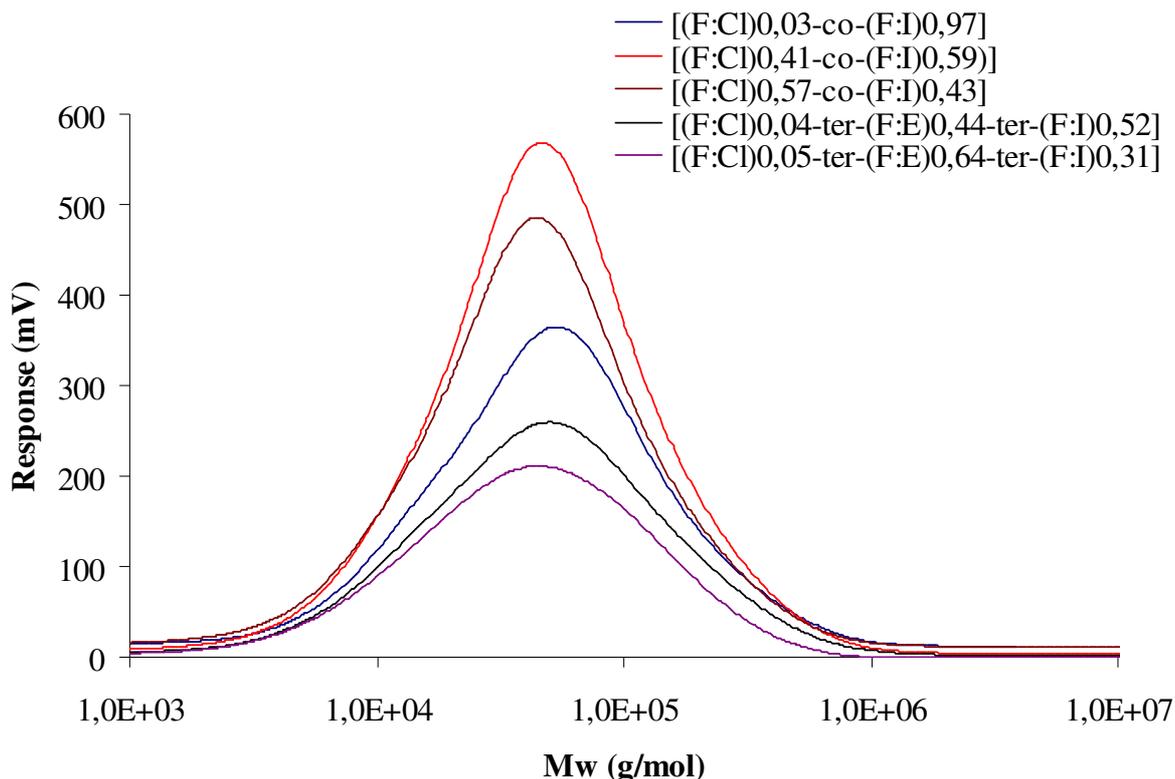


Figure 3 : Chromatogrammes GPC des copolymères et terpolymères : [(F:Cl)_{0,03}-co-(F:I)_{0,97}] (-) ; [(F:Cl)_{0,41}-co-(F:I)_{0,59}] (-) ; [(F:Cl)_{0,57}-co-(F:I)_{0,43}] (-) ; [(F:Cl)_{0,04}-co-(F:E)_{0,44}-co-(F:I)_{0,52}] (-) et [(F:Cl)_{0,05}-co-(F:E)_{0,64}-co-(F:I)_{0,31}] (-).

II-3) Analyses thermiques des copolymères

II-3.a. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure 4 représente les thermogrammes obtenus par analyse thermogravimétrique (ATG) des copolymères [(F:Cl)_{0,03}-co-(F:I)_{0,97}], [(F:Cl)_{0,41}-co-(F:I)_{0,59}], [(F:Cl)_{0,57}-co-(F:I)_{0,43}] et terpolymères [(F:Cl)_{0,04}-ter-(F:E)_{0,44}-ter-(F:I)_{0,52}] et [(F:Cl)_{0,05}-ter-(F:E)_{0,64}-co-(F:I)_{0,31}]. Ces expériences ont été réalisées sous azote (figure 4-a) et sous air (figure 4-b), avec une montée en température de 10°C/min.

Nous notons un comportement similaire à celui des copolymères non modifiés. Ainsi, la figure 4a représente les thermogrammes ATG réalisés sous azote. On observe une seule décomposition principale pour les copolymères et terpolymères. En supposant 5% de pertes de masse, des températures supérieures à 280°C sont obtenues. Par contre en considérant 10%

de pertes de masse, ces températures de début de dégradation sont proches de 300°C (tableau 4). D'après la courbe dérivée, on constate que quel que soit le copolymère ou le terpolymère considéré, la dégradation principale est comprise entre 250 et 475°C avec de manière générale environ 80% de pertes de masse. Cependant, il reste environ 20% de résidus de polymère à 575°C. Comme cela a déjà été mentionné dans le chapitre 2, cette bonne stabilité s'explique par le fait que la forte stabilité chimique et thermique des unités CTFE (dont la dégradation commence vers 300°C)^{28,29} compense la faible stabilité des groupements éthers vinyliques (dont la dégradation commence vers 150°C)^{30,31}. Comparativement aux copolymères porteurs des atomes de chlore sur les monomères CEVE dont la stabilité thermique était autour de 310°C et 325°C respectivement après 5% et 10% de perte en masse sous flux d'azote (cf. chapitre 2, tableau 5), nous constatons que dans le cas des polymères iodés (tableau 4), cette stabilité thermique reste inférieure ou autour de 300°C. Ce résultat nous semble plausible, dans la mesure où l'énergie de la liaison C-I des groupements $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ (205,01 kJ/mol)¹⁵ est plus faible que celle de la liaison C-Cl (284,51 kJ/mol)¹⁵ et celle de la liaison C-H (368,19 kJ/mol)¹⁵. Ainsi, la liaison C-I se rompt en premier entraînant ainsi une perte de stabilité du polymère. Puis suivra la rupture de la liaison C-Cl et enfin celle de la liaison C-H. Par ailleurs, en comparant les copolymères et terpolymères iodés entre eux, on observe des stabilités thermiques presque similaires.

Dans le cas de la figure 4b, sont représentés les thermogrammes ATG des polymères iodés réalisés sous air. Des isothermes ont été effectués à 110°C pendant 30 minutes. Grâce aux différentes réactions d'oxydation qui ont lieu, trois dégradations principales sont notées. Autour de 115°C et 190°C, une très faible décomposition est constatée. Ceci correspond probablement à la rupture de la liaison C-I engendrant ainsi le dégagement de HI. La deuxième décomposition est la plus importante et apparaît entre 225 et 430°C. Elle correspond à environ 75% de pertes de masse. La dernière décomposition quant à elle, survient entre 430 et 575°C et correspond à environ 25% de perte de masse. Comme il a été montré au chapitre 2, cette dernière décomposition serait attribuée à la décomposition des groupements alkyles des différents éthers vinyliques. En comparant les copolymères iodés entre eux (figure 4b), on constate que les températures de début de dégradation à 5 ou 10% de pertes de masse restent similaires à celles observées dans la figure 4a c'est-à-dire autour de 300°C.

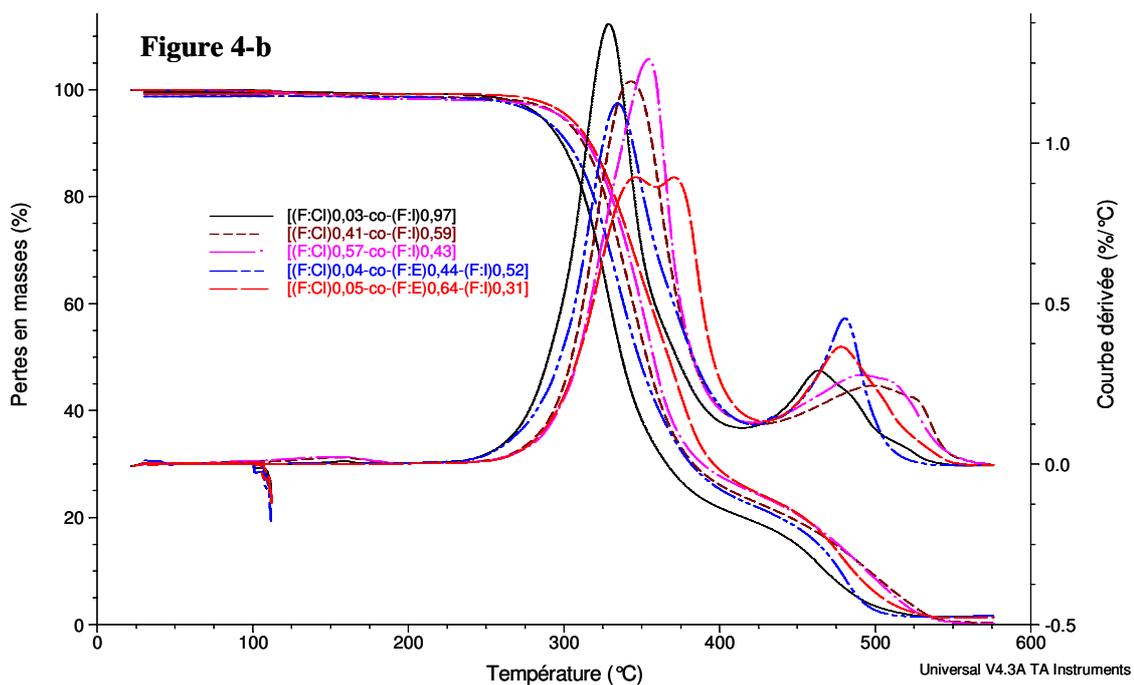
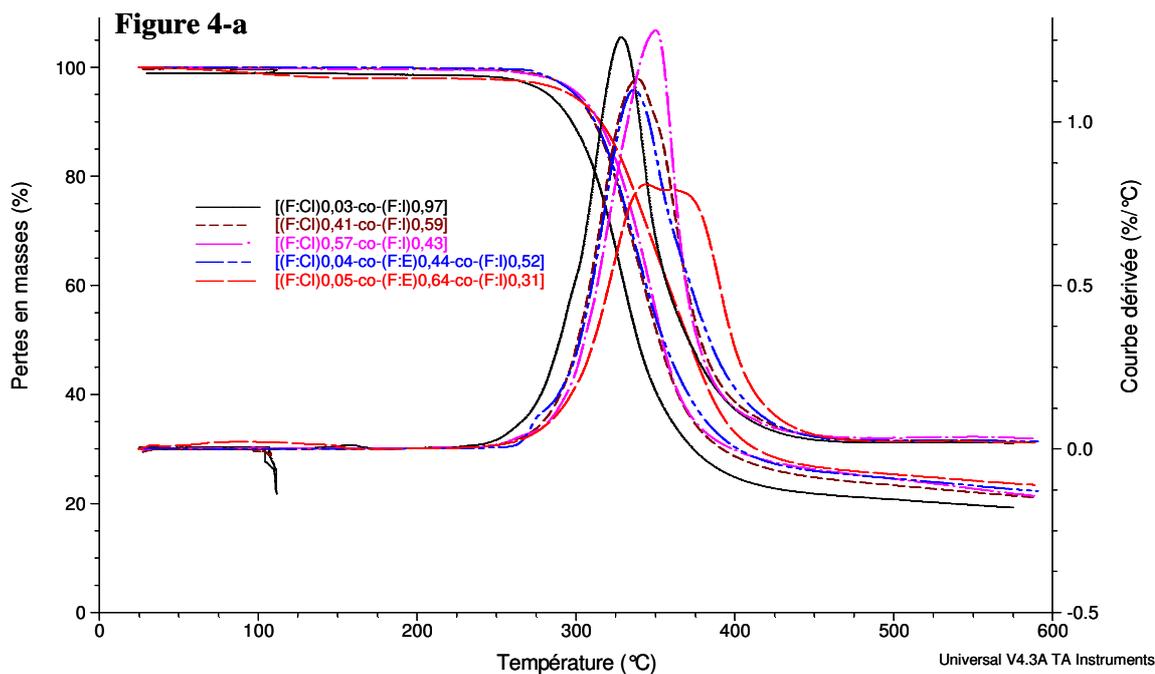


Figure 4 : Thermogrammes obtenus par ATG en mode dynamique, sous azote (a) et sous air (b) à 10°C/min, des polymères [(F:Cl)_{0,03}-co-(F:I)_{0,97}], [(F:Cl)_{0,41}-co-(F:I)_{0,59}], [(F:Cl)_{0,57}-co-(F:I)_{0,43}], [(F:Cl)_{0,04}-ter-(F:E)_{0,44}-ter-(F:I)_{0,52}] et [(F:Cl)_{0,05}-ter-(F:E)_{0,64}-ter-(F:I)_{0,31}].

Tableau 4 : Températures pour lesquelles les dégradations sont de 5 et 10% et températures de transitions vitreuses des copolymères obtenues respectivement par ATG en mode dynamique sous azote et sous air à 10°C/min. et DSC à froid à 20°C/min.

| Copolymères | Td_{5%} (°C) | | Td_{10%} (°C) | | Tg_{exp} (°C) |
|---|-----------------------------|-----|------------------------------|-----|------------------------------|
| | azote | air | azote | air | |
| [(F:Cl) _{0,03} -co-(F:I) _{0,97}] | 285 | 282 | 297 | 298 | 41 |
| [(F:Cl) _{0,41} -co-(F:I) _{0,59}] | 299 | 298 | 311 | 312 | 37 |
| [(F:Cl) _{0,57} -co-(F:I) _{0,43}] | 301 | 297 | 314 | 314 | 36 |
| [(F:Cl) _{0,04} -ter-(F:E) _{0,44} -ter-(F:I) _{0,52}] | 295 | 284 | 312 | 302 | 36 |
| [(F:Cl) _{0,05} -ter-(F:E) _{0,64} -ter-(F:I) _{0,31}] | 302 | 299 | 315 | 316 | 34 |

Incertitude sur la température de transition vitreuse déterminée par DSC : ±2°C

II-3.b. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Les polymères obtenus possèdent des températures de transition vitreuse comprises entre 34 et 41°C (tableau 4). La synthèse de copolymères ayant des températures de transition vitreuse faibles nous paraît intéressante afin d'obtenir, après modification chimique, des polymères ayant des propriétés filmogènes ce qui est un aspect primordial pour la mesure des propriétés électrochimiques. En effet, la membrane ne doit pas être trop souple afin de ne pas fluer dans l'eau, ni être trop cassante afin de faciliter sa manipulation lors des différentes mesures des propriétés électrochimiques (teneur en eau, CEI et conductivité). Nous constatons que la substitution nucléophile du chlore en iode influence très peu les valeurs de Tg, car elles restent dans le même ordre de grandeur (tableau 5, chapitre 2).

III. Phosphonation directe des polymères halogénés : Réaction de Michaelis-Arbuzov

Après avoir réalisé la synthèse et les caractérisations des 5 copolymères et terpolymères halogénés comportant des taux molaires en iode compris entre 15 et 49 % avec des masses molaires moyennes comprises entre 20000 et 26000 g/mol, nous allons évoquer dans cette partie la réaction de phosphonation directe à partir de la réaction de Michaelis-Arbuzov³²⁻³⁴. Les groupements phosphonates de ces 5 copolymères et terpolymères sont ensuite transformés en acide phosphonique par élimination des groupes éthyles.

La phosphonation directe d'halogénures d'alkyles (réaction de Michaelis-Arbuzov)³²⁻³⁴ consiste à faire réagir un phosphite de trialkyle sur un dérivé halogéné. C'est une réaction de substitution nucléophile de type S_N2 qui s'accompagne souvent de produits secondaires tels que les composés d'hydrolyse $HP(O)(OR')_2$, d'oxydation $P(O)(OR')_3$ et des isomères $R'-P(O)(OR')_2$. Á haute température, le doublet non liant du phosphite attaque l'halogénure d'alkyle conduisant à la formation d'un composé intermédiaire trialkoxyphosphonium³⁴. L'anion halogénure attaque un des groupes alkoxy pour former le phosphonate et un halogénure d'alkyle (schéma 2a). Cette réaction a fait l'objet de nombreux travaux^{16,18,34-38} et est couramment utilisée pour la synthèse des esters phosphonés. Par ailleurs, d'après Engel³⁹, la réactivité dépend de la nature de l'halogénure selon l'échelle : $R-I > R-Br > R-Cl$ avec $R =$ chaîne alkyle carbonée. Dans le cadre de notre travail, afin d'améliorer la conversion et le rendement de la réaction, nous avons réalisé la substitution du chlore par l'iode (schéma 1). Ensuite, notre choix s'est porté sur le phosphite de triéthyle comme réactif pour notre synthèse. Ainsi, par action du phosphite de triéthyle sur nos copolymères et terpolymères iodés (réaction en masse) à 130°C pendant 24h, les phosphonates équivalents sont obtenus selon le schéma 2b. Comme nous l'avons décrit précédemment, cette réaction s'accompagne de produits secondaires provenant de la dégradation du phosphite de triéthyle^{16,35,36}. Cependant, le phosphite de triéthyle se trouvant en large excès dans le milieu réactionnel, le produit secondaire (iodoéthane) est substitué à son tour pour donner le phosphonate équivalent (éthylphosphonate de diéthyle). Ce dernier est éliminé par distillation sous pression réduite (90°C/ 5 mbar), tandis que le phosphite de triéthyle résiduel est éliminé à 60°C/ 5 mbar. Le polymère de couleur marron est par la suite obtenu après plusieurs précipitations dans de l'eau distillée et séché dans une étuve sous vide (90°C/30 mbar) pendant 12h.

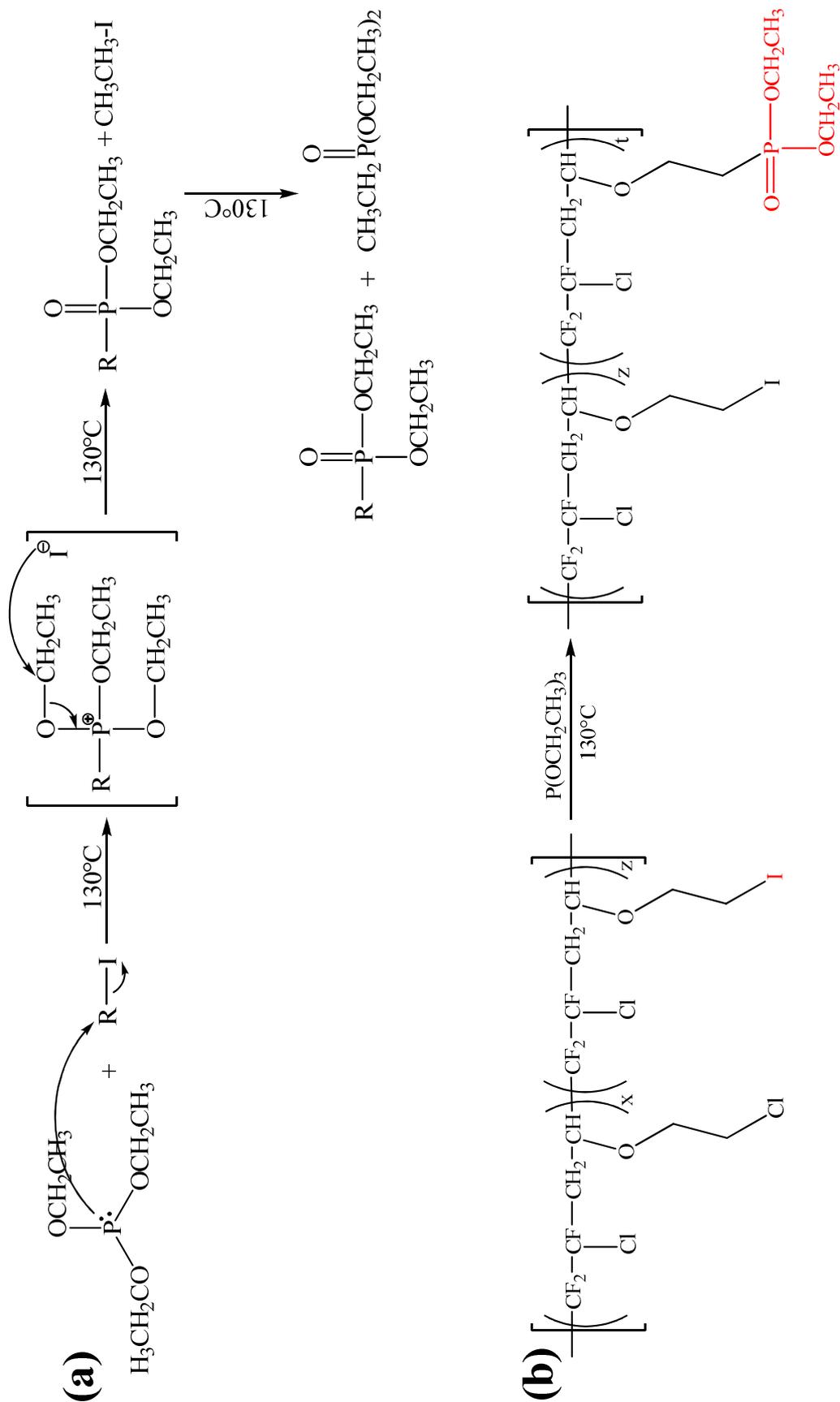


Schéma 2: Mécanisme de la réaction de Michaelis-Arbuzov sur un iodure d'alkyle (a) et application sur les terpolymères poly(CTFE-ter-CEVE-ter-IEVE)

Cinq copolymères et terpolymères phosphonés ont ainsi été synthétisés à partir des copolymères et terpolymères iodés équivalents. Les rendements massiques obtenus sont compris entre 90 et 100% avec des taux de phosphonation compris entre 70 et 99%.

III-1) Etude RMN et analyse élémentaire de la structure des (co et ter)polymères phosphonés

III-1.a. Etude RMN

La spectroscopie RMN ^1H (figure 5) des produits purifiés ont permis de confirmer les structures attendues et de suivre ainsi la conversion du motif IEVE en équivalent phosphate des différents copolymères et terpolymères par intégration du signal de résonance des extrémités $-\underline{\text{CH}}_2\text{-I}$ et $-\underline{\text{CH}}_2\text{-P}$. On note d'une part l'apparition d'un triplet aux environs de 1,26 ppm et d'un multiplet aux environs de 4,04 ppm correspondant respectivement aux groupements $-\underline{\text{CH}}_3$ (h) et $-\underline{\text{CH}}_2-$ (g) des fonctions esters phosphate. D'autre part, on observe le signal caractéristique des protons $-\underline{\text{CH}}_2\text{-P}$ (d''), centré à 2,08 ppm confirmant que la réaction a bien eu lieu. Ceci s'accompagne bien évidemment de la diminution (ou disparition) suivant le taux de phosphonation, du signal de résonance attribué au groupement $-\underline{\text{CH}}_2\text{-I}$ (d') centré à 3,20 ppm.

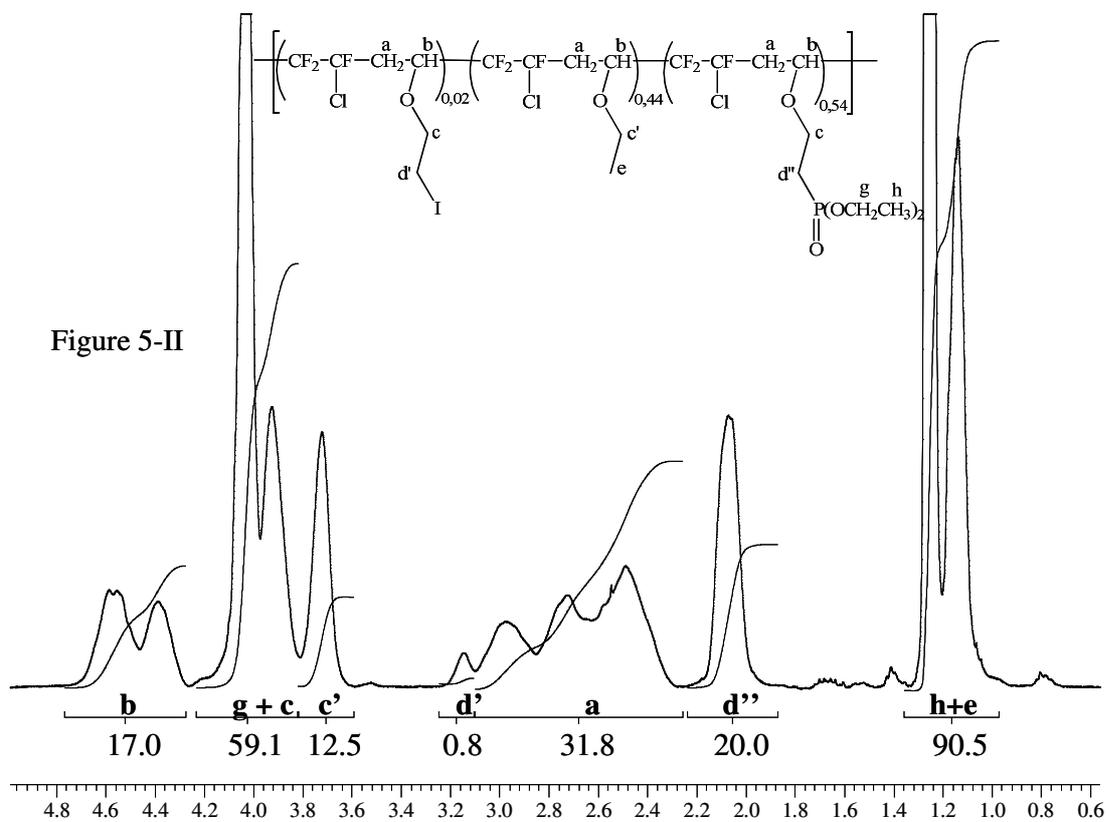
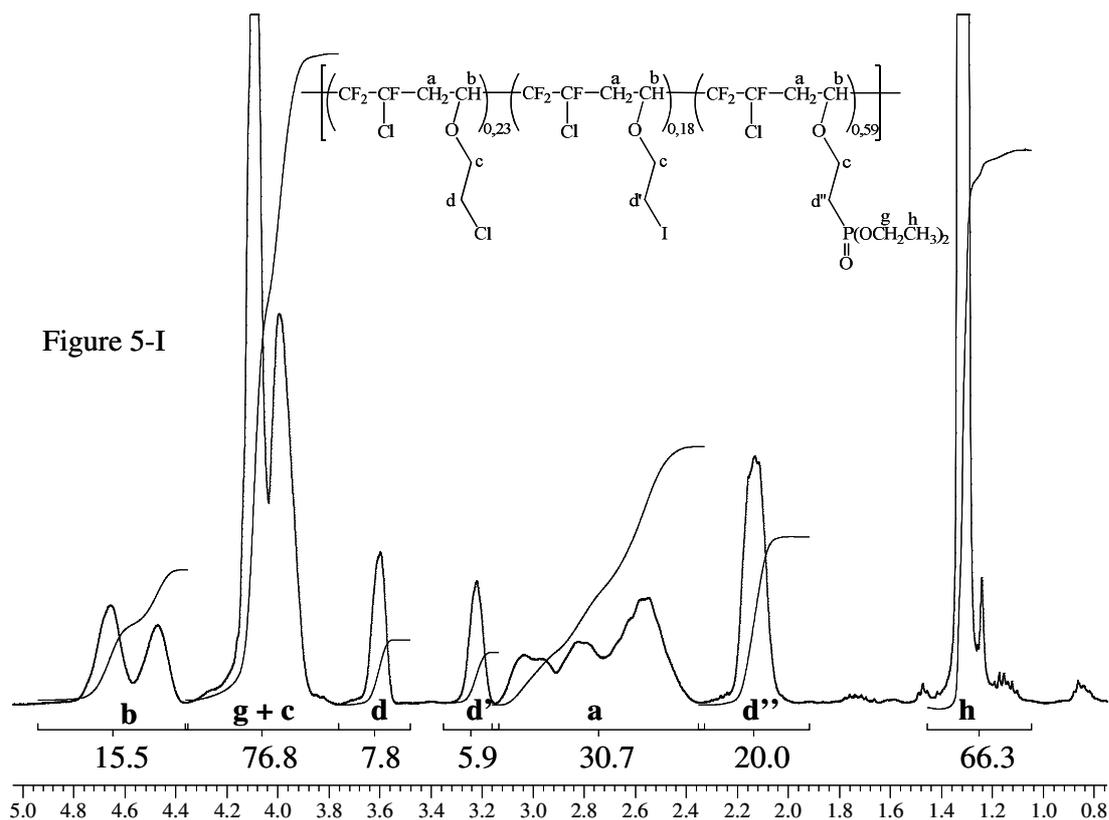


Figure 5 : Spectres RMN ^1H des copolymères $[(\text{F}:\text{Cl})_{0,23}\text{-ter-(F:I)}_{0,18}\text{-ter-(F:P)}_{0,59}]$ (I) et terpolymères $[(\text{F:I})_{0,02}\text{-ter-(F:E)}_{0,44}\text{-ter-(F:P)}_{0,54}]$ (II) réalisés dans le CDCl_3

Les taux de phosphonation sont ainsi déterminés selon l'équation 6 et répertoriés dans le tableau 5:

$$\alpha_{\text{DEVEP}} = \frac{\int_{2,07\text{ppm}} \text{CH}_2\text{P}}{\int_{3,20\text{ppm}} \text{CH}_2\text{I} + \int_{2,07\text{ppm}} \text{CH}_2\text{P}} \quad (6)$$

DEVEP : Diéthyl-2-vinyléthyl éther de phosphonate.

Par ailleurs, les proportions molaires des différents motifs dans les copolymères et terpolymères phosphonés sont déterminées selon les équations 7 et 8 respectivement :

$$\begin{cases} x + z + t = 1 \\ \frac{2x}{I_d} = \frac{2z}{I_{d'}} = \frac{2t}{I_{d''}} \end{cases} \quad (7)$$

$$\begin{cases} z + t = 1 - y \\ \frac{2z}{I_{d'}} = \frac{2t}{I_{d''}} \end{cases} \quad (8)$$

$y = 0,44$ dans le cas où on utilise le terpolymère [(F:Cl)_{0,04}-co-(F:E)_{0,44}-co-(F:I)_{0,52}].

$y = 0,64$ dans le cas où on utilise le terpolymère [(F:Cl)_{0,05}-co-(F:E)_{0,64}-co-(F:I)_{0,31}].

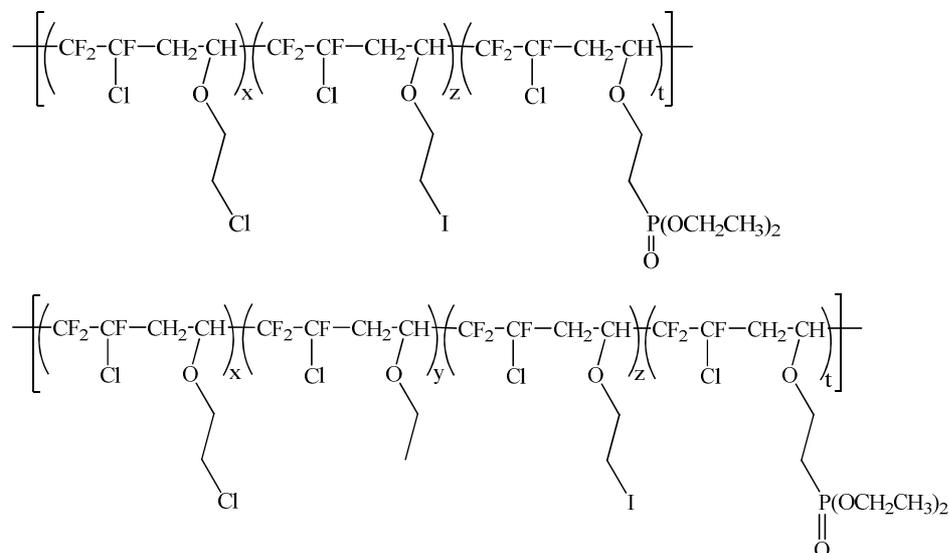
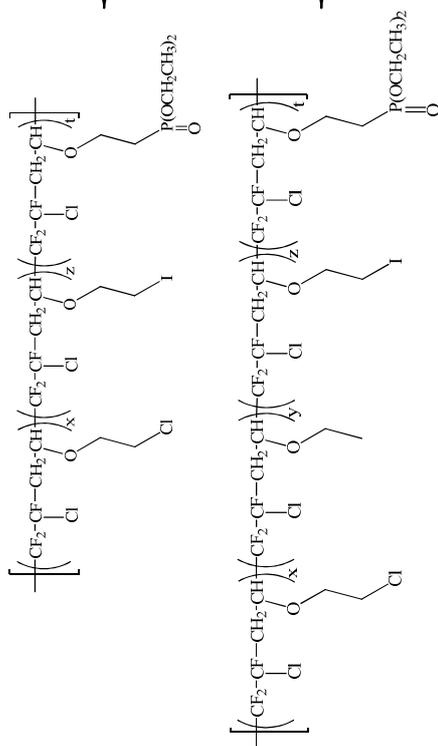


Tableau 5 : Taux de phosphonation obtenus des atomes d'iode par le phosphite de triéthyle pour les différents copolymères et terpolymères.

| Polymères | Taux de phosphonation | |
|--|-----------------------|------------------------------|
| | Visé | mol (%) Obt. ^a |
| $[(F:I)_{0,07}\text{-co-(F:P)}_{0,93}]$ | 97 | 97 |
| $[(F:Cl)_{0,23}\text{-ter-(F:I)}_{0,18}\text{-ter-(F:P)}_{0,59}]$ | 59 | 59 |
| $[(F:Cl)_{0,26}\text{-ter-(F:I)}_{0,22}\text{-ter-(F:P)}_{0,52}]$ | 43 | 52 |
| $[(F:I)_{0,02}\text{-ter-(F:E)}_{0,44}\text{-ter-(F:P)}_{0,54}]$ | 52 | 54 |
| $[(F:Cl)_{0,01}\text{-tetra-(F:I)}_{0,003}\text{-tetra-(F:E)}_{0,64}\text{-tetra-(F:P)}_{0,34}]$ | 31 | 34 |

a: Taux calculés à partir des compositions des polymères déterminées par RMN ¹H.



La spectroscopie RMN ^{31}P (figure 6) de ces cinq copolymères et terpolymères montre un signal de résonance intense sous forme de singulet à 27 ppm caractéristique des groupes phosphonate de diéthyle des polymères. Sachant que la réaction de phosphonation se déroule avec un excès de phosphite de triéthyle, le suivi de la purification des polymères s'effectue par la RMN ^{31}P . La disparition des signaux de résonance situés à 140 ppm et 33 ppm correspondant respectivement au phosphite de triéthyle et à l'éthylphosphonate de diéthyle (qui est le produit secondaire de la réaction) est observée.

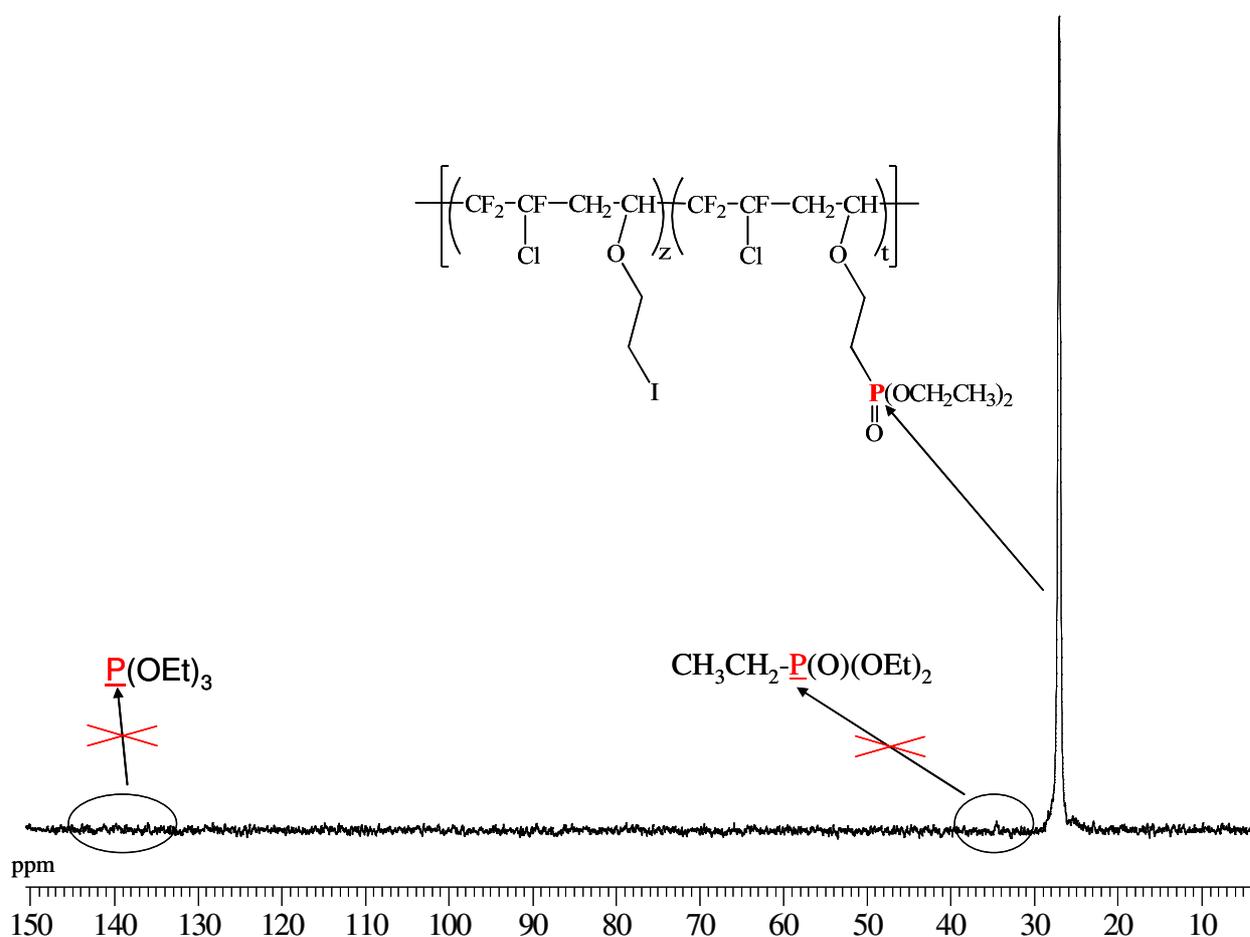


Figure 6 : Spectre RMN ^{31}P des copolymères [(F:I) $_{0,07}$ -co-(F:P) $_{0,93}$] réalisés dans le CDCl_3

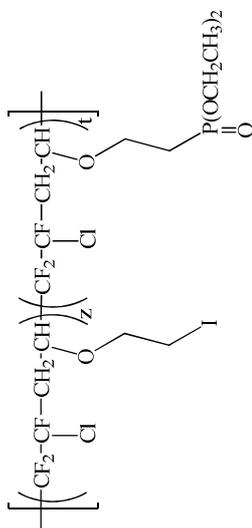
Les copolymères [(F:I) $_{0,07}$ -co-(F:P) $_{0,93}$], [(F:Cl) $_{0,23}$ -ter-(F:I) $_{0,18}$ -ter-(F:P) $_{0,59}$] et [(F:Cl) $_{0,26}$ -ter-(F:I) $_{0,22}$ -ter-(F:P) $_{0,52}$] sont les copolymères phosphonés obtenus respectivement à partir des copolymères iodés [(F:Cl) $_{0,03}$ -co-(F:I) $_{0,97}$], [(F:Cl) $_{0,41}$ -co-(F:I) $_{0,59}$] et [(F:Cl) $_{0,57}$ -co-(F:I) $_{0,43}$]. Tandis que les terpolymères [(F:I) $_{0,02}$ -ter-(F:E) $_{0,44}$ -ter-(F:P) $_{0,54}$] et [(F:Cl) $_{0,01}$ -tetra-(F:I) $_{0,003}$ -tetra-(F:E) $_{0,64}$ -tetra-(F:P) $_{0,34}$] sont ceux issus respectivement des terpolymères iodés

[(F:Cl)_{0,04}-ter-(F:E)_{0,44}-ter-(F:I)_{0,52}] et [(F:Cl)_{0,05}-ter-(F:E)_{0,64}-ter-(F:I)_{0,31}]. La très bonne corrélation entre les taux de phosphonation théoriques et expérimentaux (tableau 5) révèle que la réaction de Michalis-Arbuzov est quantitative en présence de l'iode comme halogène.

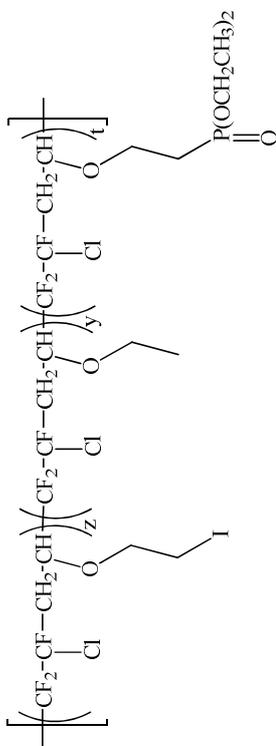
III-1.b. Analyse élémentaire des copolymères et terpolymères phosphonés

Les pourcentages obtenus en élément C, H, F, Cl, I, O, et P sont comparés à ceux calculés à partir de la composition des polymères déterminée par analyse élémentaire (tableau 6). Dans le chapitre 2, nous avons montré que les copolymères poly(CTFE-alt-EV) avaient un caractère alterné. Ceci a par la suite été vérifié avec les équivalents iodés (tableau 2). Non seulement les résultats répertoriés dans le tableau 6 confirment aussi l'alternance de nos systèmes, mais ils permettent également d'avoir des informations quant à la pureté de nos copolymères. En effet, l'écart observé entre la valeur théorique et expérimentale sur l'atome de phosphore dans le tableau 6c par exemple montre que les polymères ne sont pas totalement purs. Il pourrait rester de très faibles proportions du produit secondaire éthylphosphonate de diéthyle (qui aurait été piégé dans la masse du polymère) en plus des traces des équivalents iodés et chlorés précédents.

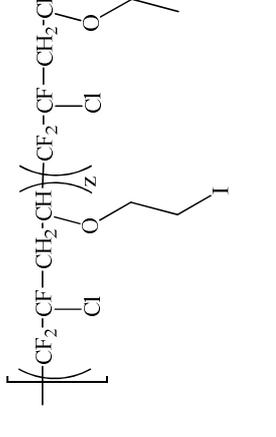
Tableau 6 : Résultats des analyses élémentaires des copolymères $[(F:I)_{0,07-co-(F:P)_{0,93}}$ et terpolymères $[(F:I)_{0,02-ter-(F:E)_{0,44-ter-(F:P)_{0,54}}$ et $[(F:Cl)_{0,01-tetra-(F:I)_{0,003-tetra-(F:E)_{0,64-tetra-(F:P)_{0,34}}$



| (a) $[(F:I)_{0,07-co-(F:P)_{0,93}}$ | Valeurs théoriques (%) (mol) | Valeurs expérimentales (%) (mol) |
|-------------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| %C | 36,02 | 36,54 |
| %H | 5,03 | 5,14 |
| %F | 17,60 | 16,91 |
| %Cl | 10,96 | 10,81 |
| %I | 2,75 | 3,02 |
| %P | 8,90 | 9,25 |
| %O | 18,72 | 18,33 ¹ |



| (b) $[(F:I)_{0,02-ter-(F:E)_{0,44-ter-(F:P)_{0,54}}$ | Valeurs théoriques (%) (mol) | Valeurs expérimentales (%) (mol) |
|--|------------------------------|----------------------------------|
| %C | 37,03 | 37,25 |
| %H | 4,86 | 5,03 |
| %F | 21,55 | 18,90 |
| %Cl | 13,42 | 12,74 |
| %I | 0,96 | - |
| %P | 6,32 | 6,66 |
| %O | 15,85 | - |



| (c) $[(F:Cl)_{0,01-tetra-(F:I)_{0,003-tetra-(F:E)_{0,64-tetra-(F:P)_{0,34}}$ | Valeurs théoriques (%) (mol) | Valeurs expérimentales (%) (mol) |
|--|------------------------------|----------------------------------|
| %C | 37,56 | 37,47 |
| %H | 4,70 | 5,03 |
| %F | 24,21 | 22,24 |
| %Cl | 15,08 | 13,72 |
| %I | 0,16 | - |
| %P | 4,51 | 5,16 |
| %O | 13,77 | 15,18 ¹ |

(1): %O = 100 - (%C+%H+%F+%Cl+%I+%P)

Incertitude sur la composition des (co et ter)polymères déterminées par RMN±2%

III-2) Analyses thermiques des polymères phosphonés

III-2.a. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure 7 représente les thermogrammes obtenus par analyse thermogravimétrique (ATG) des copolymères $[(F:I)_{0,07-co-(F:P)_{0,93}}$, $[(F:Cl)_{0,23-ter-(F:I)_{0,18-ter-(F:P)_{0,59}}$, $[(F:Cl)_{0,26-ter-(F:I)_{0,22-ter-(F:P)_{0,52}}$] et terpolymères $[(F:I)_{0,02-ter-(F:E)_{0,44-ter-(F:P)_{0,54}}$] et $[(F:Cl)_{0,01-tetra-(F:I)_{0,003-tetra-(F:E)_{0,64-tetra-(F:P)_{0,34}}$]. Ces expériences ont été réalisées sous azote (figure 7-a) et sous air (figure 7-b), avec une montée en température de 10°C/min. Comme précédemment, le début de dégradation principal est observé entre 250 et 300°C (figure 7a et tableau 7) pour atteindre un plateau vers 400°C, correspondant à environ 65% de dégradation. Étonnamment, les tenues thermiques diffèrent peu entre les (co et ter) polymères malgré des taux de phosphonate différents. En outre, aucune différence notable n'est observée dans la tenue thermique des (co et ter) polymères avant et après phosphonation (fig. 4a et 7a). En revanche les tenues thermiques sous air, plus représentatives d'un comportement en pile à combustible, diffèrent légèrement par rapport à celles sous azote (fig. 7b). En effet si le début de dégradation thermique est sensiblement le même (~ 250°C), aucun plateau n'est observé. Cependant la dégradation principale (~70%) est obtenue entre 250 et 400°C, comme précédemment.

Que ce soit sous azote ou sous air, la faible décomposition observée entre 250 et 300°C peut être attribuée à la perte des groupements diéthyl ester via la formation d'éthylène et des unités acide phosphonique^{13,14,40,41}. Le clivage de la liaison C-P^{13,14,41} (dont l'énergie de liaison est de 259,41 kJ/mol)¹⁵, suivie de la dégradation de la chaîne principale, serait ensuite responsable de la dégradation principale située entre 300 et 400°C.

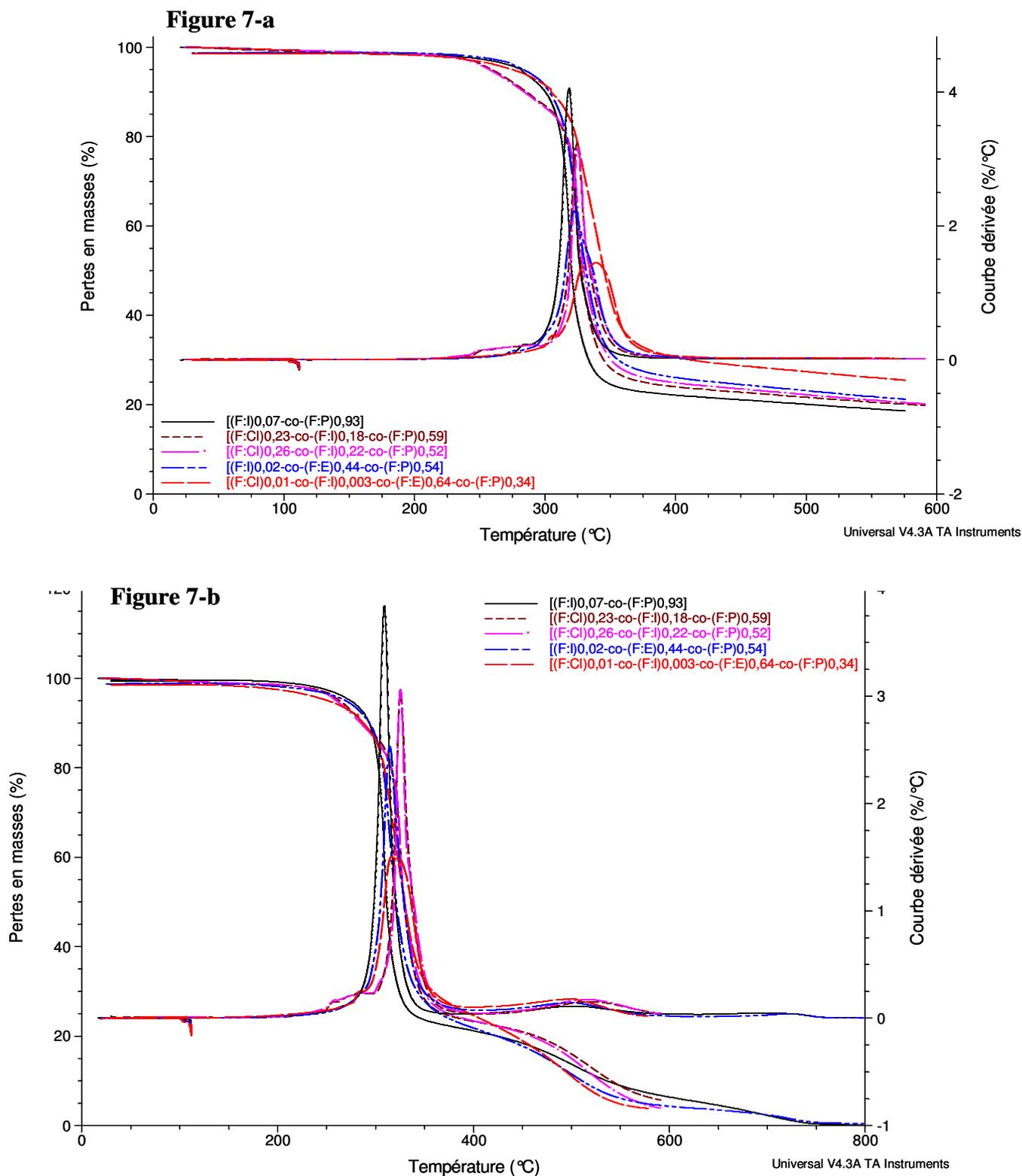


Figure 7 : Thermogrammes obtenus par ATG en mode dynamique, sous azote (a) et sous air (b) à 10°C/min, des polymères [(F:I)_{0,07}-co-(F:P)_{0,93}], [(F:Cl)_{0,23}-ter-(F:I)_{0,18}-ter-(F:P)_{0,59}], [(F:Cl)_{0,26}-ter-(F:I)_{0,22}-ter-(F:P)_{0,52}], [(F:I)_{0,02}-ter-(F:E)_{0,44}-ter-(F:P)_{0,54}] et [(F:Cl)_{0,01}-tetra-(F:I)_{0,003}-tetra-(F:E)_{0,64}-tetra-(F:P)_{0,34}].

Tableau 7 : Températures pour lesquelles les dégradations sont de 5 et 10% et températures de transitions vitreuses des copolymères obtenues respectivement par ATG en mode dynamique sous azote et sous air à 10°C/min. et DSC à froid à 20°C/min.

| Copolymères | Td _{5%} (°C) | | Td _{10%} (°C) | | Tg _{exp} (°C) |
|--|-----------------------|-----|------------------------|-----|------------------------|
| | azote | air | azote | air | |
| [(F:I) _{0,07} -co-(F:P) _{0,93}] | 281 | 275 | 299 | 293 | 5 |
| [(F:Cl) _{0,23} -ter-(F:I) _{0,18} -ter-(F:P) _{0,59}] | 259 | 263 | 286 | 286 | 14 |
| [(F:Cl) _{0,26} -ter-(F:I) _{0,22} -ter-(F:P) _{0,52}] | 257 | 259 | 284 | 285 | 21 |
| [(F:I) _{0,02} -ter-(F:E) _{0,44} -ter-(F:P) _{0,54}] | 283 | 269 | 303 | 293 | 13 |
| [(F:Cl) _{0,01} -co-(F:I) _{0,003} -co-(F:E) _{0,64} -co-(F:P) _{0,34}] | 275 | 251 | 305 | 287 | 10 |

Incertitude sur la température de transition vitreuse déterminée par DSC : ±2°C

III-2.b. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Le tableau 7 présente également les valeurs de Tg des cinq (co et ter) polymères. Des valeurs comprises entre 5 et 21°C sont observées et sont bien plus faibles que celles des équivalents iodés (tableau 4). Ce résultat souligne le fait que les groupements phosphonate, plus volumineux que les halogènes, ont pour effet d'espacer les chaînes polymères entre elles. Par ailleurs, on constate que les unités éthyl vinyl éther (EVE) apportent plus de flexibilité aux chaînes car comparativement aux copolymères porteurs de groupements supplémentaires d'halogènes (chlore et iode), les terpolymères présentent des Tg plus faibles.

IV. Clivage des esters phosphoniques : Synthèse des acides phosphoniques

Selon la structure de l'ester phosphonique et selon le produit recherché (mono ou diacide), plusieurs méthodes de clivage ont été développées et décrites dans la littérature^{7,37,42-47}. Comme exemple, on peut énumérer les méthodes suivantes :

1. Clivage en milieu acide : C'est une méthode qui conduit généralement aux diacides. Les hydracides sont souvent les plus employés. Le mécanisme proposé par de nombreux

auteurs^{45,48} est du type SN_2 avec attaque sur l'atome de carbone de la fonction ester suivie de la rupture de sa liaison C-O. La réactivité des hydracides vis-à-vis de l'hydrolyse des esters phosphoniques varie selon l'ordre suivant⁴⁸ : $HCl < HBr < HI$. Cependant, cette méthode nécessite des conditions drastiques de pH et de température (autour de 100-120°C). La présence d'eau et le manque de contrôle de la sélectivité sont des facteurs limitants pour cette méthode.

2. Clivage en milieu basique : Il repose sur la substitution nucléophile d'un groupement ester par un ion hydroxyle OH^- . Le mécanisme proposé, de type SN_2 , diffère de celui de l'hydrolyse acide par l'attaque de l'agent nucléophile sur l'atome de phosphore suivie de la rupture de la liaison P-O de l'ester^{42,43}. Comme pour la méthode de clivage précédente, les conditions drastiques de températures et pH sont un facteur limitant pour cette méthode

3. Clivage par les halogénures de métaux alcalins tels que le chlorure de sodium, de potassium ou les bromures et iodures correspondants : Cette technique conduit sélectivement aux monosels et monoacides correspondants.

4. **Clivage par silylation** : Comparativement aux méthodes précédentes, celle-ci est la plus douce et la plus efficace. Cette méthode comprend une première étape de silylation des fonctions ester phosphonique ou phosphonate, suivie de l'hydrolyse par du méthanol des fonctions silylées. L'intérêt de cette méthode de clivage est que suivant la quantité d'agent silylant, on peut obtenir un clivage complet des groupements esters. C'est cette méthode que nous utiliserons par la suite sur nos cinq copolymères. La réaction générale est la suivante (schéma 3) :

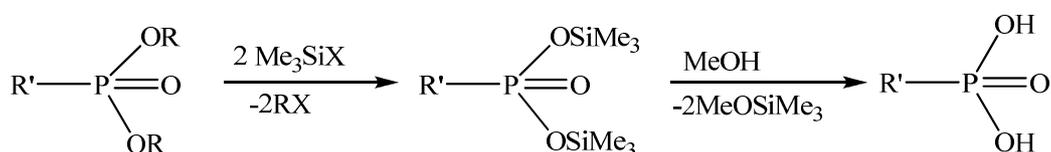
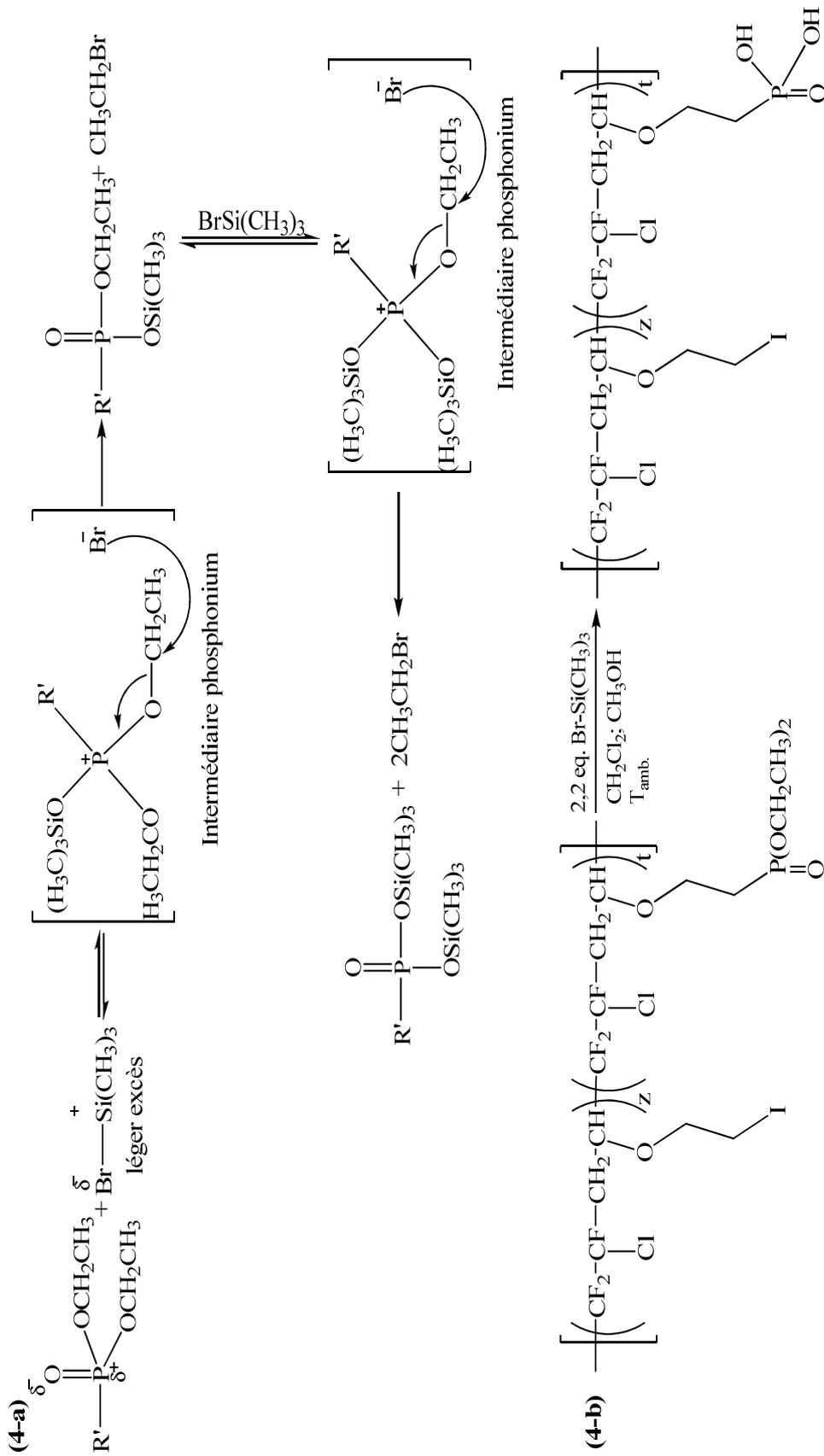


Schéma 3 : Réaction de silylation des esters phosphoniques

Le mécanisme ainsi que la cinétique de cette réaction ont été largement étudiés par Wozniak et Chojnowski⁴⁹. Notons cependant que la formation de l'ester silylé à partir de cette réaction dépend de la nature de l'ester et du nucléophile (X) (schéma 3). Ainsi, pour une même

famille d'halogénosilanes, on observe la réactivité suivante : $\text{ISi}(\text{CH}_3)_3 > \text{BrSi}(\text{CH}_3)_3 > \text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$.

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé comme agent silylant le bromotriméthylsilane. De plus, avec un léger excès de l'agent silylant (> 2 équivalents molaires par rapport au nombre de groupements ethoxy lié au phosphore) dans le dichlorométhane anhydre, on obtient dans la majorité des cas une substitution totale des groupements ester. Notons par ailleurs que l'objectif de notre travail est de cliver quantitativement tous les groupements esters de phosphonate (schéma 4b) afin d'augmenter la capacité d'échange ionique. Le mécanisme proposé pour la première étape est le suivant (schéma 4a) :



IV-1) Étude RMN des (co et ter)polymères

La spectroscopie RMN ^1H (figure 8) permet de confirmer la structure des copolymères et ce à travers la diminution ou la disparition des signaux de résonance des groupements éthoxy ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) des motifs diéthyl-2-vinyl éther de phosphonate (DEVEP) centrés à 1,26 (h) et 4,04 (g) ppm (figure 5). Par ailleurs cette diminution ou disparition des signaux de résonance h et g s'accompagne de l'apparition du signal de résonance du proton du groupement acide phosphonique $-\text{P}(\text{OH})_2$ (i) entre 7,5 et 8,5 ppm. Le tableau 8 répertorie les cinq copolymères porteurs de groupement acide phosphonique en fonction des différents taux d'acidité. Nous constatons que pour le copolymère $[(\text{F:I})_{0,07}\text{-co-}(\text{F:POH})_{0,93}]$ la réaction est quantitative, contrairement aux copolymères $[(\text{F:Cl})_{0,23}\text{-co-}(\text{F:I})_{0,18}\text{-co-}(\text{F:P}')_{0,01}\text{-co-}(\text{F:POH})_{0,58}]$, $[(\text{F:Cl})_{0,26}\text{-co-}(\text{F:I})_{0,22}\text{-co-}(\text{F:P})_{0,01}\text{-co-}(\text{F:P}')_{0,02}\text{-co-}(\text{F:POH})_{0,49}]$ et terpolymères $[(\text{F:I})_{0,02}\text{-co-}(\text{F:E})_{0,44}\text{-co-}(\text{F:P}')_{0,01}\text{-co-}(\text{F:POH})_{0,53}]$, $[(\text{F:Cl})_{0,01}\text{-co-}(\text{F:I})_{0,003}\text{-co-}(\text{F:E})_{0,64}\text{-co-}(\text{F:P}')_{0,04}\text{-co-}(\text{F:POH})_{0,30}]$ où des signaux de résonance des groupements éthoxy (g et h) présents sur les polymères porteurs de groupements phosphonate (figure 5) sont observés. Néanmoins, nous apercevons un recouvrement des signaux de résonance g et h. La spectroscopie RMN ^{31}P (figure 9) permet de suivre quantitativement la transformation des fonctions phosphonates en fonction acide phosphonique. Le déplacement chimique observé pour la fonction diacide phosphonique est à 21 ppm au lieu de 27 ppm pour la fonction phosphonate correspondante (figure 6). La figure 9-I, représentant le spectre RMN ^{31}P du copolymère $[(\text{F:I})_{0,07}\text{-co-}(\text{F:POH})_{0,93}]$, nous confirme que la conversion est totale par la présence d'un seul signal de résonance centré à 21 ppm et l'absence des signaux du phosphonate et de celui de monoacide respectivement à 27 et 23 ppm⁵⁰. Par ailleurs, la figure 9-II représentant le spectre du terpolymère $[(\text{F:I})_{0,02}\text{-co-}(\text{F:E})_{0,44}\text{-co-}(\text{F:P}')_{0,01}\text{-co-}(\text{F:POH})_{0,53}]$ met en évidence deux signaux de résonance dont l'un est celui du polymère porteur de la fonction diacide phosphonique situé à 21 ppm et le second correspond au polymère porteur du monoacide phosphonique situé à 23 ppm. Ce type de blindage a été observé par Chougrani⁵⁰ lors du clivage des monomères méthacryliques portant les groupements phosphonate. Il a obtenu de manière générale des blindages d'environ 3 ppm et 6 ppm par rapport aux équivalents phosphonate en RMN ^{31}P dans le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO- d_6) respectivement pour les groupements monoacide et diacide. L'intégration des signaux, en RMN ^1H et en RMN ^{31}P , nous a permis de déterminer les fractions molaires relatives dans le tableau 8. Ainsi, des taux de 1 à 4% pour les unités portant les groupements monoacide et de 30 à 93 % pour celles en diacide phosphonique ont été obtenus.

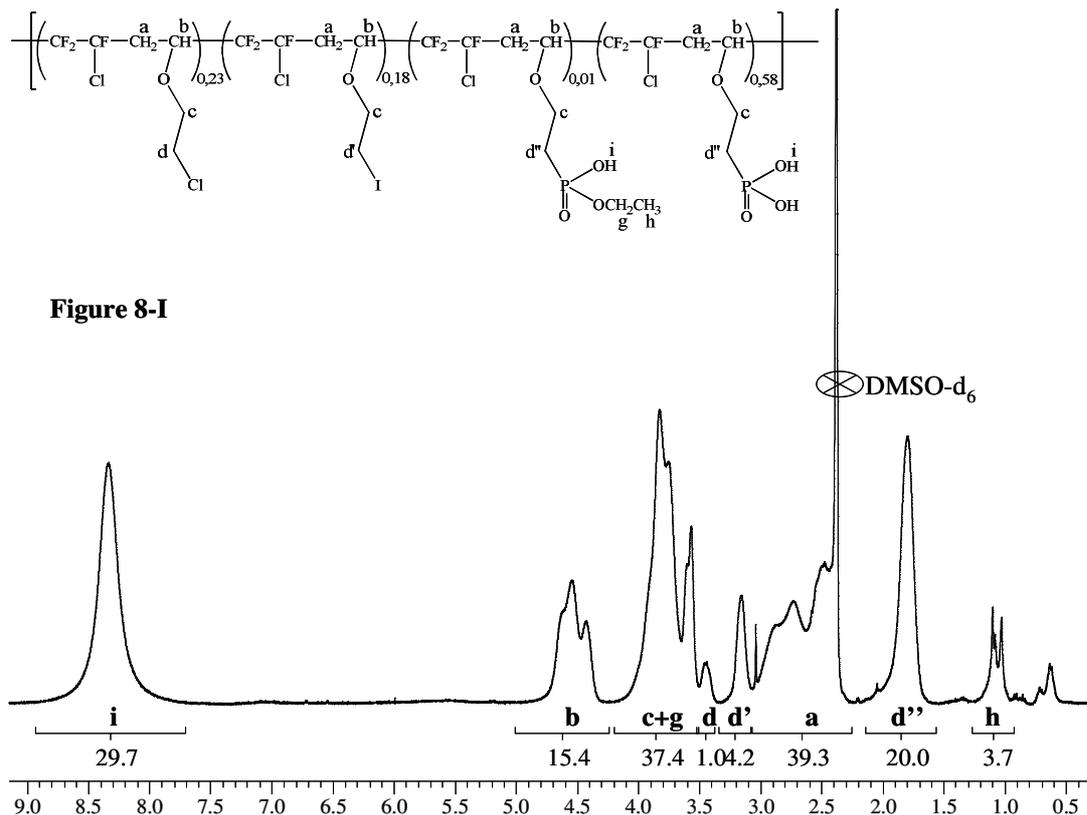


Figure 8-I

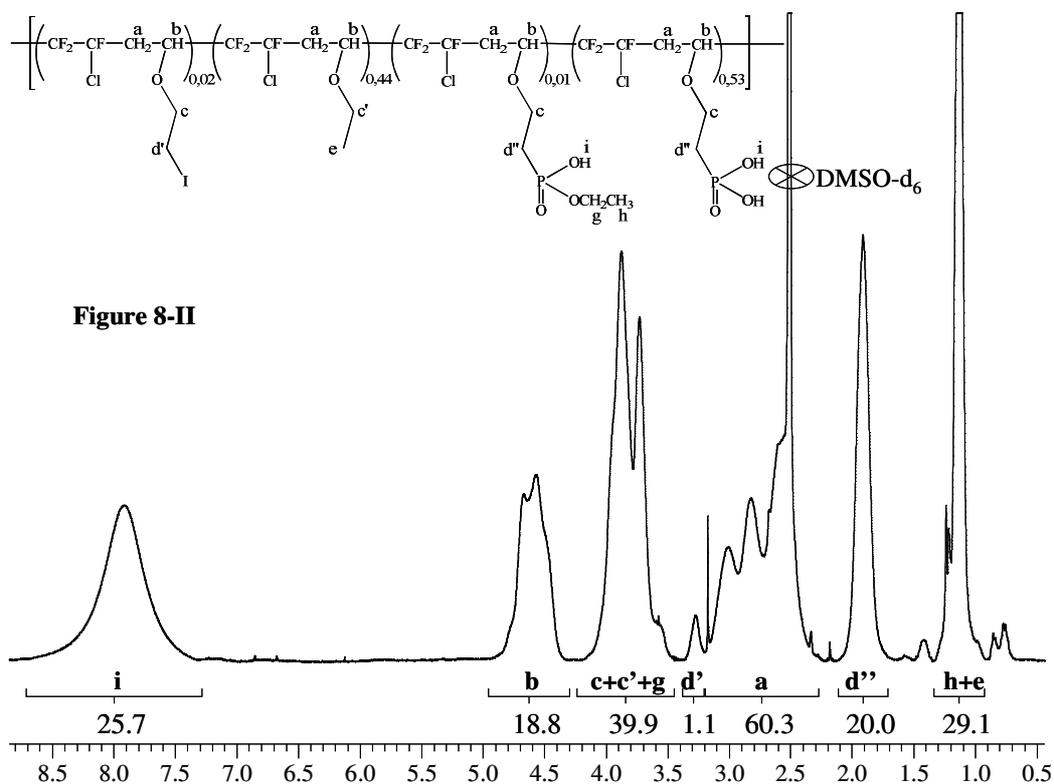


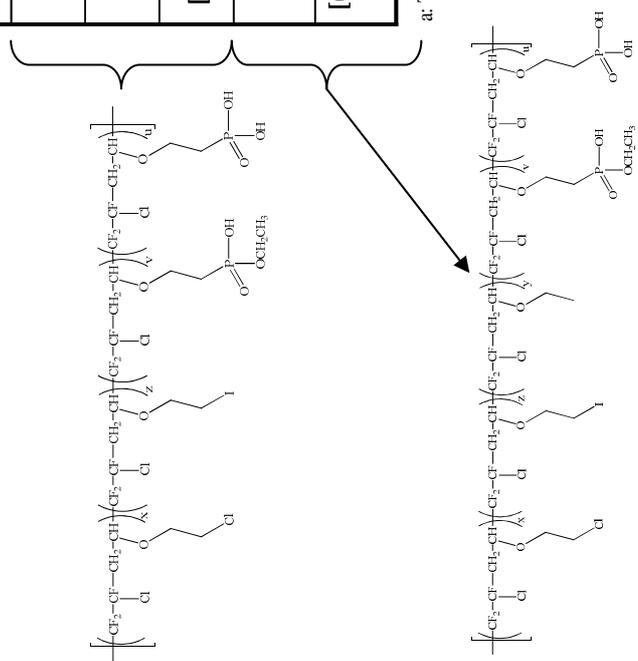
Figure 8-II

Figure 8 : Spectres RMN ¹H des copolymères [(F:Cl)_{0,23}-co-(F:I)_{0,18}-co-(F:P')_{0,01}-co-(F:POH)_{0,58}] (I) et terpolymères [(F:I)_{0,02}-co-(F:E)_{0,44}-co-(F:P')_{0,01}-co-(F:POH)_{0,53}] (II) réalisés dans le DMSO-d₆

Tableau 8: Tableau récapitulatif des taux de groupements phosphonate initiaux et acide phosphonique obtenus par RMN¹H et ³¹P.

| Polymères | %mol théor. diester phosphonate | %mol obt. monoacide phosphonique ^a | %mol obt. diacide phosphonique ^a |
|---|---------------------------------|---|---|
| [(F:I) _{0,07} -co-(F:POH) _{0,93}] | 93 | 0 | 93 |
| [(F:Cl) _{0,23} -co-(F:I) _{0,18} -co-(F:P') _{0,01} -co-(F:POH) _{0,58}] | 59 | 1 | 58 |
| [(F:Cl) _{0,26} -co-(F:I) _{0,22} -co-(F:P) _{0,01} -co-(F:P') _{0,02} -co-(F:POH) _{0,49}] | 52 | 2 | 49 |
| [(F:I) _{0,02} -co-(F:E) _{0,44} -co-(F:P') _{0,01} -co-(F:POH) _{0,53}] | 54 | 1 | 53 |
| [(F:Cl) _{0,01} -co-(F:I) _{0,003} -co-(F:E) _{0,64} -co-(F:P') _{0,04} -co-(F:POH) _{0,30}] | 34 | 4 | 30 |

a: Taux calculés à partir des compositions des polymères par RMN ³¹P et ¹H.



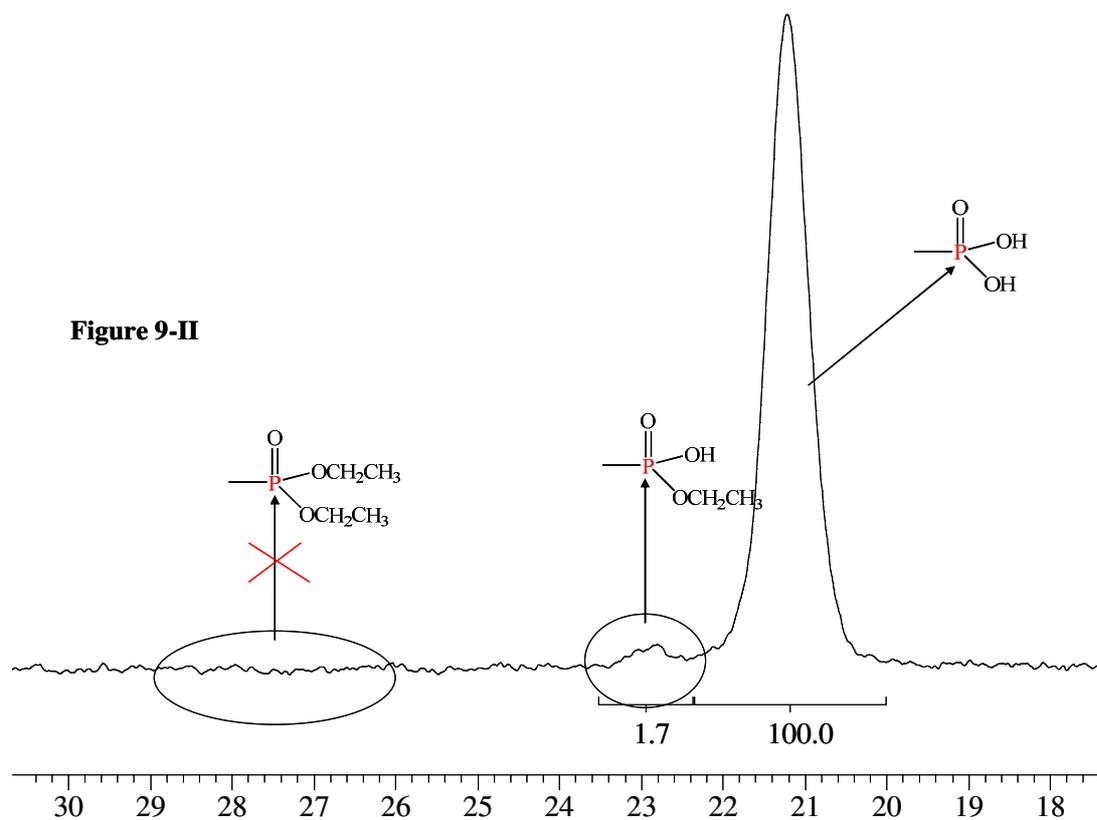
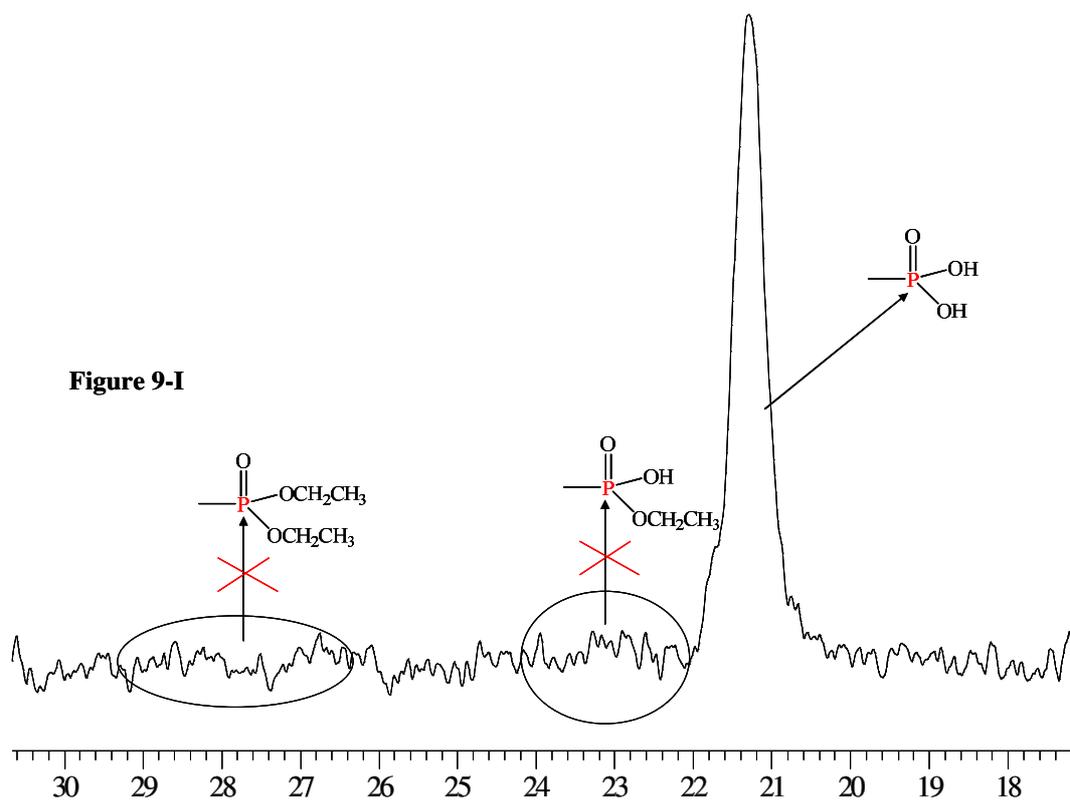


Figure 9 : Spectres RMN ^{31}P des copolymères $[(\text{F}:\text{I})_{0,07}\text{-co-}(\text{F}:\text{POH})_{0,93}]$ (I) et terpolymères $[(\text{F}:\text{I})_{0,02}\text{-co-}(\text{F}:\text{E})_{0,44}\text{-co-}(\text{F}:\text{P}')_{0,01}\text{-co-}(\text{F}:\text{POH})_{0,53}]$ (II) réalisés dans le DMSO-d_6 .

IV-2) Analyses thermiques des (co et ter)polymères porteurs de fonctions acide phosphonique

IV-2.a. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure 10 représente les thermogrammes obtenus par analyse thermogravimétrique (ATG) des copolymères [(F:I)_{0,07}-co-(F:POH)_{0,93}], [(F:Cl)_{0,23}-co-(F:I)_{0,18}-co-(F:P')_{0,01}-co-(F:POH)_{0,58}], [(F:Cl)_{0,26}-co-(F:I)_{0,22}-co-(F:P)_{0,01}-co-(F:P')_{0,02}-co-(F:POH)_{0,49}] et des terpolymères [(F:I)_{0,02}-co-(F:E)_{0,44}-co-(F:P')_{0,01}-co-(F:POH)_{0,53}] et [(F:Cl)_{0,01}-co-(F:I)_{0,003}-co-(F:E)_{0,64}-co-(F:P')_{0,04}-co-(F:POH)_{0,30}]. Ces expériences ont été réalisées sous azote (figure 10-a) et sous air (figure 10-b), avec une montée en température de 5°C/min.

Comme dans le cas des (co et ter) polymères porteurs de groupements phosphonate, nous observons un même comportement thermique avec les équivalents acide phosphonique (fig. 7a et 10a). Deux dégradations principales sont observées sous azote. La première dégradation est comprise entre 150 et 225°C correspondant à environ 2% de pertes de masse. La deuxième dégradation quant à elle, est comprise entre 230 et 450°C. Cette dégradation est la principale dégradation correspondant à environ 70% de pertes de masse. Par ailleurs, à 550°C, il reste environ 25% de résidus non volatils. En comparant les différents (co et ter) polymères entre eux, on n'observe pas une grande influence du taux de groupement acide phosphonique sur les tenues thermiques (tableau 9). Les stabilités thermiques restent supérieures à 200°C.

Par contre, lorsque les thermostabilités sont réalisées sous air, on observe aussi un même comportement que dans le cas des groupements phosphonate (figure 7b). Trois dégradations sont observées dans ce cas. La première décomposition est comprise entre 130 et 220°C correspondant à environ 2% de pertes de masse. La deuxième décomposition est comprise entre 225 et 380°C avec environ 70% de pertes de masses. La troisième décomposition commence à partir de 400°C. Cependant, à 550°C, il reste environ 5% de résidus non volatils. Sous azote ou sous air, nous observons une légère perte (2%) entre 130 et 220°C. Cette perte pourrait être attribuée au phénomène de condensation qui se produit au sein de la structure polymère entraînant ainsi la perte des molécules d'eau et la formation des liaisons anhydride (P-O-P)⁵¹⁻⁵³. La formation de cette liaison a été mise en évidence par Jiang et coll.⁵³ durant l'étude de la dégradation thermique de l'acide polyvinylphosphonique (PVPA). Les liaisons anhydride ont été identifiées grâce au couplage entre l'ATG et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Ces liaisons anhydride peuvent être intramoléculaires ou intermoléculaires (schéma 5) comme nous l'avons montré dans le chapitre 1.

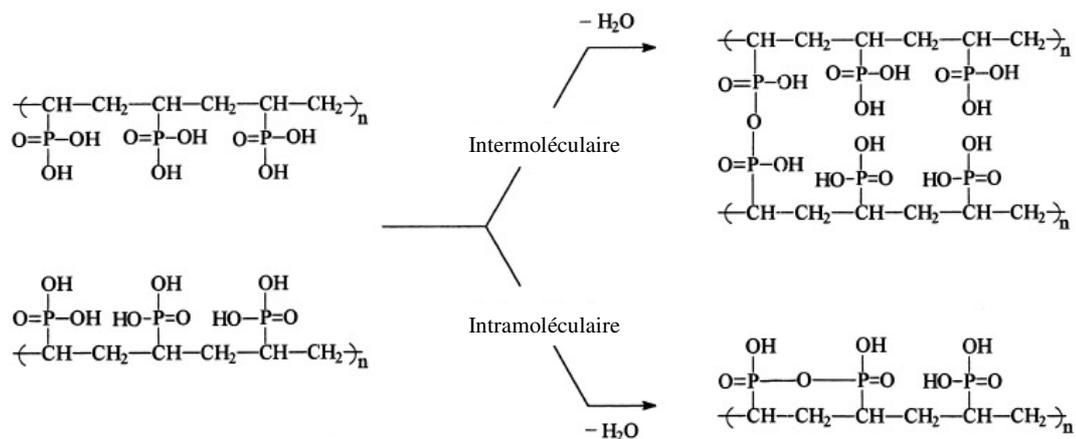


Schéma 5 : Formation des liaisons anhydride intermoléculaires et intramoléculaires durant la décomposition thermique du PVPA⁵³

Comme attendu, nous constatons que l'existence de ces liaisons anhydride est plus prononcée sur le copolymère [(F:I)_{0,07}-co-(F:POH)_{0,93}] contenant le taux de groupement acide phosphonique le plus élevé avec la présence d'un plateau situé au-delà de 350°C. Par ailleurs, en présence d'eau, ces liaisons sont de nouveau hydrolysées pour donner lieu à des groupements acide phosphonique⁵⁴. D'où la nécessité de noter que ces réactions de formation de liaisons anhydride sont un phénomène réversible^{7,54}. Ces résultats sur la formation des liaisons anhydride restent en accord avec ceux trouvés dans la littérature^{7,13,14,41,54,55}.

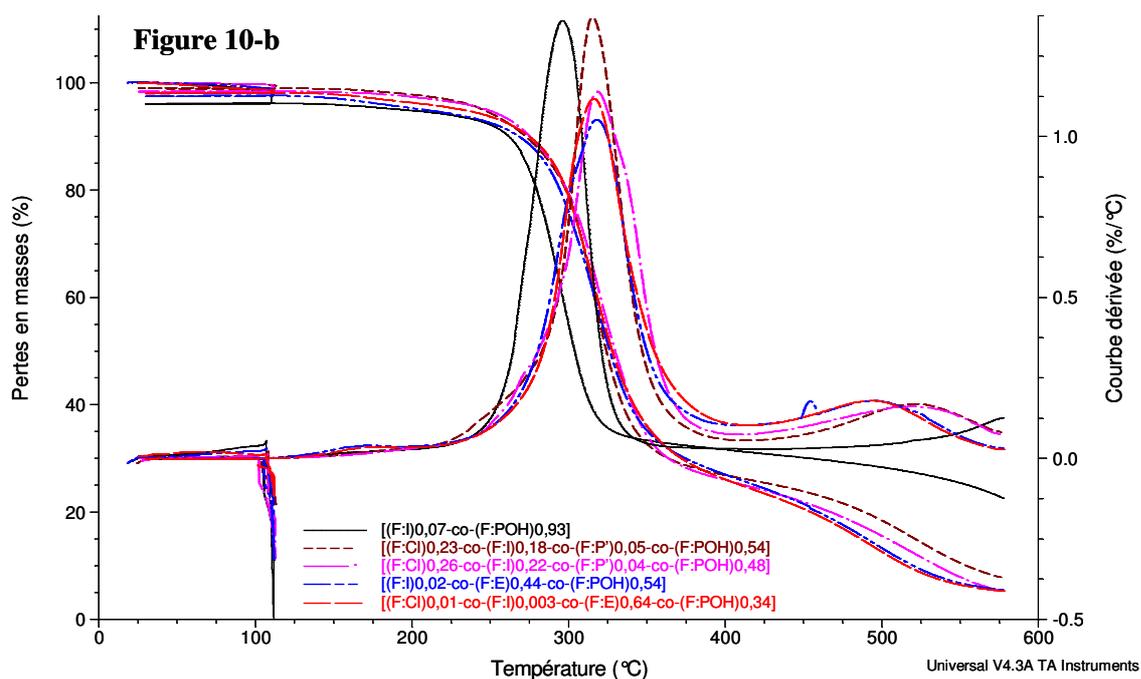
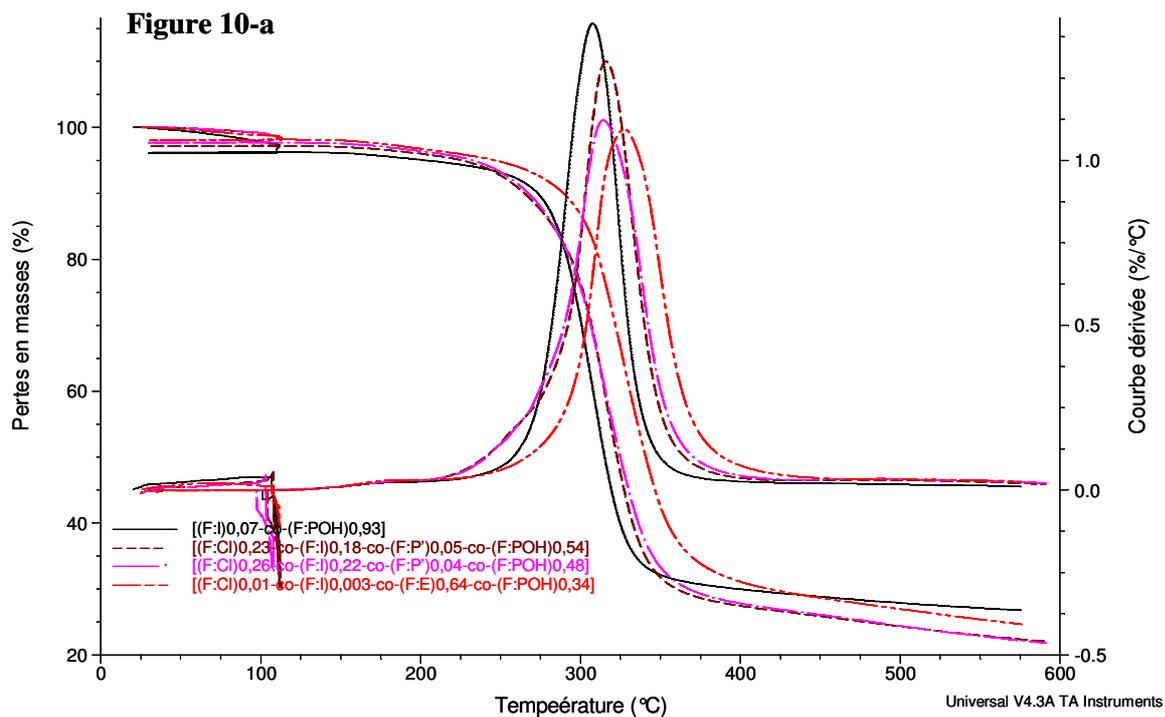


Figure 10 : Thermogrammes obtenus par ATG sous azote (a) et air (b) à 5°C/mn, des polymères $[(F:I)_{0,07}\text{-co-}(F:POH)_{0,93}]$, $[(F:Cl)_{0,23}\text{-co-}(F:I)_{0,18}\text{-co-}(F:P')_{0,01}\text{-co-}(F:POH)_{0,58}]$, $[(F:Cl)_{0,26}\text{-co-}(F:I)_{0,22}\text{-co-}(F:P)_{0,01}\text{-co-}(F:P')_{0,02}\text{-co-}(F:POH)_{0,49}]$, $[(F:I)_{0,02}\text{-co-}(F:E)_{0,44}\text{-co-}(F:P')_{0,01}\text{-co-}(F:POH)_{0,53}]$ et $[(F:Cl)_{0,01}\text{-co-}(F:I)_{0,003}\text{-co-}(F:E)_{0,64}\text{-co-}(F:P')_{0,04}\text{-co-}(F:POH)_{0,30}]$

Tableau 9 : Températures de début de dégradation et transitions vitreuses des polymères obtenues respectivement par ATG sous azote et sous air à 5°C/mn et DSC à froid à 20°C/mn

| Copolymères | Td_{5%} (°C) | | Td_{10%} (°C) | | Tg_{exp} (°C) |
|---|-----------------------------|-----|------------------------------|-----|------------------------------|
| | azote | air | azote | air | |
| [(F:I) _{0,07} -co-(F:POH) _{0,93}] | 205 | 195 | 273 | 261 | 76 |
| [(F:Cl) _{0,23} -co-(F:I) _{0,18} -co-(F:P') _{0,01} -co-(F:POH) _{0,58}] | 226 | 245 | 265 | 272 | 65 |
| [(F:Cl) _{0,26} -co-(F:I) _{0,22} -co-(F:P) _{0,01} -co-(F:P') _{0,02} -co-(F:POH) _{0,49}] | 232 | 248 | 267 | 275 | 63 |
| [(F:I) _{0,02} -co-(F:E) _{0,44} -co-(F:P') _{0,01} -co-(F:POH) _{0,53}] | 220 | 207 | 277 | 268 | 68 |
| [(F:Cl) _{0,01} -co-(F:I) _{0,003} -co-(F:E) _{0,64} -co-(F:P') _{0,04} -co-(F:POH) _{0,30}] | 246 | 232 | 289 | 274 | 53 |

Incertitude sur la température de transition vitreuse déterminée par DSC : ±2°C

IV-2.b. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

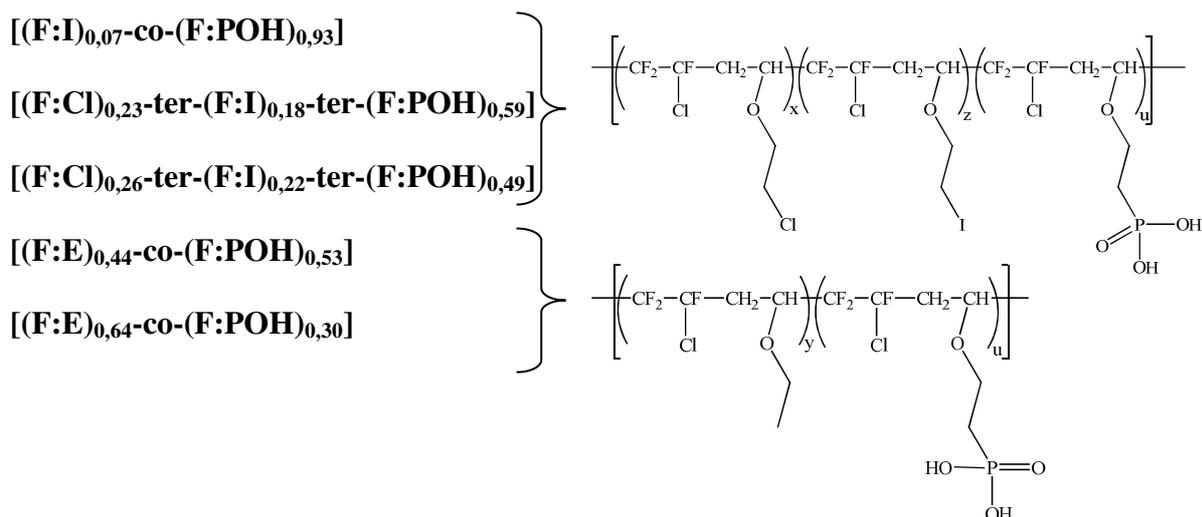
Le tableau 9 présente également les valeurs de Tg des cinq (co et ter) polymères portant les groupements acide phosphonique. Des valeurs comprises entre 53 et 76°C sont observées et nous constatons qu'elles sont nettement plus élevées que celles des équivalents phosphonate (tableau 7). Cette augmentation de la Tg est probablement due aux liaisons hydrogène qui se créent dans le réseau. La Tg du copolymère [(F:I)_{0,07}-co-(F:POH)_{0,93}] est la plus élevée. Avec un taux de groupement acide phosphonique élevé, la probabilité de former les liaisons anhydride (P-O-P) est plus élevée, donnant lieu à un système rigide. C'est pourquoi, sur le thermogramme (fig.10) nous observons un palier au-delà de 400°C pour ce copolymère.

V. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé par modification chimique deux séries de (co et ter) polymères (trois copolymères à base de CTFE et CEVE et deux terpolymères à base de CTFE, CEVE et EVE) en trois étapes à savoir :

1. Substitution nucléophile du chlore en iode
2. Phosphonation directe à travers la réaction de Michaelis-Arbuzov
3. Clivage des groupements ester.

Les cinq (co et ter) polymères diffèrent par le taux de groupements acide phosphonique (34 à 93%) (tableau 8), la structure de la chaîne principale (en présence et en absence de l'éthyl vinyl éther) tout en maintenant le même taux d'unité fluorée. Des stabilités thermiques élevées ($>200^{\circ}\text{C}$) ainsi que des températures de transitions vitreuses ($53 < T_g < 76^{\circ}\text{C}$) ont été observées pour ces polymères. L'augmentation de la T_g est probablement due à la formation des liaisons anhydride (P-O-P) et aux liaisons hydrogènes (entre les fonctions $-\text{PO}_3\text{H}_2$) qui rigidifient le réseau. Nous avons également constaté que le clivage des groupements ester était quasi-quantitatif ($\geq 95\%$) et des groupements mono acide phosphonique subsistaient ($\leq 4\%$). Pour des raisons de simplification (écriture des copolymères), nous avons décidé de considérer le clivage comme étant quantitatif. Ainsi les cinq copolymères fluorophosphonés sont représentés ci-dessous. Dans le chapitre 4, nous étudierons le comportement dans une cellule PEMFC des membranes issues de ces polymères.



VI. Partie expérimentale

VI-1) Réactifs

Le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) et le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (solkane) ont été gracieusement offerts par Solvay S.A. Les différents éthers vinyliques : 2-chloroéthyl vinyl éther (CEVE) et éthyl vinyl éther (EVE) ont été fournis par Acros Organics. Le phosphite de triéthyle, le bromotriméthylsilane, l'iodure de sodium, l'éther diéthylique, et le méthanol, ont été fournis par Aldrich Chimie, le K_2CO_3 par SDS et le tert-butyl peroxyvalate (TBPPI) de pureté 75% par Azko. Tous les réactifs sont utilisés sans purification préalable à l'exception du solkane qui a été distillé.

VI-2) Modifications chimiques

VI-2.a. Réaction de substitution nucléophile du type Finkelstein

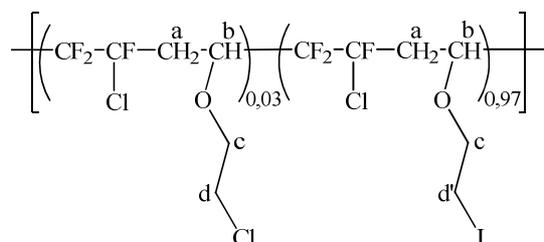
Dans un ballon monocol équipé d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on introduit 1 équivalent de polymère que nous solubilisons dans de l'acétone. Ensuite, 3 équivalents d'iodure de sodium (NaI) (par rapport au chlore fixé sur le vinyl éther du polymère) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 1 à 7 jours afin d'obtenir différents degrés de substitution. Après refroidissement, le brut réactionnel est filtré, pour éliminer le chlorure de sodium (NaCl) formé. Après évaporation sous vide pour éliminer l'acétone, le brut est lavé dans un excès de diéthyl éther suivi d'une filtration afin d'éliminer l'iodure de sodium non réagi. Par évaporation sous vide, suivi d'une précipitation dans le méthanol froid et d'une filtration, on élimine respectivement le maximum de solvant, le NaCl et le NaI résiduels. Le polymère iodé solide et de couleur beige est obtenu et séché sous vide. Le rendement massique de la réaction est compris entre 90 et 100 %.

À titre d'exemple, dans un ballon monocol de 1000 mL on introduit 30 g de polymère $(F:Cl)_1$ (129,40 mmol de chlore), 3 équivalents de NaI (57,80 g, 388,15 mmol) et 350 mL d'acétone. Après solubilisation du polymère, le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 7 jours puis filtré. Après évaporation sous vide pour éliminer l'acétone, le brut est lavé dans 200 mL de diéthyl éther suivi d'une filtration et d'une évaporation sous vide pour éliminer le maximum de solvant. Le polymère iodé $[(F:Cl)_{0,03}-co-(F:I)_{0,97}]$ dont le taux de substitution est de 97%, est obtenu par précipitation dans le méthanol suivi d'une filtration. Le polymère est

placé dans une étuve sous vide (30 mbar) à 50°C pendant 12 heures. Deux autres taux différents de substitutions ont été visés avec ce même copolymère à savoir 40% après 1jour de réaction, et 60% après 3 jours de réaction.

a) Modification chimique de (F:Cl)₁ en [(F:Cl)_{0,03}-co-(F:I)_{0,97}]

Structure:



Rendement : 98%

Taux d'iodation : 97%

Température de transition vitreuse : 41°C

Masse molaire moyenne en nombre (M_n) ≈ 26000 g/mol,

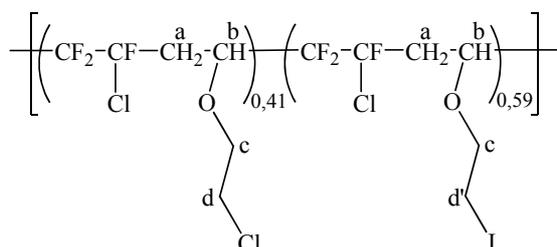
Masse molaire moyenne en poids (M_w) ≈ 70000 g/mol

Indice de polymolécularité (I_p) ≈ 2,69

RMN ¹H (figure 2-I) (400MHz, 297K, CDCl₃, ppm) δ: 4,34 à 4,73 (m, 1H, H_b); 3,97 (m, 2H, H_c); 3,18 (m, 2H, H_{d'}); 2,37 à 3,10 (m, 2H, H_a).

b) Modification chimique de (F:Cl)₁ en [(F:Cl)_{0,41}-co-(F:I)_{0,59}]

Structure:



Rendement : 100%

Taux d'iodation : 59%

%CEVE : 20,5%

Température de transition vitreuse : 37°C

Masse molaire moyenne en nombre (M_n) ≈ 25500 g/mol,

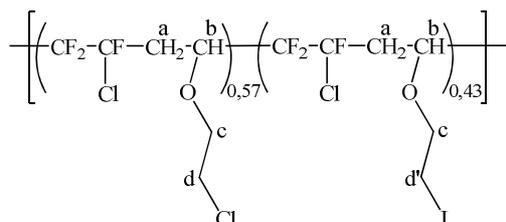
Masse molaire moyenne en poids (M_w) ≈ 67000 g/mol

Indice de polymolécularité (I_p) \approx 2,63

RMN ^1H (400MHz, 297K, CDCl_3 , ppm) δ : 4,4 à 4,90 (m, 1H, H_b); 4,05 (m, 2H, H_c); 3,64 (m, 2H, H_d); 3,26 (m, 2H, $\text{H}_{d'}$); 2,44 à 3,17 (m, 2H, H_a).

c) Modification chimique de $(\text{F}:\text{Cl})_1$ en $[(\text{F}:\text{Cl})_{0,57}\text{-co-}(\text{F}:\text{I})_{0,43}]$

Structure:



Rendement : 100%

Taux d'iodation : 43%

%CEVE : 28,5%

Température de transition vitreuse : 36°C

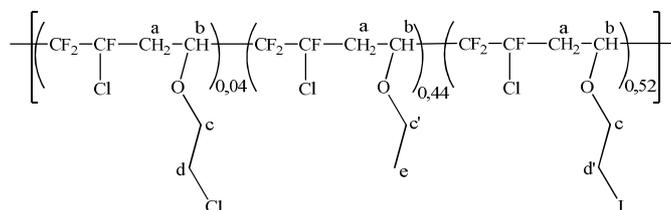
Masse molaire moyenne en nombre (M_n) \approx 25500 g/mol,

Masse molaire moyenne en poids (M_w) \approx 67000 g/mol

Indice de polymolécularité (I_p) \approx 2,63

RMN ^1H (400MHz, 297K, CDCl_3 , ppm) δ : 4,32 à 4,73 (m, 1H, H_b); 3,95 (m, 2H, H_c); 3,55 (m, 2H, H_d); 3,17 (m, 2H, $\text{H}_{d'}$); 2,36-3,10 (m, 2H, H_a).

d) Modification chimique de $[(\text{F}:\text{E})_{0,44}\text{-co-}(\text{F}:\text{Cl})_{0,56}]$ en $[(\text{F}:\text{Cl})_{0,04}\text{-co-}(\text{F}:\text{E})_{0,44}\text{-co-}(\text{F}:\text{Cl})_{0,52}]$



Rendement : 90%

Taux d'iodation : 52%

%CEVE : 2%

Température de transition vitreuse : 36°C

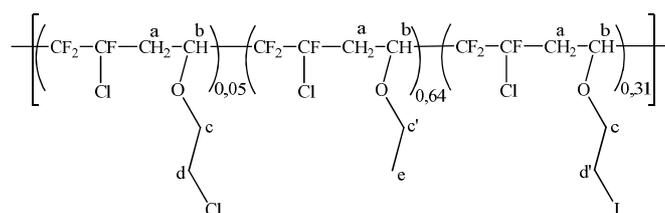
Masse molaire moyenne en nombre (M_n) \approx 23000 g/mol,

Masse molaire moyenne en poids (M_w) \approx 70000 g/mol

Indice de polymolécularité (I_p) \approx 3,04

RMN ^1H (figure 2-II) (400MHz, 297K, CDCl_3 , ppm) δ : 4,24 à 4,75 (m, 1H, H_b); 3,96 (m, 2H, H_c); 3,72 (m, 2H, $\text{H}_{c'}$); 3,17 (m, 2H, $\text{H}_{d'}$); 2,3 à 3,1 (m, 2H, H_a); 1,14 (t, 3H, H_e).

e) Modification chimique de $[(\text{F}:\text{E})_{0,64}\text{-co-}(\text{F}:\text{Cl})_{0,36}]$ en $[(\text{F}:\text{Cl})_{0,05}\text{-co-}(\text{F}:\text{E})_{0,64}\text{-co-}(\text{F}:\text{I})_{0,31}]$



Rendement : 97%

Taux d'iodation : 31%

%CEVE : 2,5%

Température de transition vitreuse : 34°C

Masse molaire moyenne en nombre (M_n) \approx 20000 g/mol,

Masse molaire moyenne en poids (M_w) \approx 62000 g/mol

Indice de polymolécularité (I_p) \approx 3,10

RMN ^1H (400MHz, 297K, CDCl_3 , ppm) δ : 4,24 à 4,73 (m, 1H, H_b); 3,95 (m, 2H, H_c); 3,72 (m, 2H, $\text{H}_{c'}$); 3,17 (m, 2H, $\text{H}_{d'}$); 2,30 à 3,10 (m, 2H, H_a); 1,14 (t, 3H, H_e).

VI-2.b. Réaction de substitution nucléophile de type Michaelis-Arbuzov

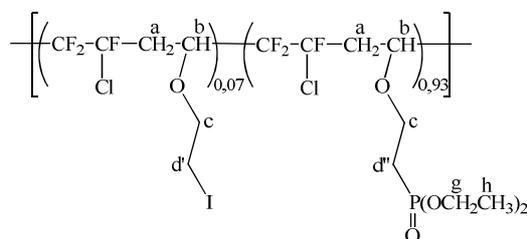
Dans un monocol équipé d'un agitateur magnétique, on solubilise le copolymère iodé dans un excès de phosphite de triéthyle ($\text{P}(\text{OEt})_3$) préalablement introduit dans le ballon. Le mélange réactionnel est porté à 130°C pendant 24h. Après refroidissement puis distillation sous vide, on élimine le phosphite de triéthyle résiduel et le maximum d'éthylphosphonate de diéthyle ($\text{Et-P}(\text{O})(\text{OEt})_2$). Le produit visqueux restant dans le ballon est repris dans un minimum d'acétone puis précipité dans un excès d'eau distillée afin d'éliminer l'éthylphosphonate de diéthyle résiduel. Après filtration, le polymère portant les groupements

phosphonates de couleur marron est obtenu et séché sous vide à 90°C pendant 12h. Le rendement de la réaction est compris entre 70 et 99 %

À titre d'exemple, on introduit dans un monocol de 250 mL 20 g de copolymère iodé [(F:Cl)_{0,41}-co-(F:I)_{0,59}] et 100 mL de phosphite de triéthyle. Après 24h de chauffage à 110°C, le brut réactionnel est distillé. Nous observons dans un premier temps l'élimination du phosphite de triéthyle résiduel (60°C/ 5 mbar), ensuite l'élimination de l'éthylphosphonate de diéthyle (90°C/ 5 mbar). Le produit visqueux restant dans le ballon est repris dans 50 mL d'acétone, puis précipité dans 2000 mL d'eau distillée. Après filtration, le polymère phosphoné est obtenu et placé sous vide (30 mbar) à 90°C pendant 12h.

a) Modification chimique de [(F:Cl)_{0,03}-co-(F:I)_{0,97}] en [(F:I)_{0,07}-co-(F:P)_{0,93}]

Structure:



Rendement : 98%

Taux de phosphonation : 97%

Température de transition vitreuse : 5°C

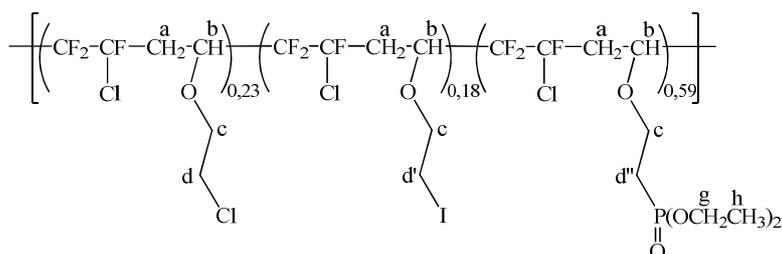
RMN ¹H (400MHz, 297K, CDCl₃, ppm) δ: 4,32 à 4,72 (m, 1H, H_b); 4,04 (m, 4H, H_g); 3,93 (m, 2H, H_c); 2,31 à 3,09 (m, 2H, H_a); 2,08 (m, 2H, H_{d'}), 1,26 (t, 6H, H_h).

RMN ³¹P { ¹H } (**figure 6**) (160MHz, 297K, CDCl₃, ppm) δ: 27,0 (s, 1P).

FTIR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 3000 (C-H); 1270 (P=O); 1180 (C-O-C); 1100 (P-O-C); 990 (C-F).

b) Modification chimique de [(F:Cl)_{0,41}-co-(F:I)_{0,59}] en [(F:Cl)_{0,23}-co-(F:I)_{0,18}-co-(F:P)_{0,59}]

Structure:



Rendement : 100%

Taux de phosphonation : 59%

Température de transition vitreuse : 14°C

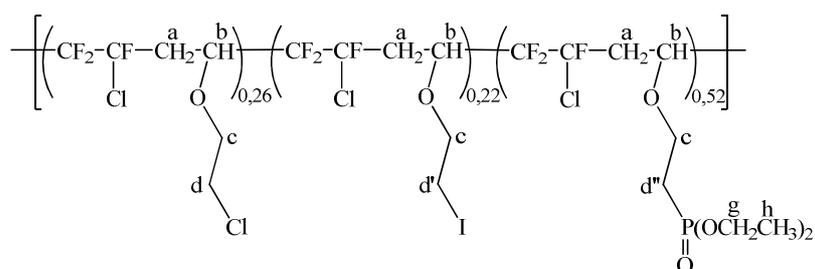
RMN ¹H (figure 5-I) (400MHz, 297K, CDCl₃, ppm) δ: 4,38 à 4,80 (m, 1H, H_b); 4,09 (m, 4H, H_g); 3,99 (m, 2H, H_c); 3,60 (m, 2H, H_d); 3,22 (m, 2H, H_{d'}); 2,36 à 3,15 (m, 2H, H_a); 2,13 (m, 2H, H_{d''}), 1,32 (t, 6H, H_h).

RMN ³¹P { ¹H } (160MHz, 297K, CDCl₃, ppm) δ: 26,92 (s, 1P).

FTIR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2985 (C-H); 1240 (P=O); 1195 (C-O-C); 1038 (P-O-C); 995 (C-F).

c) Modification chimique de [(F:Cl)_{0,57}-co-(F:I)_{0,43}] en [(F:Cl)_{0,26}-co-(F:I)_{0,22}-co-(F:P)_{0,52}]

Structure:



Rendement : 75%

Taux de phosphonation : 52%

Température de transition vitreuse : 21°C

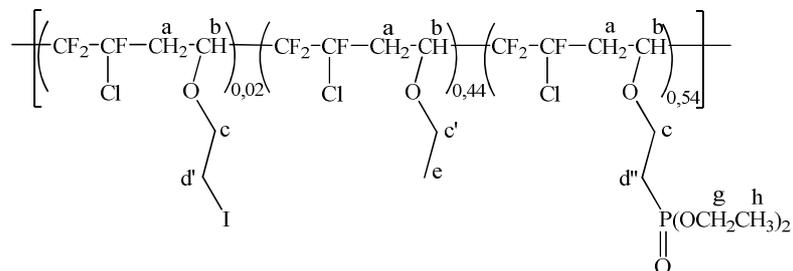
RMN ¹H (400MHz, 297K, CDCl₃, ppm) δ: 4,31 à 4,72 (m, 1H, H_b); 4,04 (m, 4H, H_g); 3,94 (m, 2H, H_c); 3,55 (m, 2H, H_d); 3,16 (m, 2H, H_{d'}); 2,25 à 3,09 (m, 2H, H_a); 2,07 (m, 2H, H_{d''}), 1,26 (t, 6H, H_h).

RMN ³¹P { ¹H } (160MHz, 297K, CDCl₃, ppm) δ: 26,98 (s, 1P).

FTIR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2983 (C-H); 1240 (P=O); 1170 (C-O-C); 1030 (P-O-C); 1000 (C-F).

d) Modification chimique de [(F:Cl)_{0,04}-co-(F:E)_{0,44}-co-(F:I)_{0,52}] en [(F:I)_{0,02}-co-(F:E)_{0,44}-co-(F:P)_{0,54}]

Structure:



Rendement : 95%

Taux de phosphonation : 54%

Température de transition vitreuse : 13°C

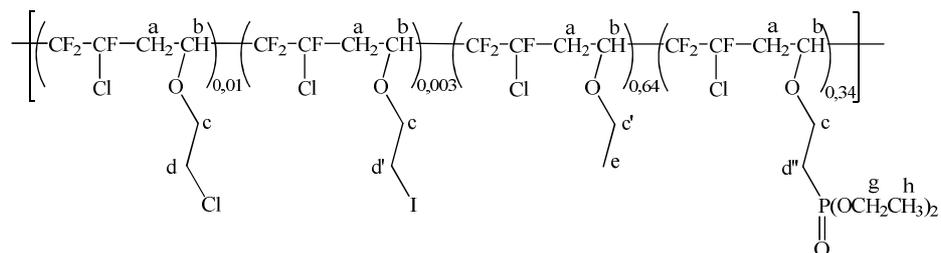
RMN ¹H (figure 5-II) (400MHz, 297K, CDCl₃, ppm) δ: 4,26 à 4,72 (m, 1H, H_b); 4,04 (m, 4H, H_g); 3,92 (m, 2H, H_c); 3,72 (m, 2H, H_{c'}); 2,29-3,19 (m, 2H, H_a); 2,07 (m, 2H, H_{d''}); 1,25 (t, 6H, H_h); 1,14 (m, 3H, H_e).

RMN ³¹P {¹H} (160MHz, 297K, CDCl₃, ppm) δ: 27,0 (s, 1P).

FTIR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2980 (C-H); 1278 (P=O); 1200 (C-O-C); 1047 (P-O-C); 1000 (C-F).

e) Modification chimique de [(F:Cl)_{0,05}-co-(F:E)_{0,64}-co-(F:I)_{0,31}] en [(F:Cl)_{0,01}-co-(F:I)_{0,003}-co-(F:E)_{0,64}-co-(F:P)_{0,34}]

Structure:



Rendement : 70%

Taux de phosphonation : 34%

Température de transition vitreuse : 10°C

RMN ¹H (400MHz, 297K, CDCl₃, ppm) δ: 4,26 à 4,70 (m, 1H, H_b); 4,04 (m, 4H, H_g); 3,93 (m, 2H, H_c); 3,73 (m, 2H, H_{c'}); 2,29 à 3,11 (m, 2H, H_a); 2,06 (m, 2H, H_{d''}); 1,26 (t, 6H, H_h); 1,14 (m, 3H, H_e);

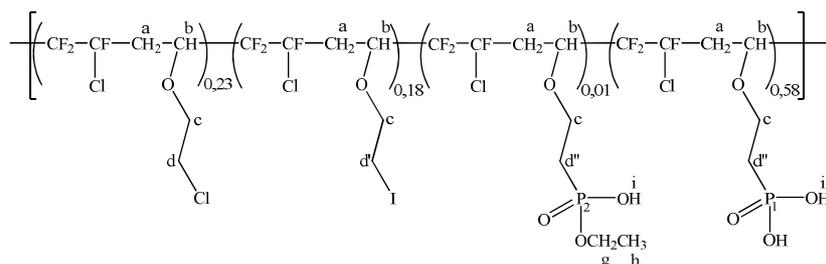
RMN ^1H (400MHz, 297K, DMSO- d_6 , ppm) δ : 7,55 (m, 2H, H_i); 4,36 à 4,92 (m, 1H, H_b); 3,87 (m, 2H, H_c); 3,28 (m, 2H, $H_{d'}$); 2,14 à 3,18 (m, 2H, H_a); 1,91 (m, 2H, $H_{d''}$).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (160MHz, 297K, CDCl_3 , ppm) δ : 21,30 (s, 1P)

FTIR (cm^{-1}): 3600-2500 (OH); 3000 (C-H); 1310 (P=O); 1180 (C-O-C); 990 (C-F).

b) Modification chimique de [(F:Cl) $_{0,23}$ -ter-(F:I) $_{0,18}$ -ter-(F:P) $_{0,59}$] en [(F:Cl) $_{0,23}$ -co-(F:I) $_{0,18}$ -co-(F:P') $_{0,01}$ -co-(F:POH) $_{0,58}$]

Structure:



Rendement : 80%

Température de transition vitreuse : 65°C

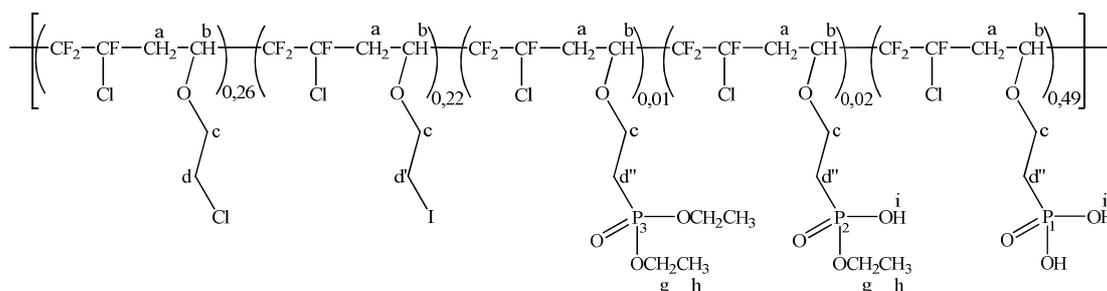
RMN ^1H (figure 8-I) (400MHz, 297K, DMSO- d_6 , ppm) δ : 8,34 (m, 2H, H_i); 4,30 à 4,83 (m, 1H, H_b); 3,78 (m, 2H, H_c); 3,58 (m, 2H, H_g); 3,44 (m, 2H, H_d); 3,16 (m, 2H, $H_{d'}$); 2,24 à 3,07 (m, 2H, H_a); 1,79 (m, 2H, $H_{d''}$); 1,1 (t, 3H, H_h).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (160MHz, 297K, CDCl_3 , ppm) δ : 21,34 (s, P_1); 23,04 (m, P_2).

FTIR (cm^{-1}): 3500-2900 (OH); 2985 (C-H); 1310 (P=O); 1180 (C-O-C); 990 (C-F).

c) Modification chimique de [(F:Cl) $_{0,26}$ -ter-(F:I) $_{0,22}$ -ter-(F:P) $_{0,52}$] en [(F:Cl) $_{0,26}$ -co-(F:I) $_{0,22}$ -co-(F:P) $_{0,01}$ -co-(F:P') $_{0,02}$ -co-(F:POH) $_{0,49}$]

Structure:



Rendement : 95%

Température de transition vitreuse : 63°C

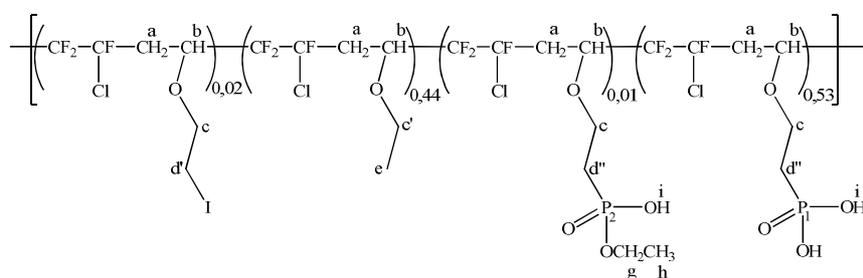
RMN ¹H (400MHz, 297K, DMSO-d₆, ppm) δ: 7,82 (m, 2H, H_i); 4,43 à 4,91 (m, 1H, H_b); 3,91 (m, 2H, H_c); 3,72 (m, 4H, H_g); 3,58 (m, 2H, H_d); 3,29 (m, 2H, H_{d'}); 2,37 à 3,19 (m, 2H, H_a); 1,92 (m, 2H, H_{d''}); 1,22 (t, 6H, H_h).

RMN ³¹P{¹H} (160MHz, 297K, CDCl₃, ppm) δ: 21,11 (s, P₁); 22,94 (m, P₂); 28,08 (s, P₃).

FTIR (cm⁻¹): 3500-2850 (OH); 2985 (C-H); 1250 (P=O); 1180 (C-O-C); 990 (C-F).

d) Modification chimique de [(F:I)_{0,02}-ter-(F:E)_{0,44}-ter-(F:P)_{0,54}] en [(F:I)_{0,02}-co-(F:E)_{0,44}-(F:P')_{0,01}-co-(F:POH)_{0,53}]

Structure:



Rendement : 87%

Température de transition vitreuse : 68°C

RMN ¹H (400MHz, 297K, DMSO-d₆, ppm) δ: 7,92 (m, 2H, H_i); 4,33 à 4,85 (m, 1H, H_b); 3,78 à 4,14 (m, 4H, H_c+H_g); 3,73 (m, 2H, H_{c'}); 3,27 (m, 2H, H_{d'}); 2,63 à 3,19 (m, 2H, H_a); 1,91 (m, 2H, H_{d''}); 1,22 (t, 3H, H_h); 1,13 (t, 3H, H_e).

RMN ³¹P{¹H} (160MHz, 297K, CDCl₃, ppm) δ: 22,95 (m, P₂); 21,22 (s, P₁).

FTIR (cm⁻¹): 3600-2850 (OH); 2980 (C-H); 1320 (P=O); 1130 (C-O-C); 1000 (C-F).

VII. Références

- (1) Yamabe, M. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1992**, *11*, 64.
- (2) Boutevin, B.; Ameduri, B. *Macromol. Symp.* **1994**, *82*, 1-17.
- (3) Ameduri, B.; Boutevin, B. *Well- Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications; Elsevier Science*, 2004.
- (4) Takakura, T. *Modern Fluoropolymers* **1997**, 557-564.
- (5) Freedman, L. D.; Doak, G. O. *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 479-523.
- (6) Kumler, W. D.; Eiler, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 2355-2361.
- (7) Lafitte, B.; Jannasch, P. *Advances in Fuel Cells* **2007**, *1*, 119-185.
- (8) Rusanov, A. L.; Kostoglodov, P. V.; Abadie, M. J. M.; Voytekunas, V. Y.; Likhachev, D. Y. *Adv Polym Sci* **2008**, *216*, 125-155.
- (9) Bock, T.; Moehwald, H.; Muelhaupt, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1324-1340.
- (10) Yamabe, M.; Akiyama, K.; Akatsuka, Y.; Kato, M. *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 1035-1041.
- (11) Kato, M.; Akiyama, K.; Yamabe, M. *Asahi Garasu Kenkyu Hokoku* **1983**, *33*, 135-142.
- (12) Kotov, S. V.; Pedersen, S. D.; Qiu, W.; Qiu, Z.-M.; Burton, D. J. *J. Fluorine Chem.* **1997**, *82*, 13-19.
- (13) Parvole, J.; Jannasch, P. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5547-5556.
- (14) Parvole, J.; Jannasch, P. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3893-3903.
- (15) Huggins, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4123-4126.
- (16) Rabinowitz, R. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 5152-5155.
- (17) Rabinowitz, R.; (American Cyanamid Co.). Us, 1965; p 5 pp.
- (18) Polyakov, A. I.; Il'ina, L. A. *Izvestiya Sibirskogo Otdeleniya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskikh Nauk* **1968**, 141-142.
- (19) Hauser, M. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 43-46.
- (20) Huheey, J.; Keiter, E., A.; Keiter, R., L.; Pousse, A.; Fischer, J. *Chimie inorganique, 105pp*, De Boeck ed., 1996.
- (21) Espenson, J. H. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms; 218 pp.*, McGraw-Hill ed.: New-York, 1981.
- (22) Watanabe, S.; Hirasa, O. In *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*; (Kogyo Gijutsuin, Japan). Jp, 1992; p 3 pp.

- (23) Atavin, A. S.; Gusarov, A. V.; Trofimov, B. A.; Nikitin, V. M. *Zhurnal Vsesoyuznogo Khimicheskogo Obshchestva im. D. I. Mendeleeva* **1966**, *11*, 594-595.
- (24) Lee, J.-Y. *Polymer Bulletin (Berlin)* **1994**, *33*, 635-641.
- (25) Lee, J.-Y.; Park, E.-J. *Polymer International* **2002**, *51*, 228-232.
- (26) Lee, J.-Y.; Lee, W.-J.; Rhee, B. K.; Min, H. S. *Polymer International* **2004**, *53*, 169-175.
- (27) Valade, D.; Boschet, F.; Ameduri, B. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7689-77000.
- (28) Zulfiqar, S.; Zulfiqar, M.; Rizvi, M.; Munir, A. *Polym. Degrad. Stab.* **1994**, *43*, 423-430.
- (29) Zulfiqar, S.; Rizvi, M.; Munir, A.; Ghaffar, A.; McNeill, I. C.; *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, *52*, 341-348.
- (30) Gaboyard, M.; Hervaud, Y.; Boutevin, B. *Polymer International* **2002**, *51*, 577-584.
- (31) Castelvetro, V.; Pittaluga, G. B.; Ciardelli, F. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2093-2103.
- (32) Arbuzov, A., E.; *Chem. Zentr.*, **1906**, *II*, 1639.
- (33) Michaelis, A.; Kahne, R. *Chem. Ber.*, **1898**, *31*, 1048.
- (34) Arbuzov, A., E.; *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **1906**, *38*, 687.
- (35) Bhattacharya, A., K.; Thyagarajan, G. *Chem. Rev.*, **1981**, *81*, 415-430.
- (36) Bhattacharya, A., K.; Thyagarajan, G. *Chem. Rev.*, **1981**, *81*, 415-430.
- (37) Pelaprat, N.; Rigal, G.; Boutevin, B.; Manseri, A.; Belbachir, M. *Eur. Polym. J.* **1996**, *32*, 1189-1197.
- (38) Boutevin, B.; Hervaud, Y.; Boulahna, A.; El Hadrami, E. M. *Polymer International* **2002**, *51*, 450-457.
- (39) Su, D.; Guo, C. Y.; Willett, R. D.; Scott, B.; Kirchmeier, R. L.; Shreeve, J. n. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3152-3155.
- (40) Souzy, R.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Virieux, D. *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 1317-1324.
- (41) Engel, R., E.; "Synthesis of carb. Phosph. bonds", 1987; Vol. V, 21.
- (42) Inagaki, N.; Goto, K.; Katsuura, K. *Polymer* **1975**, *16*, 641.
- (43) Perrin, R.; Elomaa, M.; Jannasch, P. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5146-5154.
- (44) Christol, H.; Levy, M.; Marty, C. *J. Organometal. Chem.* **1968**, *12*, 459-470.
- (45) Christol, H.; Marty, C. *J. Organometal. Chem.* **1968**, *12*, 471-478.
- (46) Nitta, Y.; Arakawa, Y. *Chem. Pharm. Bull.* **1986**, *34*, 3121-3129.
- (47) Cox, J. R., Jr.; Ramsay, O. B. *Chem. Rev.* : **1964**, *64*, 317-352.

- (48) El Asri, Z.; Chougrani, K.; Negrell-Guirao, C.; David, G.; Boutevin, B.; Loubat, C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 4794-4803.
- (49) Chougrani, K.; Boutevin, B.; David, G.; Seabrook, S.; Loubat, C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7972-7984.
- (50) Worms, K. H.; Schmidt-Dunker, M. *Org. Phosphorus Compd.* **1976**, *7*, 1-486.
- (51) Wozniak, L.; Chojnowski, J. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 2465-2524.
- (52) Chougrani, K.; Thèse de doctorat, Université de Montpellier II: France, 2007; p 323.
- (53) Lee, Y. J.; Bingoel, B.; Murakhtina, T.; Sebastiani, D.; Meyer, W. H.; Wegner, G.; Spiess, H. W. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9711-9721.
- (54) David, G.; Boyer, C.; Tayouo, R.; Seabrook, S.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Woodward, G.; Destarac, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 75-83.
- (55) Jiang, D. D.; Yao, Q.; McKinney, M. A.; Wilkie, C. A. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *63*, 423-434.
- (56) Kaltbeitzel, A.; Schauff, S.; Steininger, H.; Bingoel, B.; Brunklaus, G.; Meyer, W. H.; Spiess, H. W. *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 469-474.
- (57) Bingoel, B.; Meyer, W. H.; Wagner, M.; Wegner, G. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1719-1724.

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS PHYSICOCIMIQUES DES MEMBRANES POLY(CTFE-ALT-EV) PORTEUSES DE GROUPEMENTS ACIDE PHOSPHONIQUE

PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES DES MEMBRANES POLY(CTFE-ALT-EV) PORTEUSES DE GROUPEMENTS ACIDE PHOSPHONIQUE

I. Introduction

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent (chapitre 3), nous avons pu synthétiser cinq nouveaux copolymères fluorés porteurs de la fonction acide phosphonique et présentant différents taux d'acide (15 à 47% molaires). A partir de ces copolymères, nous allons élaborer des membranes dans le but d'obtenir des informations permettant d'appréhender leur utilisation en tant qu'électrolyte polymère pour pile à combustible de préférence à haute température (>100°C) et faible HR (<50%). A ce titre, les propriétés de stabilité thermique, de gonflement à l'eau et de conductivité protonique seront déterminées. L'évaluation des différentes capacités d'échange ionique (CEI) ainsi que des taux de gonflement a été effectuée à l'Institut Européen des Membranes (IEM) en collaboration avec le Dr. S. Roualdès. La détermination des conductivités protoniques de nos membranes a été réalisée à l'Institut Charles Gerhardt (ICG) dans l'équipe AIME du Pr. J. Rozière.

II. Préparation des membranes

Les membranes ont été préparées selon le procédé dit de coulée évaporation d'une solution de polymère. Il s'agit dans un premier temps d'une mise en solution qui consiste d'abord à disperser le nouveau polymère dans un solvant organique approprié à chaud (40 à 50°C). Le solvant sélectionné pour une dispersion optimale est le diméthylsulfoxyde (DMSO). La masse de solvant varie entre 60 et 73 % en poids de la masse de polymère à utiliser. Le polymère est introduit dans le solvant et la solution est maintenue sous agitation pendant au moins 3 heures jusqu'à une dissolution complète du polymère. La solution visqueuse obtenue est ensuite filtrée pour éliminer les éventuels microgels résiduels puis soumise à un bain ultrasonique pendant plusieurs minutes. Visuellement, il est possible d'apprécier la bonne homogénéité du mélange ainsi que la présence ou non de bulles d'air. Si nécessaire, on procède au dégazage de la solution.

Dans un deuxième temps, le mélange visqueux est étalé sur une plaque de téflon de façon homogène à l'aide d'un filmographe placé sous une hotte à flux laminaire. L'applicateur choisi pour la coulée dépend de la viscosité de la solution qui est fonction de sa composition, et en particulier du taux massique de polymère qu'elle contient. Classiquement, l'applicateur utilisé pour les membranes varie de 250 à 400 µm. Une évaporation lente du solvant est

assurée en plaçant la plaque de téflon dans une étuve dont la température est fixée pendant deux heures respectivement à 60, 70 et 90°C, puis à 120 °C pendant 15 heures¹. Après ce traitement thermique, les membranes porteuses de fonctions acide phosphonique sont ainsi obtenues. Celles-ci sont décollées de la plaque de téflon par immersion dans de l'eau distillée¹. Une étape d'acidification est nécessaire pour repasser à la forme acide. En effet durant le traitement thermique, la formation des liaisons anhydride est favorisée, limitant ainsi le taux de fonction acide phosphonique. Par ailleurs, cette étape pourrait permettre la conversion totale des résidus de fonctions ester de phosphonate. Pour se faire, la membrane est maintenue dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 1N pendant 24 heures à température ambiante, puis dans de l'eau distillée pendant 24 heures afin d'éliminer l'excédent d'acide chlorhydrique. Malgré cette étape de rinçage dans de l'eau distillée, il est possible qu'une quantité résiduelle d'acide reste dans la membrane, entraînant une surestimation des valeurs de conductivité. Cependant après séchage final sous vide à 100°C pendant 24 heures de la membrane, nous avons considéré que les traces d'acide HCl avaient été éliminées. La membrane obtenue est très fragile et cassante, ce qui n'est pas surprenant parce que nous avons un taux de condensation (formation de liaison anhydride) très élevé. Par contre, leur flexibilité est retrouvée à l'état hydratée. Des membranes flexibles et ombrées, d'épaisseurs comprises entre 65 et 230 µm sont obtenues (figure 1). L'acidification des membranes est contrôlée par titration acido-basique.

Ainsi, à partir des cinq copolymères précédemment synthétisés et caractérisés (chapitre 3), nous avons élaboré cinq membranes porteuses de groupements acide phosphonique avec des pourcentages molaires en acide variant de 15 à 47% (tableau 1).

Dans la suite de ce chapitre, nous utiliserons pour désigner les membranes les acronymes Mn où n (15 à 47) désigne le taux molaire en acide phosphonique.

Tableau 1 : Pourcentages molaires en acide phosphonique des membranes.

| Acronymes | Copolymères | % mol. unité acide phosphonique |
|-----------|--|---------------------------------|
| M47 | [(F:I) _{0,07} -co-(F:POH) _{0,93}] | 47 |
| M29 | [(F:Cl) _{0,23} -co-(F:I) _{0,18} -co-F:POH) _{0,58}] | 29 |
| M25 | [(F:Cl) _{0,26} -co-(F:I) _{0,22} -co-F:POH) _{0,49}] | 25 |
| M27 | [(F:E) _{0,44} -co-(F:POH) _{0,53}] | 27 |
| M15 | [(F:E) _{0,64} -co-(F:POH) _{0,30}] | 15 |



Figure 1 : Photographie d'une membrane flexible fluorophosphonée (M27)

III. Propriétés thermiques des membranes

Les analyses thermiques (ATG et DSC) ont été réalisées sur les membranes porteuses de groupements acide phosphonique. Nous pouvons constater que leurs comportements restent similaires à ceux des copolymères correspondants, fonctionnalisés acide phosphonique, obtenus dans le chapitre 3 (figure 10 et tableau 9). Le tableau 2 récapitule les valeurs des températures de début de dégradation et de transitions vitreuses des différentes membranes.

Nous constatons que les températures de début de dégradation des copolymères restent élevées (>190°C) et comme il a été démontré dans le chapitre 3, les phénomènes de condensation sont observés entre 100 et 215°C²⁻⁴.

Tableau 2 : Températures de début de dégradation (sous azote et sous air) et des valeurs de transitions vitreuses des membranes obtenues respectivement par ATG sous azote et sous air à 5°C/mn et DSC à froid à 20°C/mn

| Acronymes | Td_{5%} (°C) | | Td_{10%} (°C) | | Tg_{exp} (°C) | % mol. unité acide phosphonique |
|------------|-----------------------------|-----|------------------------------|-----|------------------------------|---------------------------------------|
| | azote | air | azote | air | | |
| M47 | 200 | 190 | 275 | 265 | 80 | 47 |
| M29 | 230 | 250 | 263 | 270 | 68 | 29 |
| M27 | 215 | 212 | 280 | 270 | 70 | 27 |
| M25 | 235 | 255 | 265 | 275 | 60 | 25 |
| M15 | 246 | 232 | 293 | 280 | 55 | 15 |

Incertitude sur la température de transition vitreuse déterminée par DSC : $\pm 2^\circ\text{C}$

Il est à noter qu'une étude ATG en mode dynamique ne permet pas d'apprécier réellement la stabilité thermique de la membrane, elle donne cependant des indications sur les domaines de dégradation. Afin de mieux comprendre la stabilité thermique de nos membranes, des analyses en mode isotherme ont été réalisées. Dans notre cas, des analyses ATG en mode isotherme sous air à 130°C ont été effectuées. Le thermogramme de la membrane M25 est donné en exemple (figure 2). Aucune perte de masse significative n'est observée au bout de 60 heures dans ces conditions, témoignant de la bonne stabilité thermique des membranes. Néanmoins, une légère décroissance continue avec le temps est obtenue, correspondant à environ 2 à 3% de perte de masse et qui semble témoigner d'une perte des molécules d'eau issues très certainement des réactions de condensation inter et intramoléculaires (cf. chapitre 1). En effet, le même isotherme a été réalisé sur la membrane M47 (qui possède un taux supérieur en acide phosphonique) et une perte plus importante de molécules d'eau a été obtenue (environ 7%) dans la même gamme de temps. Cela démontre qu'un fonctionnement en pile de ces membranes à cette température induira une perte progressive de la première acidité des groupements phosphoniques qui conduira à la présence de molécules d'eau. Ce

comportement aura très certainement une influence directe sur la conduction protonique de ces membranes.

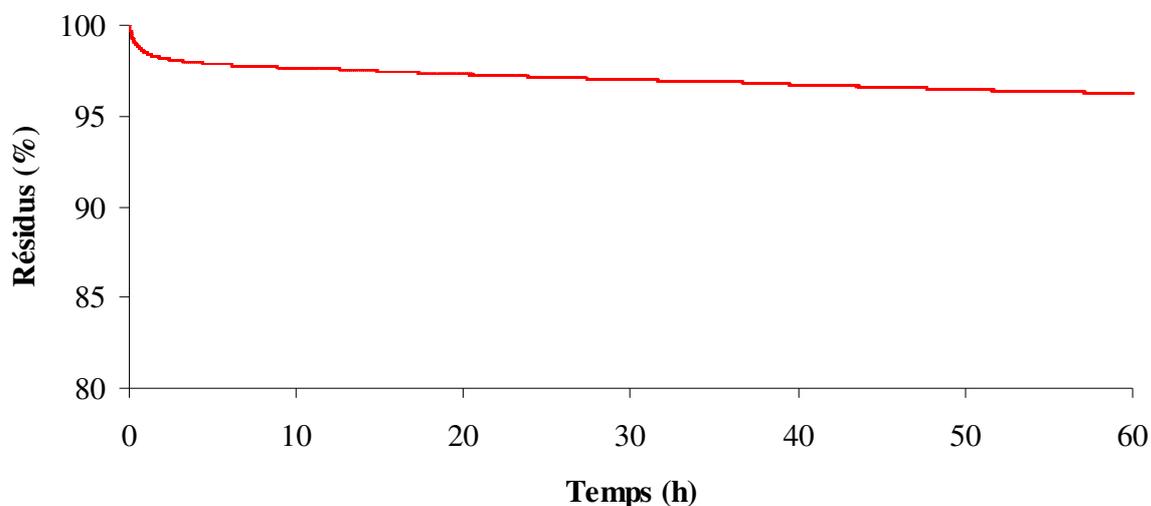


Figure 2 : Thermogramme ATG en mode isotherme sous air de la membrane M25 à 130°C

Les températures de transitions vitreuses (T_g) de nos membranes ont ensuite été déterminées (tableau 2). Ces températures sont comprises entre 55 et 80°C. Nous observons que ces valeurs augmentent avec le taux de groupement acide phosphonique⁵ et ceci est à rapprocher avec les réactions de condensation. En effet, plus la concentration en acide phosphonique est élevée, plus le taux des liaisons anhydride le sera aussi et ceci contribuera à la rigidification du réseau de polymère. Nous constatons que les valeurs de T_g des membranes M29 et M27 restent assez proches. Il faut noter que ces deux membranes diffèrent dans leur structure par les groupements OCH_2CH_3 et $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ (avec $\text{X} = \text{Cl}$ ou I) respectivement pour M27 et M29. M27 possède 22% molaire de groupements éthyl vinyl éther (EVE) alors que M29 possède 21% molaire de groupements iodo (ou chloro) éthyl vinyl éther (IEVE/CEVE). Ce résultat met en évidence l'encombrement stérique des groupements $-\text{CH}_2\text{I}$ et $-\text{CH}_2\text{Cl}$ plus important que celui du groupement $-\text{CH}_3$. Néanmoins, si on compare les valeurs de T_g de M27 (70°C) et M15 (55°C) (cette dernière possède 32% molaire de groupements EVE mais seulement 15% molaire d'acide phosphonique) nous remarquons clairement que le taux de groupements phosphoniques influence de façon majeure la valeur de la T_g .

IV. Détermination de la capacité d'échange ionique (CEI)

Cette partie est consacrée à la détermination de la capacité d'échange ionique (CEI) de nos cinq membranes. Nous avons pu montrer dans le chapitre 1 qu'une valeur de CEI élevée était nécessaire pour obtenir des conductivités protoniques acceptables. Néanmoins, des valeurs trop élevées conduisent inexorablement à la formation (quasi-irréversible) de liaisons anhydride et donc à la réticulation des membranes⁶. Il y a donc un impact direct (concentration élevée de « H⁺ »)⁷ et indirect (réactions de condensation à haute température) de la CEI sur la valeur de conductivité protonique et sur les propriétés mécaniques des membranes (réticulation). Nous nous sommes donc attardés à déterminer les valeurs de CEI expérimentalement (par titration, qui est une mesure directe des protons acides présent dans le polymère) et théoriquement (par spectroscopie RMN ¹H) de façon à évaluer le nombre d'acidités (1 ou 2) de ces membranes.

IV-1) Détermination des valeurs de CEI expérimentales par dosage acido-basique

La CEI expérimentale est déterminée par dosage en retour des groupements acide contenus dans la membrane selon l'équation 1. La méthode couramment utilisée pour déterminer la CEI des membranes consiste dans un premier temps à immerger la membrane sous forme acide dans un mélange de solution molaire contenant NaCl et NaOH. Par le principe de l'échange illustré ci-dessous (schéma 1), les fonctions PO₃H₂ sont progressivement transformées en phosphonate de sodium et, l'acide chlorhydrique se forme simultanément dans la solution. Après retrait de la membrane, la solution d'échange basique est dosée avec une solution de HCl 10⁻² M (solution titrante).

$$CEI(meq/g) = \frac{[OH^-] \times V}{m_s} \quad (1)$$

Avec [OH⁻] : Concentration de la solution d'échange en OH⁻ (mol/L),

V : Volume de la solution d'échange (mL),

m_s : masse sèche de l'échantillon (g) déterminée par pesée selon deux méthodes :

- Soit par introduction des membranes dans une étuve sous vide chauffée à 100°C pendant 15 heures ;

- Soit par séchage à 120°C pendant 3 minutes en utilisant un dessiccateur halogène HR53 (Mettler Toledo).

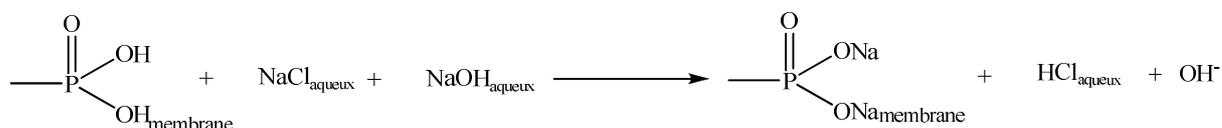


Schéma 1 : Transformation des fonctions acide phosphonique en phosphonate de sodium

Les deux méthodes de séchage utilisées pour l'obtention des masses sèches (m_s) conduisent à des valeurs de CEI différentes. La figure 3 met en évidence l'évolution de la CEI en fonction du taux de groupements acide phosphonique pour les deux méthodes utilisées. Comme attendu, quelle que soit le mode de séchage, une augmentation quasi linéaire est observée avec le pourcentage molaire en acide phosphonique. Nous obtenons des valeurs de CEI comprises entre 1,5 et 8 meq/g. Ces valeurs restent dans le même ordre de grandeur que celles obtenues dans la littérature⁶⁻⁸ où les valeurs les plus hautes sont d'environ 6 meq/g (cf. chap1 p33). La CEI de 8 meq/g nous semble surestimée car bien que la membrane soit rincée de nombreuses fois à l'eau distillée après l'étape d'acidification, il est possible que l'acide résiduel (HCl) reste dans la membrane.

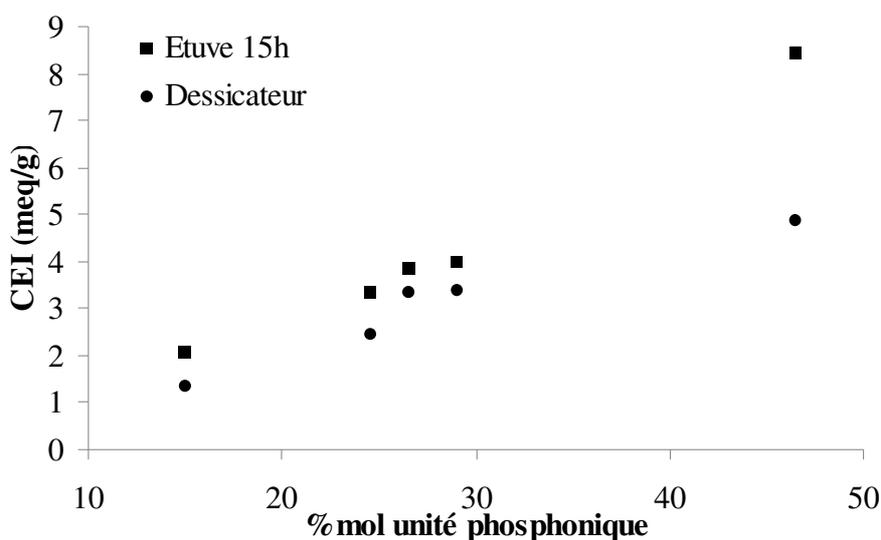


Figure 3 : Evolution de la CEI en fonction du taux de groupements acide phosphonique et du mode de séchage.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons considérer les valeurs de CEI obtenues à partir des masses sèches des membranes préalablement déshydratées à l'étuve (tableau 3), parce que ces masses sont plus représentatives de la membrane à l'état sec. Ainsi, la modification chimique de nos copolymères nous a conduits à des valeurs de CEI très différentes, allant d'environ 2 meq/g à 8 meq/g. Cette large gamme de valeurs de CEI va nous permettre de mieux appréhender quel est l'effet (direct et/ou indirect) de la CEI sur la conductivité protonique et sur le gonflement des membranes. Nous avons par la suite déterminé les valeurs de CEI par spectroscopie RMN ^1H des différentes membranes de façon à les comparer à nos valeurs expérimentales.

IV-2) Détermination des valeurs de CEI à partir de la spectroscopie RMN ^1H

La CEI théorique est calculée à partir des spectres RMN ^1H des copolymères et terpolymères porteurs de groupements acide phosphonique obtenus dans le chapitre 3 et en prenant en compte deux hypothèses :

- Dans un cas nous supposons que les deux protons acides se dissocient,
- dans le second cas, un seul proton acide se dissocie.

La relation utilisée pour le calcul de ces valeurs est :

$$CEI_{th} = \frac{\%PO_3H_2 * 1000 * n}{(\%PO_3H_2 * M_1) + (\%PO_3(Et)H * M_2) + (\%CTFE * M_{CTFE}) + (\%CEVE * M_{CEVE}) + (\%IEVE * M_{IEVE}) + (\%EVE * M_{EVE})} \quad (2)$$

Avec $n = 1$ ou 2 , le nombre de protons acide considéré

$\%CEVE$, $\%IEVE$, $\%EVE$, $\%CTFE$, $\%PO_3H_2$ et $\% P(O)(OCH_2CH_3)(OH)$ représentant respectivement les fractions des éthers vinyliques CEVE, IEVE, EVE ; de l'oléfine fluorée ; de l'acide-2-vinyl éthyl éther (di et mono) phosphonique.

M_i représente la masse molaire respective des monomères CTFE, CEVE, IEVE, $CH_2=CH-O-CH_2CH_2-PO_3H_2$ et $CH_2=CH-O-CH_2CH_2-P(O)(OH)(OCH_2CH_3)$.

L'exemple d'un spectre RMN ^1H utilisé pour le calcul de ces valeurs est le suivant (figure 4) :

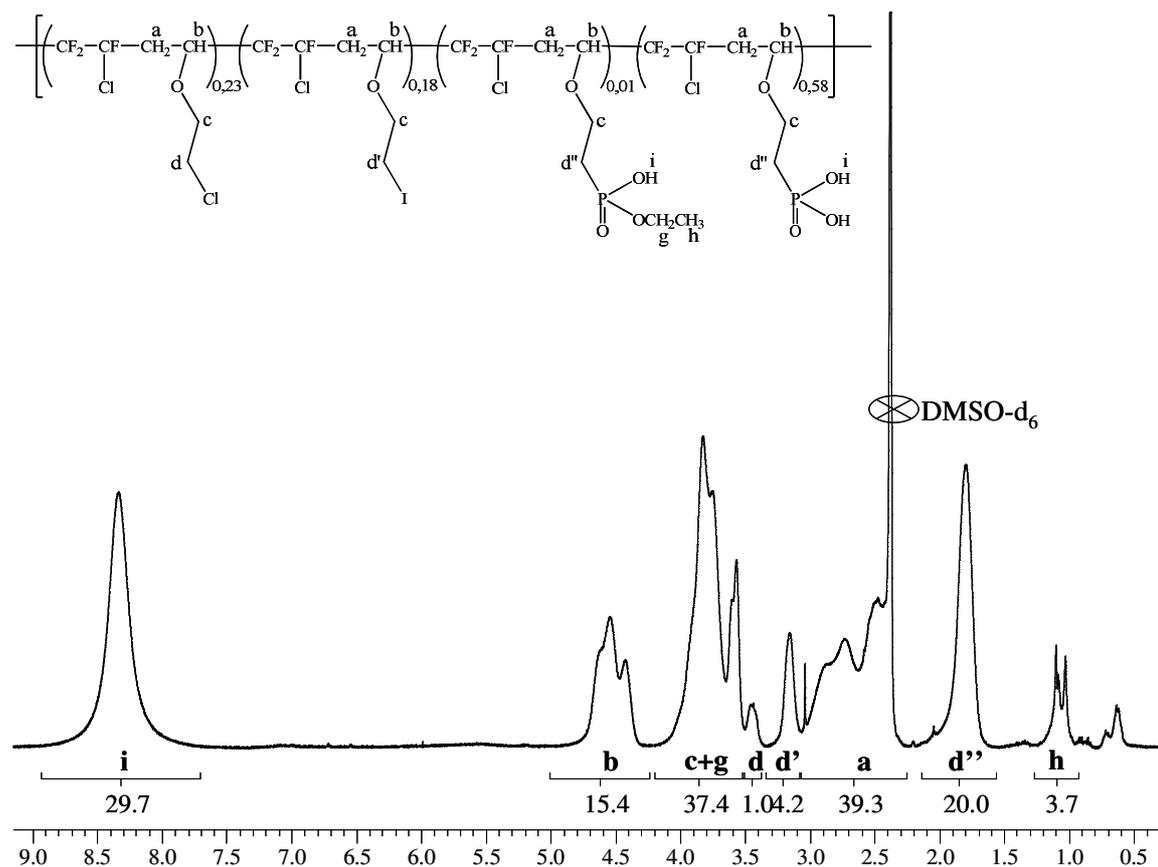


Figure 4 : Spectre RMN ^1H du terpolymère $[(F:\text{Cl})_{0,23}\text{-ter-}(F:\text{I})_{0,18}\text{-ter-}(F:\text{POH})_{0,58}]$ réalisé dans le DMSO-d_6

Tableau 3 : Valeurs obtenue des CEI à partir de la spectroscopie RMN ^1H et de la titration acido-basique des membranes

| Acronyme | CEI _{exp.} (meq/g) ^a | CEI _{théor.} (meq/g) ^b | |
|------------|---|---|-----------------|
| | | 1H ⁺ | 2H ⁺ |
| M47 | 8,44 | 3,14 | 6,88 |
| M29 | 4,00 | 2,11 | 4,48 |
| M27 | 3,85 | 2,17 | 4,61 |
| M25 | 3,34 | 1,83 | 3,86 |
| M15 | 2,07 | 1,37 | 2,86 |

(a): Incertitude de la titration: $\pm 4\%$

(b): Valeurs calculées à partir des compositions des copolymères déterminées par RMN ^1H

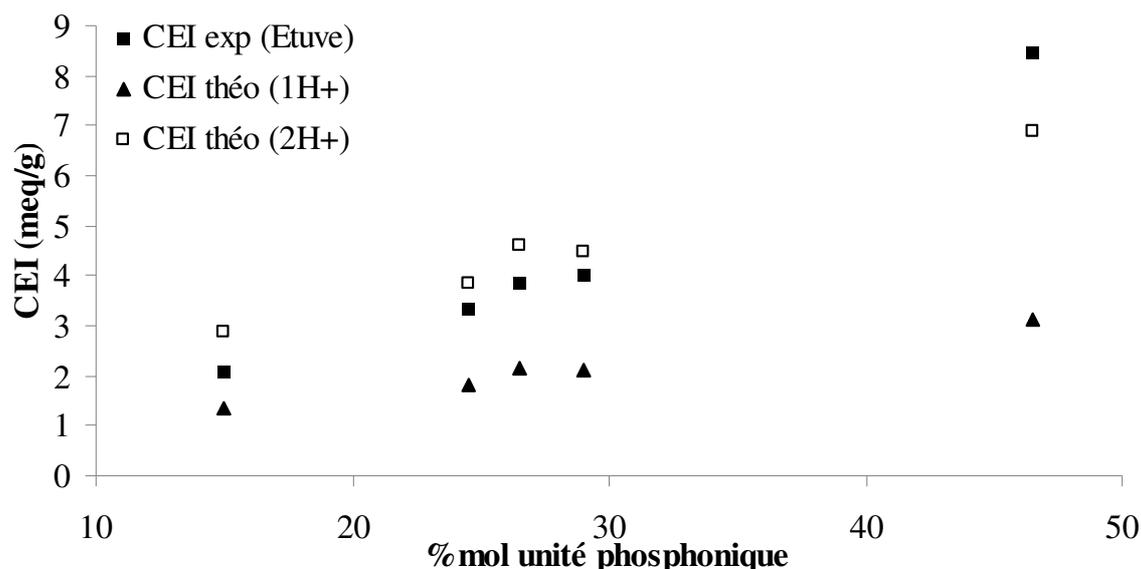


Figure 5 : Evolution de la CEI expérimentale et théorique en fonction du taux de groupements acide phosphonique.

La figure 5 montre l'évolution des valeurs de CEI calculées par RMN ^1H en considérant soit 1 acidité soit 2 acidités. Ces valeurs ont été comparées aux valeurs expérimentales obtenues par séchage à l'étuve et on peut noter que la valeur expérimentale de 8 meq/g est surestimée, comme nous l'avons expliqué précédemment. Comme les valeurs expérimentales, les valeurs théoriques augmentent linéairement avec le taux d'acide phosphonique. En outre, on peut voir que les valeurs expérimentales, obtenues après séchage à l'étuve, sont très proches des valeurs théoriques calculées en considérant deux acidités. Ce résultat tend à montrer que sur une large gamme de CEI nous pouvons considérer l'apport de deux protons acides. Ce résultat est en contradiction avec celui obtenu par Bingöl et coll.⁹ ou Parvole et Jannasch⁶ puisque ces auteurs ont caractérisé une seule acidité sur le polyacide vinylphosphonique PVPA (figure 6).

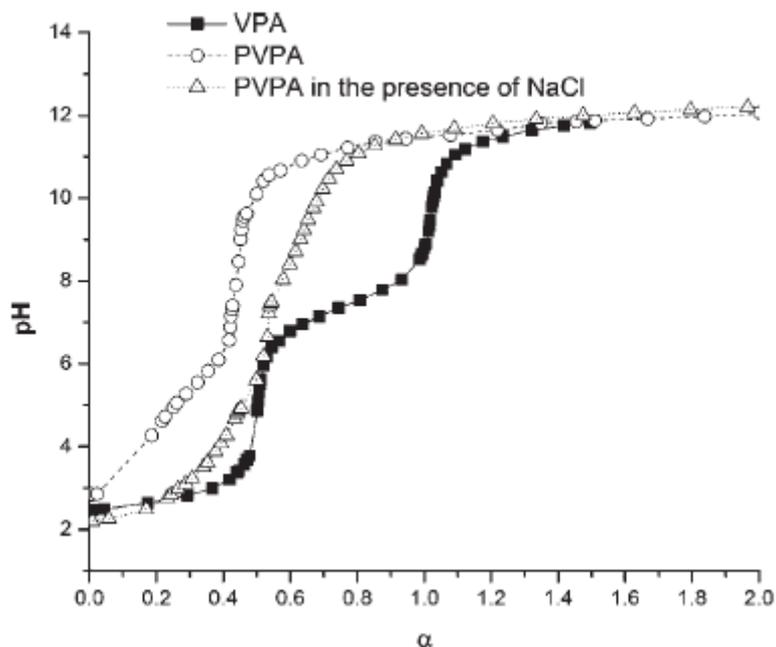


Figure 6 : Courbes de dosage du VPA et du PVPA en présence de NaCl⁹

En effet, dans le cas du PVPA la dissociation du second proton à partir du groupement phosphonique déjà déprotoné semble difficile. Ces auteurs attribuent ce comportement comme étant la conséquence de la proximité des groupements acide phosphonique. Dans notre cas, les groupements phosphoniques sont séparés par, au minimum, une unité monomère CTFE (Figure 7).

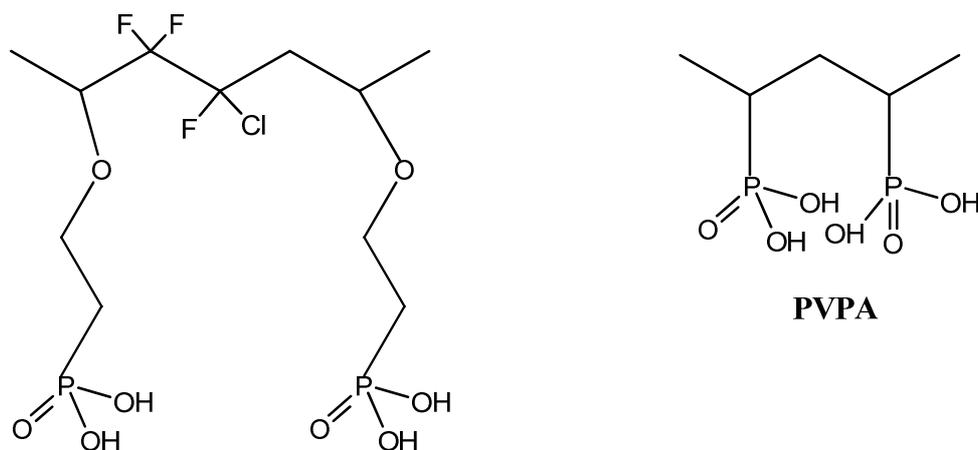


Figure 7 : Comparaison de la proximité des groupements acide phosphonique des membranes M15 à M47 et du PVPA.

Cette proximité, dans le cas du PVPA, engendre des réactions de condensation intra-chaînes certainement plus importantes que pour notre système copolymère. Nous avons voulu confirmer ce résultat important en réalisant des dosages acido-basiques de nos différentes membranes. Les valeurs de pKa sont données dans le tableau 4.

Tableau 4 : Valeurs de pKa des membranes M15 à M47 obtenues par dosage potentiométrique

| Acronyme | <i>pKa1</i> | <i>pKa2</i> |
|----------|-------------|-------------|
| M47 | 3,5 | 8,4 |
| M29 | 3,8 | 8,9 |
| M27 | 3,7 | 8,6 |
| M25 | 3,8 | 8,5 |
| M15 | 3,6 | 8,2 |

Les dosages acido-basiques de nos membranes confirment tout d'abord la présence de deux acidités avec des valeurs de pKa proches de celles observées dans la littérature (cf. tableau 1 chap.1). Le fait d'avoir deux acidités est certainement important pour les propriétés de conduction protonique, néanmoins ce résultat n'indique pas que deux protons (par groupement acide phosphonique) participent au mécanisme de conduction protonique ni que le mécanisme soit de type Grötthus ou véhiculaire. Nous avons donc mis en évidence ici l'intérêt des systèmes alternés, puisqu'ils tendent à éviter une trop forte agrégation des groupements acide phosphonique (figure 7). Cependant, il est difficile de savoir si la flexibilité des ponts éther (figure 7) sera suffisante pour faire apparaître le caractère amphotère des groupements acide phosphonique à plus haute température et plus faible taux de HR. C'est ce que nous allons essayer de démontrer en évaluant les taux de gonflement des membranes ainsi que la conductivité protonique à différentes températures et HR.

V. Gonflements dans l'eau

V-1) Influence de HR sur le gonflement à température ambiante

Dans les membranes ionomères gonflées dans l'eau, le proton est solvaté par une ou plusieurs molécules d'eau et il est généralement admis que son déplacement relève du mécanisme de conduction de type Grötthuss à faible température. Dans ces conditions, la teneur en eau de la membrane, ou encore son gonflement, influe sur la conduction protonique. Cette capacité des membranes à gonfler au contact de l'eau est un paramètre fondamental pour leur utilisation comme membranes pour pile à combustible de type PEMFC. Un gonflement trop faible induit une conduction protonique insuffisante, alors qu'un gonflement trop important soumet la membrane à des tensions mécaniques trop importantes lors des cycles gonflement/dégonflement qui surviennent pendant le fonctionnement de la pile. Toutes les mesures de gonflement sont réalisées avec les membranes sous leur forme acide.

La mesure du taux de gonflement implique de connaître la masse d'un échantillon de membrane à l'état sec et hydraté. Le taux de gonflement (G) (exprimé en %) est obtenu à partir de la relation suivante (3) :

$$G = \frac{m_h - m_s}{m_s} \times 100 \quad (3)$$

Avec m_s , la masse de la membrane à l'état sec

m_h la masse de la membrane à l'état hydraté.

Nous avons, dans un premier temps, évalué le taux de gonflement des membranes M47 à M15 à 25°C en faisant varier le taux d'Humidité Relative de 30 à 100% (figure 8). On peut voir tout d'abord que le taux de gonflement augmente avec HR. Deux comportements différents se dégagent en fonction du taux de groupements acide phosphonique (CEI). En effet, pour des valeurs de CEI inférieures à 5meq/g le taux de gonflement G reste faible ($\leq 20\%$) quelle que soit l'humidité relative. Il est intéressant de comparer ce résultat avec les taux de gonflement obtenus pour des membranes de type polysulfones phosphonées synthétisées par Parvole et Jannasch⁶. Ces auteurs obtiennent des taux de gonflement d'environ 70% à 25°C et 100% HR

pour des valeurs de CEI inférieures à 5meq/g. Ce résultat met en évidence le caractère hydrophobe des polymères fluorés. Par exemple, le Nafion®¹⁰ présente un taux de gonflement d'environ 30% dans les mêmes conditions avec des CEI inférieures à 1meq/g. Dans ce domaine de température et de HR, la conduction protonique est fortement dépendante de l'hydratation des membranes (mécanisme de Grötthuss) et cela implique un taux de gonflement assez élevé sans toutefois détériorer les propriétés de stabilité des membranes¹¹. En faisant varier la CEI jusqu'à une valeur de 7meq/g (membrane M47), un taux de gonflement supérieur à 60% est obtenu. Ainsi, pour des valeurs de CEI élevées, le caractère hygroscopique des groupements acide phosphonique est mis en évidence.

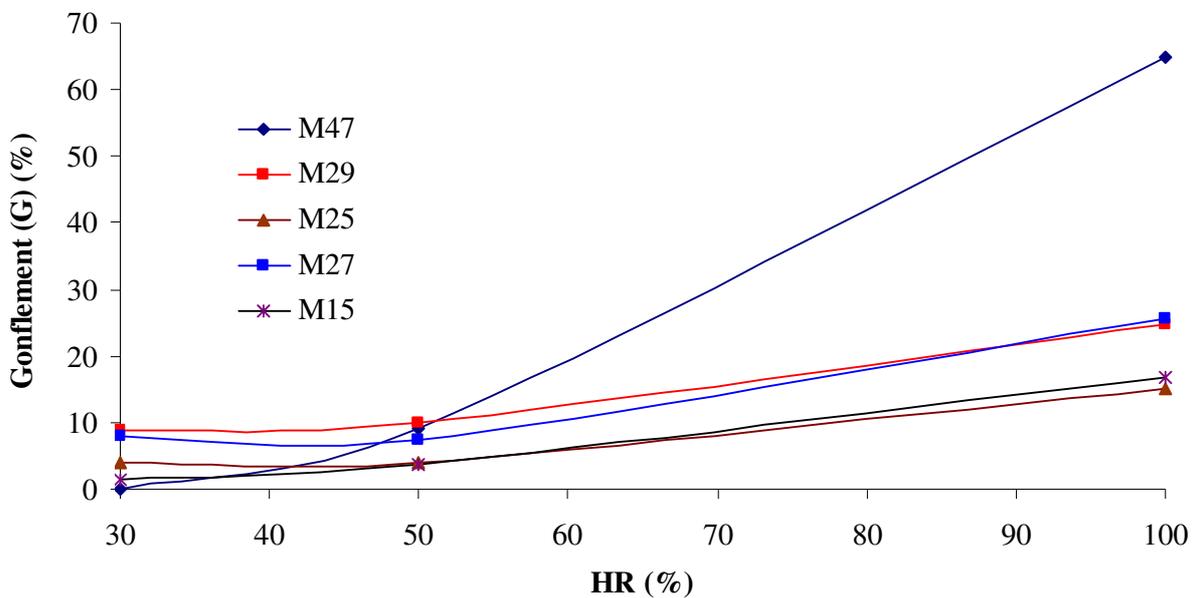


Figure 8 : Influence de l'humidité relative sur le taux de gonflement des 5 membranes à 25°C.

Le nombre d'hydratation (λ) permet de mieux appréhender le comportement de nos membranes vis-à-vis de l'hydratation. Ce nombre d'hydratation est en effet relié au taux de gonflement et à la CEI des membranes selon l'équation (4) :

$$\lambda = \frac{10 \times G}{M_{H_2O} \times CEI} \quad (4)$$

Avec $M_{H_2O} = 18$ g/mol et CEI en meq/g

A partir de l'équation (3) et de la figure 8 nous avons déterminé l'évolution de λ en fonction de HR à 25°C. La figure 9 représente cette évolution pour les membranes M25 et M47 qui possèdent des valeurs de CEI de 3,9 et 7meq/g, respectivement.

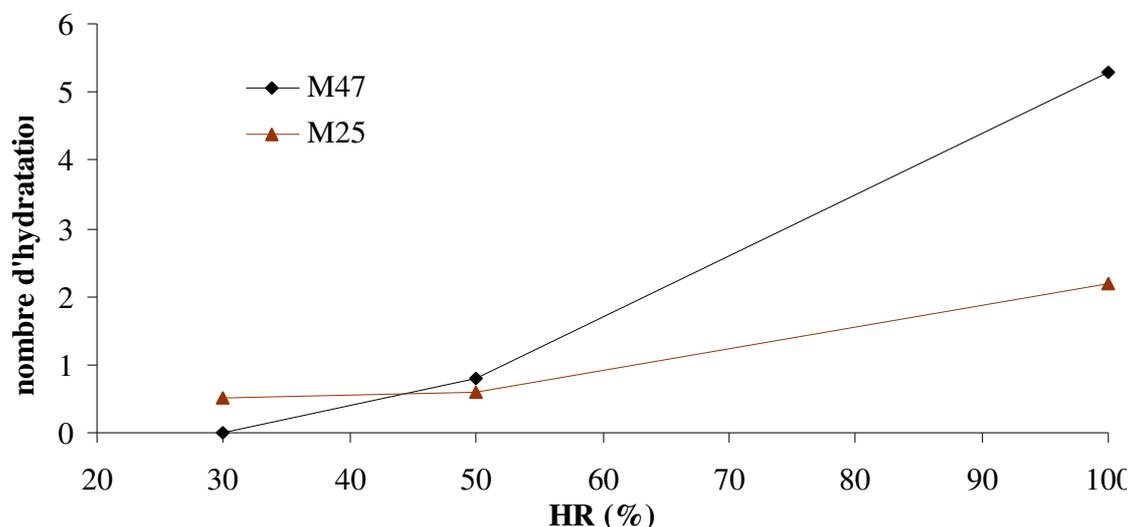


Figure 9 : Influence de l'Humidité relative sur le nombre d'hydratation λ des membranes M47 et M25 à 25°C.

Le nombre d'hydratation λ augmente avec HR et avec la CEI pour atteindre une valeur maximale de 5,5. Par comparaison avec la littérature, Steininger et coll¹² ont évalué la valeur de λ à environ 6 pour le PVPA qui possède le taux de gonflement le plus important. Parvole et Jannasch^{6,8} obtiennent des valeurs similaires à celles de nos membranes mais pour des CEI d'environ 5meq/g. En outre, Pereira et coll.¹³ ont montré qu'un nombre d'hydratation d'au moins 4 est nécessaire afin de créer une sphère d'hydratation autour du groupement acide phosphonique (figure 10) permettant ainsi une agrégation par liaisons hydrogènes (conduction protonique de type Grötthus). Nous pouvons en déduire que les valeurs de λ de nos membranes sont faibles pour favoriser une conduction des protons par les molécules d'eau à température ambiante et HR élevée. Dans ces mêmes conditions, le Nafion® présente des conductivités protoniques élevées pour des valeurs de λ de 14.

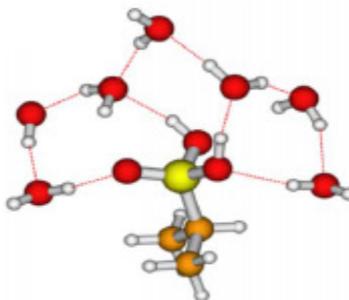


Figure 10 : Création de sphères d'hydratation (avec $\lambda = 7$) par liaisons hydrogènes autour du groupement phosphonique de l'acide propylphosphonique¹³.

Sur la figure 10, les atomes de carbones (C) sont de couleur orange, les atomes d'hydrogène (H) de couleur blanche, le phosphore (P) de couleur jaune et les oxygènes (O) de couleur rouge.

La figure 10 présente une sphère d'hydratation dite « parfaite » pour 7 molécules d'eau mais Pereira et coll.¹³ ont montré que les premières sphères d'hydratation sont obtenues à partir de 4 molécules d'eau. En d'autres termes, pour obtenir une sphère d'hydratation autour du groupement acide phosphonique, il est nécessaire d'avoir au moins 4 molécules d'eau et des valeurs de CEI supérieures ou égales à 5 meq/g.

V-2) Influence de la température sur le gonflement à faible HR

L'objectif principal de ce travail de thèse est de montrer que ces membranes fluorées, porteuses de groupements acide phosphonique, peuvent fonctionner à faible humidité relative (<50%) et à des températures plus élevées. Nous avons donc dans un premier temps déterminé le taux de gonflement sur une gamme de température allant de 25 à 80°C pour une humidité relative de 30% (figure 11).

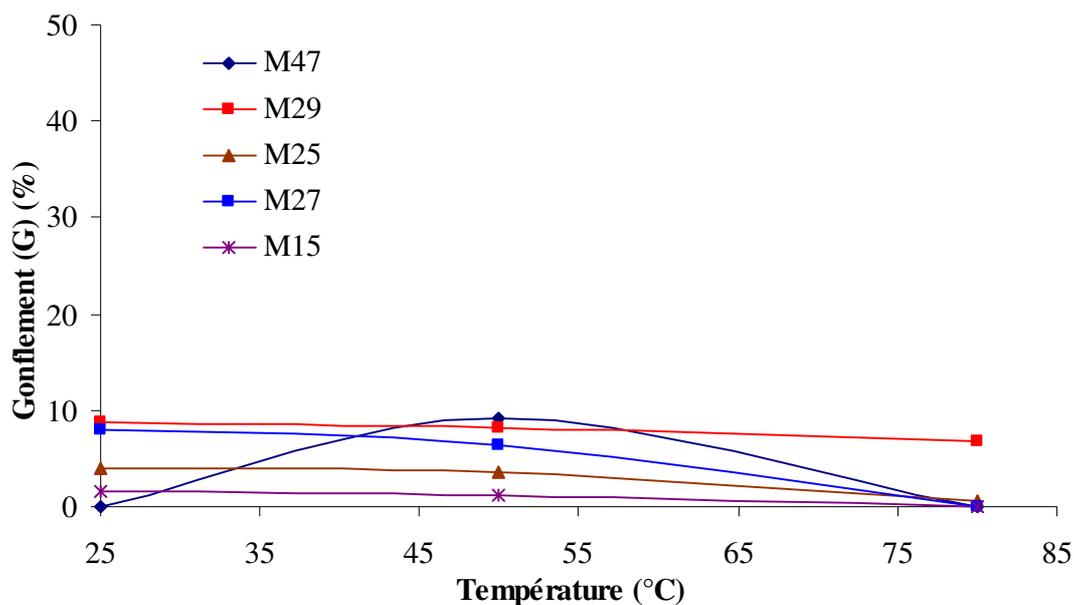


Figure 11 : Influence de la température sur le taux de gonflement des 5 membranes à HR 30%.

Le comportement de nos membranes à l'hydratation est différent lorsqu'on opère à plus faible humidité relative. En effet, nous obtenons des taux de gonflement inférieurs à 10% pour toutes les membranes et ces taux diminuent très faiblement avec l'augmentation de la température. Seule la membrane M47 présente un comportement différent et difficile à interpréter. Notons que les mesures ont été répétées chacune trois fois de façon à s'affranchir d'une erreur expérimentale. Parvole et Jannasch⁶ ont observé un accroissement du taux de gonflement avec la température mais pour des HR de 98%. Dans notre cas, la diminution du taux de gonflement avec l'augmentation de la température s'explique par la formation simultanée des liaisons anhydrides qui sont favorisées à faibles HR (fig. 11 chap. 1)⁴. Ce faible taux de gonflement (< 10%) à faible HR et plus haute température démontre que la conduction protonique de nos membranes pourra difficilement être possible via les molécules d'eau. Comme précédemment, nous avons calculé les valeurs du nombre d'hydratation λ en fonction de la température à HR 30% pour les membranes M15, M27 et M29 (figure 12).

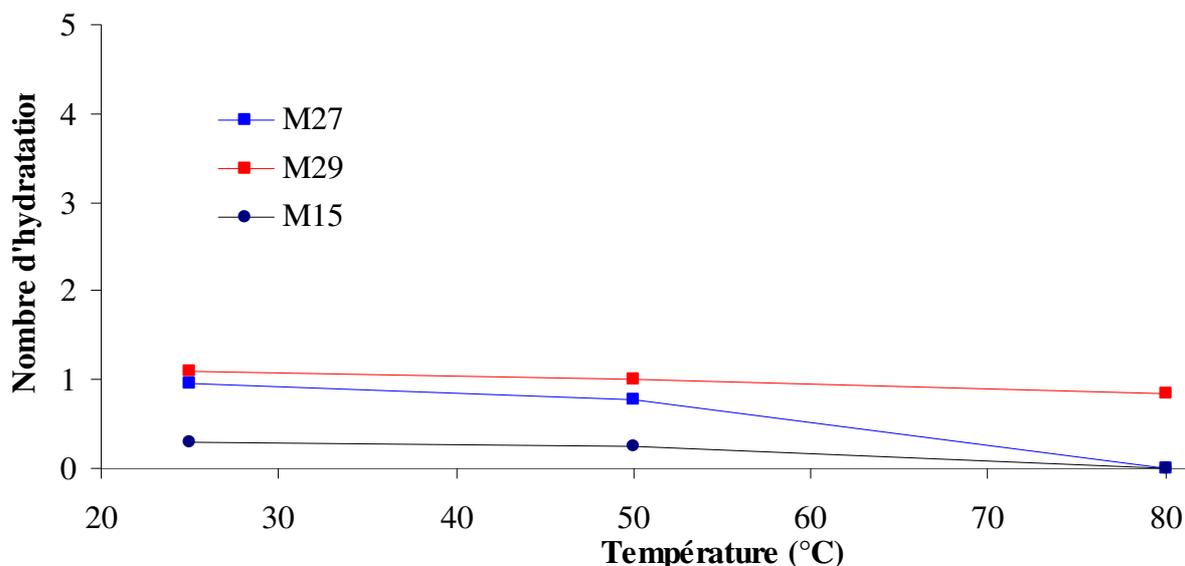


Figure 12 : Influence de la température sur le nombre d'hydratation λ des membranes M15, M27 et M29 à HR 30%.

Nous obtenons une diminution importante de la valeur de λ en diminuant l'humidité relative. En effet, des valeurs inférieures à 1,5 sont observées à HR 30% pour les trois membranes. La littérature^{12,14} mentionne le même type de comportement à faible HR pour des valeurs similaires. Rappelons que pour des températures de fonctionnement inférieures à 100°C la conduction protonique se fait essentiellement à travers les molécules d'eau^{15,16}. Il est donc nécessaire d'avoir des membranes protoniques présentant des nombres d'hydratation élevés. Nous avons montré que nos membranes fluorophosphonées présentent des valeurs non négligeables pour des HR élevées et ces valeurs chutent pour des HR faibles. Le taux d'acidité ou la CEI des membranes permet également de faire varier le nombre d'hydratation (λ). Nous avons déterminé les valeurs de λ à différentes CEI pour deux domaines de HR et de température, à savoir 100% HR@25°C et 30% HR@80°C (figure 13).

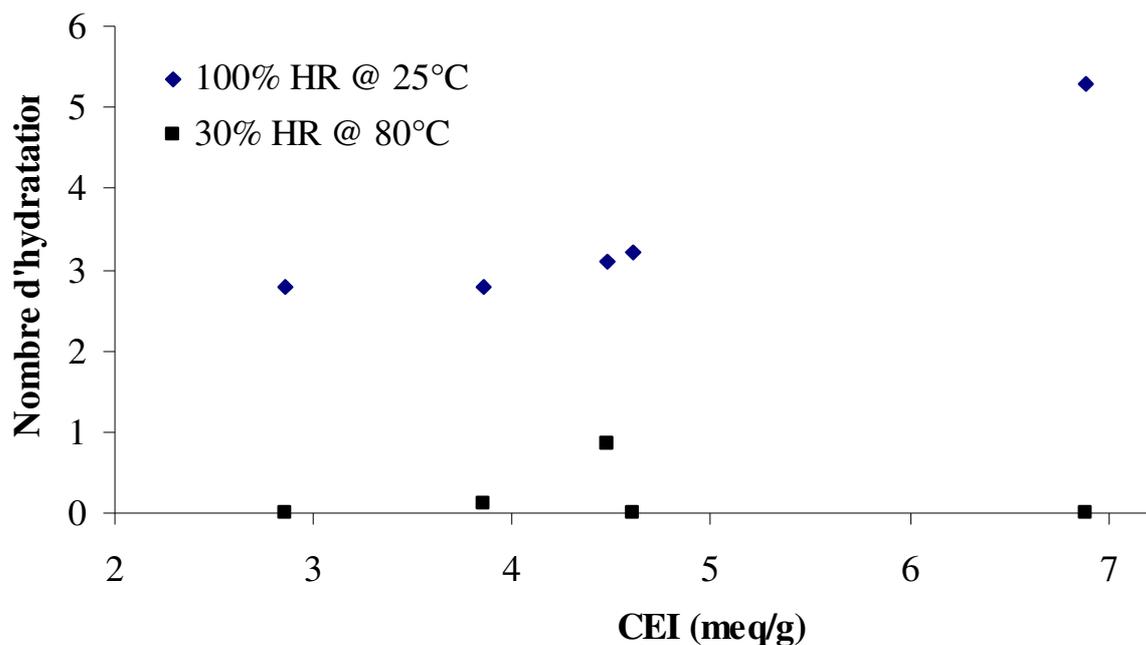


Figure 13 : Influence de la CEI sur le nombre d'hydratation λ des membranes M47 à M15 à HR 30% @ 80°C et à HR 100% @ 25°C.

A faible HR, la CEI n'influence pas le nombre d'hydratation. En effet, à faible HR les réactions de condensation sont prépondérantes quelle que soit la CEI des membranes. Ainsi, la première acidité, qui rentre en jeu dans les réactions de condensation, ne peut engendrer de liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. Le deuxième proton a un pKa supérieur à 8 (tableau 4) et pourra induire des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau qui seront faibles de par la faible différence de pKa. Ceci permet d'expliquer les très faibles valeurs de λ à 30% HR@80°C sur la gamme de CEI étudiée. En revanche, le nombre d'hydratation augmente avec la valeur de CEI à 100% HR@25°C. Dans ce domaine de HR et de température les réactions de condensation sont quasiment inexistantes⁴ et des valeurs de λ élevées peuvent être obtenues à condition de synthétiser des membranes avec un taux de groupements acide phosphonique important.

L'objectif de ce travail est de démontrer que ces membranes fluorophosphonées peuvent être conductrices protoniques à haute température et faible humidité relative, en d'autres termes que le caractère amphotère des acides phosphoniques est prépondérant. Néanmoins, pour être conducteurs protoniques à plus faible température et haute HR, domaine pour lequel la conduction protonique est exclusivement de type Grötthus, il sera nécessaire d'accroître l'acidité de nos membranes. En effet, cet accroissement permettra

d'augmenter le nombre d'hydratation des acides phosphoniques et très certainement d'augmenter la conductivité protonique¹⁷.

Dans le paragraphe suivant nous allons étudier l'évolution de la conductivité protonique de nos membranes fluorophosphonées dans des domaines de températures et de HR différents.

VI. Conductivités protoniques

La conductivité protonique est une propriété essentielle dans les membranes pour pile à combustible car elle va conditionner leurs performances en pile. La détermination de la conductivité protonique pour une membrane donnée n'est pourtant pas une mesure directe, dans le sens où cette valeur dépend de plusieurs conditions d'utilisation de la membrane : son histoire thermique et hydrothermique c'est-à-dire la température et le taux d'humidité relative mais aussi du temps de stabilisation pour la mesure qui est à l'origine d'une grande divergence des résultats¹⁸⁻²⁰. La conductivité protonique des membranes est calculée à partir de la mesure de la résistance électrique du matériau. Cette dernière peut être mesurée soit à travers le plan (généralement avec deux électrodes) soit dans le plan (généralement avec quatre électrodes)²¹. Le mode et les conditions de formation du film peuvent entraîner une anisotropie des propriétés. Il est donc raisonnable de penser que les valeurs des résistances et des conductivités obtenues par les deux méthodes peuvent être différentes. Nous avons choisi la détermination des conductivités dans le plan à 4 électrodes, représentant mieux les réelles conditions d'utilisation en pile^{1,21}.

Dans un premier temps nous avons déterminé les valeurs de conductivité protonique de nos cinq membranes à 25°C pour une humidité relative de 95%. La figure 14 montre l'évolution de la conductivité protonique en fonction de la CEI dans ces conditions expérimentales. Les valeurs de conductivité protonique varient de 0,02 à 20 mS/cm et sont dans le même ordre de grandeur que celle du Nafion® (45 mS/cm)²⁰ dans les mêmes conditions. Ce résultat est en accord avec le résultat précédent concernant l'évolution de λ avec la CEI dans ces conditions expérimentales (figure 13) et confirme qu'une valeur de CEI élevée est nécessaire afin d'obtenir des conductivités protoniques comparables à celles du Nafion®. Rappelons que pour nos membranes des sphères d'hydratation sont obtenues (du moins théoriquement car nous ne l'avons pas démontré expérimentalement) pour des CEI supérieures à 5 meq/g.

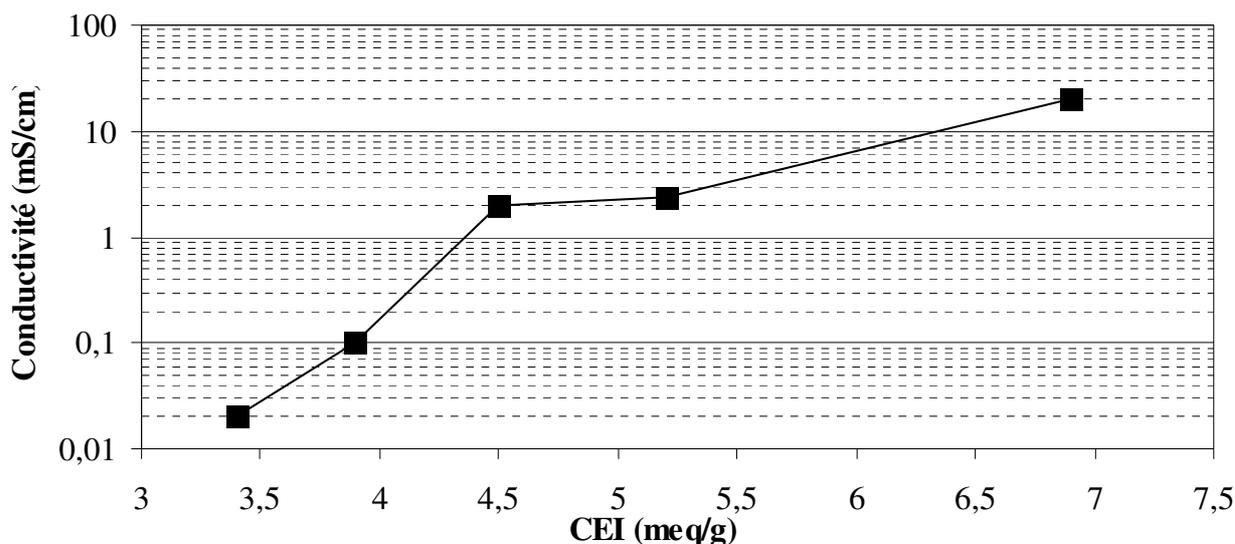


Figure 14 : Influence de la CEI sur la conductivité protonique des membranes fluorophosphonées à 25°C et HR 95%

La forte dépendance de la conductivité protonique vis-à-vis de la CEI (3 ordres de grandeurs pour des CEI de 3,5 à 8 meq/g) démontre que le mécanisme de conduction protonique est essentiellement de type Grötthuss pour nos membranes dans ces conditions. Cela signifie, comme nous l'avons indiqué plus haut, que l'obtention de conductivités protoniques plus élevées nécessiteraient des acidités plus fortes et donc implique l'insertion de groupements électro-attracteurs adjacent à cette fonction acide ($-\text{CF}_2\text{-PO}_3\text{H}_2$)¹⁷. Cependant, l'incorporation de ces groupements aurait pour effet de limiter le caractère amphotère des fonctions acide phosphonique car ils augmentent inexorablement la barrière énergétique pour le transfert de proton (cf. chap. 1)²².

Nous avons ensuite déterminé les valeurs de conductivité protonique sur une gamme de température allant de 25°C à 120°C pour une humidité relative toujours égale à 95% (figure 15). Nous avons réalisé ces mesures à partir des membranes M47 et M27 qui présentent des CEI de 8 et 5 meq/g respectivement. Pour la membrane M47, les conductivités protoniques varient de 20 mS/cm à 2 mS/cm alors que pour M27 elles varient de 2 à 0,1 mS/cm, ce qui signifie que l'on a un facteur 10 entre les deux membranes quelle que soit la température d'utilisation. En revanche, dans ces mêmes conditions, nous avons observé une augmentation de la conductivité de la membrane Nafion® de 45 à 95 mS/cm. Donc, le facteur prépondérant ici est la valeur élevée de CEI, même à haute température. Une fois encore, nous pouvons constater que lorsque l'humidité relative est élevée (95%), les membranes

fluorophosphonées conduisent les protons essentiellement à travers les molécules d'eau. C'est pour cela que la conductivité protonique diminue avec l'augmentation de la température (figure 3, chapitre 1). En effet, l'augmentation de la température a pour effet de diminuer la teneur en eau des membranes.

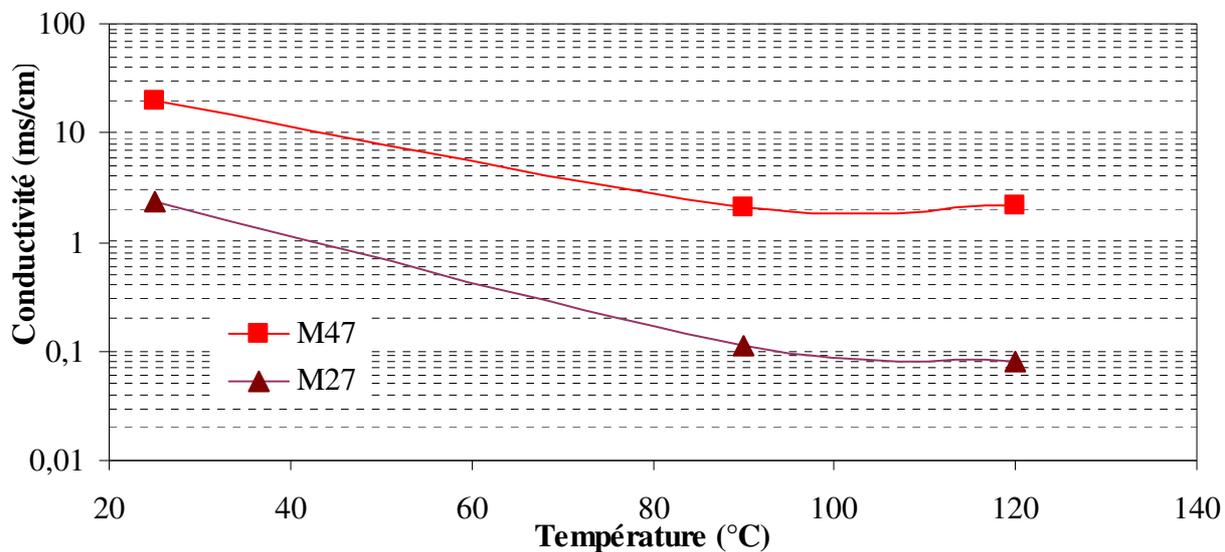


Figure 15 : Influence de la température sur la conductivité protonique des membranes M47 et M27 à HR 95%.

Nous avons voulu vérifier que la diminution de la conductivité protonique avec l'augmentation de la température à haute HR n'est pas due aux réactions de condensation. Pour cela, nous avons réalisé des analyses RMN ^{31}P des copolymères ayant permis l'obtention des membranes M27 et M47 à 95% HR en fonction de la température. Ce travail n'a pu être réalisé directement sur les membranes parce qu'une fois mises en forme, nos membranes deviennent insolubles dans les différents solvants organique utilisés (DMSO, NMP, DMAc). Quelle que soit la température (25 à 150°C), un seul pic apparaît qui caractérise le signal de résonance de l'atome de phosphore du groupement acide phosphonique à 21ppm (figure 16).

Enfin, nous avons déterminé les valeurs de conductivité protoniques des membranes M27 et M47 à 90°C et 120°C sur une gamme de HR allant de 25% à 95% (figure 17).

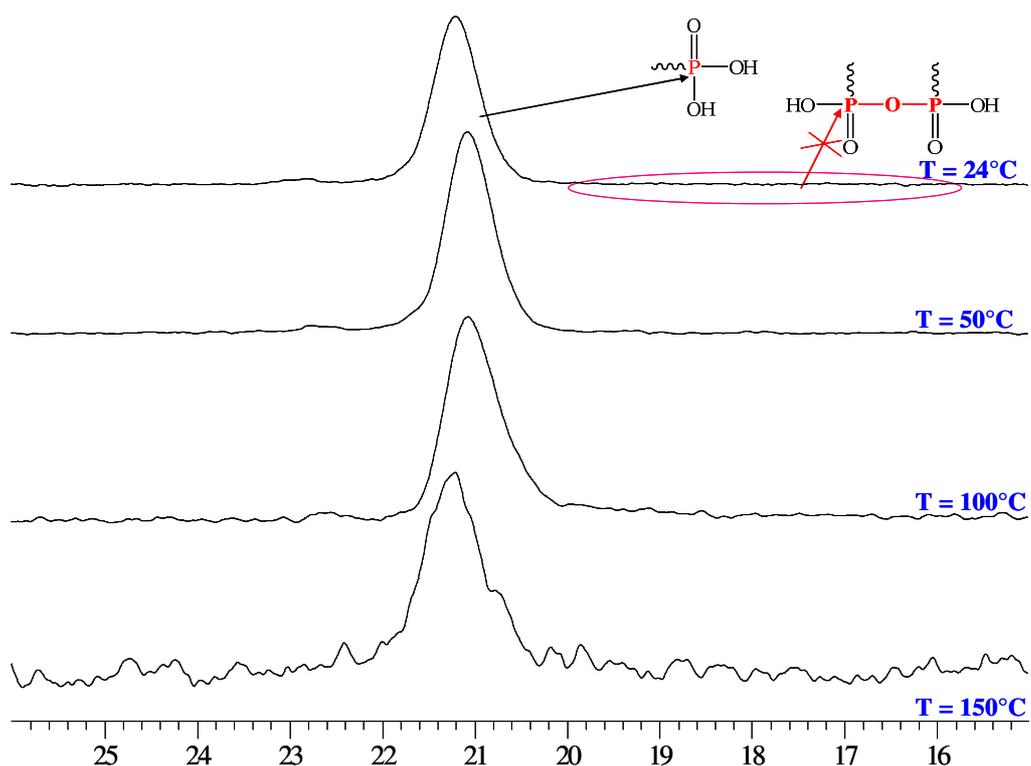


Figure 16 : Spectres RMN ^{31}P du copolymère $[(F:E)_{0,44}\text{-co-(F:POH)}_{0,53}]$ réalisés à différentes températures dans le DMSO- d_6 .

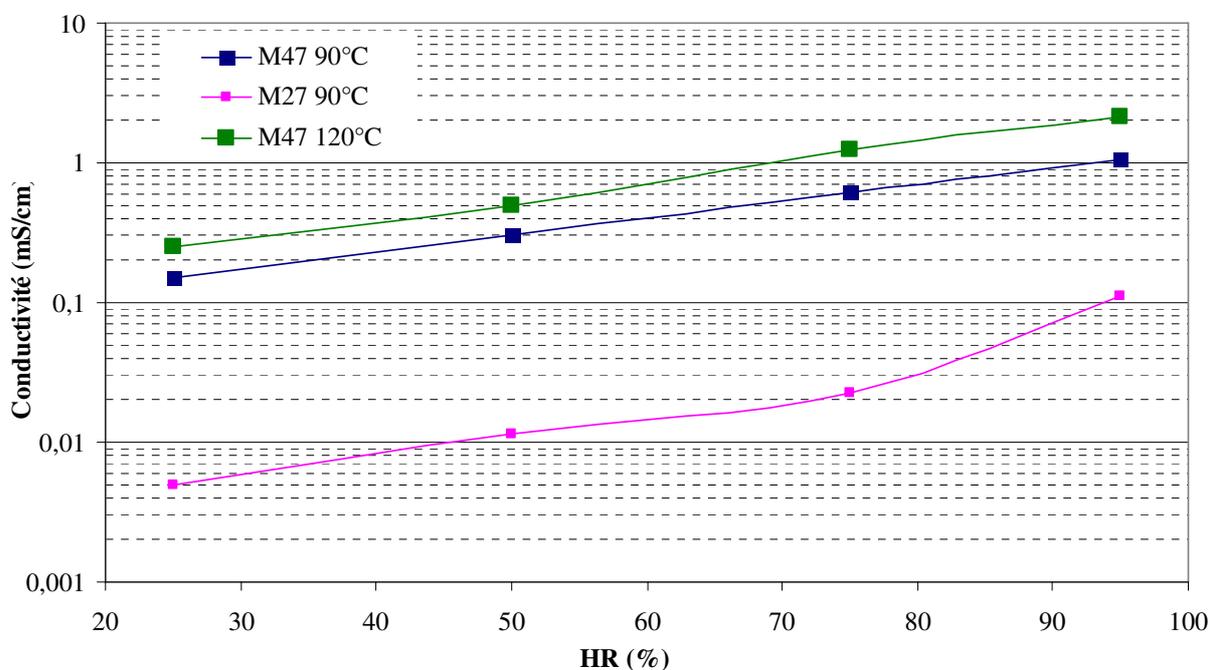


Figure 17 : Influence de HR sur la conductivité protonique des membranes M47 et M27 à 90°C et 120°C.

On constate tout d'abord que la conductivité protonique augmente linéairement avec le taux de HR et M47 présente des valeurs supérieures à M27 sur toute la gamme de HR. Une nouvelle fois nous démontrons que les groupements acide phosphonique offrent une conductivité protonique via les molécules d'eau (dépendance de HR et de la CEI). Si on regarde maintenant les valeurs de conductivité protonique à HR inférieurs à 50%, on s'aperçoit que ces valeurs augmentent avec la température. Pour la membrane M47, à 25% HR, on observe une valeur de 0,15 mS/cm à 90°C et cette valeur est de 0,25 mS/cm à 120°C. Par contre dans ces mêmes conditions (25% HR à 90 et 120°C), la conductivité de la membrane Nafion® est autour de 8 mS/cm. Rappelons que dans ce domaine de HR et de température, les valeurs du nombre d'hydratation sont très faibles (< 1) et la conduction protonique par les molécules d'eau semble ainsi difficile^{4,13}. Donc, l'augmentation observée de la conductivité protonique avec la température à faible HR met en évidence le caractère amphotère des acides phosphoniques de nos membranes. La conduction protonique est très certainement ici, de type véhiculaire. On peut aussi noter que les valeurs de conductivité protonique à faible HR demeurent faibles car c'est dans ce domaine de HR et de température que les réactions de condensation sont plus importantes.^{2,4} Des études ultérieures sur l'évaluation de l'impact des réactions de condensation sur la conductivité protonique de nos membranes permettront d'établir définitivement ce comportement.

Même si nous n'avons pas déterminé les coefficients de diffusion des protons issus des acides phosphoniques de nos membranes, nos résultats semblent indiquer que les deux mécanismes de conduction protonique coexistent selon le domaine de HR et de température⁴ : pour des HR faibles et des températures élevées, le mécanisme de type véhiculaire semble prédominant ; à l'inverse pour des HR élevées et des températures faibles le mécanisme de conduction via les molécules d'eau est le plus important.

VII. Conclusion

Cinq nouvelles membranes fluorées porteuses de groupements acide phosphonique ont été élaborées par la méthode de coulée évaporation. L'intérêt de ces membranes est qu'elles sont capables de conduire les protons. Les études thermiques réalisées sur ces membranes montrent des températures de début de dégradation assez élevées ($T_d > 200^\circ\text{C}$ sous air) pour l'application visée (PEMFC) et des températures de transition vitreuse comprises entre 55 et 80°C ont été obtenues. Par comparaison aux valeurs de CEI théorique, les valeurs expérimentales obtenues par dosage en retour des membranes phosphonées montrent que la

dissociation des deux protons acides des fonctions acide phosphonique a bien lieu. En effet les valeurs expérimentales des CEI se rapprochent plus des valeurs théoriques calculées lorsque nous supposons que les deux protons se dissocient. Ainsi, des valeurs de CEI comprises entre 2 et 8 meq/g ont été obtenues par titration. Les taux de gonflement de ces membranes dépendent du taux de groupements acide phosphonique et sont limités à cause de la nature de la chaîne principale (hydrophobie liée aux unités fluorées). La membrane ayant la CEI la plus élevée (8 meq/g) présente un taux de gonflement de 65% à température ambiante et 95% d'humidité relative avec une conductivité protonique de 20 mS/cm. Dans ces mêmes conditions, la membrane Nafion® présente une conductivité protonique de 45 mS/cm. Cependant à haute température (120°C) et faible HR (25%), cette même membrane montre une conductivité protonique de 0,25 mS/cm. Ces membranes fluorophosphonées présentent des valeurs de conductivité protonique faibles mais non négligeables, selon le type d'application en pile. En outre, ces conductivités protoniques sont faiblement influencées par le taux d'humidité relative à haute température grâce au caractère amphotère des acides phosphoniques. C'est très certainement dans ce domaine de température (vers 120°C) et de HR (< 50%) que nos membranes fluorophosphonées peuvent trouver une application en pile combustible PEMFC.

VIII. Partie expérimentale

VIII-1) Réactifs

Le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'acide chlorhydrique (HCl) 37%, l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le chlorure de sodium (NaCl) ont été fournis par Aldrich Chimie.

VIII-2) Elaboration des membranes

Les membranes sont préparées par coulée-évaporation de solutions de polymères. Comme exemple, 1,50 g de copolymère est solubilisé dans 4,05 g de DMSO. Le mélange est mis sous agitation et chauffé à 50°C pendant 3 heures jusqu'à dissolution complète du copolymère. La solution visqueuse obtenue est ensuite filtrée pour éliminer les éventuels microgels résiduels puis soumise à un bain ultrasonique pendant 5 minutes. Visuellement, il est possible d'apprécier la bonne homogénéité du mélange ainsi que la présence ou non de bulle d'air. Si nécessaire, on procède au dégazage de la solution. Une épaisseur bien définie de solution est déposée sur une plaque de teflon au moyen d'un filmographe. La taille du filmographe utilisé est adaptée à la concentration de la solution et à sa viscosité. Le solvant est évaporé thermiquement selon le cycle : 1 heure à 60, 70, 90°C puis 15 heures à 120°C. La membrane est ensuite décollée de la plaque de téflon par immersion dans de l'eau puis séchée à l'étuve pendant 12 heures sous vide à 100°C. Des épaisseurs comprises entre 65 et 230 μm ont été obtenues.

VIII-3) Protocole de stabilisation des membranes

Afin de réaliser une éventuelle mesure sur la membrane, nous avons suivi le protocole suivant :

- Immersion de l'échantillon de membrane dans une solution de HCl 1M pendant 24 heures à température ambiante (≈ 25 ml de solution pour 3 cm^2 de membrane)
- Immersion de l'échantillon de membrane dans de l'eau distillée pour rinçage pendant 24 heures à température ambiante (≈ 50 ml de solution pour 3 cm^2 de membrane l'acide chlorhydrique pendant 24 heures).

Les membranes sont ensuite conservées dans de l'eau distillée.

VIII-4) **Mesure de la CEI** (Titration acido-basique)

La CEI expérimentale est déterminée par dosage en retour des groupements acide dans le copolymère en suivant le protocole ci-dessous :

- Essuyage des faces de l'échantillon de membrane avec du papier filtre,
- Immersion dans une solution de HCl 1M ($\approx 50 \text{ ML} / 2 \text{ cm}^2$ de membrane) (à effectuer 2 fois),
- Rinçage successifs à l'eau distillée (3 fois),
- Immersion dans un mélange de solution contenant 5 mL de NaOH 0,1N et 50 mL de NaCl 0,1N (solution d'échange) afin de favoriser l'échange entre H^+ et Na^+ , sous faible agitation pendant 4 heures,
- Dosage des OH^- de la solution d'échange avec une solution de HCl 10^{-2} M (solution titrante).

Le volume de solution d'échange doit être mesuré avec précision. La CEI est ensuite calculée par l'équation suivante :

$$CEI(\text{meq/g}) = \frac{[\text{OH}^-] \times V}{m_s}$$

Avec $[\text{OH}^-]$: Concentration de la solution d'échange en OH^- (mol/L),

V : Volume de la solution d'échange (mL),

m_s : masse sèche de l'échantillon (g) déterminée par pesée selon deux méthodes : Soit par introduction des membranes dans une étuve sous vide chauffée à 100°C pendant 15 heures ; Soit par séchage à 120°C pendant 3 minutes en utilisant un dessiccateur halogène HR53 (Mettler Toledo).

VIII-5) **Mesure de la teneur en eau**

Les mesures du taux de gonflement à température ambiante et HR de 95% ont été réalisées selon le protocole suivant :

- Immerger un échantillon de membrane dans un bécher contenant de l'eau distillée,
- Laisser le bécher à température ambiante pendant 24 heures

- Retirer l'échantillon de membrane, absorber l'eau en surface à l'aide d'une pochette « essuie-tout » puis peser l'échantillon pour obtenir la masse humide (m_h).
- Sécher l'échantillon à l'étuve pendant 15 heures sous vide à 100°C , afin d'avoir la masse sèche (m_s).

Les mesures du taux de gonflement effectuées en température (50 à 80°C) et en atmosphère (30 à 80% HR) contrôlées sont réalisées dans une enceinte climatique à conditions constantes selon le protocole suivant :

- Un échantillon de membrane est préalablement séché à l'étuve sous vide à 100°C pendant 12 heures afin d'avoir la masse sèche (m_s)
- Cet échantillon est déposé sur une plaque de verre de pétri, puis introduit dans l'enceinte climatique,
- L'échantillon est maintenu pendant une durée de 2 heures à des températures et HR fixées. Des mesures ont été réalisées à 50 et 80°C avec des HR variant entre 30 et 80% .
- Après le temps de stabilisation, l'échantillon de membrane est sorti de l'enceinte et pesé pour avoir la masse humide (m_h).

Pour chaque échantillon, trois mesures sont réalisées.

VIII-6) Mesure de la conductivité

La conductivité des membranes est calculée à partir de la mesure de la résistance électrique du matériau. Cette dernière est mesurée dans le plan (avec quatre électrodes). Le système de mesure de la conductivité dans le plan nécessite de placer une membrane de dimension $0,1 \times 4\text{cm}$ entre quatre électrodes de platine (figure 18).

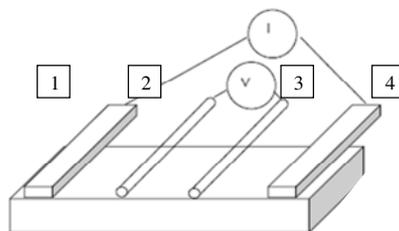


Figure 18 : Schéma de principe de la cellule de conductivité en quatre points, mesure dans le plan²³

L'ensemble est introduit dans une chambre environnementale thermostatée. La vapeur d'eau est entraînée dans cette chambre par un gaz vecteur et l'humidité relative est contrôlée par la différence de température entre la source d'eau et la cellule de mesure. Un courant est appliqué entre les points 1 et 4, la tension est mesurée entre les points 2 et 3.

Dans notre cas, il s'agit d'une détermination de la conductivité dans le plan à 4 électrodes (figure ci-contre) représentant mieux les réelles conditions d'utilisation en pile.

La résistance R de la membrane est obtenue par l'expression suivante :

$$R = \frac{\Delta V}{\Delta I} = \frac{\rho \times L}{A}$$

Où V est la mesure de tension

I, le courant appliqué

R, résistance entre les deux électrodes centrales (en ohms)

ρ , la résistivité (ohm*cm)

L, la longueur parallèle à la circulation des ions,

A, l'axe transversal perpendiculaire à la circulation des ions.

La pente de la droite obtenue, qui représente la variation du courant en fonction de la tension imposée, correspond à la résistance de la membrane. Ce dispositif (figure 19) permet des mesures de conductivité en fonction de la température et de l'humidité relative du milieu²³.

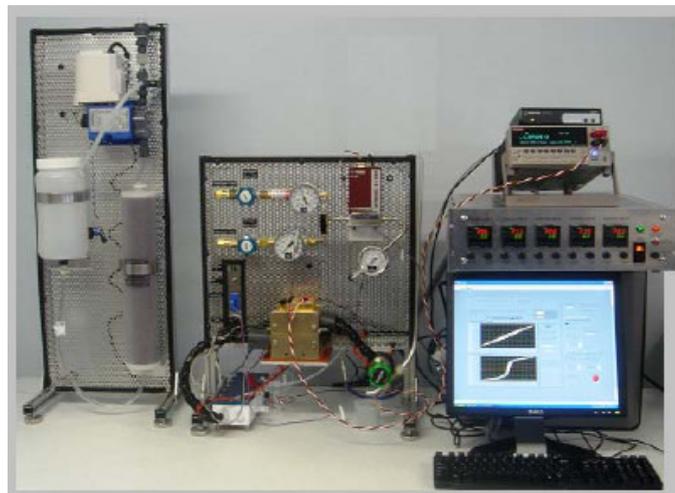


Figure 19 : Schéma de la cellule de conductivité

Pour l'expérience, la membrane est sortie de sa solution d'équilibre et essuyée délicatement afin d'éliminer les traces d'eau en surface.

IX. Références

- (1) Peron, J.; Ruiz, E.; Jones, D. J.; Roziere, J. *J. Membr. Sci.* **2008**, *314*, 247-256.
- (2) Lee, Y. J.; Bingoel, B.; Murakhtina, T.; Sebastiani, D.; Meyer, W. H.; Wegner, G.; Spiess, H. W. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9711-9721.
- (3) Jiang, D. D.; Yao, Q.; McKinney, M. A.; Wilkie, C. A. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *63*, 423-434.
- (4) Kaltbeitzel, A.; Schauff, S.; Steininger, H.; Bingoel, B.; Brunklaus, G.; Meyer, W. H.; Spiess, H. W. *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 469-474.
- (5) Woudenberg, R. C.; Yavuzcetin, O.; Tuominen, M. T.; Coughlin, E. B. *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 1135-1141.
- (6) Parvole, J.; Jannasch, P. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3893-3903.
- (7) Perrin, R.; Elomaa, M.; Jannasch, P. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5146-5154.
- (8) Parvole, J.; Jannasch, P. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5547-5556.
- (9) Bingoel, B.; Meyer, W. H.; Wagner, M.; Wegner, G. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1719-1724.
- (10) Kotov, S. V.; Pedersen, S. D.; Qiu, W.; Qiu, Z.-M.; Burton, D. J. *J. Fluorine Chem.* **1997**, *82*, 13-19.
- (11) Cakir, M.; Karatas, S.; Menciloglu, Y.; Kayaman-Apohan, N.; Gungor, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 919-929.
- (12) Steininger, H.; Schuster, M.; Kreuer, K. D.; Kaltbeitzel, A.; Bingoel, B.; Meyer, W. H.; Schauff, S.; Brunklaus, G.; Maier, J.; Spiess, H. W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1764-1773.
- (13) Pereira, R. P.; Felisberti, M. I.; Rocco, A. M. *Polymer* **2006**, *47*, 1414-1422.
- (14) Schuster, M.; Rager, T.; Noda, A.; Kreuer, K. D.; Maier, J. *Fuel Cells* **2005**, *5*, 355-365.
- (15) Kreuer, K. D. *J. Membr. Sci.* **2001**, *185*, 29-39.
- (16) Rikukawa, M.; Sanui, K. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1463-1502.
- (17) Lafitte, B.; Jannasch, P. *J. Polym. Sci., s A: Polym. Chem.* **2006**, *45*, 269-283.
- (18) Casciola, M.; Alberti, G.; Sganappa, M.; Narducci, R. *J. Power Sources* **2006**, *162*, 141-145.
- (19) Casciola, M.; Alberti, G.; Sganappa, M.; Narducci, R. *Desalination* **2006**, *200*, 639-641.
- (20) Alberti, G.; Casciola, M.; Massinelli, L.; Bauer, B. *J. Membr. Sci.* **2001**, *185*, 73-81.

- (21) Roziere, J.; Casciola, M. *Carisma school: Proton conductors, Materials and Mechanism, 8-10 Nov. 2007; Stuttgart 2007.*
- (22) Paddison, S. J.; Kreuer, K.-D.; Maier, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 4530-4542.
- (23) Xie, Z.; Song, C.; Andreaus, B.; Navessin, T.; Shi, Z.; Zhang, J.; Holdcroft, S. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, E173-E178.

APPAREILLAGES UTILISES

APPAREILLAGES UTILISES

I. Caractérisations structurales

I-1) Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres RMN du proton (^1H), du fluor (^{19}F), du carbone (^{13}C) et du phosphore (^{31}P) ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un appareil Brüker AC 400 MHz en utilisant le chloroforme (CDCl_3) et le diméthylsulfoxyde (DMSO-d_6) comme solvants deutérés. Tous les spectres RMN ^{19}F , ^{31}P et ^{13}C ont été enregistrés découplés du proton. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en parti par million (ppm). La référence interne pour les RMN ^1H et RMN ^{13}C est le tétraméthylsilane (TMS : $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$), le trichlorofluorométhane (CFCl_3) pour la RMN ^{19}F et l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) pour la RMN ^{31}P . Les abréviations s, d, t, q et m désignent respectivement un singulet, un doublet, un triplet, un quadruplet et un multiplet.

Les analyses élémentaires sont réalisées au Service Central d'Analyse du CNRS (Solaize).

I-2) Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'appareil IRTF utilisé est un Nicolet Nexus. Les polymères sont analysés sous la forme de membranes très fines. L'analyse est réalisée en mode absorbance.

I-3) Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

Les chromatographies d'exclusion stérique (CES) ont été effectuées dans le tétrahydrofurane (THF) à 35°C avec un débit de 1 mL/min, sur un appareil de Polymer Laboratories du type PL-GPC 50 Plus équipé de deux colonnes de type PLgel 5 μm Mixed-C, 300x7,5 mm (PL1110-6500) et d'un détecteur RI, en utilisant le polystyrène (PS) comme étalon de référence.

II. Titration

Le dosage acido-basique est réalisé à l'aide d'un appareil de titration TT-processeur 2 de TACUSSEL et de son périphérique ABU901 de radiometer copenhagen. Toutes les mesures ont été réalisées à l'Institut Européenne des Membranes (IEM).

III. Gonflement dans l'eau

Les mesures de gonflement en température et en atmosphère contrôlées ont été réalisées à l'IEM dans une enceinte climatique à conditions constantes en utilisant l'appareil BINDER APT.line KBF.

IV. Caractérisations thermiques

IV-1) Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

Les analyse calorimétriques différentielles à balayage (DSC) ont été réalisées sur un appareil de type Perkin Elmer Pyris 1. Les échantillons, d'une masse d'environ 15 mg, sont étudiés à froid, de -150 à 150°C. Une montée en température (20°C/min), un refroidissement (20°C/min), puis une nouvelle chauffe sont programmés. Les valeurs de températures de transitions vitreuses (T_g) sont déterminées à partir de la dernière montée en température.

IV-2) Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées avec un appareil TGA 51 de TA Instruments. Les échantillons, de masses comprises entre 5 et 12 mg, sont chauffés de 25 à 580°C (5 à 20°C/min) avec un isotherme de 30min à 110°C (10°C/min) sous air et sous azote puis refroidis.

IV-3) Spectroscopie d'impédance

Toutes les mesures de conductivités (en température et humidité contrôlée) ont été réalisées dans le Laboratoire du Pr. J. ROZIERE (ICG-AIME-UM2) en utilisant une cellule de conductivité fournie par FUMATECH.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE

Ces travaux s'inscrivent dans le contexte général des efforts qui sont réalisés dans plusieurs centres de recherche pour proposer des matériaux susceptibles de lever un certain nombre d'obstacles au développement des membranes pour pile à combustible (PAC) de type PEMFC. Les ionomères perfluorés tels que le Nafion® couvrent en grande partie le domaine de fonctionnement des PEMFC de 20 à 80°C pour des humidités relatives élevées (95%). Ils constituent la référence en termes de durabilité et de performance, mais la fenêtre de stabilité en température, et, plus généralement en condition de fonctionnement reste relativement étroite. L'augmentation de la température et la diminution de l'humidité relative (HR) dans le cœur de la pile à combustible représentent un vrai défi pour le développement de membranes conductrices protoniques pour PEMFC. Par ailleurs, La diminution du coût de revient global des PAC nécessite une réduction du coût ou de la quantité de chacun des composants tout en conservant des matériaux stables et efficaces quelles que soient les conditions d'utilisation.

L'objectif de ce travail de thèse est de proposer de nouvelles membranes modèles conductrices protoniques à partir de copolymères fluorés porteurs de groupements acide phosphonique capables de fonctionner à haute et moyenne températures (130°C), en présence d'une faible humidité relative (<50%).

Les études modèles réalisées tant sur l'heptane (acide)phosphonique, que sur le PVPA ont démontré que les groupements acide phosphonique sont les groupements protogènes les plus adaptés pour une application en pile à combustible de type PEMFC dans le domaine de température 100 à 150°C et de HR inférieure à 50%. Cela est essentiellement dû à leur caractère amphotère qui leur confère la capacité à pouvoir former des liaisons hydrogène fortes et stables en absence d'eau ou tout autre solvant donnant lieu à la formation d'agrégats par percolation de liaisons hydrogène. Néanmoins, la faible acidité de ces fonctions associée aux réactions de condensation (formation des liaisons anhydride) qui coexistent dans ce domaine de température et de HR impactent de façon plus ou moins importante la conductivité protonique et les propriétés mécaniques des membranes. Afin de maintenir les conductivités protoniques intéressantes (10^{-3} à 10^{-2} S/cm) il est donc nécessaire de concevoir des systèmes de polymères où l'on pourrait piéger les molécules d'eau produites durant les phénomènes de condensation qui favoriseraient ainsi la conduction protonique.

Nous avons montré à travers la littérature dans le chapitre 1 que les phénomènes de condensation sont limités de manière importante pour des HR supérieures à 40% ; ce qui correspond à environ 0,8 molécules d'eau par groupement acide phosphonique. Mais, pour

que le mécanisme de conduction protonique de type Grötthuss (mécanisme de conduction à travers une molécule intermédiaire comme l'eau par exemple) soit pris en compte, un nombre d'hydratation (λ) supérieur à 4 molécules d'eau par groupement acide est nécessaire afin d'obtenir une sphère d'hydratation suffisante. Ce résultat a été démontré à partir de l'acide propyl phosphonique et ce n'est peut être pas extrapolable à un système polymère où la structure doit également être prise en compte. Dans ce même chapitre nous avons aussi montré que les polymères porteurs de groupements acide phosphonique peuvent être synthétisés soit par polymérisation de monomères porteurs de groupements phosphonate post-hydrolysables, soit par phosphonation de polymères existants. La première stratégie est assez peu employée car les monomères ne sont pas commerciaux et nécessitent souvent plusieurs étapes de synthèse non triviales sans toutefois oublier le coût élevé de certains réactifs utilisés. Tandis que la deuxième stratégie, qui consiste donc à modifier des polymères existants, est beaucoup plus employée dans la littérature. Elle repose essentiellement sur deux types de réactions (Friedel-Craft généralement à partir de PCl_3 et Michaelis-Arbuzov généralement à partir de phosphite de triéthyl). C'est cette stratégie que nous avons choisie pour l'obtention de nos polymères.

Notre objectif est de synthétiser un polymère avec des valeurs de CEI élevées. Pour cela, nous nous sommes alors intéressés aux copolymères alternés, où l'alternance est obtenue entre une oléfine commerciale fluorée fortement électroattracteur [chlorotrifluoroéthylène (CTFE)] et des éthers vinyliques fortement électrodonneurs [tels que le 2-chloroéthyl vinyl éther (CEVE) et/ou éthyl vinyl éther (EVE)]. La présence d'atome de chlore du CEVE dans ces polymères permet d'introduire les groupements protogènes acide phosphonique. En outre le caractère totalement hydrophobe de la matrice fluorée couplé au caractère totalement hydrophile des greffons acide phosphonique confère une ségrégation de phase au matériau. L'alternance, quant à elle, permet d'introduire des fonctions réactives (groupements acide phosphonique) tout au long de la chaîne et de favoriser ainsi l'obtention d'une CEI élevée. Dans le chapitre II, nous avons synthétisé par polymérisation radicalaire en solution la chaîne principale poly(CTFE-alt-EV). Trois copolymères ont ainsi été obtenus avec de bons rendements massiques compris entre 70 et 75%. Ces copolymères présentent des stabilités thermiques très intéressantes avec des températures de début de dégradation situées au-delà de 250°C sous air. Des masses molaires moyennes comprises entre 23000 et 25000 g/mol ont été obtenues. Ces masses molaires moyennes sont limitées à cause des réactions de transfert qui ont surtout lieu sur le macroradical éther vinylique ($\text{ACF}_2\text{CFCICH}_2\text{C}^\bullet\text{H-OR}$). Le caractère

filmogène de ces systèmes a été confirmé avec l'obtention des faibles valeurs de températures de transition vitreuse (autour de 26°C).

A cause de l'énergie de liaison très élevée de la liaison C-Cl (284,51 kJ/mol), le chlore n'est pas suffisamment réactif pour être substitué directement par le phosphore. C'est pourquoi nous avons effectué dans le chapitre III, la substitution du chlore par l'iode (qui est un meilleur groupe partant et dont l'énergie de la liaison C-I est de 205 kJ/mol) à partir de l'iodure de sodium. Nous avons pu synthétiser avec de bons rendements massiques (90 à 100%) cinq copolymères iodés comportant des teneurs en unités iodées comprises entre 16 et 49% en mole. Ces cinq copolymères iodés ont été par la suite modifiés en copolymères fluorophosphonés grâce à la réaction de Michaelis-Arbuzov. Ces derniers ont été obtenus avec de bons rendements massiques (90 à 100%). Les réactions de phosphonation directe se sont avérées quantitatives. Des températures de début de dégradation supérieure à 260°C sous air et des températures de transition vitreuse comprises entre 5 et 21°C ont été observées. A partir d'une réaction de clivage par silylation, nous avons finalement obtenu de manière quasi-quantitative les copolymères fluorés porteurs de groupements acide phosphonique avec des teneurs en unités acide allant de 15 à 47% molaires. Des stabilités thermiques élevées (>200°C) sous air ainsi que des températures de transitions vitreuses comprises entre 53 et 76 °C ont été observées pour ces polymères. L'augmentation de la Tg est probablement due à la formation des liaisons anhydride (P-O-P) et aux liaisons hydrogènes (entre les fonctions -PO₃H₂) qui rigidifient le réseau.

Bien que les masses molaires moyennes en nombre de nos copolymères soient faibles, nous avons pu élaborer des membranes flexibles en utilisant la méthode dite de coulée-évaporation d'une solution de polymère. La stabilité thermique de ces membranes a été étudiée par ATG en mode dynamique et en mode isotherme. Les structures macromoléculaires se sont montrées stables pour des températures supérieures à 200°C sous air. Les CEI obtenues par titration se rapprochent plus de celles obtenues par RMN lorsque nous supposons que les 2 protons des fonctions acide phosphonique se dissocient et elles varient de 3 à 7 meq/g. Les valeurs de pKa sont environ de 3,7 pour le premier proton acide et de 8,5 pour le second et mettent en évidence la faible acidité de ces groupements.

Les propriétés de gonflement de ces membranes ont également été abordées à des températures et HR différentes. Ces gonflements sont influencés par l'humidité relative et sont limités pour des CEI inférieures à 5 meq/ et ce quelque soit HR. En revanche, pour des CEI supérieures à 5 meq/g, le caractère hygroscopique des groupements acide phosphonique entre en jeu. D'une manière générale, les taux de gonflement de ces membranes dépendent du

taux de groupements acide phosphonique et sont limités à cause de la nature de la chaîne principale (hydrophobie liée aux unités fluorées) et des réactions de condensation qui ont lieu à haute température et bas HR. Des valeurs de $\lambda < 1$ sont obtenues pour des HR de 30% et des températures de 80°C, tandis qu'elles sont supérieures à 3 pour des HR de 95% à faible température (25°C). La membrane présentant la CEI la plus élevée (8 meq/g) montre un taux de gonflement de 65% à température ambiante et 95% d'humidité relative avec une conductivité protonique de 20 mS/cm. Cependant à haute température (120°C) et faible HR (25%), cette membrane présente une conductivité protonique de 0,25 mS/cm. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 1, l'intérêt d'avoir des valeurs de CEI élevées favorise une augmentation des valeurs de λ et par conséquent améliore la conductivité protonique. Cependant, avec la chute importante de la conductivité protonique à bas HR et haute température, nous avons confirmé qu'effectivement les réactions de condensation sont un facteur limitant. Enfin, nous avons noté qu'à faible HR la conductivité augmente avec la température, ce qui met en évidence le caractère amphotère des fonctions acide phosphonique. Même si ces valeurs de conductivité protonique sont faibles (10^{-4} S/cm à 120°C et 25% HR) comparativement à celles de la membrane Nafion® dans ces mêmes conditions (8 mS/cm à 120°C et 25% HR), notre objectif a été atteint car nous avons pu synthétiser de nouvelles membranes fluorophosphonées conducteurs protoniques et nous avons aussi montré que des valeurs de CEI supérieures à 5 meq/g pour les systèmes de copolymères alternés sont nécessaires pour avoir une conduction protonique élevée. De plus, nous avons montré que les phénomènes de condensation limitent considérablement la conduction protonique. L'originalité de ce travail est essentiellement liée à la nature de nos membranes. Ce travail a fait l'objet d'un partenariat avec le CEA et d'un dépôt de brevet ainsi que deux publications soumises aux revues scientifiques 'European Polymer Journal' et 'Chemistry of Materials'.

PERSPECTIVES

Comparativement aux membranes porteuses de groupements protogènes acide sulfonique ou imidazole, les membranes phosphonées ont fait l'objet de peu d'études tant d'un point de vue de la synthèse que des propriétés physico-chimiques. Ce travail de thèse a permis d'établir la synthèse de nouvelles membranes fluorophosphonées et de démontrer leur éventuelle utilisation dans une gamme de température et de HR spécifique. Ce travail ouvre de nombreuses perspectives à court terme et à plus long terme.

A court terme, il serait intéressant de déterminer les conductivités protoniques des cinq membranes à faible HR sur une gamme de température plus importante, à savoir de 90°C à 150°C. Par la suite il faudra évaluer si les réactions de condensation impactent réellement la conductivité protonique. Pour cela, il faudra réaliser des spectroscopies RMN du solide par rotation de l'angle magique pour non seulement mettre en évidence les liaisons anhydride, mais aussi pouvoir les quantifier pour mieux appréhender leur influence sur la conductivité. Ensuite il serait intéressant de comprendre si les molécules d'eau participent au mécanisme de conduction protonique. Il peut être envisageable d'étudier les liaisons hydrogènes potentielles entre les molécules d'eau et les fonctions acide phosphonique par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) ou RAMAN. Ce travail devrait être mené en parallèle avec une étude sur la morphologie (structuration) de nos membranes pour observer les différentes agrégations à travers les liaisons hydrogènes et les liaisons anhydride qui se créent respectivement à basses températures et hautes températures. La microscopie électronique à transmission (TEM) ou les analyses de rayons X aux petits angles permettront de savoir le type de structuration qu'un système alterné peut apporter. Ce travail à court terme devrait donc aider dans la compréhension de quels paramètres régissent la conductivité protonique à haute température et faible HR de ces membranes : la CEI, λ et ou la structuration ?

Il faut néanmoins rappeler que ces membranes restent des membranes "modèles" de part leurs masses molaires moyennes relativement faibles. En effet une application à long terme est difficilement envisageable, car afin d'avoir des membranes utilisables en pile à combustible (faire des test en pile par exemple), il sera nécessaire d'augmenter les masses molaires moyennes en nombre de nos copolymères puisque les premiers essais réalisés sur nos systèmes au CEA montrent que nos membranes sont perméables au gaz.

A plus long terme, plusieurs stratégies peuvent être adoptées. Il semble possible d'augmenter les masses molaires moyennes en nombre en réalisant des réactions de polymérisation en émulsion. Nous pouvons également réticuler ces membranes modèles. Afin

d'améliorer la conductivité protonique de nos membranes, il est également prévu de s'orienter vers de nouvelles architectures macromoléculaires avec la synthèse de nouveaux copolymères à blocs comprenant une partie hydrophobe (oléfines fluorées) et une partie hydrophile (acide phosphonique). Ce projet est d'actualité car il fera l'objet d'une demande de financement ANR.

RESUME

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité des travaux de recherche réalisés sur le développement de nouvelles membranes échangeuses de protons pour piles à combustible de type PEMFC, porteuses de groupements protogènes acide phosphonique et pouvant fonctionner à haute température (>100°C) et faible HR (<50%). L'objectif de ce travail est de proposer de nouvelles membranes à partir de copolymères fluorophosphonés. Pour cela, la polymérisation radicalaire en solution de copolymères et terpolymères alternés à partir de vinyl éthers (CEVE et EVE) et de CTFE a d'abord été réalisée. Ensuite, une modification chimique à partir de la réaction de Michaelis-Arbuzov a permis d'obtenir de manière quantitative cinq copolymères fluorés porteurs de groupements phosphonates via le passage par un intermédiaire iodé. Le clivage des fonctions esters de phosphonate a enfin été réalisé par silylation pour donner lieu aux équivalents acide phosphonique dont le taux, la localisation et la répartition sont parfaitement contrôlés. Les structures de ces nouveaux copolymères fluorophosphonés ont été confirmées par la spectroscopie RMN ^1H , ^{19}F et ^{31}P . Des membranes flexibles et stables mécaniquement ont été élaborées par le principe dit de coulée-évaporation de solution contenant 27 à 40% en poids de copolymères dans le DMSO à 120°C. La membrane contenant la CEI la plus élevée (6,88 meq/g) montre la meilleure valeur de conductivité protonique à 25°C et 98% HR (20 mS/cm). Par contre, à haute température (120°C) et faible HR (25%), cette conductivité chute de manière drastique et est de 0,25 mS/cm.

MOTS-CLES

Pile à combustible, polymérisation radicalaire en solution, CTFE, CEVE, EVE, copolymères, terpolymères, silylation, conductivité protonique.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATIONS OF NEW FLUORINATED POLYMERS BEARING PENDANT PHOSPHONIC GROUPS FOR FUEL CELL MEMBRANES

ABSTRACT

This thesis is a continuation of research conducted on the development of new proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), bearing phosphonic acid as protogenic groups capable to work at high temperature (> 100 °C) and low RH (<50%). The objective of this work is to propose new fluorinated copolymers bearing pendant phosphonic acid groups for fuel cell membranes. For this, the radical polymerization in solution of alternating copolymers and terpolymers from vinyl ethers (CEVE and EVE) and CTFE was first performed. Five phosphonate fluorinated copolymers were then obtained quantitatively according to Michaelis-Arbuzov reaction via an iodinated intermediate, and efficiently hydrolyzed by silylation, leading to the corresponding phosphonic acid whose rates, location and distribution are well controlled. This new fluorinated polymer was perfectly characterized by means of ^1H , ^{19}F and ^{31}P NMR. Flexible and mechanically strong membranes were obtained by casting 27 wt % solutions of alternated fluorinated phosphonic acid copolymers in DMSO at 120°C. The membrane containing the highest IEC (6.88 meq / g) shows the highest value of proton conductivity at 25°C and 98% RH (20 mS/cm). On the other hand, at high temperature (120°C) and low RH (25%) this conductivity decreases drastically to 0.25 mS/cm.

KEYWORDS

Fuel cell, radical polymerization in solution, CTFE, CEVE, EVE, copolymers, terpolymers, silylation, proton conductivity.

DISCIPLINE

Chimie et Physicochimie des matériaux

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :

Ingénierie et Architectures Macromoléculaires (ENSCM, UMR-CNRS 5253)
8 rue de l'école normale
34296 Montpellier Cedex 5